



Hızlı Tayin Yöntemi İle Hidrojen Ayırıcı Filtrelerin Geliştirilmesi

Proje No: 1069M580

Prof.Dr. Tayfur Öztürk
Y. Doç.Dr. Hasan Akyıldız
Fatih Pişkin

Nisan 2014
ANKARA



| | |
|--|-------------|
| İÇİNDEKİLER | i |
| ŞEKİLLER | iii |
| TABLolar | vii |
| ÖNSÖZ | viii |
| ÖZET | x |
| ABSTRACT | xi |
| 1. GİRİŞ | 1 |
| 2. LİTERATÜR ÖZETİ | 4 |
| 3. GEREÇ VE YÖNTEM | 11 |
| 3.1 Magnetron Sıçratma Sistemi ve İnce Film Üretimi | 11 |
| 3.2 Direnç Ölçümü | 13 |
| 3.3 Geçirgenlik Ölçümü | 16 |
| 3.4 Malzeme Karakterizasyonu | 22 |
| 4. BULGULAR VE TARTIŞMA | 24 |
| 4.1 Hidrojen Ayırıcı Filtre İçin Destek Malzemelerinin Geliştirilmesi | 24 |
| 4.1.1 Destek Malzemesi Olarak Paslanmaz Çelik Filtre | 26 |
| 4.1.1.1 Presleme ile Paslanmaz Çelik Filtre Islahı | 27 |
| 4.1.1.2 Aşındırma ile Paslanmaz Çelik Filtre Islahı | 28 |
| 4.1.1.3 Kuşlama Yöntemi ile Paslanmaz Çelik Filtre Islahı | 28 |
| 4.1.1.4 Aerosol Besleme ile Paslanmaz Çelik Filtre Islahı | 29 |
| 4.1.2 Paslanmaz Çelik Filtre Üzerinde ilave Katman Oluşturma | 30 |
| 4.1.2.1 Yüzey Oksitleme İşlemi | 31 |
| 4.1.2.2 Nikel Katman İlavesi | 31 |
| 4.1.2.3 TiO ₂ Katman İlavesi | 32 |
| 4.1.2.4 SiO ₂ Katman İlavesi | 34 |
| 4.1.2.5 TiO ₂ Presleme Sureti ile Katman İlavesi | 36 |
| 4.1.2.6 Al(OH) ₃ Beslemek Sureti ile Katman İlavesi | 37 |
| 4.1.3 Vycor Gözenekli Cam Altık Üretimi | 38 |
| 4.1.3.1 Vycor ile Geçirgenlik Testi | 41 |
| 4.1.4 Anodik Oksitleme ile Nanogözenekli Alümina Altık Geliştirme | 41 |
| 4.1.5 Nb veya V Folyoların Altık Olarak Kullanımı | 46 |
| 4.1.6 Sonuç | 50 |
| 4.2 Sıçratma ile Hidrojen Ayırıcı Membran Oluşturma ve Karakterizasyonu | 51 |
| 4.2.1 Farklı Kompozisyonda Membran Üretimi | 51 |
| 4.2.2 İnce Film Membranlarda Yapısal Kontrol | 53 |



| | | |
|------------|--|-----------|
| 4.2.3 | İnce Film Membranların Hidrojenle Etkileşimi ve Etkileşimin Direnç Ölçümü ile Takibi | 57 |
| 4.2.3.1 | İnce Film Membranlarda İy Yapısal Kararlılık | 57 |
| 4.2.3.2 | İnce Film Membranların Hidrojenle Etkileşimi | 59 |
| 4.2.4 | İnce Film Membranlarda Geçirgenlik Ölçümü | 64 |
| 4.2.5 | Sonuç | 65 |
| 4.3 | Ag-Ti-Pd Üçlü Sisteminin Hızlı Tayin Yöntemi ile Değerlendirilmesi | 66 |
| 4.3.1 | Yüzey Merkezli Kübik Yapılı Hidrojen Ayırıcı Membranlar | 66 |
| 4.3.2 | DeneySEL Yöntem | 73 |
| 4.3.3 | Ag-Ti-Pd Üçlü Sisteminde Membran Faz Yapısı | 73 |
| 4.3.4 | Ag-Ti-Pd Üçlü Sisteminde Membranların Hidrojenle Etkileşimi | 77 |
| 4.3.5 | Sonuç | 80 |
| 4.4 | Nb-Ti-Pd Üçlü Sisteminin Hızlı Tayin Yöntemi ile Değerlendirilmesi | 81 |
| 4.4.1 | Hacim Merkezli Kübik Yapılı Hidrojen Ayırıcı Membranlar | 81 |
| 4.4.2 | DeneySEL Yöntem | 86 |
| 4.4.3 | Nb-Ti-Pd Üçlü Sisteminde Membran Faz Yapısı | 86 |
| 4.4.4 | Nb-Ti-Pd Üçlü Sisteminde Membranların Hidrojenle Etkileşimi | 93 |
| 4.4.5 | Sonuç | 95 |
| 5. | SONUÇ | 96 |
| | KAYNAKÇA | 99 |

| | |
|---|----|
| Şekil 2.1. Hidrojen saflaştırıcı filtrenin çalışma mekanizmasının şematik gösterimi. | 4 |
| Şekil 2.2. Bazı metallerde Hidrojen geçirgenliği ve bu geçirgenliğin sıcaklıkla değişimi. | 4 |
| Şekil 2.3. Pd- Denge Diyagramı (Manchester 1987), görüldüğü üzere 295 °C' nin altında Pd çoğu hidrojen içeriğinde iki fazlı bir yapı göstermektedir. | 7 |
| Şekil 3.1. Sıçratma çöktürme sistemi. | 11 |
| Şekil 3.2. Çöktürme biriminde vakum haznesi alt plakasında komponentlerin konumu. | 12 |
| Şekil 3.3. Nb' de direncin hidrojen konsantrasyonuna bağlı olarak değişimi. Değişim farklı sıcaklıklar için gösterilmiştir (Watanabe ve Fukai 1998). | 14 |
| Şekil 3.4. a) $La_{28.9}Ni_{67.5}Si_{3.6}$ kompozisyonundaki ince filmde 1 bar hidrojen basıncı altında direnç oran değerinin zamanla değişimi. b) $La_{28.9}Ni_{67.5}Si_{3.6}$ ince filmde direnç oranının beslenen hidrojen basıncı ile değişimi: Görüldüğü gibi direnç oran değerleri artan basınçla artmaktadır. | 15 |
| Şekil 3.5. (a) 4 problu direnç ölçüm düzeneği ve (b) düzeneğin kesidi. | 16 |
| Şekil 3.6. Reaktör ve direnç ölçüm sisteminin genel görünümü. | 16 |
| Şekil 3.7. Seçilmiş metallerin hidrojen geçirgenlikleri. | 17 |
| Şekil 3.8. Karalı durumda a) tekil membrandan ve b) üst üste oluşturulmuş iki membrandan hidrojenin geçişi. | 18 |
| Şekil 3.9. (a) Geçirgenlik test düzeneğinin şekilsel gösterimi (b) ve geçirgenlik düzeneğinin görünümü. | 20 |
| Şekil 3.10. Geçirgenlik test düzeneğindeki test haznesinin şekilsel gösterimi. | 22 |
| Şekil 3.11. (a) Test haznesinin ve (b) kullanılan grafit contanın görünümü. | 22 |
| Şekil 4-1.1. Gözenekli altlıkla desteklenmiş hidrojen ayırıcı membranın şematik Gösterimi | 24 |
| Şekil 4-1.2. 0.5 µm luk paslanmaz çelik filtrelerde yüzey yapısı, (a), (b) yüzey görüntüleri ve (c) kalınlık boyunca kesit görüntüsü. | 27 |
| Şekil 4-1.3. 20 MPa basınçla preslenmiş 0.1 mm' luk paslanmaz çelik filtre, a) yüzey SEM görüntüsü, b) 1.5 bar altındaki argon akış grafiği. | 27 |
| Şekil 4-1.4. Aşındırma/parlatma işlemi sonrası 0.5 µm paslanmaz çelik filtrede yüzey görüntüleri. | 28 |
| Şekil 4-1.5. Kumlama işlemi sonrası paslanmaz çelik filtrelere ait SEM görüntüleri. | 29 |
| Şekil 4-1.6. Aerosol jeneratörü ile Ni beslenmiş paslanmaz 0.1 µm çelik filtrelerde | |



| | |
|---|----|
| SEM yüzey görüntüleri. Besleme süresi (a) için 30 dakika , (b,c) için 60 dakikadır. c) filtre kenarından alınan görüntüyü göstermekte olup nispeten iri boşlukların yapıda mevcut olduğunu göstermektedir. | 30 |
| Şekil 4-1.7. Oksitlenme sonrası filtre yüzeyinde oluşan yapının görüntüleri. | 31 |
| Şekil 4-1.8. Ni katmanlı paslanmaz çeliğin a) 10, b) 15 ve c) 20 MPa kuvvet ile preslenip sinterleme işlemi sonrası yüzey yapısı. | 32 |
| Şekil 4-1.9. a) %40 TiO ₂ solüsyonla oluşturulan TiO ₂ katmanında yüzey görünümü ve (b) yatay daldırma ve (c) 3000 dev/dk' da döndürerek kaplama. | 33 |
| Şekil 4-1.10. %20 lik SiO ₂ ile yatay olarak yapılan daldırma ile kaplama işlemi sonrası yüzey görüntüleri. İşlem a) 1, b) 2 ve c) 3 kez tekrarlanmıştır. | 35 |
| Şekil 4-1.11. Yüzeye TiO ₂ tozu preslenme. (a), (b) ve (c) yüzey görünümünü, (d) ise geçirgenlik test grafiğini göstermektedir. | 36 |
| Şekil 4-1.12. Al(OH) ₃ katmanında yüzey yapısı a) çözeltisinin vakum pompası yardımıyla yüzeye emdirilmesi ile oluşturulan yapı (b) and (c) presleme sureti ile oluşturulan yapı. | 38 |
| Şekil 4-1.13. SiO ₂ -B ₂ O ₃ -Na ₂ O üçlü sistemi. Taralı bölgeler Pyrex cam ve gözenekli cam (Vycor) üretimi için uygun bölgeleri göstermektedir. | 39 |
| Şekil 4-1.14. Faz ayrıştırması sonrası aside çözündürme işlemine tabii tutulan camda SEM görüntüsü. | 40 |
| Şekil 4-1.15. Oksalik asit ile anodik oksitlemeye ait a) ısıtma işlemi, b) elektriksel parlatma ve c) ilk adım oksitleme sonrası yüzey görüntüleri. | 42 |
| Şekil 4-1.16. İlk adımda oksitlenen alüminyum folyoda (a),(b) ve (c) %6 H ₃ PO ₄ ve %1.8 H ₂ CrO ₄ içeren çözelti ile oksit tabakasının kaldırılmasını, (d),(e) ve (f)' de ise ikinci adım anodik oksitleme sonrası oluşan nanogözenekli yüzey farklı büyütmelerde gösterilmektedir. | 43 |
| Şekil 4-1.17. Elektriksel oksitleme yönteminin basamakları ve deney sonucu oluşan ucu kapalı gözenekler ile kalıntı alüminyum tabakasının görünümü (Marsal vd. 2012). | 45 |
| Şekil 4-1.18. Elektriksel oksitleme sonrasında numunenin alt kısmında bulunan a) alüminyum tabakasının kaldırılması ve b) kapalı gözeneklerin açılması. | 45 |
| Şekil 4-1.19. Alümina membran esaslı test kapsülünde değerlendirmeye alınan geometriler ve uygulamaları. | 46 |
| Şekil 4.1.20. Nb (veya V) altlık kullanımında filtre geometrisi. | 47 |
| Şekil 4.1.21. Metalik folyodan 19 mm' lik disklerin çıkartılması amacıyla kullanılan | |

| | |
|--|----|
| delgi cihazı. | 47 |
| Şekil 4.1.22. Atmosfer kontrollü tüp fırın. | 48 |
| Şekil 4.1.23. Hidrojen geçirgenliği ölçümünde numune geometrisi ve parametreler. | 49 |
| Şekil 4.1.24. 50 µm V folyonun 400 °C' de yüzey aktivasyon sonrası hidrojen geçirgenlik değerleri. | 50 |
| Şekil 4-2.1. Film çöktürme işlemi sırasında vakum kazanının görünümü. | 52 |
| Şekil 4-2.2. Magnetron sıçratma sistemi için dizayn edilen çoklu numune tutucu. | 52 |
| Şekil 4-2.3. Kapton bandın çıkarılmasından sonra cam altlığın görünümü. | 53 |
| Şekil 4-2.4. EDS ile tespit edilen membran kompozisyonlarının Pd-Nb-Ti üçlü sistemindeki dağılımı. | 55 |
| Şekil 4-2.5. Oda sıcaklığı (sol) ve 300 °C' de çöktürülmüş ince film membranlarda SEM görüntüsü, a) 1 numaralı membran (Ti köşesi), b) 16 numaralı membran (Nb köşesi), c) 21 numaralı membran (Pd köşesi) ve d) 9 numaralı membran (merkez konum). | 57 |
| Şekil 4-2.6. Farklı koşullarda çöktürülmüş ince film membranda X-ışınları kırınımı. Kırınımalar 9 numaralı merkez numunesine aittir. Verilen dört kırınım oda sıcaklığı ve 300 °C olmak üzere iki farklı altlık sıcaklığını ve ilave olarak 5 mTorr ve 10mTorr olmak üzere iki farklı plazma basıncını kapsamaktadır. | 58 |
| Şekil 4-2.7. 5 mTorr ve 300 °C' de çöktürülen 9 numaralı membranda tespit edilen Rietveld değerlendirmeli XRD paterni. | 58 |
| Şekil 4-2.8. 14 numaralı numunede direnç-sıcaklık değişimi, (a) 1. çevrim, (b) 2. çevrim, (c) 3. çevrim ve d) 4. Çevrim. | 60 |
| Şekil 4-2.9. 450 °C' de izotermal olarak tavlanan 2 numaralı numunede direncin zamanla değişimi. | 61 |
| Şekil 4-2.10. 1 numaralı numunede argon ve hidrojen altında direnç değerlerinin a) ısıtma sırasında ve (b) soğutma sırasında sıcaklıkla değişimi | 61 |
| Şekil 4-2.11. 8 numaralı numunede argon ve hidrojen altında direnç değerlerinin sıcaklıkla değişimi, a) ısıtma sırasında ve (b) soğutma sırasında. | 61 |
| Şekil 4-2.12. 12 numaralı numunede argon ve hidrojen altında direnç değerlerinin sıcaklıkla değişimi, a) ısıtma sırasında ve (b) soğutma sırasında. | 62 |
| Şekil 4-2.13. 20 numaralı numunede hidrojenin geçirgenliği, (a) hidrojen akısının basınç farkı ile değişimi ve (b) geçirgenliğin logaritması-1/T ilişkisi. | 65 |
| Şekil 4.3.1. Ag-Ti-Pd üçlü sisteminde ikili faz diyagramları. Fazların kristal yapıları | |



ve latis parametreleri (nm olarak) her bir diyagram altında gösterilmiştir.

a) Ti-Ag faz diyagramı, b) Ag-Pd faz Diyagramı ve c) Pd-Ti Faz diyagramı 68

Şekil 4-3.2. Pd-H denge diyagramı (Gillespie and Galstaun 1936) 69

Şekil 4-3.3. 571 K' ya kadar farklı sıcaklıklarda tespit edilen Pd-H denge izotermi (n= atomik H/Pd) (Wicke ve Nernst 1964). 70

Şekil 4-3.4. Coulter (2008) e göre 2.5 mikronluk Pd-Cu filtresinde elde edilen akı değeri. Deney parametreleri şekil üzerinde gösterilmiştir. 72

Şekil 4-3.5. Ag-Ti-Pd üçlü sisteminde a) membranların üçgensel dağılımı ve b) EDS ile membranlar üzerinde yapılan analiz sonuçlarına göre membranların üçlü sistemdeki dağılımı. 72

Şekil 4-3.6. Ti-Ag dış hattında yer alan membranlarda tipik X ışınları kırınımları, (a) Pd₄Ag₂₆Ti₇₀ (membran no: 1), b) Pd₅Ag₃₉Ti₅₆ (membran no: 2) ve c) Pd₂Ag₉₅Ti₃ (membran no: 11). 74

Şekil 4-3.7. Ag-Pd dış hattında yer alan membranlarda tipik X ışınları kırınımları, a) Pd₁₆Ag₇₅Ti₉ (membran no: 19), b) Pd₅₄Ag₃₈Ti₈ (membran no: 21). 75

Şekil 4-3.8. Pd-Ti dış hattında yer alan membranlarda tipik X ışınları kırınımları, a) Pd₁₅Ag₄₅Ti₄₀ (membran no: 6), b) Pd₈Ag₃₁Ti₆₀ (membran no: 3). 76

Şekil 4-3.9. Ag-Ti-Pd sisteminde membran faz yapısının üçlü alandaki dağılımı. Görüldüğü üzere γ yapısı oldukça geniş bir alanı kapsamaktadır. 77

Şekil 4-3.10. Ag-Ti-Pd üçlü sistemdeki izo-direnç eğrileri, a) 300, b) 350, c) 400 ve d) 450 °C. 79

Şekil 4.4.1. Ti-Nb-Pd üçlü sisteminde ikili denge diyagramları. Fazlar, fazların kristal yapıları ve latis parametreleri (nm olarak) ayrıca verilmiştir, a) Ti-Nb, b) Nb-Pd ve c) Pd-Ti. 83

Şekil 4-4.2. Numune diziliminde oluşan içe içe geçmiş üçgen kenarları. 87

Şekil 4-4.3. Ti-Nb dış hattında yer alan membranlarda tipik X ışınları kırınımları, a) Nb₁₀Ti₇₇Pd₁₃ kompozisyonu (membrane no:1), b) Nb₃₀Ti₅₁Pd₁₉ kompozisyonu (membran no:4) ve c) Nb₇₆Ti₁₁Pd₁₃ kompozisyonu membran (membran no:16). 88

Şekil 4-4.4. Nb₂₁Ti₅₁Pd₂₈ (membran no:5) kompozisyonuna ait x ışınları kırınımı. 89

Şekil 4-4.5. Nb-Pd dış hattında yer alan membranlarda tipik X ışınları kırınımları, a) Nb₂₅Ti₁₈Pd₅₇ kompozisyonu (membran no:19) ve b) Nb₁₇Ti₁₅Pd₆₈ (membran no:21). 89

Şekil 4-4.6. Nb₂₄Ti₂₄Pd₅₂ (membran no:14) kompozisyonuna ait x ışınları kırınımı. 90



| | |
|--|----|
| Şekil 4-4.7. Pd-Ti dış hattında yer alan membranlarda tipik X ışınları kırınımları, a) Nb ₁₅ Ti ₅₁ Pd ₃₄ kompozisyonu (membran no:6) ve b) Nb ₁₇ Ti ₆₆ Pd ₁₇ (membran no:3). | 90 |
| Şekil 4-4.8. Pd-Ti iç hattında yer alan membranlarda tipik X ışınları kırınımları, a) Nb ₂₄ Ti ₂₄ Pd ₅₂ (membran no:14), b) Nb ₂₁ Ti ₅₁ Pd ₂₈ (membran no:5). | 91 |
| Şekil 4-4.9. Nb-Ti-Pd sisteminde membran faz yapısının üçlü alandaki dağılımı. Görüldüğü üzere β yapısı en egemen yapıdır. | 92 |
| Şekil 4-4.10. Üçlü sistemde ısıtma sırasında tespit edilen dirençle izodirenç haritası, a) 300, b) 350, c) 400 ve d) 450 °C. | 95 |

TABLolar

| | |
|---|----|
| Tablo 1.1. ABD Enerji Bankalığı Kömürden Hidrojen Üretimi programına göre hidrojen ayırıcı filtrelele ilişkin performans hedefleri. | 1 |
| Tablo 2.1. Saf metallerin hidrojen geçirgenlik değeri. | 5 |
| Tablo 2.2. Farklı metallerde metale ve metalin yüzey indisine bağılı olarak metal atomu-H bağı enerji değeri. | 7 |
| Tablo2.3. V, Nb, Ta veya Zr de hmk yapıyı bozmayacak ikinci ve üçüncü element ilaveleri (Roark vd. 2006). | 8 |
| Tablo2.4. Kristal yapıda filtreleyici malzemelerin hidrojen geçirgenliği, liste kronolojik sıra itibari ile hazırlanmıştır. | 8 |
| Tablo 2.5. Phair ve Donelson (2006) tarafından derlenen filtreleyici amorf kompozisyonlar. | 9 |
| Tablo 4-2.1. Çoklu numuneler üzerinde EDS ile tespit edilen film kompozisyonları. | 54 |
| Tablo 4-2.2. 12 numaralı numunede R _{H2} /R _{Ar} direnç oran değeri sıcaklıkla değişimi. | 63 |
| Tablo 4-3.1. Pd membran geçirgenliğine alaşım elementlerinin etkisi. Geçirgenlik, geçirgenliğin en yüksek olduğu alaşımlama miktarında ve saf Pd deki değere kıyaslamalı olarak verilmiştir. | 71 |



ÖNSÖZ

Son yıllarda ön plana çıkan yenilenebilir enerji kaynakları var olan iki enerji sistemi ile iç içedir. Güneş ve rüzgar enerjisi gibi doğrudan elektrik enerjisi üreten yenilenebilir kaynaklar ulusal elektrik ağına entegre edilirken, farklı kaynaklardan üretilen “sentetik” gazların benzer tarzda ulusal gaz ağına beslenmesini beklemek doğaldır. Bu ikinci yaklaşımın henüz bir uygulaması bulunmamaktadır ancak yeterince değerlendirilmesi durumunda yaklaşım gerek enerji kaynaklarının yenilenebilir tarzda çeşitlendirilmesi, gerekse enerjinin depolanması açısından farklı esnekliklere sahiptir. Hidrojen ayırıcı membranlar özellikle bu ikinci yaklaşımda vazgeçilmez bir öneme sahiptir.

Klasik olarak hidrojen ayırıcı membran ihtiyacı, daha çok kömür veya doğal gazın buharla reforme edilmesi ile elde edilen sentetik gaza ilişkin olarak gündeme gelmekte ve bu gazdan hidrojenin ayrılması amacıyla kullanılmaktadır. Nitekim ABD Enerji Bakanlığı bu alanda “kömürden hidrojen üretimi “ başlığı ile iddialı bir program başlatmış, bir taraftan hidrojen ayırıcı membranların çalışma koşulları ve geçirgenlik değerlerine ilişkin teknik hedefler belirlerken, diğer taraftan maliyet düşürücü hedef değerleri de ortaya koymuştur (DOE 2014).

Bu alanda önemli bir gelişme Türkiye Kömür İşletmeleri’nin Tunçbilek ve Soma linyitlerinden sentetik gaz üretimi konusunda başlatmış olduğu çalışmalardır. Hidrojen üretimi sadece linyitle sınırlı değildir. Nitekim atıkların gazlaştırılması ile de önemli miktarda hidrojen içeren “sentetik” gaz üretilmektedir. Özellikle büyük şehirler çevresinde hızla yaygınlaşmakta olan atık değerlendirme tesislerinden küçümsenmeyecek miktarda “sentetik” gaz üretilmekte (ITC 2014) ve üretilen bu gazda yakın gelecekte ciddi artışların olması beklenmektedir.

Halen ülkemizde mevcut doğal gaz ağı sadece metan gazı ihtiva etmektedir. Uzun vadede bu gazın doğal gaz ve sentetik gaz karışımına dönüşmesini beklemek doğaldır. Şüphesiz ulusal ağda metan harici müsaade edilecek gazların çeşitleri ve yüzde olarak miktarları belirlenmek durumundadır. Bu açıdan ileride ağda mevcut gaz kompozisyonunun “hava gazı” ve doğal gazın bir karışımı şeklinde olmasını beklemek gerçekçidir. Bu bağlamda önemli olan bir husus doğal gaz hatlarına %20 oranında hidrojenin altyapıda bir değişiklik yapılmaksızın beslenebiliyor olmasıdır (NaturalHy 2014).



Yukarıda verilen yakın gelecekte gerçekleşmesi muhtemel gaz ağına ilişkin gelişmeler, hidrojen ayırıcı filtreleri iki anlamda önemli kılmaktadır. Bunlardan birincisi yenilenebilir kaynaklardan veya kömür/linyitten elde edilen gazlar içerisinde mevcut hidrojenin ayrılarak doğal gaz hattına beslenmesi ve bunun için var olan membran ihtiyacıdır (bazı sentetik gazların doğrudan doğal gaz hattına beslenmesinin de mümkün olduğunu belirtmek gerekir). İkincisi ise bu besleme ile gaz ağına mevcut olacak karışım gazından hidrojenin süzülerek ayrılması ve bu ayırım için gerekli membran ihtiyacıdır. Her iki durumda da etkin tarzda işlev gören hidrojen ayırıcı membranlara ihtiyaç vardır.

Bu çalışma yukarıdaki amaçlara yönelik hidrojen ayırıcı membranların geliştirilmesini konu almakta, söz konusu membranlara ilişkin uygun kompozisyonların tespitine yönelik bir yaklaşım vermektedir. Burada amaç olabildiğince maliyeti düşük, geçirgenliği yüksek, nispeten daha düşük sıcaklıklarda işlev görecektir membran kompozisyonlarının tespit edilmesidir.



ÖZET

Hidrojen üretiminde önemli bir kaynak kömür/linyit/doğal gazın buharla reforme edilmesi ile elde edilen sentetik gazdır. Sentetik gaz içerisinde mevcut hidrojen en iyi metalik membranlarla ayrılabilir. Aynı durum doğal gaz hidrojen karışımı için de geçerlidir. Bu çalışma sentetik/karışım gazından hidrojenin ayrılması için kullanılabilir ince film membranların sıçratma çöktürme yöntemi ile üretimini konu almaktadır. Çalışma kapsamında 6 inç çapında altık üzerine sıçratma ile ince film çöktürebilecek bir sistem geliştirilmiştir. Sistem, üçgensel morfolojide yer alan 3 adet sıçratma kaynağı içermekte ve bu kaynaklarla hizalanmış tarzda gene üçgensel morfolojide dizili 21 disk taşıyabilecek bir magazin altlık ihtiva etmektedir. İnce film membranlar magazine yerleştirilen cam diskler üzerinde eşzamanlı olarak çöktürülmüş ve bu şekilde, hızlı tayin yaklaşımı içerisinde, kompozisyonları birbirinden farklı ince film diskler tek bir deneyde elde edilmiştir. Oluşturulan ince filmlerin hidrojenle etkileşimi direnç ölçümü ile incelenmiştir. Çalışmada Ag-Ti-Pd ve Nb-Ti-Pd olmak üzere iki üçlü sistem değerlendirilmiştir. Ag-Ti-Pd sistemi Pd' ce az zengin Ag %26-98, Ti %1-69 ve Pd %1-54 aralığında irdelenmiş ve direnç esaslı yapılan değerlendirmede $Pd_{54}Ag_{38}Ti_8$ ve yakın kompozisyonlar muhtemel ayrıcı membran kompozisyonları olarak tespit edilmiştir. Nb-Pd-Ti daha geniş bir aralıkta olmak üzere Nb %10-76, Ti %10-77 ve Pd %13-79 aralığında incelenmiş ve gene direnç ölçümü esaslı yapılan değerlendirmede $Nb_{44}Pd_{29}Ti_{27}$ odaklı olmak üzere bu kompozisyondan $Nb_{33}Pd_{41}Ti_{26}$ ve $Nb_{36}Pd_{28}Ti_{36}$ ya uzanan doğrusal hatlar ve çevresindeki kompozisyonlar muhtemel ayrıcı membran kompozisyonları olarak tespit edilmiştir. Çalışmada ayrıca ince film membranlar için kullanılabilir destek malzemeleri de incelemekte ve bu amaç için nanoboyutta gözenek içeren anodik alümina veya vycor camın uygun olduğu sonucuna varmaktadır.



ABSTRACT

Syngas is a major source of hydrogen which can be produced through steam reforming of coal/lignite/natural gas. Hydrogen which makes up a considerable portion of syngas can be separated from it through the use of metallic membranes. Similar membranes would be needed to separate hydrogen from the natural gas grid which in the future might be enriched by hydrogen from renewable sources. The current work aims to develop thin film metallic membranes for the purpose of separating hydrogen from syngas or similar gas mixtures. A vacuum deposition unit was constructed which would allow the use of three sputter targets arranged in triangular form. The system makes use of a substrate in the form of a magazine, 6 inch in diameter, accommodating 21 discs arranged again in triangular form aligned with the targets underneath. With this geometry, a library of thin film membranes were obtained in a single experiment covering a wide compositional field. Reaction of the thin film membranes with hydrogen was evaluated in a purpose built reactor using in-situ four probe resistivity measurement. Two ternary alloy systems were evaluated; Ag-Ti-Pd and Nb-Ti-Pd. In the Ag-Ti-Pd ternary system, the material library comprised Pd lean compositions covering membranes in Ag %26-98, Ti %1-69 and Pd %1-54. Mapping based on the resistivity measurement indicated $\text{Pd}_{54}\text{Ag}_{38}\text{Ti}_8$ and its near compositions as possible candidates for separation membranes. The material library in the case of Nb-Ti-Pd covered a wider compositional field comprising Nb %10-76, Ti %10-77 and Pd %13-79. Again resistivity measurement has indicated compositions centered on $\text{Nb}_{44}\text{Pd}_{29}\text{Ti}_{27}$ extended from it towards $\text{Nb}_{33}\text{Pd}_{41}\text{Ti}_{26}$ and towards $\text{Nb}_{36}\text{Pd}_{28}\text{Ti}_{36}$ as possible candidates for separation membranes. Support materials which can be used for thin film membranes were also studied. It was concluded that anodic alumina (AAO) or the so-called Vycor glass which has nanosize pores are suitable for the intended purpose.



1.GİRİŞ

Bu proje farklı kaynaklardan edilen sentetik gaz (syn-gas) içerisinde mevcut hidrojenin ayrıştırılmasını sağlayacak filtre malzemelerini konu almaktadır. Söz konusu filtrelemede kullanılabilir metalik malzemeler farklı türlerde olabilmektedir. Özellikle pahalı olan Pd ve Pd ce zengin kompozisyonların diğer malzemelerle ikamesi konuya ilişkin literatürün önemli bir kısmını oluşturmaktadır. Buna mukabil, son evrede ağırlık kazanan yaklaşım, filmlerin inceltmesi ile maliyetlerin aşağıya çekilmesidir. Bu yaklaşımın beraberinde getirdiği diğer bir avantaj, inceltme nedeni ile artan hidrojen akı değerleridir. Bu çalışma 1) sözü edilen aşırı ince (3-10 μm) filmleri konu almakta ve 2) bu filmlerin nispeten düşük sıcaklıklarda işlev görmesini ($\leq 400^\circ\text{C}$) hedeflemektedir.

Tablo 1.1. ABD Enerji Bakanlığı Kömürden Hidrojen Üretimi programına göre hidrojen ayrıcı filtrelerle ilişkin performans hedefleri(U.S. Energy Department 2008).

| Performans Kriteri | Birim | Mevcut Durum | 2010 Hedef | 2015 Hedef |
|-----------------------------|---------------------------------------|-----------------|------------|--------------------|
| Akı | $\text{ft}^3/\text{saat}/\text{ft}^2$ | -220 | 200 | 300 |
| Sıcaklık | $^\circ\text{C}$ | 300-400 | 300-600 | 250-500 |
| S'e Tolerans | ppmv | evet (-20 ppmv) | 20 | >100 |
| Fiyat | $\$/\text{ft}^2$ | <200 | 100 | <100 |
| ΔP Çalışma Yeteneği | psi | 1,000 (tested) | Up to 400 | Up to 800 to 1,000 |
| CO' e Tolerans | - | Evet | Evet | Evet |
| Hidrojen Saflığı | % | >99.999% | 99.5% | 99.99% |
| Kullanım Süresi | sene | 0.9 (denenmiş) | 3 | 5 |

Halen hidrojen ayrıcı membranlar konusunda en iddialı program ABD Enerji Bakanlığı tarafından yürütülmektedir. Bu program 5-yıllık bazda net hedefler belirlemiştir, Tablo 1.1. Bu program, ağırlıklı olarak kömürün veya doğal gazın reformasyonu ile üretilen sentetik gazı ve bu gazdan hidrojen ayrıştırılmasını esas almaktadır. Bununla birlikte bu programda belirlenen hedeflerin organik atıkların gazlaştırılması ile elde edilen sentetik gaz için de büyük oranda geçerli olacağı düşünülmektedir.

Tablodan anlaşılacağı üzere ABD Enerji Bakanlığının ağırlıklı hedeflerinden biri maliyetle ilgilidir. Halen 3000 TL/m² lik fiyat düzeyinin 2015 yılına kadar 1500 TL/m² indirilmesi hedeflenmektedir. Bu açıdan filtre üretiminde maliyet düşürücü yaklaşımlar büyük önem arz etmektedir. Nitekim takip eden bölümlerde belirtileceği üzere, literatürdeki çalışmaların önemli bir kısmı Pd dışı daha ucuz sistemlere odaklı olarak sürdürülmektedir. Burada



başvurulan diğer bir yöntem Pd esaslı sistemlerde kalınması, filtre kalınlığının (3-10 mikron ile) aşırı inceltilmesidir. Bu çalışma bu ikinci yaklaşımı benimsemekte, aynı zamanda olabildiğince fazla miktarda Pd' nin diğer elementlerle ikamesini hedeflemektedir.

ABD Enerji Bankalığının ayırıcı filtrelerle ilişkin olarak belirlediği hedefler, akı değerlerinde fazla bir değişiklik öngörmemekte 2015 yılı için sadece 1.5 katlık bir artışla 90 m³/saat/m²lik bir değeri esas almaktadır. Programda diğer dikkat çekici husus filtre malzemesinin ortamda mevcut diğer gazları ne ölçüde tolere ettiğidir. Bu açıdan CO ve S için belirlenmiş hedefler olmakla beraber, filtrenin “zehirlenmesi” veya bozunması bu çalışmanın kapsamı dışında tutulmuştur.

Hidrojen ayırıcı katihal filtrelerini konu alan çalışmalar, diğer benzer alanlardaki çalışmalar gibi, özellikle son yıllarda bir hayli artış göstermiştir. Başlangıçta az sayıda çalışmada, belirli bir bakış açısı ve beklenti ile seçilen ve değerlendirilen kompozisyonlar, son yıllarda yerini daha gelişmiş güzel seçilmiş kompozisyonları konu alan çok sayıda çalışmaya bırakmıştır. Bu eğilim aynı zamanda yeni bir metodolojinin de ortaya çıkmasına neden olmuştur. Hızlı Tayin Yöntemleri (Combinatorial Material Science) olarak bilinen bu yaklaşım, çok sayıda kompozisyonun aynı anda hızlı olarak sentezini ve takiben amaçlanan özellik açısından üretilen kompozisyonların hızla taranarak en uygun kompozisyonun tespitini amaçlamaktadır. Nitekim böyle bir yaklaşım hidrojen depolayıcı malzemeler için geliştirilmiş (Akyıldız vd. 2007) ve Mg-Ni-Ti sistemi için başarı ile uygulanmıştır (Ölmez vd. 2009). Proje, hidrojen ayırıcı filtreler için, kompozisyonun iyileştirilmesinde bu yaklaşımı kullanmayı, böylelikle mevcuttan daha iyi membran kompozisyonlarının tespitini öngörmektedir.

Hidrojen ayırıcı filtreler için beklenen malzeme özellikleri belirlidir. Yüksek geçirgenlik için sağlanması gereken özellikler yüksek hidrojen çözünürlüğü, düşük hidrojen yayılım aktivasyon enerjisidir. Ayrıca oluşan hidrür fazının düşük kararlılıkta olması kullanım sırasında filtrenin kırılmaşmasını engellemek açısından önem arz etmektedir. Tüm bu değerlendirmeler ayırıcı filtreler için bir kaç ana grup malzemeye işaret etmektedir; Pd ve Pd alaşımları bu grupların en önemlisidir. Saf element olarak hmk yapıdaki Nb ve V (V. grup elementler) Pd' den daha yüksek geçirgenlik göstermektedirler. Titanyum ve zirkonyum (IV. Grup), Pd kadar yüksek olmamakla beraber, gene kabul edilebilir düzeyde geçirgenliğe sahip elementlerdir. Sonuç olarak, Grup IV ve Grup V elementler, filtre malzemelerinde diğer önemli bir grubu oluşturmaktadırlar. Bu gruptaki malzemelerin bir özelliği, kullanım sırasında kırılmaşmalarıdır. Bu sorun malzemelerin, kristal yapı yerine amorf yapıda oluşturulması ile aşılmaya çalışılmakta, bunun sonucu olarak ta sisteme nadir toprak elementlerin ilavesi

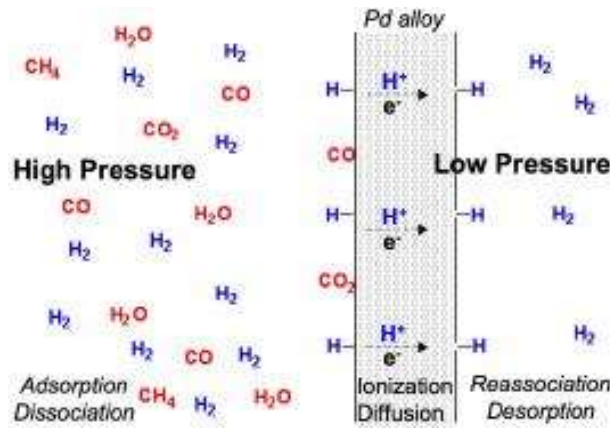


gerekli olabilmektedir. Amorf yapıda filtrelerin oluşturulması ve bu yapının özellikle yüksek sıcaklıklarda kullanımı sırasında kararlılığı hidrojen ayırıcı filtre literatürünün ağırlıklı konularından biridir. Şüphesiz tüm bunlardan da önce filtre malzemesinin sağlaması gereken önemli bir özelliği filtre yüzeyi ile ilgilidir. Filtre yüzeyi katalitik etki ile hidrojeni moleküler formdan atomik forma dönüştürme özelliğine sahip olmalıdır. Bu özellik filtre malzemesince sağlanabileceği gibi, filtre yüzeyinde oluşturulabilecek özel bir kaplama ile de sağlanabilmektedir. Nitekim Pd kaplı Grup V elementleri bu amaçla yoğun değerlendirmelere konu olmaktadır.

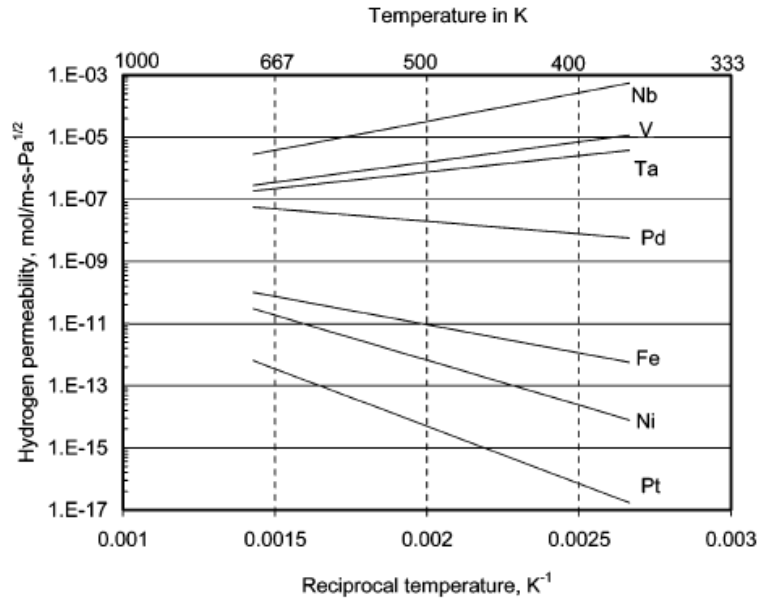
Çalışma, yukarıdaki değerlendirmelerden hareket ile hızlı tayin yöntemlerinin de kullanılacağını dikkate alarak, yapılacak çalışmanın önceki çalışmalara bütünlüyci bir çerçeve oluşturmasını esas almaktadır. Çalışma dört ana elementi konu almaktadır. Bunlar; Pd, Ag, Nb ve Ti' dir. Bu elementlerden Pd elementinin üstün katalitik özellikleri nedeni tüm denenecek sistemlerde yer almasına karar verilmiştir.

2.LİTERATÜR ÖZETİ

Çalışma konusunu oluşturan hidrojen saflaştırıcı filtreler karışım gaz içerisindeki 1) hidrojenin moleküler durumdan atomik duruma geçmesini 2) takiben metal yapı içerisinde çözünmesini, filtrenin diğer tarafında oluşturulan koşullarda 3) atomik hidrojenin tekrar moleküler hidrojene dönüşmesini esas almaktadır. Şekil 2.1, bu prosesi şematik olarak göstermektedir. Şekilde görüleceği üzere sol taraftaki farklı türdeki moleküllerden sadece hidrojen sağ tarafa geçebilmektedir.



Şekil 2.1. Hidrojen saflaştırıcı filtrenin çalışma mekanizmasının şematik gösterimi.



Şekil 2.2. Bazı metallerde Hidrojen geçirgenliği ve bu geçirgenliğin sıcaklıkla değişimi(Steward 1983).



Hidrojen ayırıcı filtre malzemesi olarak kullanılabilir saf metallere ve bunların hidrojen geçirgenlik değerleri Şekil 2.2 ve Tablo 2.1' de verilmektedir (Steward 1983). Görüleceği üzere listede yer alan Nb, V gibi hacim merkezli kübik (hmk) yapıdaki metallerde hidrojen geçirgenliği Ni ve Pd gibi yüzey merkezli kübik metallere göre daha iyidir. Gene şekilde görüldüğü üzere, geçirgenlik Fe, Ni ve Pt da artan sıcaklıkla artış göstermekte, Nb, V ve Ta da değer artan sıcaklıkla düşmektedir.

Şekilde verilen değerler Nb, V gibi metallerin hidrojen geçirgenliği açısından Pd' dan daha üstün olduğunu göstermektedir. Bununla birlikte adı geçen elementler kararlı oksitler oluşturmakta ve yüzey özellikleri açısından filtre malzemesi olarak uygun nitelikler taşımamaktadırlar. Burada çoğu çalışmada başvurulan bir yaklaşım filtrede Nb, V veya Ta' un ana malzeme olarak kullanılması ancak yüzeyinin Pd ile kaplanmasıdır. Bu yaklaşım aynı zamanda filtrenin maliyetini de düşürmektedir.

Pd' nin katalitik etki ile hidrojen molekülünü ayrıştırması filtrenin işlev görmesi açısından büyük önem arz etmektedir. Bu ayrışmanın olabilmesi şüphesiz metal-hidrojen bağ enerjisinin hidrojen-hidrojen bağ enerjisinden daha fazla olmasını gerektirmektedir. Bu enerji sadece atomun kendisine değil aynı zamanda yüzeyin amorf olup olmayışına veya kristalin ise ortamlarla temastaki yüzeyin kristal indisine bağlı olmaktadır. Benziger (1991) tarafından verilen metal-hidrojen bağ enerjileri Tablo 2.2' de verilmektedir. Görüldüğü üzere bağ enerjisi açısından Ag, Pt, Co Ni gibi elementler Pd ile benzer hatta daha üstün özellikler sergilemektedirler.

Tablo 2.1. Saf metallerin hidrojen geçirgenlik değerleri (Steward 1983).

| Metal | Kristal Yapısı | Hidrojenin Eriyebilirliği H/M | ΔH (kJ/mol) | Geçirgenlik 500 °C Mol/m.s.P a ^{1/2} | Difüzyon için Aktivasyon enerjisi |
|-------|----------------|-------------------------------|---------------------------------------|---|-----------------------------------|
| Nb | bcc | 0.05 | -60 (Nb-H ₂) | 1.6 × 10 ⁻⁶ | 10.2 |
| Ta | bcc | 0.20 | -78 (Ta-H _{0.5}) | 1.3 × 10 ⁻⁷ | 14.5 |
| V | bcc | 0.05 | -54 (V-H ₂) | 1.9 × 10 ⁻⁷ | 5.6 |
| Fe | bcc | 3 × 10 ⁻⁸ | +14 (Fe-H) | 1.8 × 10 ⁻¹⁰ | 44.8 (γ-Fe) |
| Cu | fcc | <8 × 10 ⁻²⁵ | | 4.9 × 10 ⁻¹² | 38.9 |
| Ni | fcc | <7.6 × 10 ⁻⁵⁶ | -6 (Ni-H _{0.5}) | 7.8 × 10 ⁻¹¹ | 40.0 |
| Pd | fcc | 0.03 | +20 (Pd ₂ -H) ² | 1.9 × 10 ⁻⁸ | 24.0 |
| Pt | fcc | <1 × 10 ⁻⁵⁶ | +26 (Pt-H) | 2.0 × 10 ⁻¹² | 24.7 |
| Hf | hcp | α ~ 0.01 β ~ 1.0 | -133 (Hf-H ₂) | | |
| Ti | hcp | α ~ 0.0014 β ~ 1.0 | -126 (Ti-H ₂ γ) | | |
| Zr | hcp | <0.01 | -165 (Zr-H ₂) | | |



Tablo 2.2. Farklı metallerde metale ve metalin yüzey indisine bağlı olarak metal atomu-H bağ enerjisi değerleri.

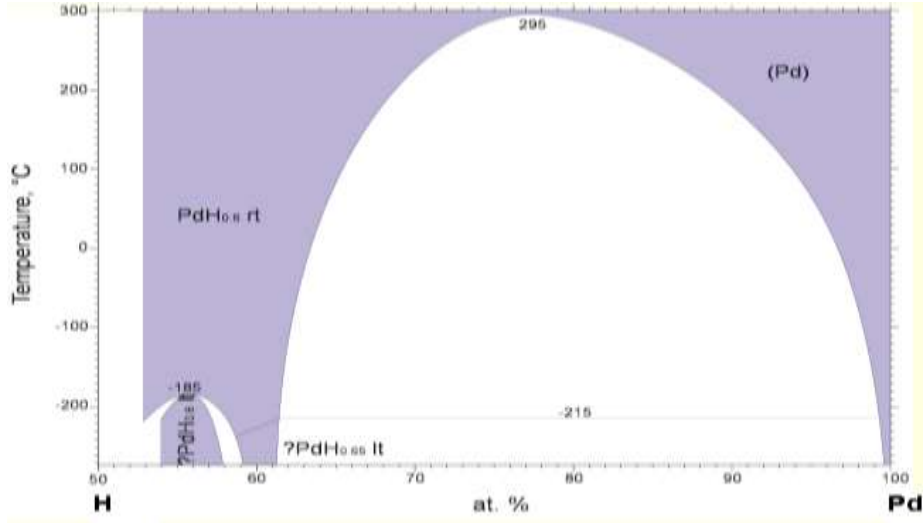
Metal Yüzey İndisi Bağ Enerjisi, kJ/mol

| | | |
|----|--------|-----|
| Ag | (111) | 218 |
| Pt | (100) | 247 |
| Pt | (111) | 247 |
| Co | (0001) | 251 |
| Co | (1010) | 251 |
| Cu | (111) | 251 |
| Ni | (110) | 259 |
| Ni | (100) | 263 |
| Ni | (111) | 263 |
| Pd | (111) | 259 |
| Pd | (100) | 268 |
| Pd | (110) | 268 |
| Fe | (110) | 273 |
| Fe | (100) | 265 |
| Nb | (100) | 273 |
| Mo | (100) | 277 |
| Mo | (110) | 273 |

Çoğu uygulama için Pd pahalılığı dışında ideal bir filtre malzemesidir. Bu durum 300 °C üstü sıcaklıklar için doğrudur. Ancak Pd-H denge diyagramından görüleceği üzere, Şekil 2.3, belirli bir sıcaklığın (573 K) altında yapı iki fazlı olmakta bu da Pd filtresinin düşük sıcaklıklarda hidrojen kırılabilirliği göstermesine neden olmaktadır. Hughes (2001) tarafından da belirtildiği üzere belirtilen kırılabilirlik sorunu Pd nin Cu, Ag ve Ni ile alaşımlandırılması ile çözülmekte aynı etki Pd ye Ru, Y, Ce veya Ta ilavesi ile de elde edilebilmektedir.

Alaşımlandırma bazı kompozisyonlarda kırılabilirlik sorununu çözerken, aynı zamanda hidrojen geçirgenliğinde de bir artışa neden olabilmektedir. Bu açıdan Pd₇₇Ag₂₃, Pd₉₀Y₁₀, Pd₆₀Cu₄₀ en dikkat çekici kompozisyonlardır (Ishihara vd. 2002). Örneğin, Pd₇₇Ag₂₃ kompozisyonunun hidrojen geçirgenliği saf Pd' nin 1,7 katıdır. Alaşımlandırmanın diğer bir etkisi Pd'yi saf durumda zehirleyen H₂S ve benzeri bileşiklerin zehirlenme etkisini ortadan kaldırması veya minimize etmesidir.

Pd esaslı alaşımlar dışında hidrojen geçirgenliği açısından dikkat çeken diğer bir malzeme gurubu, IV grup elementler (Zr, Ti, Hf) ile V. grup elementlerin (V, Nb ve Ta) oluşturduğu alaşımlardır (Munduschau 2005, Roark vd. 2006 ve Paglieri vd. 2005). Burada, alaşımlamada temel felsefe, üstün geçirgenlik sağlayan hacim merkezli kübik yapıyı bozmadan malzemelerin mekanik özelliklerinin iyileştirilmesidir. Bu amaçla geliştirilen kompozisyonlar sadece ikili kompozisyonlar olmayıp çoğu durumda üçüncü elementlerde ihtiva etmektedir. Roark vd. (2006), tarafından verilen hacim merkezli kübik yapıyı muhafaza eden kompozisyonlara örnekler Tablo 2.3' te verilmektedir. Tablo 2.4, hidrojen filtreleyici diğer bazı kompozisyonları göstermektedir.



Şekil 2.3. Pd- Denge Diyagramı (Manchester 1987), görüldüğü üzere 295 °C' nin altında Pd çoğu hidrojen içeriğinde iki fazlı bir yapı göstermektedir.

Kimyasal ilavelere ek olarak literatürde ağırlık kazanan diğer bir husus, oluşturulan filtre malzemesinin tane büyüklüğüdür. Bu husus özellikle Pd ve Pd alaşımlarında ele alınmış ve küçük tane yapısının (özellikle nanokristal boyutlarına gelindiğinde) hidrojenin hızlı yayınımla ile daha yüksek geçirgenliğe sahip olduğu tespit edilmiştir. Bu husus özellikle Bryden ve Ying (2002, 1995 ve 1997) ve Papaefthymiou vd. (2002) tarafından yapılan çalışmalar ile Pd-Fe alaşımları için doğrulanmış ve bu sistemde nano yapıdaki membranların iri tane yapıya benzer kompozisyonlardan daha üstün geçirgenliğe sahip olduğu net bir şekilde ortaya konmuştur.

Hidrojen filtreleyici membran olarak amorf malzemelerin kullanımı yeni yeni gündeme gelmektedir. Amorf malzemelerin daha açık yapıları nedeni ile hidrojen çözme özellikleri daha üstün olmakta, bu da yapıda daha az distorsiyon yaratarak malzemenin daha az hidrojen kırılabilirliği göstermesini mümkün kılmaktadır (Yamaura vd. 2003). Amorf malzemelerin diğer üstün özellikleri yapıları gereği yüzey atomlarının kristal malzemelere göre daha reaktif olması ve bu özellikleri nedeni ile hidrojen molekülünü nispeten daha rahat bir şekilde atomik hale ayrıştırabilmeleridir. Bu özellikleri nedeni ile amorf yapıda üretilen, örneğin Zr₃₆Ni₆₄, bir yüzey kaplaması gerektirmeksizin membran olarak kullanılabilir (Hara vd. 2000). Bununla birlikte kaplamanın gerekli olup olmaması kimyasal kompozisyona bağlılık göstermekte örneğin belirtilen malzemeye Hf veya Ti ilavesi durumunda kaplama yapılmaksızın malzeme filtre olarak işlev görememektedir (Hara vd. 2002).

Tablo2.3. V, Nb, Ta veya Zr de hmk yapıyı bozmayacak ikinci ve üçüncü element ilaveleri (Roark vd. 2006).

| İkinci element | % (at.) | Üçüncü Element | %(at.) | İkinci element | % (at.) | Üçüncü Element | %(at.) | |
|----------------|---------|----------------|--------|----------------|------------|----------------|--------|-------|
| aluminum | 0-40 | Cu | 0-5 | gallium | 0-10 | Ge | 0-4 | |
| | 0-35 | Fe | 0-40 | | 0-15 | Ln | 0-15 | |
| | 0-40 | Ga | 0-12 | | 0-10 | Mn | 0-50 | |
| | 0-40 | Ge | 0-3 | | 0-10 | Nb | 0-100 | |
| | 0-40 | Mn | 0-53 | | 0-10 | Ni | 0-8 | |
| | 0-40 | Mo | 0-100 | | 0-10 | Si | 0-4 | |
| | 0-40 | Nb | 0-100 | | germanium | 0-2 | Nb | 0-100 |
| | 0-40 | Ni | 0-8 | | hafnium | 0-5 | Ta | 0-5 |
| | 0-40 | Ta | 0-100 | | manganese | 0-50 | Si | 0-4 |
| | 19-25 | Sn | 0-6 | | molybdenum | 0-100 | Nb | 0-100 |
| | 0-50 | Ti | 0-90 | | 0-100 | Ni | 0-22 | |
| | 0-40 | Zr | 0-5 | | 0-100 | Si | 0-4 | |
| beryllium | 0-2 | Ti | 0-50 | 0-100 | Ta | 0-100 | | |
| | 0-10 | Fe | 0-30 | 0-100 | Ti | 0-25 | | |
| cobalt | 0-12 | Ga | 0-12 | niobium | 0-100 | Ni | 0-6 | |
| | 0-12 | Ni | 0-10 | | 0-100 | Ta | 0-100 | |
| chromium | 0-12 | Si | 0-7 | 0-100 | Ti | 0-100 | | |
| | 0-100 | Fe | 0-25 | 0-100 | Zr | 0-10 | | |
| | 0-100 | Hf | 0-2 | 0-100 | Si | 0-4 | | |
| | 0-100 | Mo | 0-100 | nickel | 0-12 | Ti | 0-100 | |
| | 0-100 | Nb | 0-100 | | 0-15 | W | 0-100 | |
| | 0-100 | Ni | 0-9 | tantalum | 0-12 | Zr | 0-8 | |
| | 0-100 | Ta | 0-10 | | 0-15 | Si | 0-4 | |
| | 0-100 | Ti | 0-80 | 0-100 | 0-100 | Sn | 0-12 | |
| | 0-100 | W | 0-100 | titanium | 0-40 | Ta | 0-10 | |
| | 0-100 | Zr | 0-4 | | 0-80 | W | 0-100 | |
| | copper | 0-40 | Ni | 0-12 | 0-90 | Zr | 0-10 | |
| | | 0-30 | Ga | 0-12 | | | | |
| iron | 0-30 | Mo | 0-100 | | | | | |
| | 0-30 | Ni | 0-5 | | | | | |
| | 0-30 | Ti | 0-95 | | | | | |

Tablo2.4. Kristal yapıda filtreleyici malzemelerin hidrojen geçirgenliği, liste kronolojik sıra itibari ile hazırlanmıştır.

| Kompozisyon | Geçirgenlik (mol/m.s.Pa ^{1/2}) | Yıl | Kompozisyon | Geçirgenlik (mol/m.s.Pa ^{1/2}) | Yıl |
|--|---|-------|--|--|------|
| V ₈₅ Ni ₁₅ | 2-3 × 10 ⁻⁸ at 673-473 K | 1991, | Nb ₂₀ Zr ₄₅ Ni ₄₅ | 2.73 × 10 ⁻⁸ at 623 K | 2004 |
| INCONEL 718 ^a | ~2.4 × 10 ⁻⁹ at 623 K | 1994 | Nb ₁₀ Zr ₄₅ Ni ₄₅ | ~2.5 × 10 ⁻⁸ | |
| GH761 ^b | ~1.1 × 10 ⁻⁹ | | Nb ₉₅ M ₅ (M = Zr, Mo, Ru, Pd) | ~1.3 × 10 ⁻⁷ at 573 K | 2005 |
| VCr ₄ Ti ₄ | 1 × 10 ⁻⁵ -1.3 × 10 ⁻⁸ at 773-923 K | 1998 | Fe ₃ Al | 6 × 10 ⁻¹¹ -1.01 × 10 ⁻¹⁰ at 300 K | 2005 |
| Ni ₃ Al-6Fe | 4 × 10 ⁻¹² at 600 K | 2001 | Nb ₂₉ Ti ₃₁ Ni ₄₀ | 1.5 × 10 ⁻⁹ - 7 × 10 ⁻⁹ at 523-673 K | 2005 |
| Ni ₃ Al-Zr | 1 × 10 ⁻¹² | | Nb ₁₇ Ti ₄₂ Ni ₄₁ | 1.1 × 10 ⁻⁹ -0.6 × 10 ⁻⁸ | |
| V _{99.98} Al _{0.02} | 0.7-1.8 × 10 ⁻⁹ at 673-533 K | 2002 | Nb ₁₀ Ti ₅₀ Ni ₄₀ | 5.5 × 10 ⁻¹⁰ -4.5 × 10 ⁻⁹ | |
| V _{99.1} Al _{0.9} | 0.7-1.8 × 10 ⁻⁹ | | Nb ₃₉ Ti ₃₁ Ni ₃₀ | 3 × 10 ⁻⁹ -2 × 10 ⁻⁸ | |
| V _{97.1} Al _{2.9} | 0.7-1.8 × 10 ⁻⁹ | | Nb ₂₈ Ti ₄₂ Ni ₃₀ | 2 × 10 ⁻⁹ -1 × 10 ⁻⁸ | |
| V _{90.2} Al _{9.8} | 2-3 × 10 ⁻⁹ | | Nb ₂₁ Ti ₅₀ Ni ₂₉ | 9 × 10 ⁻¹⁰ -1 × 10 ⁻⁸ | |
| V _{81.3} Al _{18.7} | 3.7-6 × 10 ⁻⁸ | | V-Ti (10 atom % Ti) | 2.7 × 10 ⁻⁷ at 673 K | 2006 |
| V _{71.8} Al _{28.2} | 0.7-1.8 × 10 ⁻⁹ | | V-Ti (15 atom % Ti) | 3.6 × 10 ⁻⁷ at 711K | |
| V ₉₀ Al ₁₀ | 1.3-2 × 10 ⁻⁷ at 673-523 K | 2003 | V-Ni (15 atom % Ni) | 3 × 10 ⁻⁸ at 673 K | |
| V ₇₀ Al ₃₀ | 0.7-1.8 × 10 ⁻⁹ | | V-Co (10 atom % Co) | 1.2 × 10 ⁻⁷ at 673 K | |
| V ₈₅ Ni ₁₅ | 3-4 × 10 ⁻⁷ at 673-423 K | 2003 | V-Al (15 atom % Al) | 6 × 10 ⁻⁸ at 713 K | |
| V ₈₅ Ni _{14.91} Al _{0.09} | 3-4.5 × 10 ⁻⁷ | | | | |
| V ₈₅ Ni _{14.1} Al _{0.9} | 3-4.5 × 10 ⁻⁷ | | | | |
| V ₈₅ Ni _{12.4} Al _{2.6} | 4-6 × 10 ⁻⁷ | | | | |
| V ₈₅ Ni _{10.5} Al _{4.5} | 5-7 × 10 ⁻⁷ | | | | |



Tablo 2.5. Phair ve Donelson (2006) tarafından derlenen filtreleyici amorf kompozisyonlar.

| Kompozisyon | Geçirgenlik (mol/m.s.Pa ^{1/2}) | Kompozisyon | Geçirgenlik (mol/m.s.Pa ^{1/2}) |
|--|---|---|--|
| Ni ₅₈ Cr ₇ Si ₃ B ₁₄ Fe ₃ a-Zr ₃₆ Ni ₆₄ | 10 ⁻¹⁰ –10 ⁻¹¹ at 623–473 K 1.2 × 10 ⁻⁹ at 623 K | (Ni _{0,6} Nb _{0,4}) ₇₀ Zr ₃₀ (Ni _{0,6} Nb _{0,4}) ₈₀ Zr ₂₀ Ni ₆₅ Nb ₂₅ Zr ₁₀ Ni ₄₅ Nb ₄₅ Zr ₁₀ Ni ₆₀ Nb ₆₀ Ni ₄₄ Nb ₄₃ Zr ₁₀ Pd ₃ Zr ₆₀ Al ₁₅ Co _{2,5} Ni _{7,5} Cu ₁₅ | 1.3 × 10 ⁻⁸ at 673 K ~6 × 10 ⁻⁹ ~5 × 10 ⁻⁹ ~3 × 10 ⁻⁹ ~2 × 10 ⁻⁹ ~10 ⁻⁹ 1.13 × 10 ⁻⁸ at 673 K |
| (Zr ₃₆ Ni ₆₄) _{1-α} (Ti ₃₉ Ni ₆₁) _α (0 < α < 1) (Zr ₃₆ Ni ₆₄) _{1-α} (Ti ₃₆ Ni ₆₄) _α (0 < α < 1) | α = 0, ~1 × 10 ⁻⁹ –3.5 × 10 ⁻⁹ α = 0.75, ~1 × 10 ⁻¹⁰ –6 × 10 ⁻¹⁰ α = 0, ~1 × 10 ⁻⁹ –3.5 × 10 ⁻⁹ α = 1, ~1.5 × 10 ⁻¹⁰ –6 × 10 ⁻¹⁰ | (Ni _{0,6} Nb _{0,4}) ₄₅ Zr ₅₀ Al ₅ (Ni _{0,6} Nb _{0,4}) ₄₅ Zr ₅₀ Co ₅ (Ni _{0,6} Nb _{0,4}) ₄₅ Zr ₅₀ Cu ₅ (Ni _{0,6} Nb _{0,4}) ₄₅ Zr ₅₀ P ₅ | ~1.9 × 10 ⁻⁸ at 673 K 2.46 × 10 ⁻⁸ 2.34 × 10 ⁻⁸ 1.36 × 10 ⁻⁸ |
| Hf ₃₄ Ni ₆₁ Cu ₅ | 1.5 × 10 ⁻³ mol/m ² .s (at 623 K, 0.1 MPa) | | |
| Hf ₁₈ Zr ₁₈ Ni ₆₄ | 1.9 × 10 ⁻³ mol/m ² .s (at 623 K, 0.1 MPa) | | |
| Zr _{36-x} Hf _x Ni ₆₄ (0 ≤ x ≤ 36) | x = 0, ~1 × 10 ⁻⁹ –3.0 × 10 ⁻⁹ x = 12, ~6 × 10 ⁻¹⁰ –2 × 10 ⁻⁹ x = 36, ~2.5 × 10 ⁻¹ –6 × 10 ⁻¹⁰ at 673–473 K | | |

Donelson (2006) tarafından derlenen bazı amorf alaşımlar ve bunların geçirgenlik değerleri Tablo 2.5' te verilmektedir. Görüleceği üzere burada verilen geçirgenlik değerleri Pd' da elde edilen geçirgenlikleri henüz geçebilmiş değildir. Bu listede yer alan kompozisyonların hemen hemen tamamı hidrojen geçirgenliği olan metallerin ötektik kompozisyonlarını esas almaktadır. Bu açıdan Zr-Ni alaşımları dikkat çekicidir (Hara vd. 2002). Gene (Nishimura vd. 2002) tarafından yapılan çalışma V alaşımlarının da dikkate değer olduğunu göstermiş ancak bu alaşımlarda var olan hidrojen kırılgenliğinin Ni ve benzeri element ilaveleri ile kontrol altına alınması gerekliliğini ön plana çıkartmıştır.

Yukarıda verilen kompozisyonlar klasik üretim yöntemleri ile üretilen membran malzemeleridir. Son yıllarda ağırlık kazanan bir yaklaşım söz konusu malzemelerin sıçratma veya ısı buharlaştırma gibi yöntemlerle ince film olarak üretilmesidir. İnce film membranlara ilişkin bir değerlendirme Lin (2005) tarafından verilmektedir. Lin'e göre ince filmler daha az malzeme kullandıkları için hem daha ucuz olmakta hem de incelikleri nedeni ile daha yüksek akı değerleri vermektedirler.

İnce film membranlar yeterli mekanik dayanca sahip olmadıkları için her zaman için bir altlık tarafından desteklenmek zorundadırlar. Altlık olarak 4 nm' lik gözenek içeren özel camlar (Vycor) veya özel yapılı α-alümina kullanılabileceği gibi gözenekli paslanmaz çelikte kullanılabilmektedir. Aparicio ve Benito (2005) paslanmaz çelik altlıklarda ince filmin yapışmasının daha iyi olduğunu, Pd ile benzer termal genleşmeye sahip olmalarının bir üstünlük oluşturduğunu ve ayrıca paslanmaz çelik altlık durumunda sızdırmazlığın daha kolay sağlandığını belirtmektedir



Yukarıda yapılan değerlendirmelerden hareketle hidrojen ayırıcı malzemeleri;

1. Pd ve Pd esaslı yüzey merkezli kübik (ymk) yapıdaki alaşımlar
2. Grup IV ve Grup V elementleri ihtiva eden hacim merkezli kübik (hmk) yapıdaki alaşımlar

olarak iki ana guruba ayrılmaktadır. Bunlara gene Grup IV ve Grup V elementleri içeren amorf alaşımları da dahil etmek gereklidir.

Bu çalışma yukarıda belirtilen iki ana guruba odaklanmakta ve gerek ymk gerekse hmk yapıları üstün özellikli membranları hızlı tayin yöntemi ile belirlenmesini konu almaktadır.

3.GEREÇ VE YÖNTEM

Bu bölümde önce, bu çalışma kapsamında geliştirilen, ince film hidrojen ayırıcı membranların üretimine yönelik sıçratma vakum sistemi tanıtılacaktır. Takiben üretilen membranların değerlendirilmesine yönelik direnç ve geçirgenlik ölçümleri için kullanılan yöntemler verilecektir.

3.1 Magnetron Sıçratma Sistemi ve İnce Film Üretimi

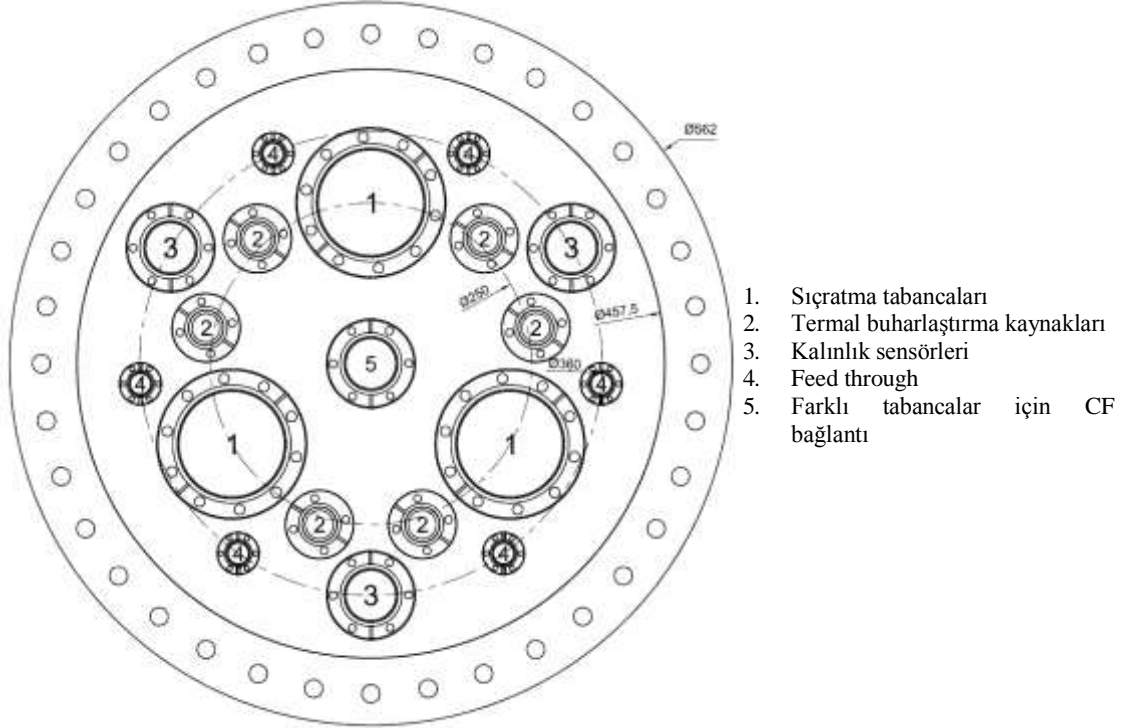


Şekil 3.1. Sıçratma çöktürme sistemi.

Bu çalışmada hızlı tayin yöntemine uygun özellikte bir çöktürme sistemi özel olarak imal edilmiştir. Şekil 3.1' de genel görünümü verilen bu sistemde üç sıçratma ve üçte ısı buharlaştırma kaynağı yer almaktadır. Sistem toplan 65 litre kapasiteli olup tüm bağlantılar, sıçratma birim gövdeleri ve ana kapı hariç "CF" esastır. Çeşitli birimlerin konumunu gösteren sistem taban plakasının çizimi Şekil 3.2' de verilmektedir. Hazne mekanik bir pompa ve turbomoleküler pompa aracılığı ile 1×10^{-7} - 5×10^{-8} Torr' luk vakum değerlerine pompalanabilmektedir.

Sistem, iki R.F. (300 watt) ve bir DC (600 V, 2A) güç kaynağı içermektedir. RF sıçratma birimi metalik malzemelere ek olarak oksit ve benzeri yalıtkan malzemelerinde çöktürülmesine olanak sağlamaktadır. Sistemde her bir sıçratma birimi için kuvars kalınlık ölçeri bulunmakta ve bu şekilde çöktürülen film kalınlıkları of ± 0.1 Å hassasiyetle takip edilmektedir. Isıl buharlaştırma birimleri Şekil 3.2' de görüldüğü gibi sıçratma kaynakları

arasında yer almakta ve birimler 1500W güç kaynağı ile beslenmektedirler. Verildiği haliyle sistem farklı kaynaklardan simultane olarak çöktürme gerçekleştirebilmektedir.



Şekil 3.2. Çöktürme biriminde vakum haznesi alt plakasında komponentlerin konumu.

Sistemde yer alan altlık tutucu ≈ 150 mm (6 inç) çapa kadar altlık bağlanmasına olanak vermekte ve tutucu gerekli olması halinde 30 dev/dk hızla döndürülebilmektedir. Altlık, üst kısmına yerleştirilen kızılötesi lambalar aracılığı ile 300 °C kadar ısıtılabilir. Hazneye argonun yanı sıra reaktif çöktürme amaçlı olarak oksijen veya azot gazı da beslenebilmektedir, her bir gaz kendi kütle akış kontrolörü ile (en fazla 50 sccm) kontrol edilebilmektedir. Sistem, çalışma parametreleri bir bilgisayar yardımı ile izlenebilmekte/kontrol edilebilmektedir.

Çöktürme deneyleri, önce hazırlanan altlıklar numune taşıyıcısına yerleştirilmesi ve taşıyıcının takiben altlık tutucuya yüklenmesi ile başlamakta ve takiben vakum pompası çalıştırılmaktadır. Paralel olarak istenmesi halinde altlık ısıtıcı çalıştırılarak altlıklar 5 °C/dk hızla 300 °C ısıtılmaktadır. Vakum haznesi amaçlanan vakum seviyesine gelince (1×10^{-7} Torr), hazneye 10 sccm' lik debi ile yüksek saflıkta argon beslenmekte basıncın seçili değerde (5 mTorr) kalmasını sağlayacak ayarlar yapılmaktadır. Bu ayarlar turbomoleküler pompa önünde yer alan valfin uygun miktarda açılması ile yapılmaktadır.



Film çöktürme öncesi, üreteçler üzerinde mevcut perdelerin her biri sırası ile açılarak ön sıçratma işlemi 10 dakika süre ile gerçekleştirilerek hedef malzemesinin temizlenmesi sağlanmaktadır. Bu işlem sırasında numune taşıyıcı altında mevcut ana perde kapalı tutulmakta bu şekilde numunelerin etkilenmesi engellenmektedir. Bu çalışmada 50 mm çapında üç set hedef malzemesi kullanılmıştır (Kurt J. Lesker Co.). İlk set niyobyum (Nb, 99.95%), titanyum (Ti, 99.97-99.98 %) ve paladyumdan (Pd, 99.95%) oluşmaktadır. İkinci set ise ve Ag (99.99 %), Ti ve Pd' dir.

Ön sıçratma işlemini takiben ana perde açılmakta ve üçlü hedef malzemelerinden birlikte çöktürme işlemine geçilmektedir. Çöktürme hızı tüm hedef malzemeleri için 2 Å/s olarak seçilmiştir. Aynı çöktürme hızını elde etmek için her bir üreteç farklı güç seviyelerinde yüklenmiştir. Örneğin ilk set için bu değerler Pd, Ti ve Nb için sırası ile 29 W, 120 W RF ve 52 W (288 V, 180 mA) olmuştur.

Yukarıda verilen temrin içerisinde üretilen ince filmler 3 mikron kalınlığında üretilmişlerdir. Bu kalınlık toplam 250 dakikalık bir çöktürme süresinde elde edilmiştir. Amaçlanan kalınlığın elde edilmesi ile tüm perdeler örtülmüş, güç kaynakları kapatılmış ve sistem yaklaşık 5 °C/dk' lik hızla oda sıcaklığına soğutulmuştur.

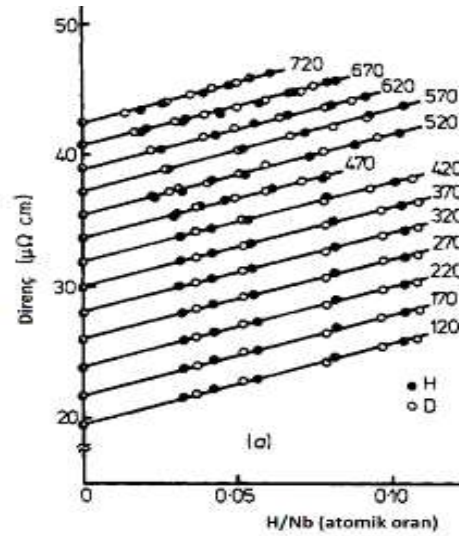
3.2 Direnç Ölçümü

Önceki bölümlerde belirtildiği gibi üretilen membranda yeterli bir hidrojen akısının elde edilebilmesi için hidrojenin membran ile reaksiyona girmesi gereklidir. Bu reaksiyon hidrojenin katı eriyik içerisinde çözünme şeklinde olabileceği gibi, hidrür oluşumu şeklinde olması da mümkündür. Her iki durumunda da membranda bir direnç değişiminin olmasını beklemek doğaldır. Dolayısı ile direnç ölçümü membran-hidrojen etkileşiminin incelenmesinde başvurulabilecek bir araç niteliğindedir.

Önceki bölümlerde de belirtildiği gibi hidrojenin metalik membranlardan geçişi üç kademeli bir işlemdir. Birinci işlem membran yüzeyinde Pd ve benzeri elementlerce gerçekleştirilmekte ve moleküler formdaki hidrojen atomik forma ayrıştırılmaktadır. İkinci aşama atomik formdaki hidrojeninin membran içerisinde çözünmesi ve yayınması ve üçüncü aşamada ise yayınan hidrojeninin diğer yüzeyde birleşerek tekrar hidrojen molekülüne dönüşmesidir.

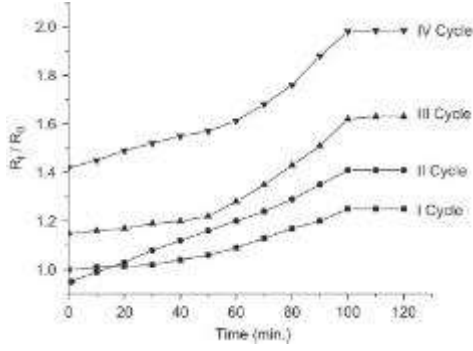
Yukarıdaki işlemlerin her biri geçirgenlik açısından önemlidir. Geçirgenliğin mümkün olabilmesi için moleküler hidrojenin atomik hidrojene dönüşmesi bir gerekliliktir. Gene atomik hidrojenin membran içerisinde yayınabilmesi için hidrojenin membran içerisinde belirli düzeyde çözünümünün sağlanması gereken bir koşuldur. Nitekim geçirgenlik membran içerisinde hidrojen çözünürlüğü ile yayınının çarpımına eşittir. İyi geçirgenlik için yüksek düzeyde çözünürlük ve gene hızlı yayınma özelliği sağlanması gereken özelliklerdir.

Hidrojenin membran (ya da herhangi bir malzeme) içerisindeki çözünürlüğü Sievert türü ölçümlerle belirlenebilmektedir. Bu ölçüm hacmi bilinen bir rezervuardan gene membranı içeren hacmi bilinen bir reaktöre hidrojen verilmesini ve membranda çözünen hidrojenin basınç değişikliğinden hesaplanmasını esas almaktadır. Watanabe ve Fukai (1980) bu yöntemle V, Nb, Ta ve Pd 'da farklı sıcaklıklarda çözünen hidrojen miktarını hesaplamışlar ve aynı zamanda numunelerdeki direnç değişimini dört problu bir ölçümle belirlemişlerdir. Şekil 3.3, bu çalışmada Nb için belirlenen hidrojen çözünme değerlerini ve bu değerlere karşılık gelen direnç ölçümlerini göstermektedir. Görüldüğü gibi iki ölçüm arasında doğrusal bir ilişki mevcuttur. Bu durum direnç ölçümü ile numunede çözünen hidrojen miktarının rahatlıkla takip edilebileceğini göstermektedir.

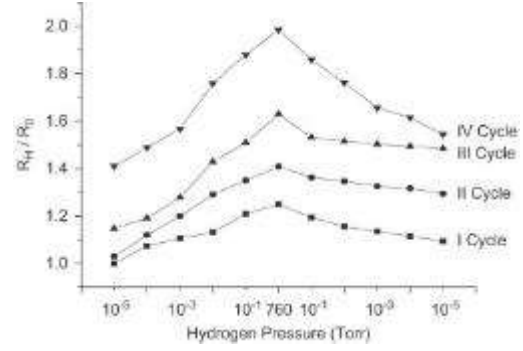


Şekil 3.3. Nb' de direncin hidrojen konsantrasyonuna bağlı olarak değişimi. Değişim farklı sıcaklıklar için gösterilmiştir (Watanabe ve Fukai 1998).

Direnç ölçümü ile hidrürleşmenin takibine güzel bir örnek Jain vd. (2008) tarafından $La_{28.9}Ni_{67.5}Si_{3.6}$ ince filmi için verilmektedir. Şekil 3.4 (a) bu çalışmadan alınmış olup, 1 bar hidrojen basıncı yüklendiğinde ince filmde oluşan direnç değişikliğini göstermektedir. Şekilde görüldüğü gibi direnç bekleme süresi ile artmakta ve belirli bir değerden sonra değişim durmaktadır. Şekil 3.4 (b) aynı çalışmadan alınmış olup filmde farklı hidrojen basınçlarında tespit edilen direnç değerlerinin tekrarlanabilir olduğunu göstermektedir.



Şekil 3.4. a) $\text{La}_{28.9}\text{Ni}_{67.5}\text{Si}_{3.6}$ kompozisyonundaki ince filmde 1 bar hidrojen basıncı altında direnç oran değerinin zamanla değişimi.



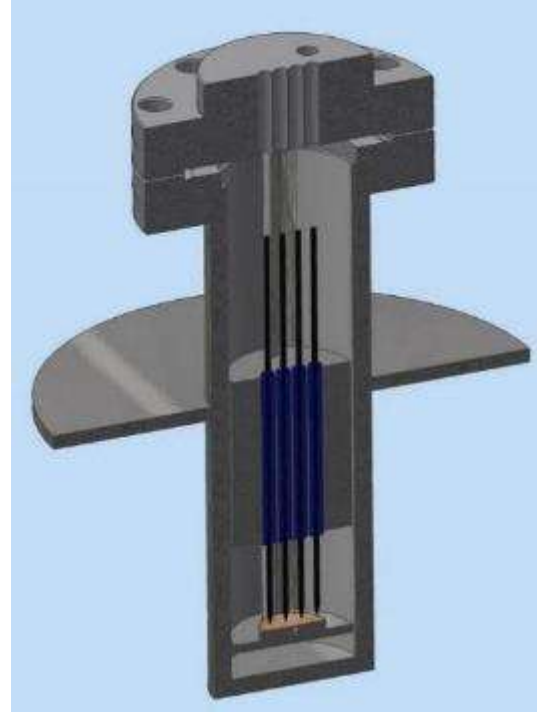
b) $\text{La}_{28.9}\text{Ni}_{67.5}\text{Si}_{3.6}$ ince filmde direnç oranının beslenen hidrojen basıncı ile değişimi: Görüldüğü gibi direnç oran değerleri artan basınçla artmaktadır.

Yukarıdaki tespitten hareketle ince filmlerde hidrojen yüklemesi ile direnç değişiminin incelenmesine olanak verecek bir düzenek geliştirilmiştir. Bu düzenek Şekil 3.5' te verilmektedir. Görüldüğü gibi düzenek bir reaksiyon odasına yerleştirilmiş bir ölçüm sistemi şeklindedir. Bu sistemde bir ince film taşıyıcı tabla yer almaktadır. Şekilde görüldüğü gibi bu tabla eşkenar üçgen geometrisinde yerleştirilmiş üç adet taşıyıcı çubukla taşınmaktadır. Bu taşıyıcılar aynı zamanda paslanmaz çelik silindirik bir ara bloktan geçmekte ve bu blok taşıyıcıları konum olarak rijit hale getirmektedir.

Paslanmaz çelik blok aynı zamanda uzunlamasına aynı hat üzerinde dört adet kanal içermektedir. Bu kanallar 4 mm dış çap ve 2 mm iç çaplı kuvars kapiler boru yerleştirilerek silindirik bloktan elektriksel olarak izole edilmiştir. Bu yuvalar direnç ölçümü için gerekli elektrotları serbestçe taşımaktadır. Elektrotlar 2 mm çapında tungsten çubuklar olup, çubukların ucu konikleştirilmiş ve altınla kaplanmıştır. Elektrotların her birinin arka ucu altın kaplı yayalara sıkı geçme olup, bu yaylar düzenek üst kapağı alt yüzeyinde aynı hizada yer alan pinlere sıkı geçme olarak bağlanmıştır. Elektrotlar pinlerden destek alarak tabla üzerine yerleştirilmiş bulunan ince film membrana baskı uygulayabilmektedirler. Oluşturulduğu haliyle elektrotlar arası mesafe 4.50 mm' dir.



a)



b)

Şekil 3.5. (a) 4 problu direnç ölçüm düzeneği ve (b) düzeneğin kesidi.



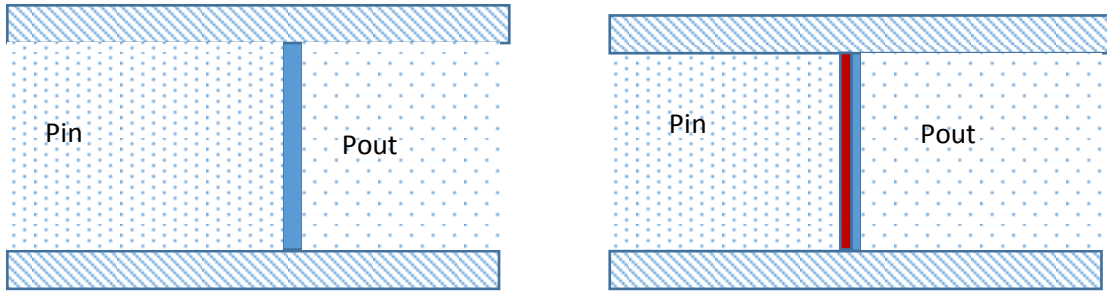
Şekil 3.6. Reaktör ve direnç ölçüm sisteminin genel görünümü.

Düzenek üst kapağa monte edilmiştir. Reaktör üst kapağında toplam altı bağlantı yer almaktadır. Bu bağlantılardan biri ısıl çift girişi olup, çift ince film tablası üzerinde sıcaklık ölçümüne olanak sağlamaktadır. Bu bağlantılardan dördü tungsten elektrotları aksenal olarak karşılayan Ni pinli yuvaları, diğeri ise gaz giriş bağlantısıdır. Argon kaynağı ile yapılan gaz

giriş bağlantısı hariç geriye kalan bağlantılarda vakum/gaz sızdırmazlığı sıcaklığa dayanıklı silikon bazlı macunla (Momentive RTV-106) sağlanmıştır.

Üst kapak bir CF flanj şeklinde olup, alt flanja bir bakır conta ile sızdırmaz olarak kapatılmaktadır. Ölçüm düzeneğini içinde barındıran reaktör hazne üzerinde kaynatılmış bir dairesel yaka ile fırın üzerinde oturtulmaktadır.

Yukarıda verilen sistem 4 problu bir direnç ölçüm sistemi olup ince filme baskı yapan dört elektrottan dıştan ikisi arasına tipik olarak 10 mA'lık bir akım uygulanmakta ve bu akım sırasında oluşan potansiyel farkı içteki elektrotlardan ölçülmektedir. Bu koşullarda direnç basitçe potansiyel farkının geçen akıma bölünmesi ile elde edilmektedir. Düzenek Keithley 2700 sistemi aracılığı ile bilgisayara bağlanmış olup bu şekilde otomatik olarak veri toplanması sağlanmaktadır. Direnç ölçüm sisteminin genel görünümü Şekil 3.6' te verilmektedir.



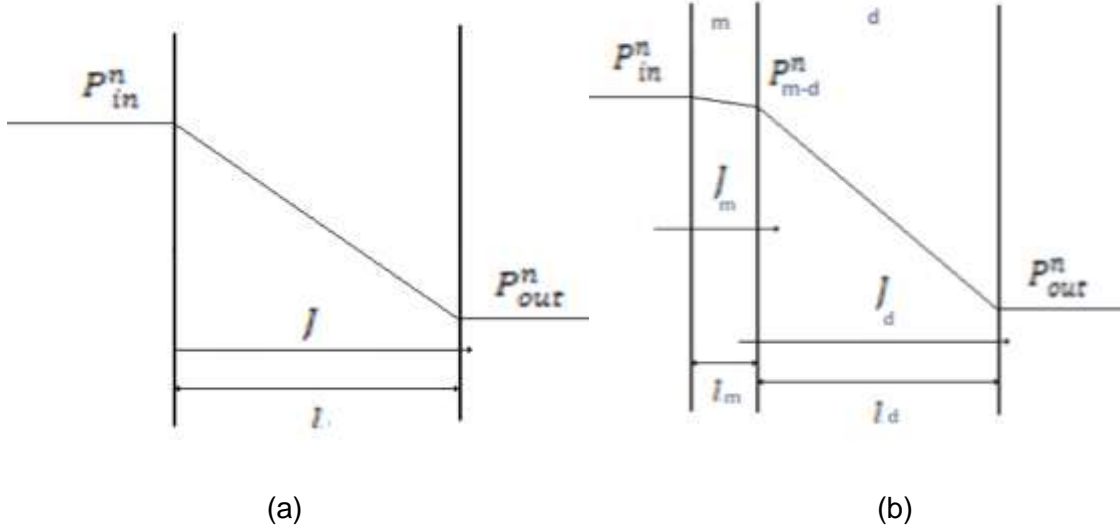
Şekil 3.7. Farklı membran geometrileri a) tekli membran b) iki tabakalı kompozit membran.

3.3 Geçirgenlik Ölçümü

Hidrojenin membrandaki geçişindeki aşamalar Bölüm ' de verilmiştir, Şekil 2.1. Burada geometri tekli bir membran şeklinde olabileceği gibi aynı amaç için kompozit membranında kullanılması mümkündür Şekil 3.7. Burada giriş tarafından mevcut Pin ve çıkış tarafında mevcut Pout basıncı altında oluşan akı , J ,

$$J = \frac{k}{l} (P_{in}^n - P_{out}^n)$$

olarak verilmektedir. Burada k geçirgenliği, l membran kalınlığını P_{in} ve P_{out} membran giriş ve çıkış tarafındaki basınç değerlerini vermektedir, Şekil 3.8 (a). Burada verilen geçirgenlik değeri olarak hidrojen eriyebilirliği ile yayınmanın çarpıma eşittir.



Şekil 3.8. Kararlı durumda a) tekil membrandan ve b) üst üste oluşturulmuş iki membrandan hidrojenin geçişi.

Yukarıdaki ifadede membranın geçirgen bir altlık üzerinde olduğu varsayılmıştır. Bu koşullarda altlığın geçirgenlik üzerinde olumsuz bir etkisi yoktur. Şekil 3.7 (b) ve Şekil 3.8 (b) farklı bir geometriyi vermektedir. Bu geometride ince film membran (**m**) diğer bir membran, (**d**) üzerinde oluşturulmuştur. İkinci durumda geçirgenliğin belirlenmesi daha karmaşıktır. İki katmanlı yapıda her katmandaki hidrojen akı değeri aynı değere sahiptir: Diğer bir ifade ile;

$$J_c = \frac{k_c}{l_c} (P_{in}^n - P_{out}^n)$$

$$J_m = \frac{k_m}{l_m} (P_{in}^n - P_{m-d}^n)$$

$$J_d = \frac{k_d}{l_d} (P_{m-d}^n - P_{out}^n)$$

$$J_c = J_m = J_d$$



Burada birinci ifade kompozit membran için akı değerini, ikinci ve üçüncü ifade ise sırası ile membran ve destek malzemesindeki akı değerlerini göstermektedir. Akı değerlerinin eşitliğinden hareketle kompozit membran için akı değeri aşağıdaki ifade ile verilmektedir.

$$J_c = \frac{k_m k_d}{l_m k_d + k_m l_d} (P_{in}^n - P_{out}^n)$$

Sonuç olarak, kompozit membranın geçirgenliği;

$$\frac{1}{k_c} = \frac{l_m}{l_c} \frac{1}{k_m} + \left(1 - \frac{l_m}{l_c}\right) \frac{1}{k_d}$$

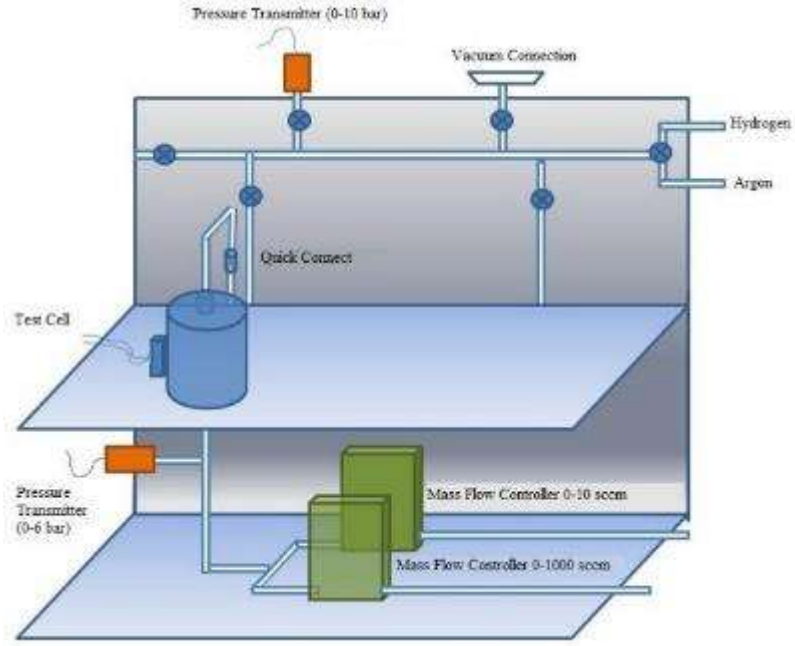
eşittir.

Dolayısı ile geçirgenliğin hesaplanması için her iki durumda da giriş ve çıkış hidrojen basınçlarının bilinmesi ve oluşan akı değerinin ölçülmesi gerekmektedir.

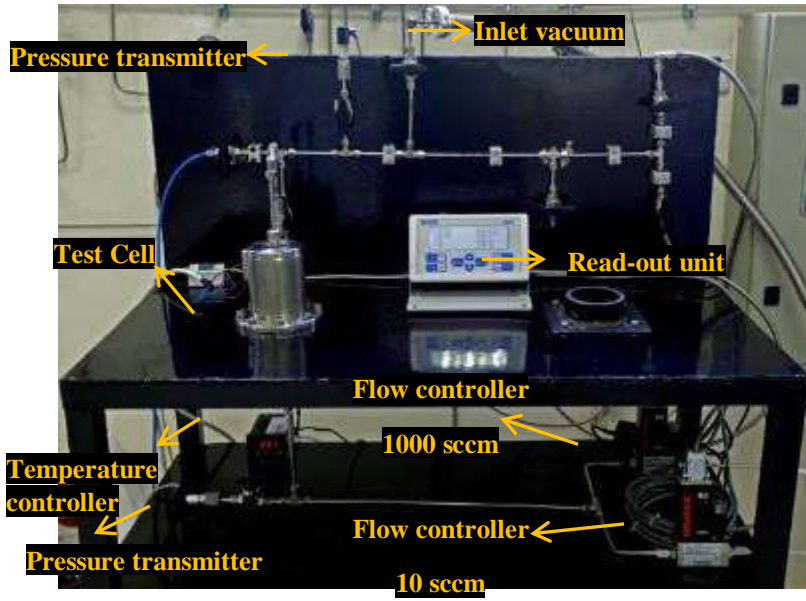
Bu çalışmada geçirgenlik ölçmek amacıyla oluşturulan düzenek Şekil 3.9' da verilmektedir. Düzenek, Şekil 3.9 (a)' da gösterildiği gibi test hücresi, üstte bir gaz besleme sistemi ve altta yer alan akış ölçer/kontrolör birimlerinden oluşmaktadır.

Test hücresinde farklı numuneler kullanılabilir. Bununla birlikte tüm numunelerde esas, Şekil 3.10' dekine benzerdir. Görüldüğü gibi hücrenin odağında 19 milimetrelik membran yer almaktadır. Membran "CF" esaslı sıkıştırma sistemi ile çevresel olarak bir boru vida yardımı ile sıkıştırılmakta ve sızdırmazlık sağlanmaktadır. Hücre 800 wattlık bir ısıtıcı elemanla çevrelenmekte ve bu şekilde kontrollü olarak membran 450 °C' ye kadar sıcaklıklara ısıtılabilir. Sıcaklık, hücre içerisinde membrana yakın olarak yerleştirilmiş bir ısı çifti yardımı ile ±0.1 °C hassasiyetle kontrol edilmektedir. Testi takiben membran sıkıştırıcı dişli borunun gevşetilmesi ile hat üzerinde yer alan bir "çabuk söküm" vana yardımı ile rahatlıkla sökülebilmektedir.

Gaz besleme sistemi hidrojen ve argon ek olarak vakum bağlantısı da içermektedir. Hidrojen saf olarak sisteme beslenebildiği gibi karışım gazı olarak da verilebilir. Gaz basıncı hat üzerinde yer alan bir basınç ileticisi tarafından (Keller 21Y, 9 bar) ölçülmektedir. Test hücresi sonrası basınç yine benzer şekilde çıkış hattı üzerinde yer alan benzer bir iletici

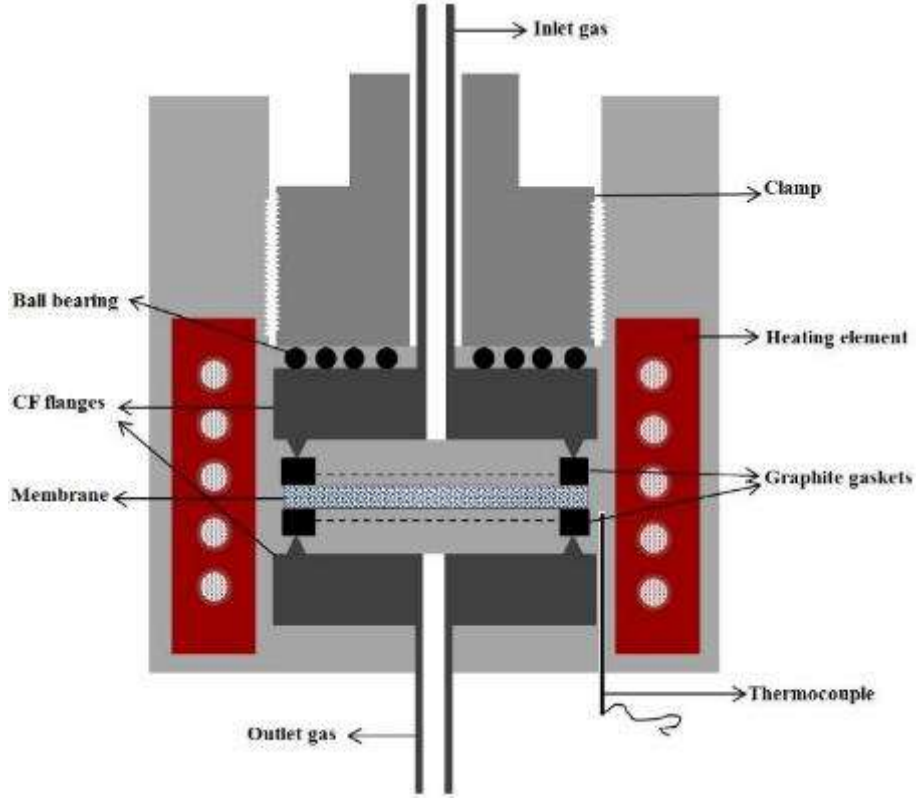


(a)



(b)

Şekil 3.9. (a) Geçirgenlik test düzeneğinin şekilsel gösterimi (b) ve geçirgenlik düzeneğinin görünümü.



Şekil 3.10. Geçirgenlik test düzeneğindeki test haznesinin şekilsel gösterimi.



Şekil 3.11. (a) Test haznesinin ve (b) kullanılan grafit contanın görünümü.

(Keller 21Y, 5 bar) ile ölçülmektedir. Bu iki ölçüm cihazı giriş ve çıkış arasında oluşan fark basıncının belirlenmesine olanak sağlamaktadırlar.

Membrandan geçen hidrojen miktarı akı olarak çıkış hattı üzerinde yer alan paralel bağlı iki kütle akış ölçeri/kontrolörü tarafından ölçülmektedir (Brooks Instruments SLA5850). Bu ölçer/kontrolörlerin biri 0-10 sccm, diğeri ise 0-1000 sccm aralığında ölçüm almaktadırlar.



Geçirgenlik ölçüm sistemi üzerinde yer alan basınç ileticileri ve akış ölçer/kontrolörleri 4 kanallı bir okuma birimine bağlıdır. Bu birim aynı zamanda RS232 ara yüzü ile bilgisayara bağlı olarak çalışmakta ve veri kaydı otomatik olarak bilgisayarda gerçekleştirilmektedir.

Ölçüm tipik olarak membranın iki CF ağızlı flanş arasına yerleştirilmesi ile başlamaktadır. Şekil 3.11 (a). Sızdırmazlık membran altına ve üstüne yerleştirilen halka şeklinde grafit conta ile bu conta üzerine boru dişlinin sıkıştırması ile sağlanmaktadır. Bazı durumlarda membran bakır bir taşıyıcı üzerine monte edilmiştir. Bu koşullarda sıkıştırma doğrudan boru dişli aracılığı ile grafit conta kullanmaksızın gerçekleştirilmekte ve sızdırmazlık sağlanmaktadır. .

Membran önce oda sıcaklığında argonla sızdırmazlık testine tabii tutulmaktadır. Takiben birim argon altında test sıcaklığına çıkartılmaktadır. Test sıcaklığına çıkılması ile hazne vakuma alınmakta ve takiben hidrojen yüklenmektedir. Geçirgenlik ölçümü çoğu kez seçilen basınç değerine kadar (örneğin 10 bar) 0.5 barlık adımlarla hidrojen yüklemesini içermekte, bu koşullarda oluşan çıkış basıncı ve akı değerleri takip edilmektedir.

Yapılan ölçümlerin değerlendirilmesi için ölçülen akı değerleri tespit edilen basınç farklarına ($n = 0.5$ seçilmesi ile basınç karekök farkına) göre grafiği taşınmaktadır. Bu grafikte eğim k/l değerine eşit olmakta bu değerden de geçirgenlik belirlenmektedir. Şayet bu tarzda çizilen grafik doğrusal değil ise bu $n = 0.5$ değerinin geçerli olmadığına işaret etmektedir.

3.4 Malzeme Karakterizasyonu

Bu çalışmada oluşturulan ince film membranlar ana olarak X-ışınları ve tarama elektron mikroskobu ile karakterize edilmiştir. X-ışınları kırınımı Cu-K α radyasyonu kullanılmak sureti ile Rigaku DMAX2200 teta-teta difraktometresinde yapılmıştır.

Ölçümlerin büyük bir kısmı Bragg-Brentano geometrisinde gerçekleştirilmiş ancak gerekli olduğu hallerde “grazing incidence” modunda da ölçüm yapılmıştır. İkinci durumda grazing açısı olarak 1° seçilmiştir. Gene gerekli hallerde X-ışınları verisi MAUD (Ferrari ve Lutterotti 1994) yazılımı kullanılmak sureti ile Rietveld yöntemi ile analiz edilmiştir.

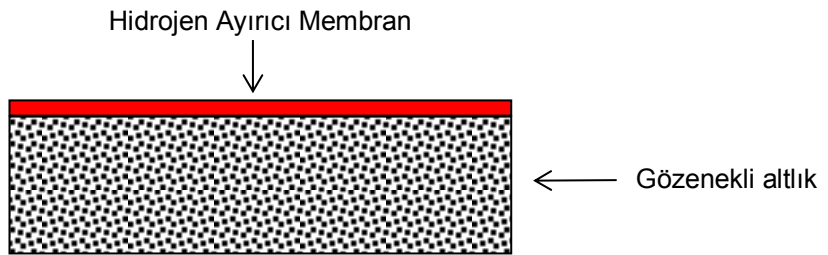
İnce film membranların yapısal ve kimyasal karakterizasyonu FEI Nova Nano 430 mikroskobu ile gerçekleştirilmiştir. Membranlarda kimyasal analiz gene bu sisteme takılı enerji dağılımlı spektroskopisi (EDS) kullanılmak sureti ile yapılmıştır.

4.BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu bölüm dört kısımdan oluşmaktadır. Birinci kısım ince film membranlar için kullanılabilir destek malzemelerini konu almakta, ve bu amaçla kullanılabilir farklı malzemelerin üretimleri üzerinde durmaktadır. İkinci kısım sıçratma ile hidrojen ayırıcı membran oluşturmayı konu almakta ve bu oluşumun hızlı tayin metodolojisine uygunluğu ve filmlerin farklı yapılarda oluşturulabilme potansiyelini irdelemektedir. Üçüncü ve dördüncü kısım hızlı tayin yaklaşımını Ti-Ag-Pd ve Ti-Nb-Pd üçlü sistemlerini uygulamakta ve sırası ile yüzey merkezli kübik ve hacim merkezli kübik yapıda yeni kompozisyonların belirlenmesini konu almaktadır.

4.1 Hidrojen Ayırıcı Filtre için Destek Malzemelerinin Geliştirilmesi

Hidrojen geçirgenliğinin, çöktürülen film kalınlığıyla ters orantılı olduğu bilinmektedir. Bu nedenle 50-150 μm kalınlıklarındaki Pd veya Pd esaslı folyoların hidrojen ayırıcı filtre olarak kullanılmaları pahalılıkları ve aşırı fazla kalınlıkları neden ile uygun düşmemektedir. Film kalınlığının azaltılması hidrojen geçirgenliğini arttırmakta, ancak aşırı ince filmler yeterli mekanik dayanıma sahip olmadıklarından kullanımları mümkün olamamaktadır. Bu durumda Şekil 4-1.1' de gösterildiği gibi kompozit bir yapıya gitmek bir çözüm oluşturmaktadır. Şekilde görüldüğü gibi üstte hidrojen ayırıcı membran yer alırken membran alttaki gözenekli malzeme tarafından desteklenmektedir. Polimer, "Vycor" cam, seramik ve gözenekli paslanmaz çelik gibi birçok farklı altlık destek amaçlı olarak kullanılabilir.



Şekil 4-1.1. Gözenekli altlıkla desteklenmiş hidrojen ayırıcı membranın şematik gösterimi.

Altlık malzemesinin seçiminde ısıl uyum dikkate alınması gereken en önemli özelliktir. Uygulanan sıcaklık döngüsünde, altlık malzemesiyle kaplanan filmin termal genişleme katsayısı olabildiğince birbirlerine yakın olmalıdır. Bu kapsamda paslanmaz çeliğin ($16.5 \mu\text{m}/\text{m}^{-1}.\text{K}^{-1}$) ve Pd'nin ($11.8 \mu\text{m}/\text{m}^{-1}.\text{K}^{-1}$) yakın olan termal genişleme katsayıları büyük avantaj oluşturmaktadır. Bailey ve Waterhouse (1969), bu uyumluluğun Pd-Ag alaşımlarında, artan Ag ilavesiyle daha da iyileştiğini belirtmektedir. Buda Ag ilavesinin hidrojen akı değerindeki



artışın yanı sıra oluşacak termal streslerin minimize edilmesine imkan sağlamaktadır. Tosti ve diğerlerine (2002) göre birçok seramik altlık termal genleşme katsayısı uyuşmazlığı nedeniyle termal döngüler altında çatlamalara maruz kalabilmektedirler.

Altlık malzemesinde yüzey pürüzsüzlüğü, yüzeyde mevcut gözenek ve dağılımı, oluşturulması gereken membran kalınlığını ve böylece hidrojen akı değerini etkileyen en önemli etkenlerdir. Mardilovich ve diğerleri (2002), 0.1, 0.2, 0.5 mikronluk paslanmaz çelik filtreleri altlık olarak kullanmışlar ve bu filtreleri hidrojen ayırıcı membran olarak Pd ile kaplamışlardır. Bu çalışmada yeterli sağlamlığın sağlanabilmesi için membran kalınlıklarının artan filtre mikron değeri ile arttığını tespit etmişlerdir. Bu çalışma yüzeydeki gözenek boyutunun artan mikron değeri ile arttığını ortaya koymaktadır. Diğer yapılan önemli bir tespit, filtrelerin yer yer beklenen değerden çok farklı büyük gözenekleri de içerdiğini ortaya koymasındır. Mardilovich ve diğerleri (2002) film kalınlığı ile gözenek boyutu arasında 3:1 lük bir ilişkinin sağlanması gerektiğini belirtmekte, bu açıdan büyük gözeneklerin varlığı gerekli film kalınlığını beklenenin ötesinde arttırmaktadır.

Gözenekli cam ve alümina paslanmaz çeliğe kıyasla daha küçük gözenek ve dar aralıklı bir gözenek dağılımı göstermekte ve bu şekilde daha ince filmlerin çöktürülmesine olanak vermektedirler Huang ve diğerleri (1997) ve O'Brien ve diğerleri (2001). Gözeneklerin çok ince olması durumunda filtre yapısı da kompozit sistemden elde edilen geçirgenliği etkileyebilmektedir. Henis ve Tripodi' nin (1981) bu amaçla tek boyutlu bir direnç modeli geliştirmişler ve membran ve filtre altlığın hidrojen geçirgenliğini nasıl etkilediğini incelemişlerdir. Bu modele göre, kaplanan film yeterince ince olduğu takdirde, hidrojen geçirgenliğine karşı direnci sadece kullanılan filtre altlık oluşturmaktadır.

Altlık içerisinde hidrojenin geçişi sadece gözeneklerden olacağından gözenek içermeyen bölgelerin akıya katkısı olmayacaktır. Bu durumda hidrojen, yüzeyinde gözeneksiz bölgeden hareket ederek gözeneklere doğru yol almak durumundadır. Itoh ve diğerleri (1995), geliştirdikleri üç boyutlu modelle bu sorunu incelemişler ve bu mesafenin artmasıyla hidrojen akı değerinin düştüğünü kanıtlamıştır. Araştırmacılar ayrıca gözenek boyutu/film kalınlığı değerinin azalmasıyla da akı değerinin düşeceğini belirtmişlerdir.

Yüzey pürüzsüzlüğü, kaplanacak film kalınlığını etkileyen diğer bir faktördür. O'Brien ve diğerlerinin (2001) yapmış oldukları çalışmada, sıçratma metoduyla α -alümina (50-500 nm gözenek boyutu) ve γ -alümina (5-20 nm gözenek boyutu) altlıkları Pd ile kaplamışlardır. Yapılan kaplama ile elde edilen membranın daha ince gözenekli, γ -alümina'da α -alümina'ya



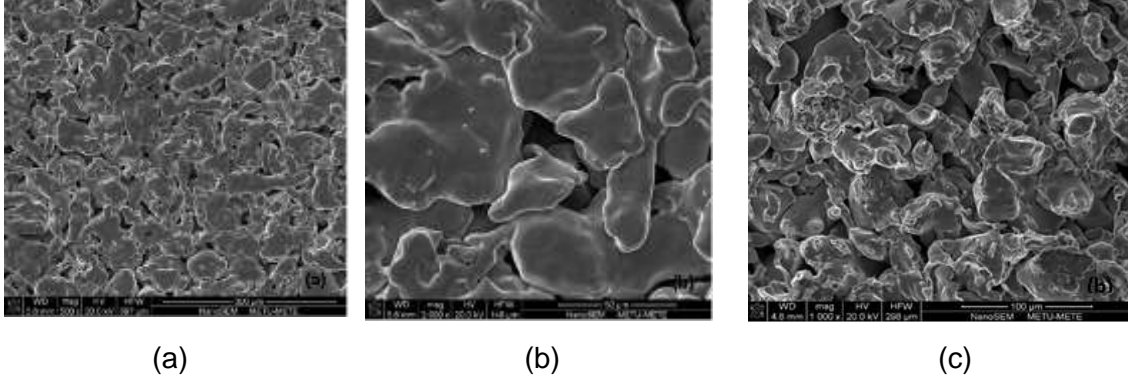
göre daha sıkı ve yoğun olduğu tespit edilmiştir. Burada önemli bir tespit, ince gözenekli - dolayısıyla ile nispeten pürüzsüz- yüzeyle metalik filmin altlığa daha iyi bağlanması olmuştur. Bu amaçla başvurulabilecek bir yöntem filtre yüzeyinin ince tozlarla modifiye edilmesidir. Nitekim bu amaçla Nam ve Lee'nin (2001) yüzeye mikron altı büyüklükte Ni tozu uygulamış ve daha sonra filtreyi vakumda sinterleyerek yüzey pürüzlüğünü iyileştirmiş, yapının daha ince gözenekli yapılabileceğini göstermişlerdir.

Yukarıda verilen literatür özetinde anlaşılacağı üzere başarılı bir ayırma işlemi için ince film membran üretimi kadar bu membranın üzerinde oluşturulacağı destek malzemesinin uygun özelliklerde üretimi de önem kazanmaktadır. Bu çalışmada hidrojen ayırıcı membranlar için destek malzemesi üretimi farklı yaklaşımlarla ele alınmıştır. Bu yaklaşımlar sırası ile aşağıda verilmektedir.

4.1.1 Destek Malzemesi Olarak Paslanmaz Çelik Filtre

Ticari olarak üretilen filtrelerde gözenek yapısının nasıl olduğunu belirlemeye yönelik olarak bir ön çalışma yapılmıştır. Bu amaçla 0,5 mikron değerlikli (Small Parts Inc.), 0,3 ve 0.1 mikron (GKN Sinter Metals) değerlikli filtreler temin edilmiştir. 0.5 μm ' lik filtre yüzeyinde yapılan incelemeler filtrenin anılan değerinin çok üstünde yer yer 30-40 μm ' luk gözeneklere sahip olduğunu göstermiştir. Yüzey incelemesinin yanı sıra, gözeneklerin bir yüzeyden diğer yüzeye kadar nasıl ilerlediğini gözlemleyebilmek için, paslanmaz çelik filtrelerin SEM' de kesit alanları da incelenmiştir. Kesit alanın incelenmesiyle, yapı içerisinde ki gözeneklerin birbirlerine bağlı olmadıkları ve farklı dizilimler gösterdiği anlaşılmaktadır. Filtrenin 0.5 μm ' luk reddetme özelliğinin bu karmaşık gözenek yapısından kaynaklandığı anlaşılmaktadır. 0.3 μm ' luk paslanmaz çelik filtreler üzerindeki yapılan yüzey incelemeleri 0.5 μm ' luk filtreler kadar olmasa da, ona yakın büyüklükte gözeneklerin (25-30 μm) bu filtrede de mevcut olduğunu göstermiştir. Aynı gözlem 0.1 μm ' luk filtreler içinde geçerlidir. Bu filtrede tespit edilen yüzey ve kesit görüntüsü Şekil 4-1.2' de verilmektedir. İnceleme 0.1 μm luk filtrelerde bile yapıda yer alan gözeneklerin yer yer 25 μm boyutuna ulaşabildiğini göstermektedir.

Yukarıda yapılan gözlemler filtrelerin altlık olarak olduğu gibi kullanılmalarının mümkün olmadığını göstermektedir. En iyi yapıya sahip 0.1 μm ' luk filtre kullanılsa bile yüzey gözeneklerinin bu filtrede yer yer 25 μm luk değerlere eriştiğini, 1:3 kuralı uygulanması durumunda bu değer 60 μm ' luk membran kalınlığı gerektireceği anlaşılmaktadır.



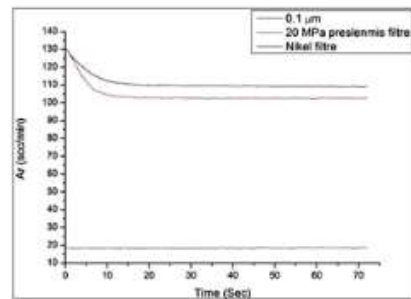
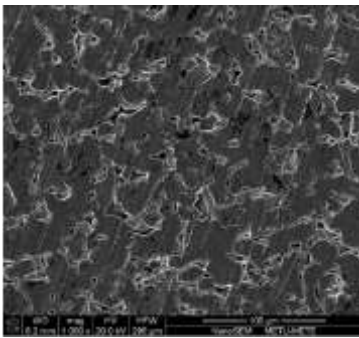
Şekil 4-1.2. 0.5 µm luk paslanmaz çelik filtrelerde yüzey yapısı, (a), (b) yüzey görüntüleri ve (c) kalınlık boyunca kesit görüntüsü.

Bu değerde membran kalınlığının gerçekçi olmayacağı açıktır. Temin edilen filtrelerin, altlık olarak kullanılabilmesi gözenek büyüklüklerinin azaltılması ile mümkündür. Gözenek küçültmede başvurulabilecek alternatif yöntemler aşağıda değerlendirilmektedir.

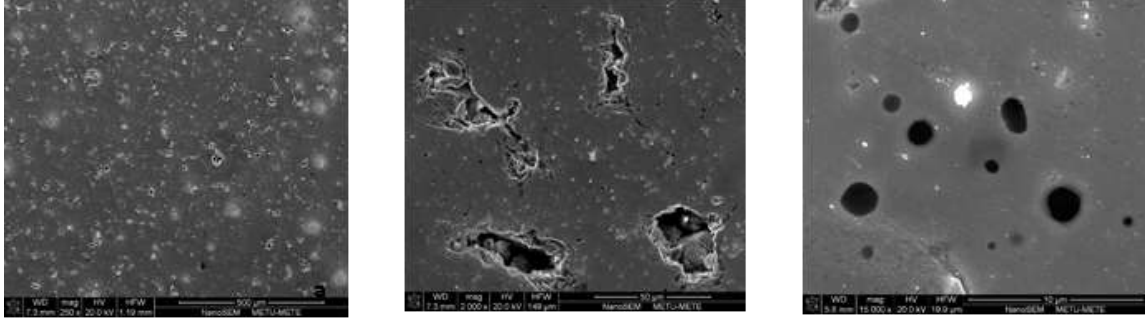
4.1.1.1 Presleme ile Paslanmaz Çelik Filtre Islahı

Paslanmaz çelik filtre yüzeyinde mevcut iri gözeneklerin azaltılmasında başvurulabilecek bir yöntem filtrelerin preslenmesidir. Burada amaç olarak, paslanmaz çelik filtre tanelerini uygulanan basınçla birlikte birbirlerine yakınlaştırmak ve uygunsuz olan çukur ve gözenek boyutlarını belirli bir boyut aralığına indirmektir. Bu amaçla paslanmaz çelik filtreler 10-20 MPa aralığında preslenmiştir.

20 MPa ile preslenmiş paslanmaz çelik filtrenin SEM görüntüsü Şekil 4-1.3 (a)' da verilmektedir. Görüldüğü gibi, paslanmaz çelik filtrelerin yüzeylerindeki 30 µm' luk gözenekler 10 µm ve daha küçük boyutlara kadar indirilmiştir.



Şekil 4-1.3. 20 MPa basınçla preslenmiş 0.1 mm' luk paslanmaz çelik filtre, a) yüzey SEM görüntüsü, b) 1.5 bar altındaki argon akış grafiği.



Şekil 4-1.4. Aşındırma/parlatma işlemi sonrası 0.5 µm paslanmaz çelik filtrede yüzey görüntüleri.

Yapılan bu presleme işleminin filtre geçirgenlik değeri üzerindeki etkisi azdır. Şekil 4-1.3 (b)' de görüleceği 1.5 bar argonla yapılan deneyde filtre akı değerinde presleme sonrası küçük bir düşme gerçekleşmiştir. İşlem görmemiş paslanmaz çelik filtre de değer 110 sccm iken, 20 MPa ile preslenmiş filtrede değer 105 sccm olmuştur. Bu tespit presleme işleminin daha yüksek gerilim uygulanmak sureti ile yapılabileceğine işaret etmektedir.

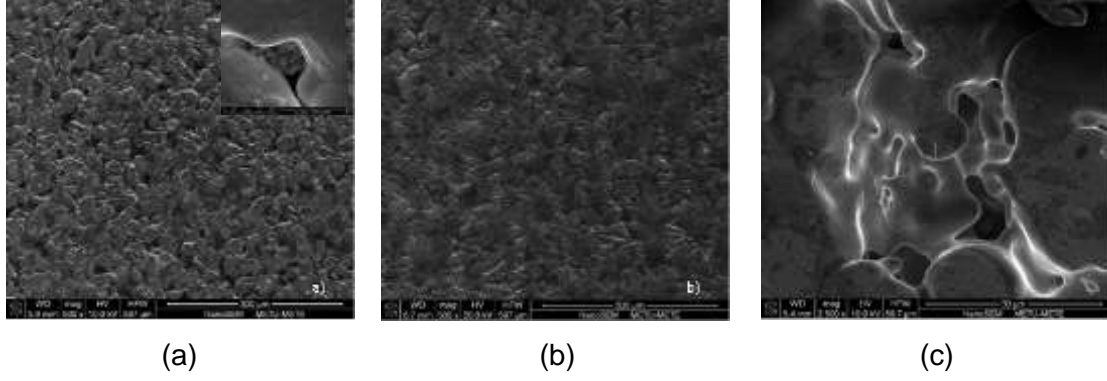
4.1.1.2 Aşındırma ile Paslanmaz Çelik Filtre Islahı

Aşındırma/parlatma yöntemi ile filtrenin iyileştirilmesi Mardilovich ve diğerleri (1998) tarafından daha önce uygulanan bir yöntemdir. Bu yöntem 0.5 µm' lik filtreye uygulanmıştır.

Bu amaçla filtre sırası ile zımpara kağıdında aşındırılmış ve takiben elmas tozla parlatılmıştır. İşlem sonrası filtrede gözlemlenen gözenek dağılımı Şekil 4-1.4' te verilmektedir. SEM görüntüleri metalografik işlem sonrası 0.5 µm' luk paslanmaz çelik filtrenin, yüzeydeki gözeneklerin net bir şekilde küçüldüğünü göstermektedir. Görüntülere bakıldığında işlem öncesi 30-40 µm değerini bulan gözeneklerin 15 µm boyutlarına kadar küçüldüğünü ve genel olarak gözeneklerin çok daha küçük (2-4 µm) boyutlarda olduğunu göstermektedir. Bunun yanı sıra yüzeydeki birçok gözenegın de işlem sonucunda tamamen kapandığı anlaşılmaktadır. Gözenek boyutlarının küçülmesi, kaplanacak film koşulları için olumlu bir durum oluştursa da, kapanan gözenekler, hidrojen geçirgenliği açısından zorluklar oluşturacak, Itoh ve diğerlerinin (1995) de göstermiş olduğu gibi, hidrojen geçirgenliğinin düşmesine neden olacaktır.

4.1.1.3 Kuşlama Yöntemi ile Paslanmaz Çelik Filtre Islahı

Bu yöntem paslanmaz çelik filtrelere ilk kez Jemaa ve diğerleri (1998) tarafından uygulanmıştır. Bu amaçla çalışmada 0.5 µm' luk (Small Parts Inc) filtreler kullanılmış ve bu



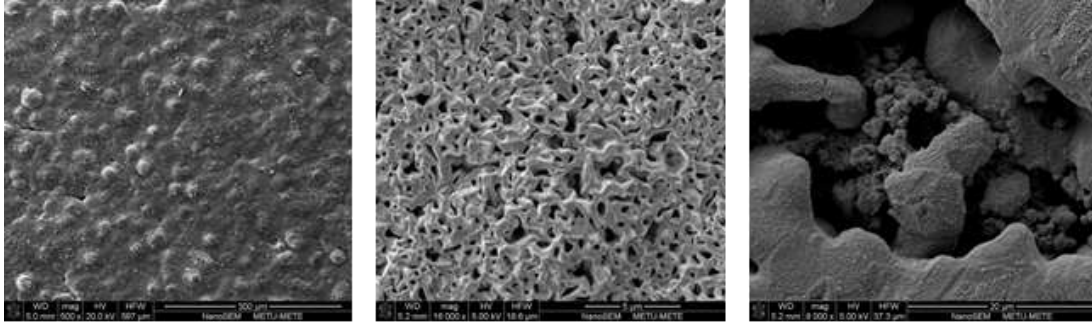
Şekil 4-1.6. Aerosol jeneratörü ile Ni beslenmiş paslanmaz 0.1 μm çelik filtrelerde SEM yüzey görüntüleri. Besleme süresi (a) 30 dakika , (b,c) 60 dakikadır. c) filtre kenarından alınan görüntüyü göstermekte olup nispeten iri boşlukların yapıda mevcut olduğunu göstermektedir.

Yapılan bu üretimde elektrot olarak nikel kullanılmıştır. Bu amaçla 44 μm boyutlarında temin edilen Ni tozlar önce 6 mm çap ve 30 mm'ye preslenmiş ve takiben 900 °C' de 1,5 saat süre ile sinterlenmiştir. Bu şekilde elde edilen silindirik parça ikiye bölünerek iki elektrot elde edilmiştir. Elektrotlardan elde edilen nano parçacıklar argon akışı ile oluşturulan düzeneğe filtreye beslenmiştir. Bu sistemde filtre düzeneği paslanmaz çelik filtreyi içermekte ve bu filtre çevresel olarak bir O-ringle sıkıştırılmakta ve bu şekilde argon gazı tarafından taşınan nano parçacıkların tamamı ile filtreden geçmeye zorlanmaktadır.

Oluşturulan düzeneğe nano parçacıklar paslanmaz çelik filtrelerin yüzeyine farklı sürelerle beslenmiş ve yapıdaki değişimler SEM' de incelenmiştir. Farklı sürelerle tozla doldurulan filtrelerde tespit edilen SEM görüntüleri Şekil 4-1.6' da verilmektedir. Görüldüğü gibi özellikle uzayan süreler ile toz doldurmanın etkin olduğu görülmektedir. Bununla birlikte filtre üzerinde yer yer 20-30 mikron mertebelerinde çukurların işlem sonrasında da mevcudiyetini sürdürmekte olduğu görülmüştür. Özellikle filtrelerin kenar bölgelerindeki boşluklar neredeyse hiç işlem görmemiş filtrelerle aynı özellik göstermektedir.

4.1.2 Paslanmaz Çelik Filtre Üzerinde ilave Katman Oluşturma

Yukarıda verilen yöntemler paslanmaz çelik filtrenin ilave yapılmaksızın daha küçük gözenekli yapıya dönüştürülmesini konu almaktadır. Aynı amaç için yüzeyde ayrı/ilave bir tabakanın oluşturulması söz konusudur. Bu durumda belirleyici olan ilave tabakanın gözenek yapısıdır. Bu amaçla kullanılabilecek yöntemler aşağıda verilmektedir.



Şekil 4-1.7. Oksitlenme sonrası filtre yüzeyinde oluşan yapının görüntüleri.

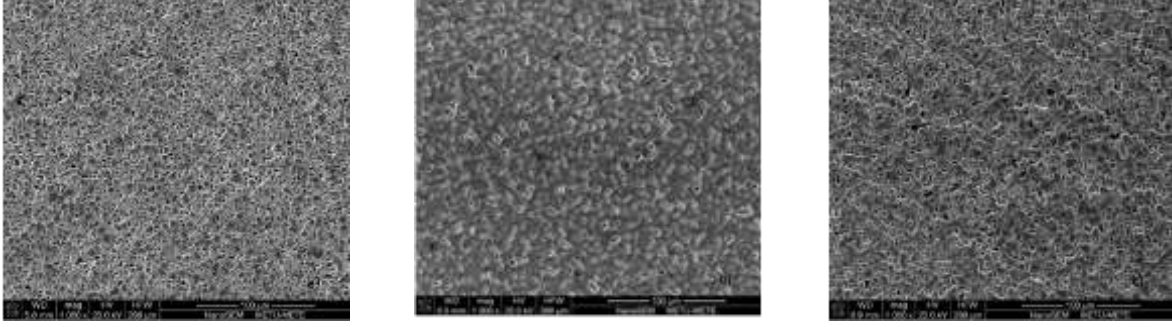
4.1.2.1 Yüzey Oksitleme İşlemi

Zhang ve diğerlerinin (2009) belirttikleri gibi paslanmaz çelik filtrenin hava ortamında tavllanması ile yüzeyde oluşturulacak oksit tabakası hem bir taraftan gözeneklerin küçülmesine hem de aynı zamanda membranla etkileşime girmeyecek inert bir tabaka oluşturması açısından faydalıdır. Bu oluşuma imkan vermek amacıyla önce filtreler zımparalamak sureti ile yüzeyleri düzleştirilmiş ve takiben 5 °C/dk ile 800 °C' ye ısıtılmış ve bu sıcaklıkta 8 saat bekletilmiştir. İşlem sonrası filtre yüzey SEM görüntüleri Şekil 4-1.7' de verilmektedir. Zımparalama işleminde kalın zımpara kağıtlarının gözenekleri kapattığı gerçeğinden hareketle işlem #2400, #3000 ve #4000 lik zımpara kağıtları kullanılmak sureti ile yapılmıştır.

Yapılan inceleme oksit tabakasının yüzeyin her bölgesinde oluştuğunu göstermektedir. İlk bakışta oluşan oksit tabakası ile gözenek boyutu çoğu yerde bir mikron veya altındadır. Bununla birlikte yüzey ayrıntıları ile incelendiğinde bazı gözenek ve çevrelerinde oksit tabakasının çok az oluştuğu, hatta gözeneklerin neredeyse işlem öncesiyle aynı boyutlarda kaldığı müşahade edilmektedir. Filtrede dikkat çeken diğer bir yön zımparalama işlemine rağmen yüzeyin engebeli bir yapı sergilemesidir. Gerek yüzeyin engebeli oluşu gerekse iri gözeneklerin varlığı oksitleme işlemi ile filtrelerin uygun altlığa dönüştürülemeyeceğine işaret etmektedir.

4.1.2.2 Nikel Katman İlavesi

Yüzey gözenek ve çukurlarının kapatılmasında başvurulabilecek diğer bir yöntem ince toz kullanmak sureti ile filtre üzerinde gözenegi düşük ilave bir katman oluşturmaktır. Bu amaçla



Şekil 4-1.8. Ni katmanlı paslanmaz çeliğin a) 10, b) 15 ve c) 20 MPa kuvvet ile preslenip sinterleme işlemi sonrası yüzey yapısı.

ortalama tane boyutu 10 µm olan Ni tozu, etil alkol ile karıştırılarak bulamaç haline getirilmiş ve paslanmaz çelik filtre üzerine damlatılmak sureti ile uygulanmıştır. Yüzeyine işlem uygulandıktan sonra paslanmaz çelik filtre etüv içerisinde 200 °C’ de bir saat bekletilmiştir. Takiben yüzeyinde Ni tozları içeren filtre yukarıda olduğu gibi 10-20 MPa aralığında preslenmiştir.

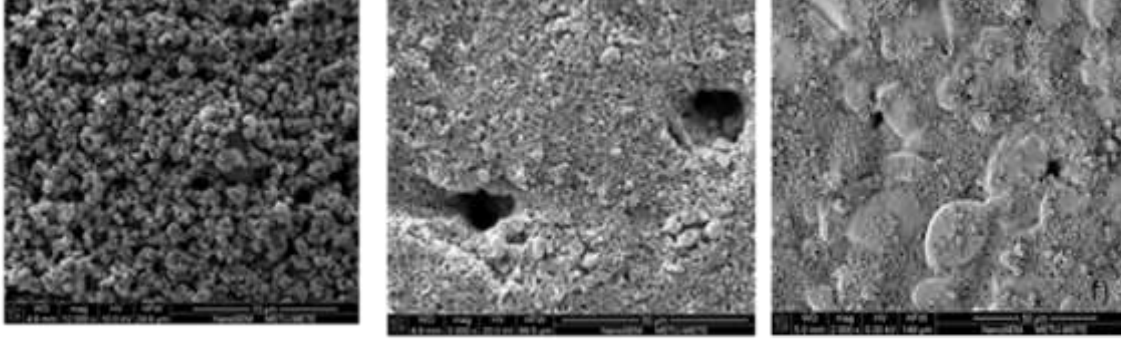
Filtreler takiben argon atmosferinde 650 °C’ de bir saat boyunca sinterlenmiştir. Sinterlenme sonrası filtrelerin yüzey görüntüleri Şekil 4-1.8’ de verilmektedir.

Ni katman ilave edilmiş filtreler incelendiğinde 10 ve 15 MPa ile preslenmiş filtrelerde gözenek boyutunun 15 mikron civarında olduğu saptanmıştır. 20 MPa ile preslenmiş filtrelerde ise daha etkili bir sıkıştırma olduğu görülmüş ve bunun neticesinde gözeneklerin çoğunlukla 5 mikron ve altı büyüklükte olduğu tespit edilmiştir. Bu değerler her ne kadar katman ilaveli filtreler için umut verici olsa da yapılan geçirgenlik ölçümleri, farklı basınç değerlerinde preslenmiş filtrelerin hiç birinin herhangi bir gaz akışa izin vermediğini göstermektedir.

4.1.2.3 TiO₂ Katman İlavesi

Bu yöntem paslanmaz çelik filtre yüzeyine TiO₂ katman ilavesini konu almakta olup çalışmada yaklaşık 1 mikron kalınlığında katman hem daldırma kaplama (dip coating) hem de döndürme (spin coating) yöntemi ile yüzeye uygulanmıştır.

Daldırma ile kaplama yönteminde öncelikle ağırlıkça 20% ve %40 TiO₂ (0.9-1.6 µm, Alfa Aesar) tozu içeren süspansiyonlar hazırlanmıştır. Bu amaç için dispersant olarak BYK-180 (BYK Additives&Instruments) kullanılmıştır. Hazırlanan farklı miktarda TiO₂ içeren süspansiyonlar dip kaplama metoduyla 1 mm/s ile filtrelerin yüzeylerine kaplanmış ve oda



(a)

(b)

(c)

Şekil 4-1.9. a) %40 TiO₂ solüsyonla oluşturulan TiO₂ katmanında yüzey görünümü ve (b) yatay daldırma ve (c) 3000 dev/dk' da döndürerek kaplama.

sıcaklığında kurumaya bırakılmıştır. Kuruma sonrası kaplı filtreler 500 °C' de ısıtılmış ve bu sıcaklıkta 1 saat beklenilmiştir. Yapılan ön deneyler %20' lik solüsyonla yapılan deneylerde yüzey kalitesinin yeteri kadar iyi olmadığını göstermiş bu nedenle deneyler %40' lık solüsyonla tekrarlanmıştır. Şekiller incelendiğinde TiO₂ tozunun yüzeye yayıldığını fakat gözenekleri doldurmada yetersiz kaldığı görülmektedir. Yüzeyi doldurmak amacıyla işlem 2-5 defa tekrarlanmış ancak artan kaplama sayısı ile düşünülen aksine kaplama kalınlığında bir artış oluşmamış aksine süspansiyona her daldırışta yüzeye tutunan tozların giderek azaldığı görülmüştür.

Yukarıdaki deneylerde filtreler dikey olarak süspansiyona daldırılmıştır. Kaplama kalınlığını arttırmak amacıyla aynı solüsyonlara filtreler yatay konumda daldırılmıştır. Yatay olarak kaplanan filtrelere ait yüzey görüntüleri Şekil 4-1.9 (a) ve (b)' de verilmektedir. Bu işlemin filtre yüzeyinde etkin bir TiO₂ tabakasının oluşumuna olanak verdiği görülmüştür. Oluşturulan TiO₂ tabakası incelendiğinde gözenek boyutunun 1 mikron seviyelerine gerilediği görülmüş ve bu boyutlar gaz geçirgenliği açısından korunması gereken değerler olarak not edilmiştir. Bununla birlikte kaplanmış filtre üzerinde yapılan SEM gözlemleri bazı bölgelerde TiO₂ tabakasında çöküntüler olduğunu göstermiştir. Tek bir filtrede yüzeydeki bu tür çöküntüler çok nadir olarak görülse de, hiç çöküntü içermeyen filtre üretimi mümkün olamamıştır. Bunu mümkün kılmak üzere en son dispersant oranlarını konu alan bir çalışma yapılmış ve dispersant %1-5 aralığında değiştirilmiş ancak bu değişimin sonuçlar üzerinde olumlu bir etkisi gözlenmemiştir.

Döndürerek Kaplama Daldırma ile kaplama tespitlerinden hareketle döndürmeli kaplamada da % 40 lık TiO₂ içeren solüsyonlar kullanılmıştır. Bu yöntemde kaplama işlemleri 500-3000 rpm aralığında farklı dönüş hızlarında gerçekleştirilmiştir. Kaplama sonrası filtreler yukarıda



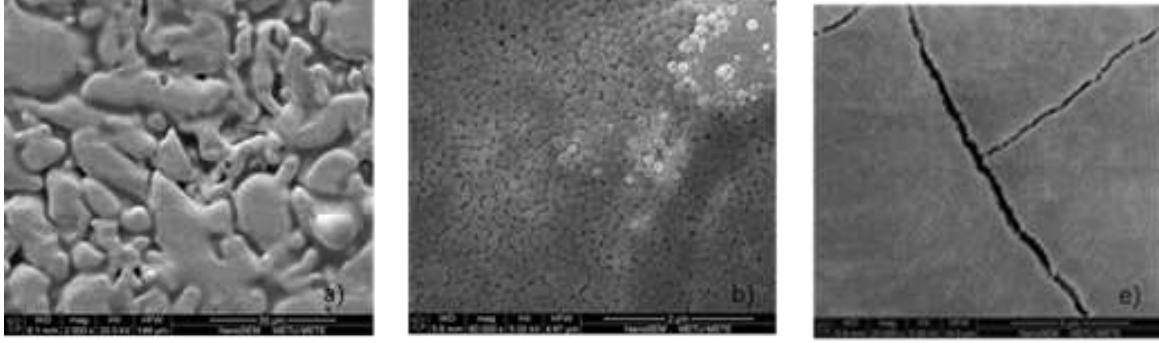
olduğu gibi 500 °C' ye ısıtılmış ve bu sıcaklıkta 1 saat tutulmuştur. 1500 rpm' e kadar süspansiyonun yüzeye eşit şekilde dağılamadığı tespit edilmiştir. Bu hızın üstündeki döndürmelerde süspansiyonun yüzeye iyi dağıldığı, ancak gözeneklerin yer yer açıkta kaldığı ve TiO₂ parçacıklarınca kapatılmadığı gözlemlenmiştir, Şekil 4-1.9 (c). Bu durumun solüsyonun yeterince seyreltik olmamasından kaynaklanabileceği düşünülmüş ve bu amaçla solüsyon etil alkol ile ağırlıkça 1:5 oranında seyreltilmiştir. Fakat bu şekilde seyreltilen süspansiyonla yapılan kaplamalarda da sonuç değişmemiş ve yapı içinde yer yer kapanmamış gözeneklerin varlığı engellenememiştir.

4.1.2.4 SiO₂ Katman İlavesi

Bu kaplama işleminde yaklaşık 40-100 nm büyüklüğünde SiO₂ tozları yüzeye kaplanmıştır. Gene TiO₂ de olduğu gibi kaplama hem döndürme hem de daldırma sureti ile gerçekleştirilmiştir.

Döndürme ile kaplama işlemi TiO₂ için gerçekleştirilen çalışmanın bir benzeridir. Deneyler Caili Su ve diğerlerinin (2005) yapmış olduğu çalışmayla paralel şekilde ticari SiO₂ süspansiyonlar, Snowtex-OL (20% SiO₂, 40-50 nm, Nissan Chem.) ve özellikle Snowtex-ZL (40% SiO₂, 70-100 nm, Nissan Chem.) kullanılmak sureti ile gerçekleştirilmiştir. Kaplama işlemi yukarıda olduğu gibi 500-3000 dev/dk aralığında farklı hızlarda gerçekleştirilmiştir. Filtreler kaplama sonrası oda sıcaklığında kurutulmuş ve takiben 300 °C' ye ısıtılmış ve bu sıcaklıkta 1 saat bekletilmiştir. Yüzeyler incelendiğinde SiO₂ tozunun filtre yüzeyine yeteri kadar tutunamadığı görülmüştür. Yüzeyde yer yer SiO₂ tabakaları oluşmakta fakat o bölgelerde de çöküntü bölgelerinin varlığı dikkat çekmektedir. 5 mikron büyüklüğe varan bu çökme bölgeleri, SiO₂ tabakası tüm yüzeye yayılsa bile kaplamayı amaca uygun olmaktan uzak tutmaktadır.

Daldırma ile kaplama işlemi için ticari SiO₂ süspansiyonları, Snowtex-ZL (40% SiO₂, 70-100 nm, Nissan Chem), Snowtex-OL (20% SiO₂, 40-50 nm, Nissan Chem) temin edilmiştir. Öncelikle filtreler dikey olarak süspansiyonlara 1 mm/s hız ile daldırılmıştır. Her kaplama sonrası numuneler oda sıcaklığında kurumaya bırakılmıştır. Kurutma sonrası kaplı filtreler 300 °C' ye ısıtılmış ve bu sıcaklıkta 1 saat bekletilmiştir. Yapılan deneylerde %40 lık solüsyon olumlu sonuç vermemiş, SiO₂ taneleri yüzeylere tutunabilmiş ancak gözenekleri kapatmakta yetersiz kalmıştır. Yukarıda olduğu gibi daldırma ile kaplama işlemi %20 lik ikinci solüsyon kullanılmak üzere yatay olarak tekrarlanmıştır. Bu şekilde daha kalın tabakaların elde



(a)

(b)

(c)

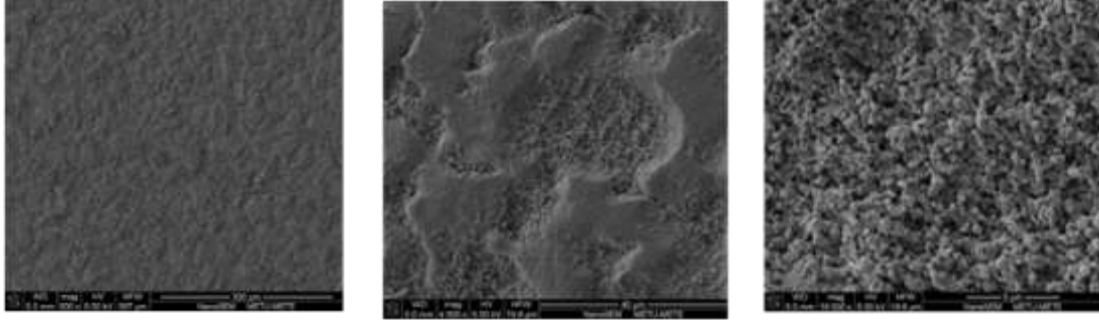
Şekil 4-1.10. %20 lik SiO₂ ile yatay olarak yapılan daldırma ile kaplama işlemi sonrası yüzey görüntüleri. İşlem a) 1, b) 2 ve c) 3 kez tekrarlanmıştır.

edilmesi mümkün kılınmıştır. 1-3 defa tekrarlanan işlemle elde edilen kaplamaların yüzey görüntüleri Şekil 4-1.10' da verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi artan kaplama sayısı ile yüzeydeki SiO₂ tabaka kalınlığının arttığı gözlenmiştir. Yatay olarak yapılan daldırma işleminin ikinci veya daha fazla kez yapılması durumunda yüzeyde iri gözenek içermeyen bir SiO₂ tabakası oluşturulabilmiştir. Ayrıca yüzeyin çok ince taneli olduğunu ve yüzeyde var olan gözeneklerin gene çok ince olduğunu göstermektedir.

Gözeneklerin membran sonrası geçirgenliği membran geçirgenliğinin altına düşürmemek kaydı ile inceltmesi arzu edilen bir durumdur. Bu açıdan elde edilen kaplamada yüzeydeki gözeneklerin 100 nm ve altında olması kaplamanın arzu edilen özellikleri sağladığını göstermektedir. Üç kez kaplanmış yüzeyde oluşan yapısal çatlaklarda bile maksimum açıklık en fazla 300 nm' lik değere sahiptir, Şekil 4-1.10 (c). Bu değer 1:3 kuralı (maksimum gözenek boyutu: membran kalınlığı) düşünüldüğünde en fazla 1 µm' luk membrana denk gelmekte ve bu haliyle aranan özelliklerin tümünü sağlamaktadır.

SiO₂ kaplı döndürme ile kaplanmış filtreler olumlu özelliklerine rağmen yapılan geçirgenlik testinde olumlu sonuç vermemişlerdir. Gözeneklerin kapalı olduğu filtrelerde kaplı durumda hiç bir gaz geçişi olmadığı tespit edilmiştir.

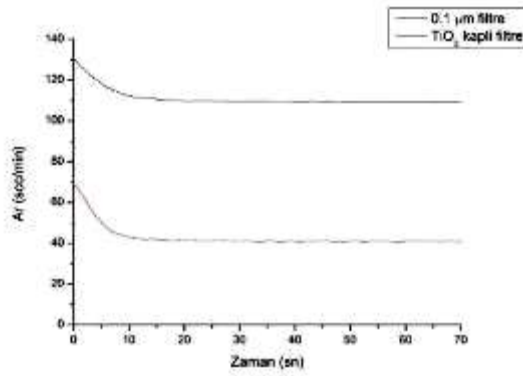
Daldırma yöntemi ile kaplamanın aşırı doluluk vererek başarısız olması nedeni ile bir çözüm oluşturabileceği düşüncesi ile kaplamanın titreşimli ortamda uygulanmasına karar verilmiştir. Bu amaçla filtreler ultrasonik titreşim uygulanan %40' lık süspansiyon içerisine daldırılmıştır. Filtreler süspansiyon içerisinde 5, 10 ve 15 er dakika boyunca ultrasonik titreşime maruz



(a)

(b)

(c)



(d)

Şekil 4-1.11. Yüzeğe TiO₂ tozu preslenme. (a), (b) ve (c) yüzey görünümünü, (d) ise geçirgenlik test grafiğini göstermektedir.

birakılmış böylelikle ince SiO₂ tanelerinin titreşim yardımıyla gözenekleri doldurması hedeflenmiştir. Bu işlem sonrası oda sıcaklığında kurutulan filtreler, takiben 300 °C' lik ısıtım işlemi sonrası SiO₂ nin genel olarak filtreye yayıldığı ve gözenekleri doldurulduğu görülmektedir. Buna rağmen her üç deneyde de filtre yüzeyinde yer yer çökme bölgelerinin var olduğu tespit edilmiştir. Bu yöntemle her ne kadar SiO₂ filtrenin yüzeyine yayılabilişse de filtre üzerinde bu tarz çökme oluşumları daha sonraki aşama olan ince film kaplanması için olumsuz bir durum oluşturmaktadır. Oluşan bu çökmeler ve çökme oluşumunun taşınmış olduğu belirsizlik hem deneylerin güvenilirliği hem de tekrar edilebilirliği açısından sıkıntılar oluşturmaktadır.

4.1.2.5 TiO₂ Presleme Sureti ile Katman İlavesi

Bu yöntem yukarıdakine benzer olup Ni tozu yerine TiO₂' nin paslanmaz çelik üstüne ilave bir kaman olarak oluşturulmasını esas almaktadır. Bu amaçla 0.9-1.6 mikron kalınlığında TiO₂ tozları kullanılmış ve tozlar yüzeye yaklaşık 1 mm uygulandıktan sonra 20 Mpa lık gerilim



altında yüzeye preslenmiştir. Takiben 650 °C' de 1 saat tavlanan filtre yüzeyi düzleştirilmek amacıyla #4000 lik zımpara kağıdı ile parlatılmıştır. İşlemler sonucu oluşan yapı Şekil 4-1.11' de verilmektedir.

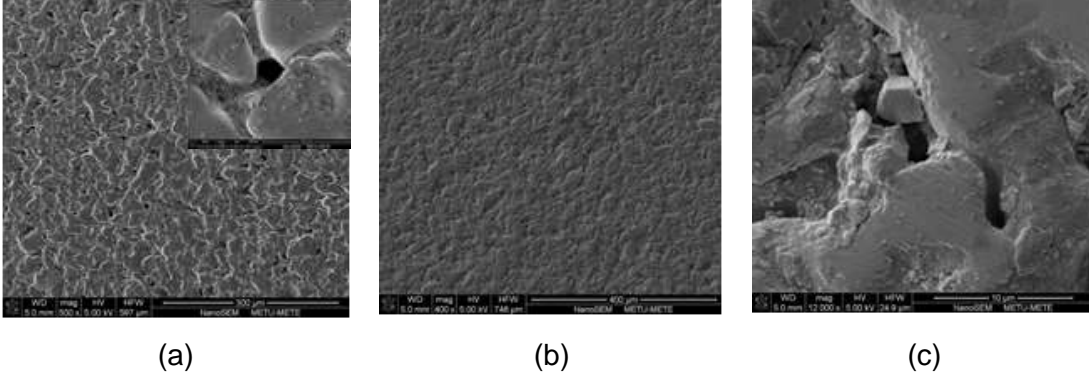
Yüzey görüntüleri TiO₂ tozunun gözenekleri başarılı bir şekilde doldurduğunu göstermektedir. Toz sahip olduğu tane boyutu neticesinde gözenekleri doldururken aynı zamanda mikron altı gözenek boyutuna sahip bir yapı sergilemektedir. Filtre yüzeyinde yapılan inceleme yüzeyde hatalı bir bölgenin olmadığını herhangi bir dökülme sonucu açıkta kalan iri gözenekli bölge mevcut olmadığını göstermiştir. Yapılan testler filtrelerin TiO₂ presleme sonrası ince gözenekli olmasına rağmen geçirgenliğini muhafaza ettiğini ve membran kaplamaya uygun olduğu sonucuna varılmıştır. Geçirgenlik testinden elde edilen argon akı değerleri Şekil 4-1.11 (d)' de verilmektedir.

TiO₂ preslenmiş paslanmaz çelik filtre kullanılmak sureti ile ince film çöktürme işlemi gerçekleştirilmiştir. Bu işlem sonucu yapılan ölçümler maalesef olumlu sonuç vermemiştir. Varılan yargı filtrelerin amaca uygun olabilmesi için ince gözeneklere ek olarak yüzeyin de aşırı düz olma gerekliliği şeklindedir

4.1.2.6 Al(OH)₃ Beslemek Sureti ile Katman İlavesi

Al(OH)₃ kullanmak sureti ile nanogözenekli yapı oluşturma ilk kez Tong ve diğerlerinin (2005) tarafından uygulanmıştır. Bu yaklaşımda yüzeye Al(OH)₃ kaplanması ile tamamı ile düz gözeneksiz bir yapı elde edilmekte ve takiben katmanın 300 °C veya üzeri sıcaklıklara çıkartılması ile gözenek yapısının oluşturulmasını hedeflemektedir. Gözenek yapısı Al(OH)₃ ün 300 °C civarında suyunu bırakması ile hacimce %15 küçülmesinden kaynaklanmaktadır.

Yukarıdaki yaklaşımdan hareketle Al(OH)₃ filtreye uygulamak amacıyla Al(OH)₃ ilavesi ile sulu bir çözelti hazırlanmış ve çözelti mekanik vakum pompası yardımıyla filtreye çekilmiştir. Ardından filtreler oda sıcaklığında kurumaya bırakılmış ve Al(OH)₃ tozlarının yüzeye daha iyi tutunabilmesi için doldurulmuş filtre 100 °C' de bir saat bekletilmiştir. İşlem sonrası elde edilen yüzey görüntülerine bir örnek Şekil 4-1.12 (a)' de verilmektedir. Görüntüler incelendiğinde Al(OH)₃ tozlarının filtre yüzeyindeki gözenekleri doldurduğu buna karşılık yer yer dolmayan bazı gözeneklerin kaldığı görülmektedir.



Şekil 4-1.12. Al(OH)₃ katmanında yüzey yapısı a) çözeltisinin vakum pompası yardımıyla yüzeye emdirilmesi ile oluşturulan yapı (b) and (c) presleme sureti ile oluşturulan yapı.

Bu durum büyük bir ihtimalle dolmayan gözeneklerin filtrenin vakum pompası ile emilen tarafına bağlantı içermemesi nedeni ile oluşmaktadır. Vakumla uygulamanın başarısız olması nedeni ile Al(OH)₃ filtreye presleme sureti ile uygulanması yoluna gidilmiştir. Bu amaçla filtre ultrasonik temizleyicide sırasıyla saf su, aseton ve metil alkol ile onar dakika temizlendikten sonra yüzeylerinde herhangi bir kalıntı kalmaması için 200 °C' de bir saat bekletilmiştir. Takiben yüzeyde yaklaşık 50 mikronluk bir Al(OH)₃ tabakası oluşturabilmek için yeterli toz filtre beslenmiş ve tozla birlikte filtre 20 MPa basınçla preslenmiştir. Bu işlemlerin ardından yüzeye zarar vermemek ve sadece yüzeydeki pürüzlülüğü gidermek için #4000 lik karborundum ince zımpara kağıdı ile yüzey parlatılmıştır. Zımparalama işlemi sonrası elde edilen yüzey görüntülerine bir örnek Şekil 4-1.12 (b) ve (c)' de verilmektedir.

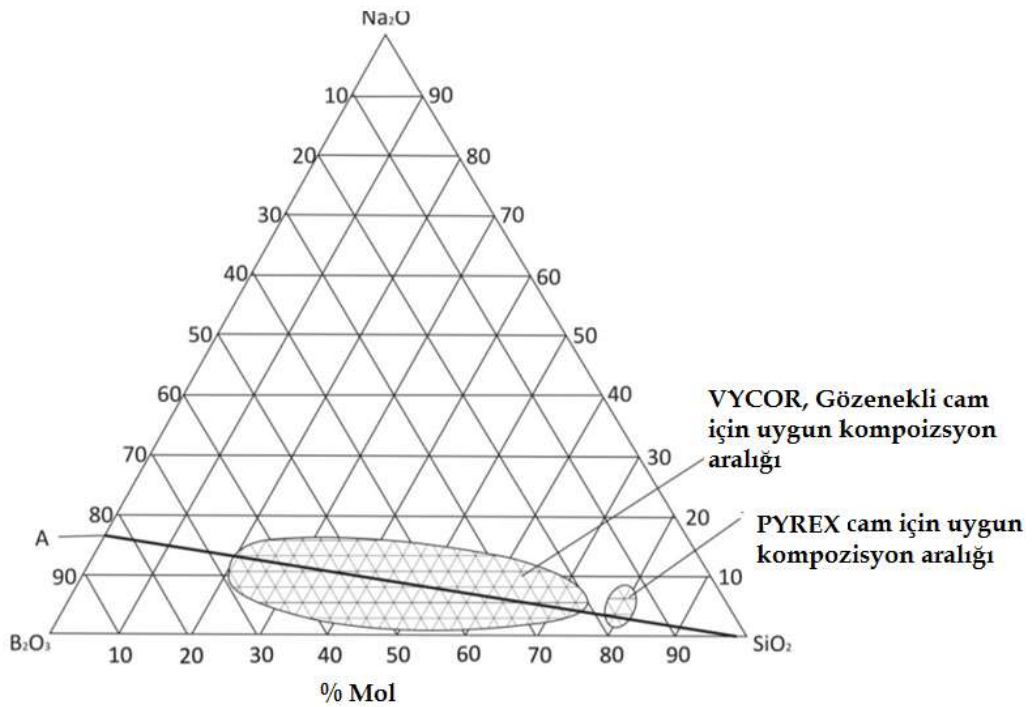
Yüzey incelendiğinde Al(OH)₃ tozunun genel olarak gözenekleri doldurduğu görülmekte birlikte toz-metal arasında bağlantının yeterli bağlanmanın sağlanamadığı bu nedenle yüzeydeki tozlarda yer yer dökülme ve kopmaların olduğu görülmüştür. Bu dökülmeler sonucu Al(OH)₃ ile istenen gözeneksiz yapı oluşturulması mümkün olamamıştır.

4.1.3 Vycor Gözenekli Cam Altlık Üretimi

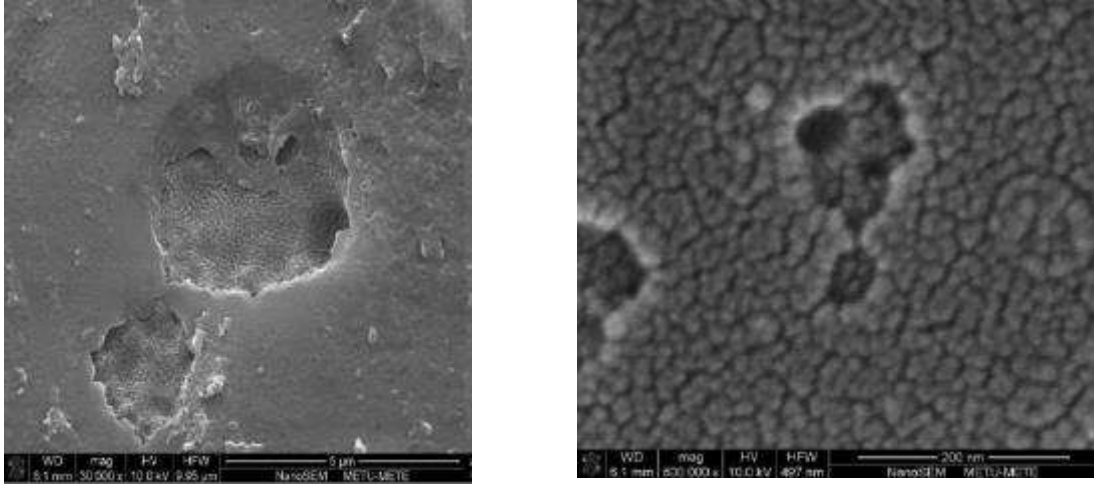
Yukarıda da belirtildiği gibi altlık hazırlama paslanmaz çelik filtrelerin ince film çöktürmeye uygun olacak tarzda ıslahını konu almış, ancak bu amaçla ayrı çizgilerde yürütülen bir dizi çalışma maalesef olumlu sonuç vermemiştir. Bu bölümde paslanmaz çelik filtre üzerindeki gözeneklerin küçültülmesini hedefleyen bu çalışmalar yerine farklı bir yaklaşım benimsenmiş ve çalışmanın gerektirdiği mikron-altı büyüklüklerdeki gözenekli yapının Vycor cam üretimi ile sağlanması amaçlanmıştır.

Vycor camlar yapılarında 4 nm büyüklüğünde gözenek ihtiva etmeleri nedeni ile altlık olarak uygun malzemelerdir. Bu çalışmanın amaçları gereği gözenekli camin 12 mm üstünde bir çapta üretilmesi yararlı olacağını tespitle geniş kesitli camların gözenekli olarak üretilip üretilmeyeceği irdelenmiştir.

Vycor cam ilk kez Corning firmasında Hood ve Nordberg (1938) tarafından geliştirilmiştir. Bu yöntemde uygun kompozisyonda alkali borosilikat cam geleneksel yöntemlerle hazırlanmakta ve şekillendirilmektedir. Takiben şekillendirilen cam şekil değişikliği oluşturmayacak ancak tavlama sıcaklığı üstünde bir sıcaklıkta ısıl işleme tabii tutulmaktadır. Bu işlem sonucunda cam biri alkali ve bor oksitçe zengin faza, diğeri ise silikaca zengin faza ayrışmaktadır. Isıl işlem sonrası cam asit solüsyonuna daldırılmakta bu işlem sonucu alkalice zengin faz yavaşça çözünmekte ve geriye silikaca zengin iskeletten oluşan bir yapı kalmaktadır. Bu yöntemle gözenekli cam oluşturmanın ilk koşullu faz ayrışımının sağlanmasıdır. Bu ayrışma ancak belirli kompozisyon aralığında mümkün olmaktadır. Şekil 4-1.13, $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$ üçlü sisteminde faz ayrışımının mümkün olduğu bölgeyi göstermektedir.



Şekil 4-1.13. $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$ üçlü sistemi. Taralı bölgeler Pyrex cam ve gözenekli cam (Vycor) üretimi için uygun bölgeleri göstermektedir.



Şekil 4-1.14. Faz ayrıştırması sonrası aside çözündürme işlemine tabii tutulan camda SEM görüntüsü.

Bu çalışmada verilen üçlü faz diyagramı baz alınarak %67.5 SiO₂, %22.5 B₂O₃, % 8.3 (Na+K)₂O, and 1,7% Al₂O₃ kompozisyonunda bir cam hazırlanmıştır. Bu kompozisyon için önce pyrex tüp başlangıç malzemesi olarak alınmış kırılıp toz haline getirilen bu cama uygun miktarda borik asit (H₃BO₃) ve potasyum karbonat (K₂CO₃) ilave edilmiştir. Karışım platin kroze içerisinde 1450 °C' de eritilmiştir. Takiben erimiş malzeme metal bir kalıba dökülmüş, üstüne metal bir ağırlık yerleştirilmek sureti ile olabildiğince ince cam elde edilmeye çalışılmıştır. Ancak bu işlem başarılı olmamış ve cam parçalara ayrılmıştır. Parçalı halde camlar takiben bir cam atölyesinde ısıtılmak sureti ile birleştirilmiş ve şişirilmek sureti ile kalınlığı azaltılmıştır. Bu şekilde kalınlığı yaklaşık 1 mm ye indirilen camlar 580 °C' de 3 saatlik bir faz ayrıştırma işlemine tabii tutulmuştur. Fırında soğutulan cam takiben %20'lik H₂SO₄ de 5 saat süreyle çözündürme işlemine tabii tutulmuştur. İşlem sonrası cam ultrasonik olarak asetonda temizlenmiş ve takiben 100 °C' de iki gün kurutmaya bırakılmıştır.

Üretilen camlarda tespit edilen SEM görüntüleri Şekil 4-1.14' te verilmektedir. Görüldüğü gibi yüzeyde homojen dağılımlı çukurumsu hatlar yer almaktadır. Bu görüntü ticari olarak üretilen Vycor camlara çok yakındır. EDS analizi ile yapılan ölçümler çözündürme öncesi %8.5 olan (Na+K)₂ O içeriğinin işlem sonrası %2' ye düştüğünü göstermektedir. Yapılan bu işlemin başarılı olup olmadığına karar vermek ancak üretilen gözenekli camların test edilmesi ile mümkündür. Şekil 4-1.14' te verilen görüntüler 4 nm lık gözenek büyüklüğü ile gelişmemektedir. Bununla birlikte gözeneklerin kesit boyunca devam edip etmediği bilinmemektedir. Bununla birlikte yapılan bu çalışma uygun kompozisyonda ve düzgün morfolojide cam üretilmesi halinde faz ayrıştırma ve çözündürme işlemi ile uygun altlık elde edilebileceğini göstermektedir. Bununla birlikte gerek ticari gerekse bu çalışmada üretilen



cam yüzeyi engebeli bir yapı göstermektedir. Bu nedenle çözündürme sonrası veya ara aşamada bir parlatma işlemine gerek duyulabilecektir.

4.1.3.1 Vycor ile Geçirgenlik Testi

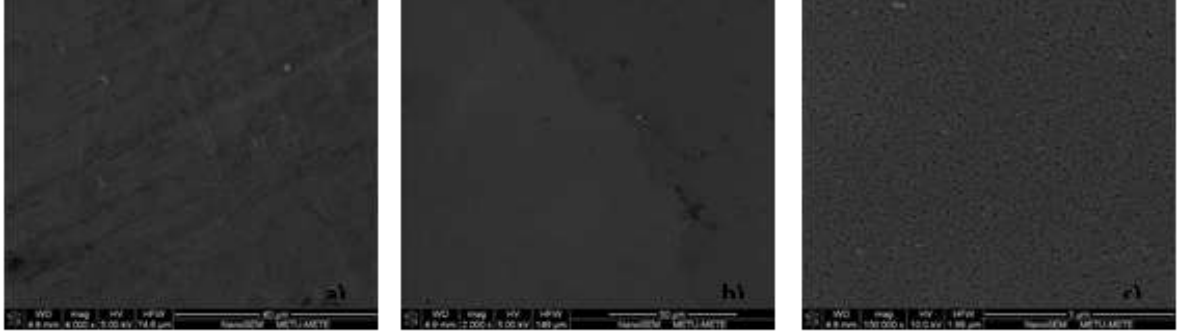
Vycor' un altlık malzemesi olarak uygun niteliklerde olması nedeni ile 7.2 mm çapında yaklaşık 2 mm boyunda Vycor altlıklar temin edilmiş ve bakır taşıyıcıya silikon esaslı bir yapıştırıcı ile (Momentive RTV-106) monte edilmiştir. Bu şekilde hazırlanan altlıklar 3 mikron kalınlığında hidrojen geçirgenliği olduğu bilenen bir membranla ($Pd_{25}Nb_{59}Ti_{16}$) kaplanmıştır. Argonla yapılan testte sızdırmazlığın sağlandığı gözlemlenmiştir. Hidrojen geçirgenliği ölçümü amacıyla membran 400 °C ye ısıtılmış ancak bu işlem sırasında membran Vycor üzerinden kalkmıştır.

Vycor' un ısıl genişleme katsayısı $k = 7.5 \times 10^{-7}$ m/cm.K' dir. Bu kaplamada kullanılan $Pd_{25}Nb_{59}Ti_{16}$ ' nin ısıl genişleme katsayısı bilinmemektedir. Ancak yapının hacim merkezli kübik olması nedeni ile değer Nb' ye ($k = 7.3 \times 10^{-6}$ m/cm.K) yakın olması beklenmektedir. Bu durumda Vycor altlığın kullanılması durumunda ince film membran kalınlığının azaltılması bir gerekliliktir.

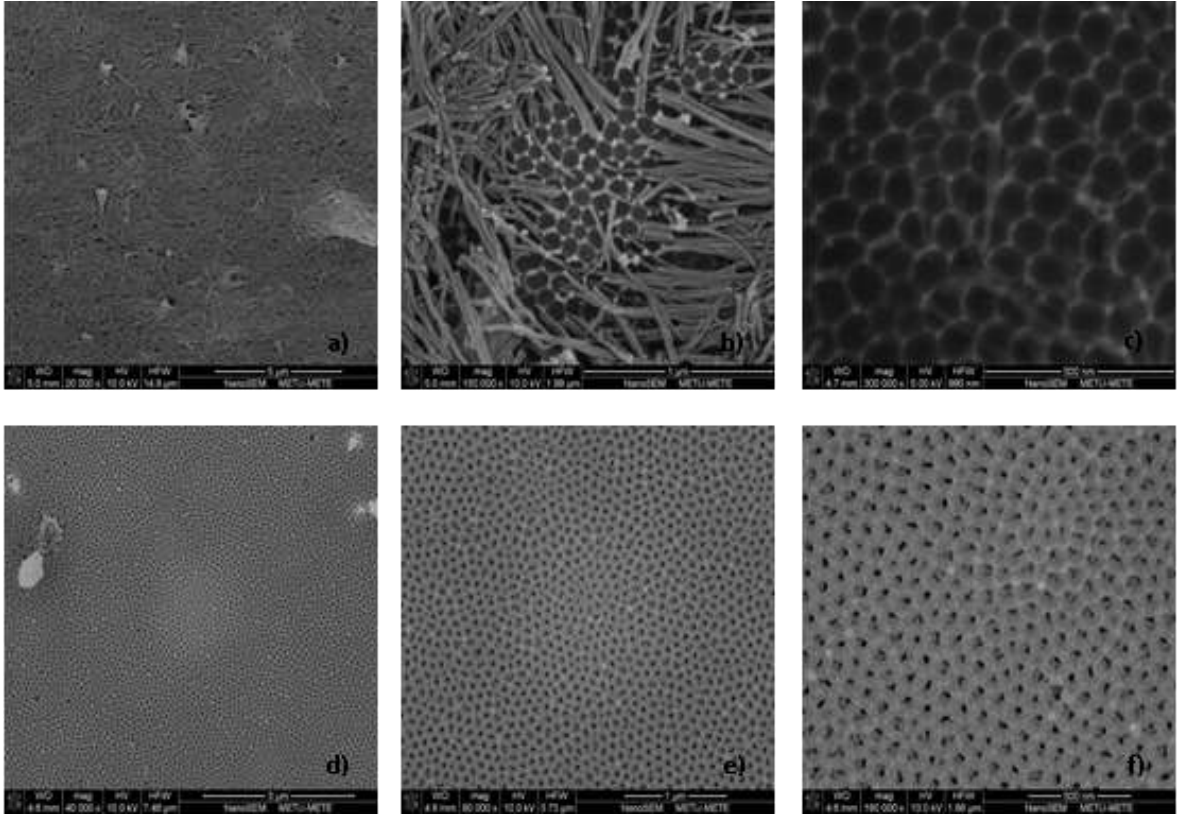
4.1.4 Anodik Oksitleme ile Nanogözenekli Alümina Altlık Geliştirme

Mikronaltı büyüklükte gözenek elde etmenin diğer bir yöntemi alüminyum anodize edilmesidir. Bu yöntem temel olarak alüminyum folyo veya levhanın asidik bir çözelti içerisinde uygulanan potansiyel ile oksitlenmesini sağlamaktadır. Oksitlenme ile metal-oksit dönüşümü sırasında oluşan hacimsel değişim metal yüzeyinde nanogözenekli bir yapı oluşturmaktadır (Masuda ve Fukuda 1995). İşlem sülfürik, oksalik ve fosforik asit kullanılarak yapılabilmektedir. İşlem için gerekli potansiyel verilen sıra içerisinde artış göstermekte, potansiyelin artması ile de gözenek boyutu daha büyük olmaktadır. Bu çalışmada her üç asit ile elde edilen sonuçlar aşağıda verilmektedir.

Sülfürik asit ortamında anodik oksitleme: Gözenekli yapının düzenli olabilmesi için alüminyum folyo önce ultrasonik temizleyicide sırasıyla aseton ve etanol ile 10'ar dakika temizlenmiştir. Ardından folyo tanelerin büyütülmesi ve dislokasyon yoğunluğunun azaltılması amacıyla azot akışı altında tüp fırında 500 °C de 5 saat boyunca tavlansmıştır. Bu işlemi takiben alüminyum folyo yüzeydeki pürüzlülüğü azaltmak için 60 g/l sodyum hidroksit (NaOH) içerisinde 40 °C' de 1 dakika boyunca kimyasal olarak aşındırılmıştır. İşlem, folyonun



Şekil 4-1.15. Oksalik asit ile anodik oksitlemeye ait a) ısıt işlemler, b) elektriksel parlatma ve c) ilk adım oksitleme sonrası yüzey görüntüleri.



Şekil 4-1.16. İlk adımda oksitlenen alüminyum folyoda (a),(b) ve (c) %6 H₃PO₄ ve %1.8 H₂CrO₄ içeren çözelti ile oksit tabakasının kaldırılmasını, (d),(e) ve (f)' de ise ikinci adım anodik oksitleme sonrası oluşan nanogözenekli yüzey farklı büyütme ölçeklerinde gösterilmektedir.

asidik ortama daldırılması ile sonlandırılmıştır. Bu amaçla hacimsel olarak eşit miktarda nitrik asit (HNO₃) ve saf su içeren çözelti kullanılmıştır. Yüzey pürüzlülüğü azaltılan alüminyum folyo hazırlanan 1.5 M sülfürik asit (H₂SO₄) elektroliti içerisinde anot konumunda olacak şekilde çözelti içerisine yerleştirilmiş ve 20 V potansiyel altında 1 saat boyunca 25 °C' de



oksitlenmiştir. Yukarıda verilen her bir basamak sonrası folyo, saf su içerisinde daldırılmak sureti ile çözeltilerden arındırılmıştır.

Tavlama sonrası NaOH çözeltisinin yüzeyi beklenenden fazla aşındırdığı ve beklenen aksine yüzeyde pürüzlülüğü arttırdığı gözlenmiştir. Takiben H_2SO_4 içerisinde yapılan anodik oksidasyon işleminde oksit tabakası oluşmuş ancak bu oluşan farklı görünümlü alanların ortaya çıkmasına neden olmuştur. Gözenek boyutları incelendiğinde elde edilen yapının tatmin edici olmakta uzak olduğu anlaşılmıştır. Bu işlemde arzu edilen homojenlikte bir yapının eldesi için birinci planda yüzey parlatma işlemi olmak üzere, parametrik bir çalışmanın yapılması gerekmektedir.

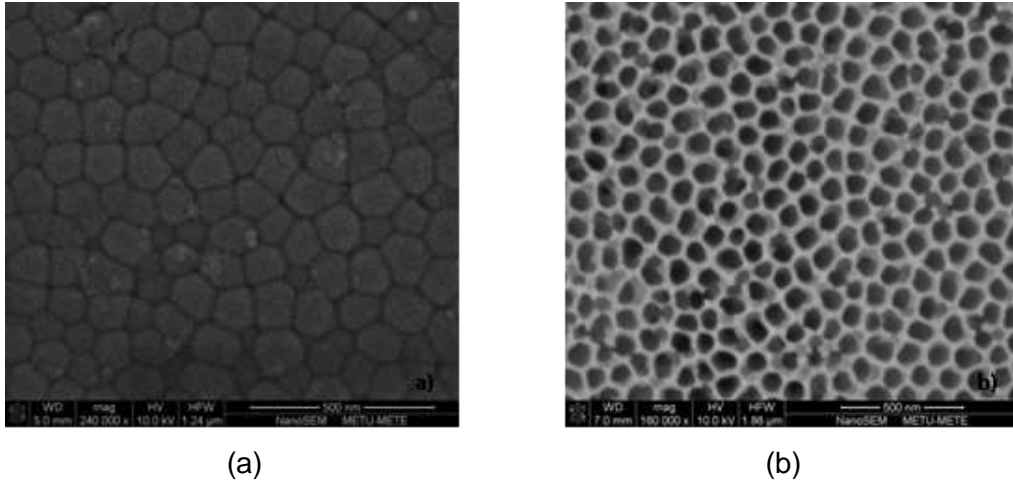
Oksalik asit ortamında anodik oksitleme yukarıdakine benzer tarzda uygulanmış ancak oksitleme iki aşamada gerçekleştirilmiştir. Alüminyum folyo ultrasonik temizleyicide sırasıyla aseton ve etanol ile 10'ar dakika temizleme sonrası azot akışı altında tüp fırında $500\text{ }^\circ\text{C}$ de 5 saat süre ile tavlansmıştır. Yüzey pürüzlülüğü azaltmak amacıyla folyo 40 V potansiyel uygulanmak sureti ile 1 dakika boyunca elektriksel olarak parlatılmıştır. Bu amaçla kullanılan elektrolit 1:4 oranında perklorik (%60 ağırlıkça) asit ve etanolden hazırlanmış parlatma sırasında sıcaklık $10\text{ }^\circ\text{C}$ 'nin altında tutulmuştur. Takiben alüminyum folyo 0.3 M oksalik asit ($H_2C_2O_4$) içerisinde ortam sıcaklığında 40 V potansiyel altında 1 saat boyunca oksitlenmiştir.

Birinci aşamayı oluşturan bu işlem sonrası oluşan yapı Şekil 4-1.15' te görülmektedir. Bu işlem sonrası folyo ağırlıkça %6 fosforik asit (H_3PO_4) ve %1.8 kromik asit (H_2CrO_4) içeren çözelti içerisinde $60\text{ }^\circ\text{C}$ de 10 dakika süreyle bekletilmiştir. Bu işlemin amacı ilk basamakta yüzeyde oluşan oksit tabakasını belirli bir oranda kaldırmak ancak yüzeyde ikinci aşama oksitleme için başlama izleri bırakmaktır, Şekil 4-1.16 (a-c). Bu işlemle ilk oksitlenme sürecinde yüzeyde düzensiz gibi görünen oksit tabakası kaldırılmakta, bunun yerine bu tabakanın alt bölgesinde yer alan daha düzgün tabaka ikinci aşamaya şablon oluşturmaktadır. Kaldırma işlemi sonrası saf su ile temizlenen alüminyum folyo tekrar aynı elektrolit içerisinde aynı koşullarda 1 saat boyunca elektriksel olarak oksitlenmiştir. İkinci oksitleme ile folyoda oluşan gözenekli yapıya örnekler Şekil 4-1.16 (d-f) da görülmektedir.

Marsal vd. (2012) tarafından verilen oksitleme ile gözenek oluşum mekanizması Şekil 4-1.17' de verilmektedir. Şekilde görüldüğü üzere kanallar çepçevre oksitle kaplı olduğundan, yapılan anodize işlemi kanalların alüminyum folyoda tüm kalınlık boyunca devamına olanak sağlamamakta, kanalların ucu Al_2O_3 ile kapalı kalmaktadır. Kanal uçlarında kalan Al_2O_3 un kaldırılması bu çalışmada hedeflenen uygulama için bir gerekliliktir.

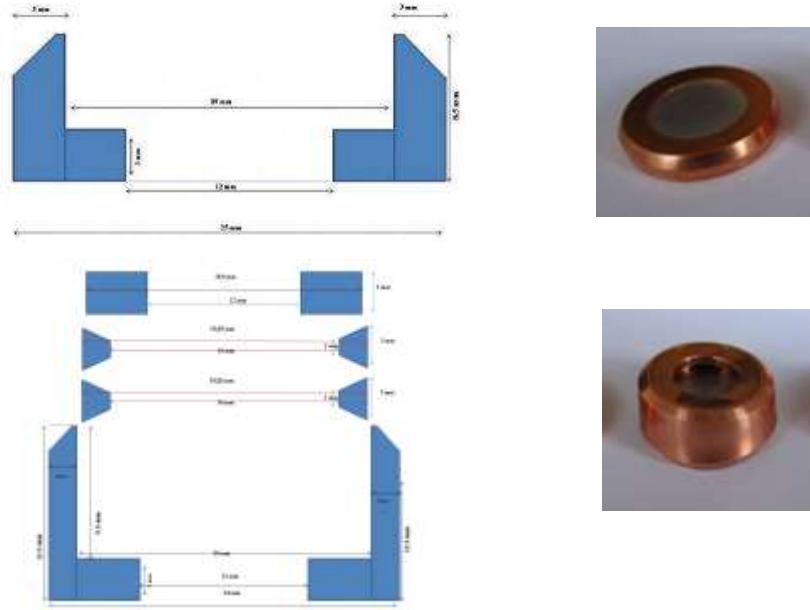


Şekil 4-1.17. Elektriksel oksitleme yönteminin basamakları ve deney sonucu oluşan ucu kapalı gözenekler ile kalıntı alüminyum tabakasının görünümü (Marsal vd. 2012).



Şekil 4-1.18. Elektriksel oksitleme sonrasında numunenin alt kısmında bulunan a) alüminyum tabakasının kaldırılması ve b) kapalı gözeneklerin açılması.

Kanalların açılması amacıyla folyonun önce arka kısmında mevcut alüminyum ve daha sonrada kanal uçlarında yer alan Al₂O₃ tabakası kaldırılmıştır. Alüminyumu kaldırmak amacıyla hacimsel olarak 1:4 oranında perklorik asit (%60 ağırlıkça) ve etanolden oluşan elektrolit (<10 °C) kullanılmış ve işlem 60 V da 1 dakika boyunca uygulanmıştır. Bu işlem sonucu Al₂O₃ tabakasına ulaşılmıştır. Kanalların kapalı uçlarının açılması için numuneler



Şekil 4-1.19. Alümina membran esaslı test kapsülünde değerlendirilmeye alınan geometriler ve uygulamaları.

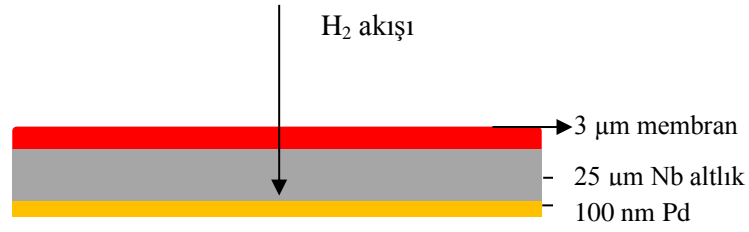
ağırlıkça %5 H₃PO₄ içeren çözeltiye daldırılmış ve 30 °C' de 20 dakika boyunca bekletilmiştir. Bu işlem sonucunda düzgün dağılımlı 40-60 nm boyutunda boydan boya kanallardan oluşan altlıkların oluşturulması başarı ile gerçekleştirilmiştir, Şekil 4-1.18.

Yukarıdaki yöntemle hazırlanan nanogözenekli alümina altlık üzerinde bilfiil hidrojen ayırıcı membran tabaka çöktürülmüş ve takiben geçirgenlik testine alınmıştır. Yapılan ölçümler önemli sayıda numunede sızdırmazlık sorunu olduğunu göstermiş ve bu durumda elde edilecek sonuçların güvenilir olmayacağı sonucuna varılmıştır.

Bu durum nanogözenekli alümina membranın narin yapısına bağlanmış ve alüminanın fazla zorlanmayacağı bir test sisteminin geliştirilmesini gerekli kılmıştır. Bu amaçla geliştirilen iki test morfolojisi Şekil 4-1.19' da verilmektedir. Test kapsülleri bakırdan yapılmış olup anodize edilmiş 19 mm çapında alüminyum folyo konmasını takiben preslenmek sureti ile kapatılmıştır.

4.1.5 Nb veya V Folyoların Altlık Olarak Kullanımı

Uygulama koşullarında uygun özelliklerde gözeneklendirilmiş bir altlığın membran için destek malzemesi olarak kullanımı gereklidir. Bununla birlikte bu çalışmanın amaçları açısından destek malzemesinin gözenekli olması bir zorunluluk değildir. Nitekim Bölüm 3.3' te verildiği



Şekil 4.1.20. Nb (veya V) altlık kullanımında filtre geometrisi.



Şekil 4.1.21. Metalik folyodan 19 mm' lik disklerin çıkartılması amacıyla kullanılan delgi cihazı.

gibi geçirgenliği birbirinden farklı iki katmanın kompozit membran olarak kullanımı durumunda geçirgenlik yapılan ölçümler ile her iki katman için de belirlenebilmektedir. Bu durum hidrojen geçirgenliği yüksek malzemelerin ölçüme yönelik olarak altlık malzemesi olarak kullanılmasına olanak vermektedir.

Yukarıda belirtilen amaçlar için hacim merkezli kübik yapıdaki metaller yüksek hidrojen geçirgenlikleri nedeni ile özellikle uygundur (bakınız Şekil 3.7). Bu açıdan Nb ve V özellikle dikkat çekicidir. Üstün geçirgenliğe rağmen adı geçen metallerin hidrojen ayırıcı membran olarak kullanılmamalarının temel nedeni karşılaşılan hidrojen kırılma sorunu. Bununla birlikte sorunun kısa süreli deneylerde sıkıntı yaratmayacağı ve bu şekilde altlık olarak kullanılacağı kanaatine varılmıştır.

Nb Folyo Altlıklar: Bu yaklaşım çerçevesinde 25 µm kalınlıkta Nb folyo temin edilmiş ve folyodan 19 mm çapında diskler çıkartılmıştır. Şekil 4.1.20' de verildiği gibi Nb diskin bir tarafı

ince filmle kaplanmakta, filmin diğer tarafı ise ince saf Pd tabakası ile kaplanmaktadır. Burada yüzeylerde yer alan Pd'nin işlevi hidrojen ayrışma ve birleşme sürecini katalize etmektedir.



Şekil 4.1.22. Atmosfer kontrollü tüp fırın.

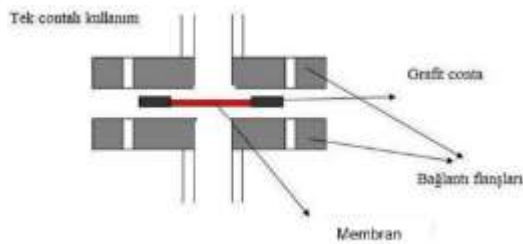
Yapılan ön deneyler Nb'un kapsamlı bir ön hazırlıktan geçirilmeleri gerektiğini ortaya koymuştur. Temin edilen Nb'un soğuk haddeme işleminden geçmiş olması geçirgenliği olumsuz etkileyeceğinden diskler atmosfer kontrollü fırında 1200 °C bir tavlama işleminden geçirilmiştir.

Bu amaçla imal edilen tavlama fırını Şekil 4.1.22' de verilmektedir. Fırın 48 mm çapında kuvars tüpü esas almış ve bu tüpün iki ucu çift O-ring kullanılmak sureti ile dış ortamdan izole edilmiştir. Bu bağlantılardan biri paslanmaz çelik diğeri ise hafif olması nedeni ile alüminyumdan imal edilmiştir. Oluşturulan kuvars tüp fırın bir tarafından gaz girişine öbür tarafından ise vakum bağlantısına olanak vermektedir. Fırın, disklerin orta bölgeye yerleştirilmesini takiben mekanik pompanın bir süre çalışması sağlanarak tüp vakuma alınmıştır. Turbomoleküler pompanın devreye girmesi yeterli vakum seviyesine ulaşılmasında bir ölçü olarak kullanılmış ve bunun gerçekleşmesi ile vakum vanası kapatılmış ve tüpe diğer tarafından Ar beslenmiştir. Basıncın 200 mbar' a gelmesi ile gaz giriş vanası kapatılmıştır. Ortamdaki oksijen seviyesinin yetirince indirgenebilmesi için bu işlem üç defa tekrarlanmıştır. Sabit 200 mbar argon basıncı (mutlak basınç 1200 mbar) altında Nb altlıklar 10 °C/dakika hızla 1200 °C ye ısıtılmış ve bir saat boyunca tavlansmıştır. İşlem sırasında artan sıcaklıkla basınç artışına müsaade edilmemiş ve bir tahliye vanası yardımı ile basıncın 200 mbar' da kalması sağlanmıştır.

Tavlama sonrası diskler sırasıyla aseton, metil alkol ve saf su ile ultrasonik temizleyicide 10'ar dakika temizlenmiş ve takiben altlıklar ters bias uygulanmak sureti ile plazma ile temizlenmiştir. Bu amaçla disklerin altlık tutucuya yerleştirilmesini takiben sistem 1×10^{-7} Torr vakum seviyesine pompalanmış ve sonrasında sisteme yüksek saflıkta argon beslenerek basıncın 6 mTorr seviyesinde kalması sağlanmıştır. Basıncın sağlanması ile ters bias koşullarında 100 Watt'lık yükleme ile oluşturulan plazma ile altlıkların temizlenmesi sağlanmıştır. Takiben yüzey temizleme işlemi sonlandırılmış ve vakum bozulmadan temizlenen altlıklar yaklaşık 100 nm Pd ile kaplanmıştır.

Yapılan testler ile kullanılan 25 μm 'luk Nb folyonun düşük hidrojen basınçlarında, ≤ 60 mbar, hidrojen akışına izin vermediği gözlemlenmiştir. Saf hidrojen kullanıldığında ise Nb'nin hidrojen ile aşırı reaksiyona girmesi, bu incelikteki folyoda çatlamların oluşmasına neden olmuştur. Karşılaşılan kırılabilirlik sorunu nedeni ile Nb kullanımından vaz geçilmiştir.

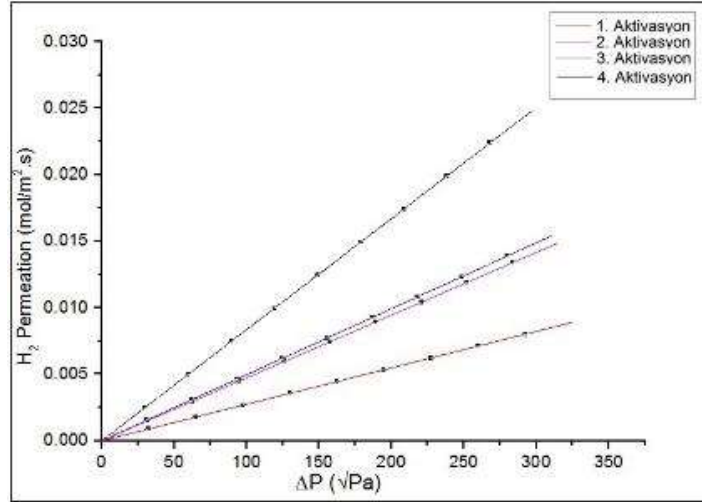
V Folyo Altlıklar: V, Nb ile kıyaslanabilir geçirgenliğe sahip olmakla beraber, Nb'den daha az kırılabilir. Çalışmada V, 50 μm kalınlıkta folyo olarak tedarik edilmiştir. Öncelikle temin edilen V folyoların kendi geçirgenlik değerlerinin belirlenebilmesi için geçirgenlik düzeneğinde test edilmesi düşünülmüştür. Bu kapsamda Nb folyoda olduğu gibi, öncelikle V disklerin iki yüzeyi de bias-voltaj ile temizlenmiş ve takiben vakum bozulmadan yaklaşık 100 nm Pd ile kaplanmıştır. Kaplama sonrasında V folyolar geçirgenlik düzeneğinde test edilmiştir. Hidrojen geçirgenliği testinde uygulanan numune geometrisi ve parametreler Şekil 4.1.23'te verilmiştir. Yürütülen ilk testler temin edilen V folyonun geçirgenlik değerinin beklenilenin çok altında olduğunu göstermiştir.



| | En Düşük | En Yüksek |
|---------------------------------|----------|-----------|
| Sıcaklık ($^{\circ}\text{C}$) | 310 | 400 |
| H_2 Basınç (mbar) | 60 | 10000 |

Şekil 4.1.23. Hidrojen geçirgenliği ölçümünde numune geometrisi ve parametreler.

Bu durum literatürdeki, Busnyuk ve diğerlerinin (2014) yapmış olduğu çalışmayla benzerlik göstermektedir. Bu çalışmaya paralel olarak V folyonun geçirgenlik değerinin artırılmasına yönelik yüzey aktivasyon işlem gerçekleştirilmiştir. Aktivasyon için, V folyolar vakum ortamında 400°C 'ye ısıtılmış ve 1 bar basınçta sisteme hidrojen beslenmiştir. Ardından sistem tekrar vakum altına alınarak bu sefer sisteme hidrojen yerine oksijen beslenmiş ve 10



Şekil 4.1.24. 50 µm V folyonun 400 °C' de yüzey aktivasyon sonrası hidrojen geçirgenlik değerleri.

dakika bekletilip sistem tekrar vakuma alınmıştır. Bu döngü 4-5 defa tekrarlanmış ve her döngüde V folyonun hidrojen geçirgenliğinde iyileşme saptanmıştır. Aktivasyon işleminin hidrojen geçirgenliği üzerine etkisi Şekil 4.1.24' te verilmektedir. Şekilde görüldüğü gibi her aktivasyon sonrası V folyonun hidrojen geçirgenliğinde artış görülmektedir. Başlangıçta $1.85 \times 10^{-9} \text{ mol/m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}^{0.5}$ seviyesinde olan geçirgenlik 4. aktivasyon sonrası $4.93 \times 10^{-8} \text{ mol/m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}^{0.5}$ değerine artmıştır. Aktivasyon tekrarı ile V için literatürde verilen ($1-2 \times 10^{-7} \text{ mol/m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}^{0.5}$ 350-400 °C) değere erişilip erişilmeyeceği test edilmiş ancak değer 4. Aktivasyon ile eriştiği değerde kaldığı müşahade edilmiştir.

4.1.6. Sonuç

Yukarıda farklı yöntemler ile yapılan değerlendirme sonucunda ince metalik hidrojen ayırıcı membranı desteklemek üzere oluşturulacak altlıkların kritik öneme sahip olduğu, bu altlıkların üretiminin ayırıcı membran kadar önemli olduğunu ortaya koymaktadır.

Bu bölümde yapılan çalışmaların her birini hidrojen ayırıcı filtre amaçlı olarak kullanmak mümkündür. Ancak bunun için birkaç mikronluk kalınlık yerine akımsız kaplamada olduğu gibi daha kalın kaplamalarla ayırıcı membranın oluşturulması elzem gözükmektedir. Bu çalışmada hedeflenen birkaç mikronluk ince film membranlar için yukarıda verilen yöntemlerden niteliği gereği nano boyutta gözenek veren anodik alümina ve Vycor cam kullanımı uygun gözükmektedir.



4.2 Sıçratma ile Hidrojen Ayrıcı Membran Oluşturma ve Karakterizasyonu

Bu bölümde hızlı tayin yöntemine uygun ince film membranların üretimi ele alınacaktır. Takiben ince film membranların hidrojenle reaksiyonun direnç ölçümü ile değerlendirilmesi yöntemsel olarak ele alınacaktır. Son olarakta aynı membranlarda geçirgenlik ölçümü gene yöntemsel olarak değerlendirilecektir.

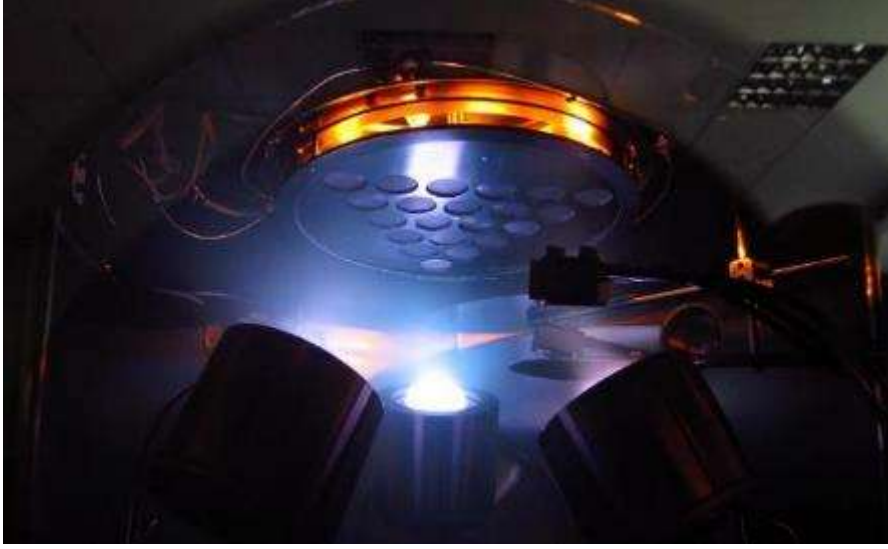
4.2.1 Farklı Kompozisyonda Membran Üretimi

Farklı kompozisyondaki membranlar Bölüm 3' te verilen sıçratma çöktürme birimi kullanılarak gerçekleştirilmiştir, Şekil 4-2.1. Kompozisyon farklılığı oluşturmak üzere 19 mm çapında toplam 21 numune hazırlanmış ve bu numuneler üçgen morfolojisindeki numune taşıyıcıya dizilmiştir, Şekil 4-2.2. Üretim için üç farklı üreteç aynı anda kullanılmıştır; Pd, Nb, ve Ti. 50 mm çapındaki kaynaklar numune tutucunun altında belirli bir mesafede konumlandırılmış ve bu şekilde toplam 21 numunenin aynı anda üretimi gerçekleştirilmiştir. Bu yapı içerisinde üçgenin köşeleri gene üçgen konumundaki Pd, Nb ve Ti kaynakları üstünde yer almaktadır.

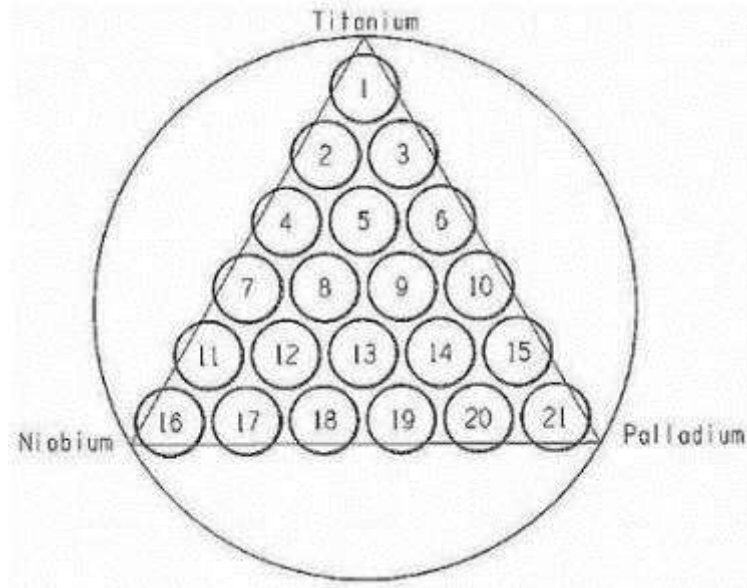
Numunelerin birbirleri ile kıyaslanabilir olması için sıçratma kaynağı-numune tabla köşesi hem mesafe hem de açısal olarak ayarlanarak, tüm 21 numunenin aynı film kalınlığına sahip olması sağlanmıştır. Bu amaçla her bir kaynaktaki teker teker ayarlamalar yapılmıştır. Bu ayarlama ile numune üçgen merkezi ve köşeler arasında 1:3' lük bir çöktürme oranı esas alınmış ve bu şekilde filmlerin aynı kalınlıkta olmaları sağlanmıştır.

Yukarıdaki yaklaşımla her bir sıçratma kaynağı mesafe ve açısal olarak ayarlanarak 1:3' lük çöktürme oranının sağlanıp sağlanmadığı kontrol edilmiştir. Bu amaçla gerçek numuneler yerine 150 mm çapında cam bir altlık kullanılmıştır. Çöktürme öncesi cam disk 10 dakika süre ile ultrasonik banyoda asetonla temizlenmiştir. Temizleme işlemine takiben benzer şekilde metil alkol ve de-iyonize su ile devam edilmiş ve cam 100°C' de kurtulmuştur. Kurutma işlemi sonrası cam üzerine kapton bant Şekil 4-2.2 deki numune paternine uygun hatlar boyunca yapıştırılmıştır. Cam takiben numune taşıyıcısına yüklenmiş ve hat köşeleri alttaki sıçratma kaynakları ile aynı hizaya getirilmiştir.

Yukarıdaki ayarlamayı takiben tek kaynak 30 dakika süre ile çalıştırılmış ve bu şekilde cam üzerinde ince film oluşturulmuştur. İşlemin sona ermesi ile cam altlık sistemden alınmış ve bantlar sökülerek cam ölçüme hazır hale getirilmiştir, Şekil 4-2.3. Film kalınlığı sökülün bant boyunca profilometre (Veeco, Dektak 6M) kullanılmak sureti ile ölçülmüştür.



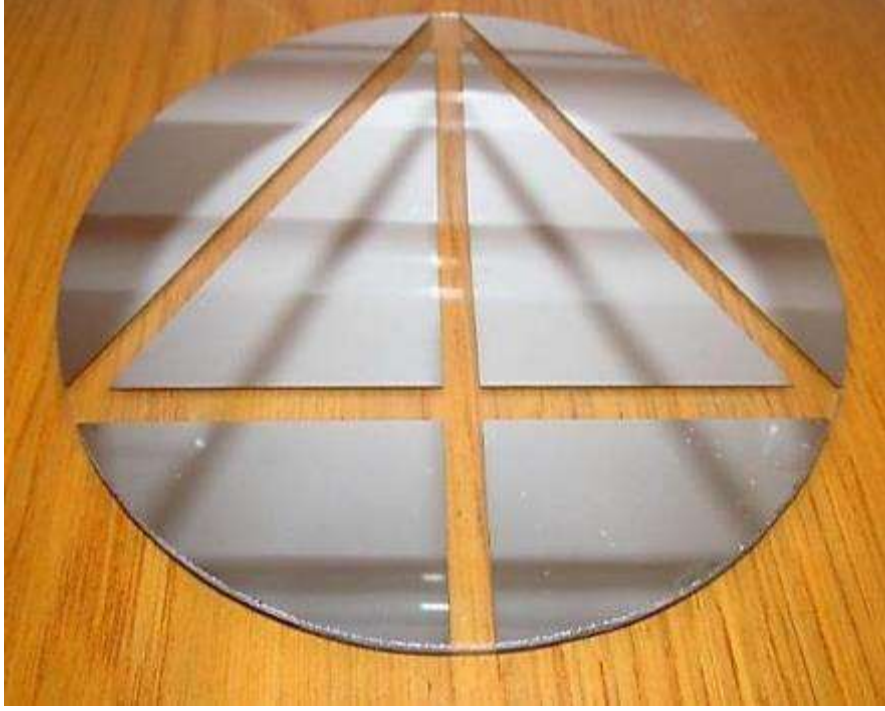
Şekil 4-2.1. Film çöktürme işlemi sırasında vakum kazanının görünümü.



Şekil 4-2.2. Magnetron sıçratma sistemi için dizayn edilen çoklu numune tutucu.

Yukarıda verilen çöktürme ve kalınlık ölçümü sistemli bir şekilde sıçratma kaynağı mesafesi ve açısı değiştirilmek sureti ile tekrarlanmış ve bu şekilde 1:3 oranının gerçekleşmesi sağlanmıştır. Bu işlem her üç sıçratma kaynağı için tekrarlanmıştır.

Her üç sıçratma kaynağının ayarlanması ile deneysel bölümde verilen yükleme değerleri kullanılarak çoklu altlıklar üzerinde çöktürme gerçekleştirilmiştir Şekil 4-2.2. Bu amaçla 3 mm kalınlığında ve 19 mm çapında soda camlar numune taşıyıcı üzerindeki numune yuvalarına



Şekil 4-2.3. Kapton bandın çıkarılmasından sonra cam altlığın görünümü.

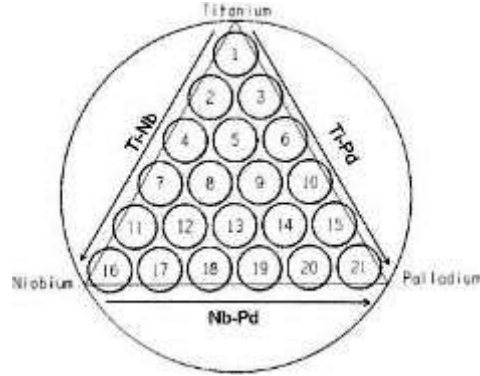
dizilmiştir. Sistemin çalıştırılması ve gerekli vakum ve ortam koşullarının sağlanması ile her üç sıçratma kaynağı birlikte çalıştırılmış ve şekilde farklı üçlü kompozisyonlarda ince filmlerin altlıklar üzerine çöktürülmesi sağlanmıştır

Yapılan işlem sonrası elde edilen ince filmler EDS sistemi ile değerlendirilmiş ve her bir numunenin kompozisyonu tespit edilmiştir. Tespit edilen kompozisyonlar Tablo 4-2.1' de verilmektedir. Üçlü sistemde numunelerin bu kompozisyonlara göre konumu ayrıca Şekil 4-2.4' de verilmektedir. Görüldüğü gibi numuneler geniş bir kompozisyon alanını kaplamaktadır. Bu tespit hızlı tayin için yapılan tasarımın başarılı olduğunu, çoklu kompozisyonda numunelerin tek bir deneyle üretilebildiğini göstermesi açısından önemlidir.

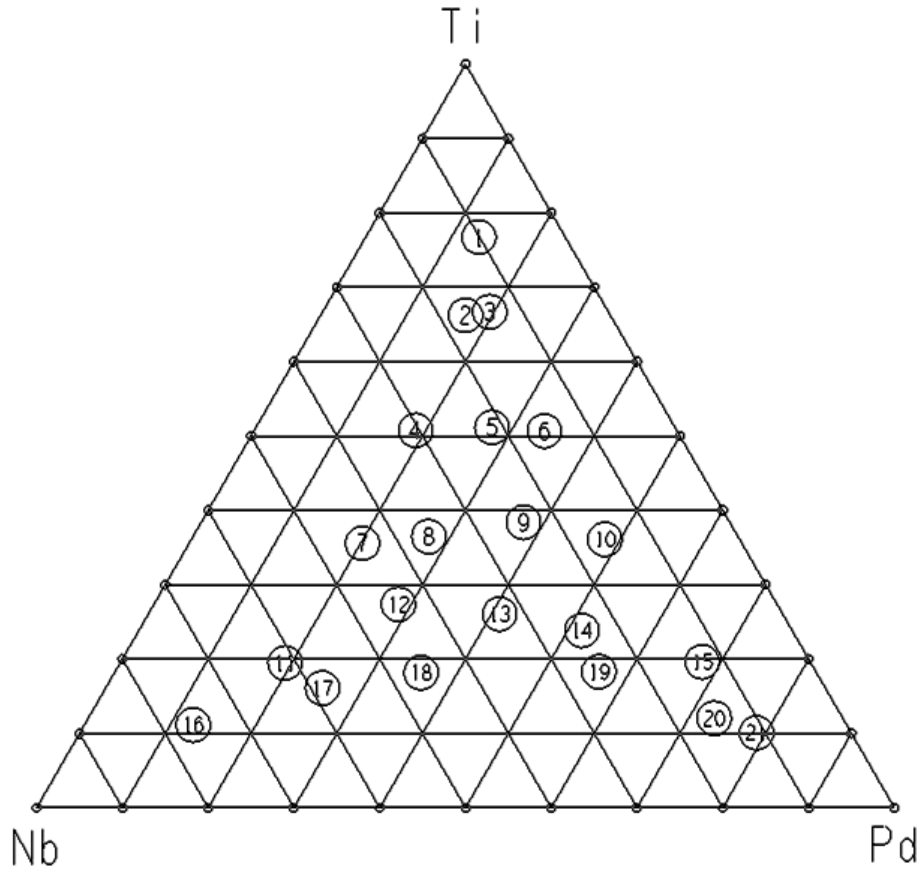
4.2.2 İnce Film Membranlarda Yapısal Kontrol

İnce film çöktürmede farklı yapılar oluşturmak üzere iki değişken ele alınmıştır. Bunlardan biri altlık sıcaklığı diğeri ise plazma gaz basıncıdır. Bu iki değişken dışında diğer parametreler bir önceki bölümde verilenlerle aynı tutulmuştur.

Tablo 4-2.1. Çoklu numuneler üzerinde EDS ile tespit edilen film kompozisyonları.



| Numune | Pd | Ti | Nb |
|--------|----|----|----|
| 1 | 13 | 77 | 10 |
| 2 | 19 | 67 | 14 |
| 3 | 17 | 66 | 17 |
| 4 | 19 | 51 | 30 |
| 5 | 28 | 51 | 21 |
| 6 | 34 | 51 | 15 |
| 7 | 20 | 36 | 44 |
| 8 | 28 | 36 | 36 |
| 9 | 38 | 38 | 24 |
| 10 | 48 | 36 | 16 |
| 11 | 19 | 20 | 61 |
| 12 | 29 | 27 | 44 |
| 13 | 41 | 26 | 33 |
| 14 | 52 | 24 | 24 |
| 15 | 68 | 20 | 12 |
| 16 | 13 | 11 | 76 |
| 17 | 25 | 16 | 59 |
| 18 | 36 | 18 | 46 |
| 19 | 57 | 18 | 25 |
| 20 | 68 | 15 | 17 |
| 21 | 79 | 10 | 11 |

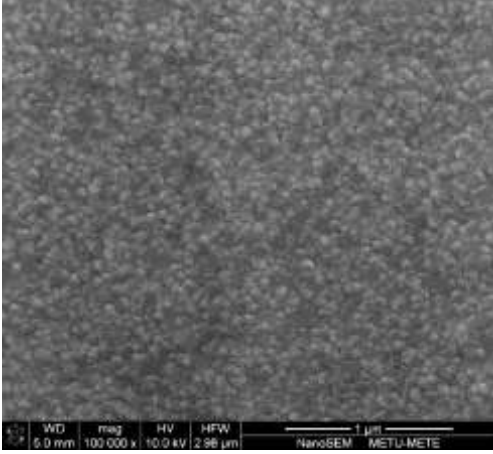


Şekil 4-2.4. EDS ile tespit edilen membran kompozisyonlarının Pd-Nb-Ti üçlü sistemindeki dağılımı.

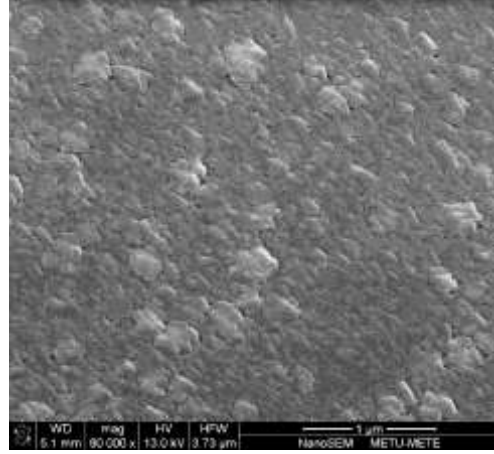
Altlık sıcaklığının ince film yapısı üzerindeki etkisi iki deney ile incelenmiştir. İlk deneyde çöktürme altlık hiç ısıtılmaksızın yapılmış ikinci deneyde ise altlık 300 °C' ye ısıtılmıştır. İlk deneyde hiç ısıtılma yapılmamış olmasına rağmen sistem gereği altlıklarda bir miktar ısınma gerçekleşmiş, sıcaklığın 85 °C' ye kadar çıkabildiği müşahade edilmiştir.

Çöktürülen filmlerden tespit edilen SEM görüntüleri Şekil 4-2.5' te verilmektedir. Köşe ve merkezde yer alan numuneler üzerinde tespit edilen görüntüler ısıtma yapılmaksızın yapılan çöktürmede yapının ısıtılmalı duruma göre çok daha ince olduğunu göstermektedir. Örnek olarak Ti köşesine yakın numune 100 nm' lik taneler gösterirken, 300 °C' ye ısıtılma durumunda taneler yaklaşık 200 nm büyüklüğündedir.

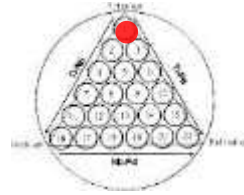
Oda Sıcaklığı



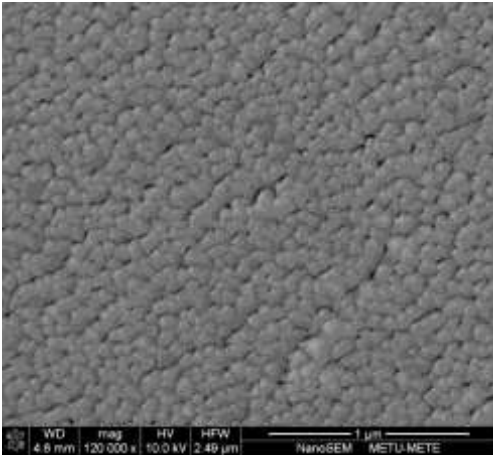
300 °C



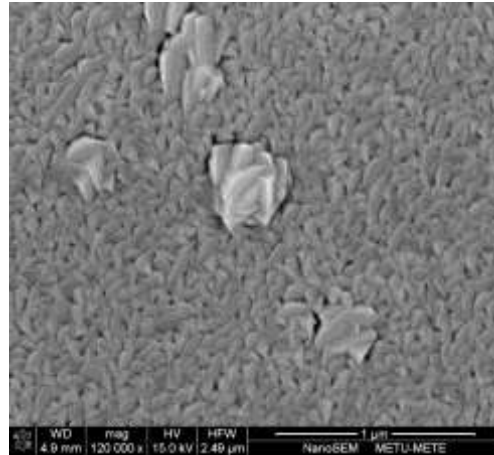
(a)



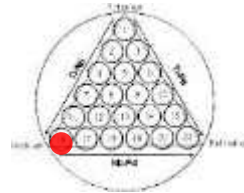
Oda Sıcaklığı



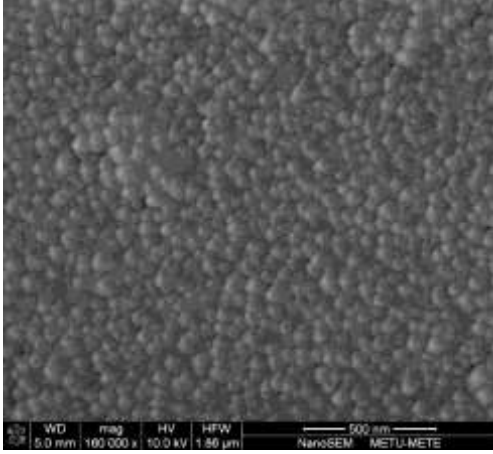
300 °C



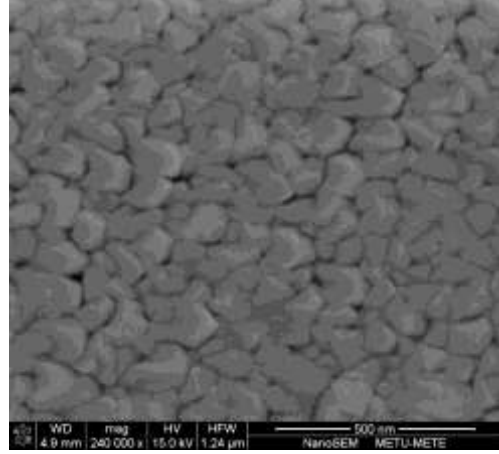
(b)



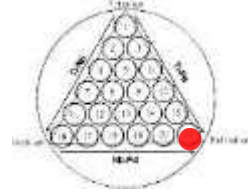
Oda sıcaklığı



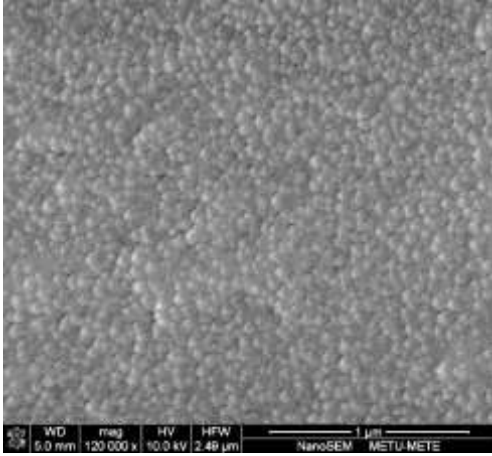
300 °C



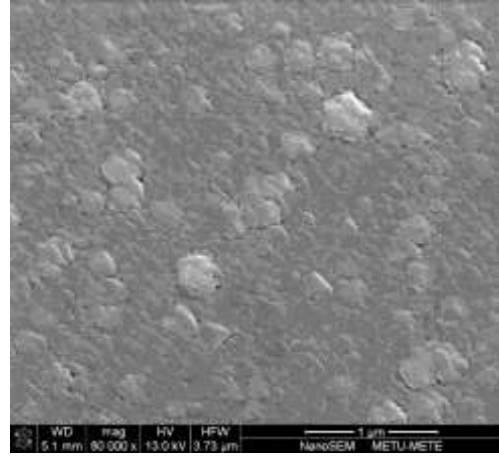
(c)



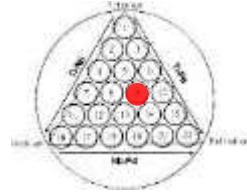
Oda sıcaklığı



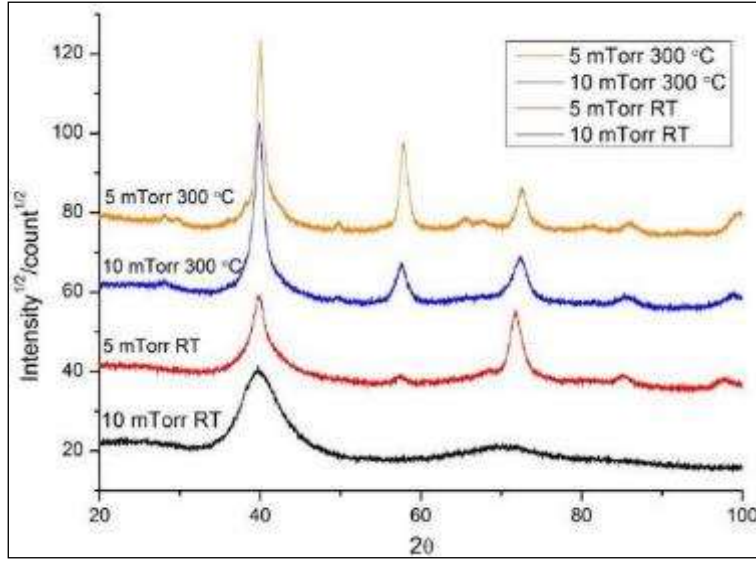
300 °C



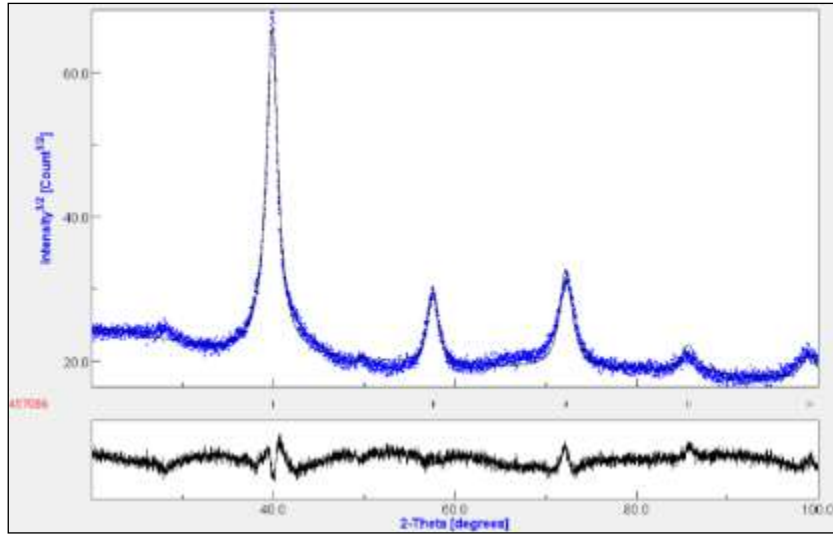
(d)



Şekil 4-2.5. Oda sıcaklığı (sol) ve 300 °C' de çöktürülmüş ince film membranlarda SEM görüntüsü, a) 1 numaralı membran (Ti köşesi), b) 16 numaralı membran (Nb köşesi), c) 21 numaralı membran (Pd köşesi) ve d) 9 numaralı membran (merkez konum).



Şekil 4-2.6. Farklı koşullarda çöktürülmüş ince film membranda X-ışınları kırınımı. Kırınım lar 9 numaralı merkez numunesine aittir. Verilen dört kırınım oda sıcaklığı ve 300 °C olmak üzere iki farklı altlık sıcaklığını ve ilave olarak 5 mTorr ve 10mTorr olmak üzere iki farklı plazma basıncını kapsamaktadır.



Şekil 4-2.7. 5 mTorr ve 300 °C' de çöktürülen 9 numaralı membranda tespit edilen Rietveld değerlendirmeli XRD paterni.

Yapısal farklılık oluşturmanın diğer bir yöntemi plazma gaz basıncında yapılacak değişikliklerdir. Bu amaçla merkezi konumdaki 9 numaralı numune seçilmiş ve 5 mTorr ve 10 mTorr' luk iki plazma basıncında ince film membran üretilmiştir. Bu üretim oda sıcaklığı ve 300 °C olmak üzere farklı altlık sıcaklıkları için tekrarlanmıştır. Tespit edilen X-ışınları kırınım desenleri Şekil 4-2.6' da verilmektedir. Desenler 1° lik gelme açısında GID modunda tespit



edilmiştir. Görüleceği üzere 300 °C altlık sıcaklığında çöktürülen filmler kristal yapıda olup kırınım tepeleri iyi oluşmuştur. Oda sıcaklığında özellikle 10 mTorr argon basıncı altında çöktürülen film diğerlerinden bariz bir şekilde ayrılmakta kırınım tepe oluşturma yerine amorf yapıdan beklenen yayılmış bir yapı göstermektedir. Şekil 4-2.6' da verilen kristalen filmlerin tamamı hacim merkezli kübik yapıdadır. 5 mTorr argon basıncı ve 300 °C altlık sıcaklığında çöktürülen filmde tespit edilen X-ışınları kırınımı Şekil 4-2.7' de verilmektedir. Rietveld yaklaşımı ile analiz edilen bu kırınım hacim merkezli kübik yapı ve $a=3.208 \text{ \AA}$ luk bir latis parametresi vermektedir.

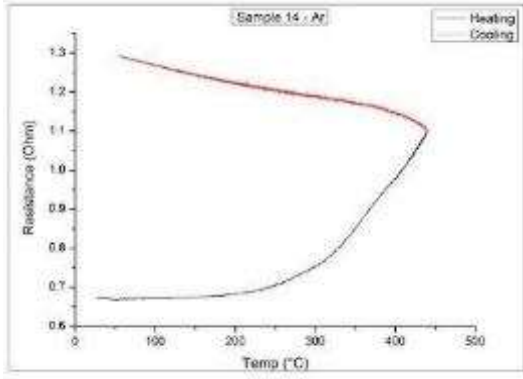
4.2.3 İnce Film Membranların Hidrojenle Etkileşimi ve Etkileşimin Direnç Ölçümü ile Takibi

Hidrojen ayırıcı membranlarda kullanım sıcaklığı çoğu durumda 300-450 °C aralığında olması nedeni ile direnç ölçümü içinde benzer sıcaklık aralığı seçilmiştir. Çoğu deneyde ince film deney düzeneğine yüklenmiş ve başlangıçta numune davranışı argon gazı altında incelenmiş, takiben deney hidrojen karışım gazı altında tekrarlanmıştır. Bu bölümde yapılan inceleme ana olarak iki hususu konu almaktadır. Bunlardan biri ince film membranlarda kararlı yapının oluşturulma koşullarının tespitidir. İkincisi ise ince film membranın hidrojenle reaksiyonunun incelenmesidir.

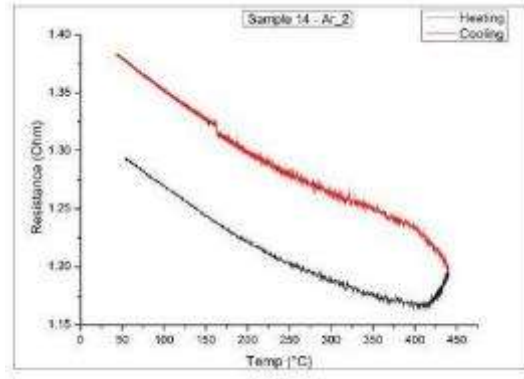
4.2.3.1 İnce Film Membranlarda İyapısal Kararlılık

14 numaralı numunede oda sıcaklığı-450 °C aralığında tespit edilen direnç değerleri şekil 4-2.8 (a)' da verilmektedir. Beklenildiği gibi direnç artan sıcaklıkla artış göstermekte, bu artış özellikle 300 °C' nin üstü sıcaklıklarda belirginleşmektedir. 450 °C' ye erişilmesi ile deneyin ikinci fazına geçilmektedir. Direnç beklenenin aksine bu sefer azalan sıcaklıkla artış göstermektedir. Bu durum 1. çevrim sonucunda direnç değerlerinde ciddi bir farklılığa neden olmaktadır. Direnç değerinde oluşan farklılaşma ısıtma sırasında ince filmde oluşan yapısal değişikliklere bağlanmıştır.

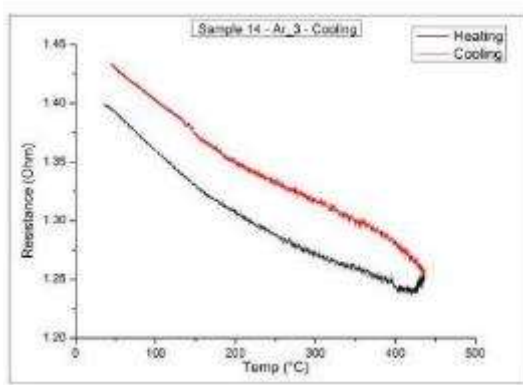
2. ve takip eden çevrimlerde direnç değerleri Şekil 4-2.8 (b), (c) ve (d) de verilmektedir. Görüldüğü gibi değerler artan çevrimle birebirine yaklaşmakta ve 4. çevrim sonunda değerler kararlı, tekrar edilebilir hale gelmektedir



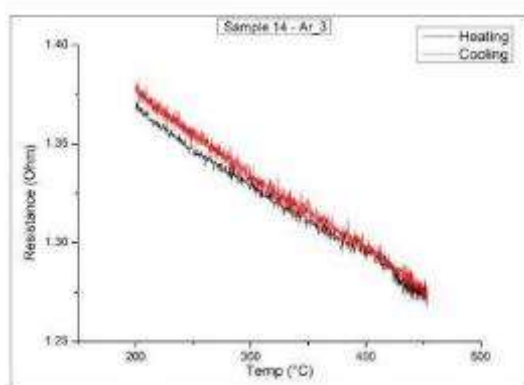
(a)



(b)



(c)



(d)

Şekil 4-2.8. 14 numaralı numunede direnç-sıcaklık değişimi, (a) 1. çevrim, (b) 2. çevrim, (c) 3. çevrim ve d) 4. çevrim.

Yukarıda yapılan deney üretilen filmin ısıtılması sırasında filmde yapısal değişiklik olduğunu, bu nedenle filmde yapılacak ölçüm ve değerlendirmelerin tekrarlanabilir olmayacağını göstermektedir. Bu nedenle filmin bir kararlılaştırma ısı işleminden geçirilmesi ve filmin takiben değerlendirilmesinin daha doğru olacağını göstermektedir. Bu amaçla 2 numaralı numune bu çalışmada kullanılacak en yüksek sıcaklık değerinde 450 °C' da izotermal olarak tavllanmış ve filmdeki değişiklikler direnç ölçümü ile takip edilmiştir. Şekil 4-2.9' da verilen direnç-zaman eğrisi, direncin tavlama ile tedrici olarak arttığını, 2 saatlik süre sonrasında ise değerlerde kayda değer bir değişimin olmadığını göstermektedir.

Yukarıda yapılan gözlemler 450 °C' de 2.5 saatlik bir tavlama işlemi ile ince filmlerde yapısal kararlılığın sağlanabileceğini göstermektedir. Bu tespitten hareketle bu çalışmada filmlerin tamamı 450 °C' de 2.5 saatlik bir tavlama işleminden geçirilmiş ve filmler bu işlem sonrası değerlendirmeye alınmıştır.



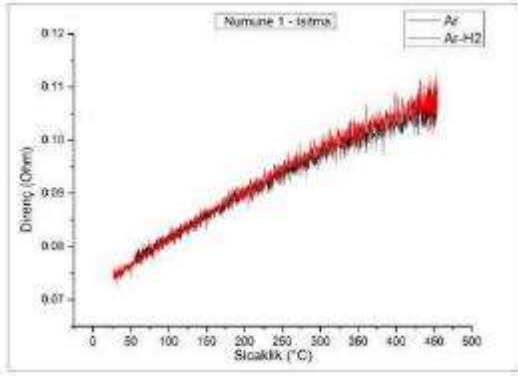
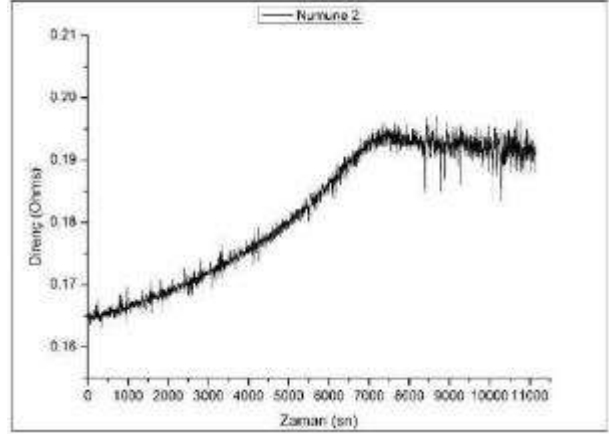
4.2.3.2 İnce Film Membranların Hidrojenle Etkileşimi

İnce film-hidrojen etkileşimi membranların yukarıda belirtilen kararlılaştırma ısıl işleminden geçirilmesi sonrasında incelenmiştir. Bu amaçla numune direnç ölçme reaktörüne yüklenmiş ve film önce argon altında 450 °C ısıtılmış ve soğutulmuştur. Bu işlem hem takiben hidrojen altında yapılacak benzer çevrim için referans direnç değerlerini vermekte hem de filmin kararlı olup olmadığının kontrolüne olanak sağlamaktadır. Oda sıcaklığına soğuyan reaktörden argon boşaltılmakta ve takiben karışım gazı (Ar-6%H₂) doldurulmaktadır. İnce filmin hidrojenle reaksiyon girmemesi durumunda tespit edilecek direnç-sıcaklık eğrisi bir önceki ile aynı olmaktadır. Değerlerin farklılaşması ince filmle hidrojenin reaksiyona girdiğine işaret etmektedir.

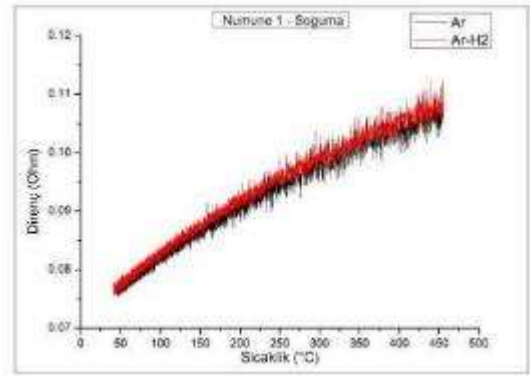
Pd-Nb-Ti sisteminde üretilen numuneler üzerinde tespit edilen tipik direnç-sıcaklık eğriler Şekil 4-2.10-12 de verilmektedir. Şekil 4-2.10 (a) 1 numaralı membrana ait olup argon ve hidrojen altında aynı direnç-sıcaklık davranışı göstermektedir. Davranışın aynı olması membranın hidrojenle reaksiyona girmediğini göstermektedir. Şekil 4-2.11, 8 numaralı numunede benzer eğrileri göstermektedir. Burada davranışlar beklenildiği gibidir. Isıtma sırasında direnç artmakta, soğutmada ise direnç azalmaktadır. Hidrojen altında ısıtma sırasında direnç değerleri özellikle 300 °C üstü sıcaklıklarda bir miktar daha yüksektir. Bu farklılık numunenin hidrojenle reaksiyona girdiğine işaret etmektedir. Bu reaksiyonun oluştuğu özellikle 4-2.11 (b)' de verilen soğuma direnç değerlerinde çok daha belirgindir. Argonla soğutmada değerlerde ciddi bir düşüş gerçekleşirken hidrojen altında soğutmada direnç değerleri neredeyse aynı kalmakta, bu durum numunede gerçekleşen "hidrürlenme" nin kalıcı olmasına atfedilmektedir.

Numunelerde karşılaşılan diğer tipik bir davranış Şekil 4-2.12' de verilmektedir. Burada 4-2.12 (a) da verildiği gibi argon altında ısıtma beklenen davranışı gösterirken hidrojen altında ısıtmada direnç değerleri Şekil 4-2.11' de olduğu gibi ancak daha belirgin bir artış göstermekte 250 °C civarında en yüksek değerine erişip takiben direnç değerleri düşüş göstermektedir. Soğutma sırasında hidrojen altında fark çok daha belirginleşmekte ve direnç değerleri düşen sıcaklıkla artış göstermektedir. Bu davranış büyük bir ihtimalle ince film membranın 250 °C ve civarı sıcaklıkta hidrür oluşturması ancak sıcaklığın artması ile hidrürün karalılığını yitirmesi olarak yorumlanabilir. Nitekim soğuma sırasında direncin sürekli artışı bu gözlemi doğrulamakta bu koşullarda filmde gene 250 °C ve yakın sıcaklıklarda oluşan hidrür soğuma nedeni ile yapıda hidrür olarak kalmaktadır.

Şekil 4-2.9. 450 °C' de izotermal olarak tavlanan 2 numaralı numunede direncin zamanla değişimi.

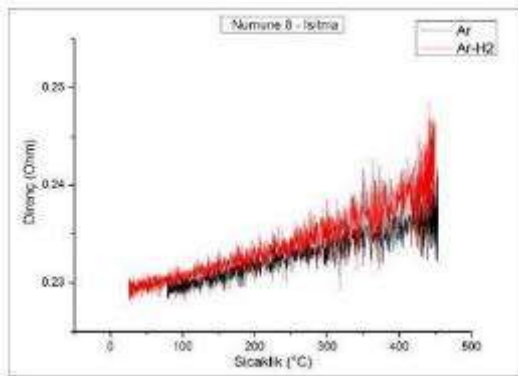


(a)

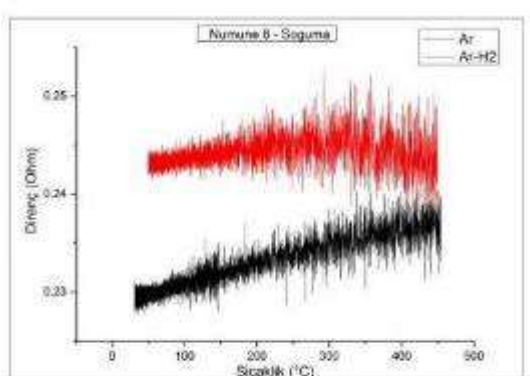


(b)

Şekil 4-2.10. 1 numaralı numunede argon ve hidrojen altında direnç değerlerinin sıcaklıkla değişimi, a) ısıtma sırasında ve (b) soğutma sırasında.

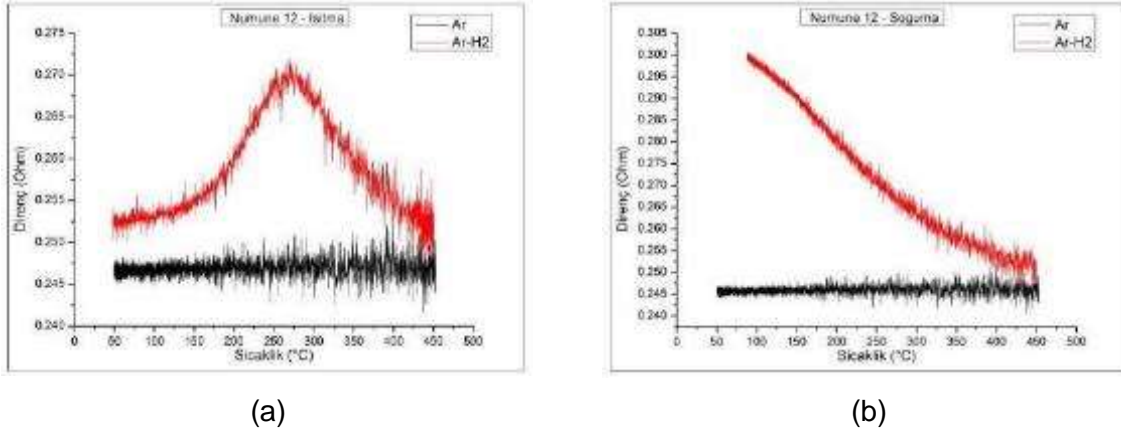


(a)



(b)

Şekil 4-2.11. 8 numaralı numunede argon ve hidrojen altında direnç değerlerinin sıcaklıkla değişimi, a) ısıtma sırasında ve (b) soğutma sırasında.



Şekil 4-2.12. 12 numaralı numunede argon ve hidrojen altında direnç değerlerinin a) ısıtma sırasında ve (b) soğutma sırasında sıcaklıkla değişimi.

Tablo 4-2.2. 12 numaralı numunede R_{H_2}/R_{Ar} direnç oran değerlerinin sıcaklıkla değişimi

| | 300 °C | 350 °C | 400 °C | 450°C |
|--|--------|--------|--------|-------|
| (R_{H_2}/R_{Ar}) ısıtma | 1,08 | 1,05 | 1,03 | 1,02 |
| (R_{H_2}/R_{Ar}) soğutma | 1,07 | 1,04 | 1,03 | 1,02 |

İnce filmlerin hidrojenle reaksiyonunda farklı davranışlar gözükmeyle birlikte reaksiyonun nitel ölçücüsü olarak direnç oranı R_{H_2}/R_{Ar} kullanılabilir. Burada R_{H_2} değerini verildiği sıcaklıkta numunede hidrojen altında ölçülen direnci, R_{Ar} ise gene aynı koşullarda argon gazı altında ölçülen direnç değerini göstermektedir. Bu oranın $R_{H_2}/R_{Ar}=1$ olması ince film membranın hem hidrojen hem de argon altında aynı direnci gösterdiğini ifade etmekte, bu durum ince filmin hidrojenle reaksiyona girmedikçe göstermektedir. Bu oranın 1 den büyük olması membranın hidrojenle reaksiyona girdiğini ve membran kompozisyonun muhtemelen hidrojen ayırıcı filtre kompozisyonları arasında değerlendirilmesi gerektiğini göstermektedir. Anılan oranların ısıtılma sırasında tespit edilmiş olması daha gerçekçidir. Bununla birlikte bu çalışmada anılan oran hem ısıtma hem de soğutma sırasında tespit edilmiştir. Tablo 4-2.2' de hesaplanan direnç oran değerlerini 12 numaralı numune için vermektedir. Oran 300, 350, 400 ve 450 °C olmak üzere dört sıcaklık değerinde tespit edilmiştir.

4.2.4 İnce Film Membranlarda Geçirgenlik Ölçümü

İnce film membranlarda geçirgenlik ölçümü iki destek malzemesi kullanılarak yapılmıştır. Bu destek malzemesinden biri anodik gözenekli alümina diğeri ise vanadyum folyodur. Birinci durumda anodik gözenekli alümina sahip olduğu gözenek yapısı ile hidrojen geçişine hiç



direnç oluşturmazken, vanadyum folyo altlığın kendisi de bir membran olduğundan geçişe bir direnç gösterecektir. İkinci durum seri bağlı iki membran olarak ele alınacak ve o tarzda değerlendirilecektir.

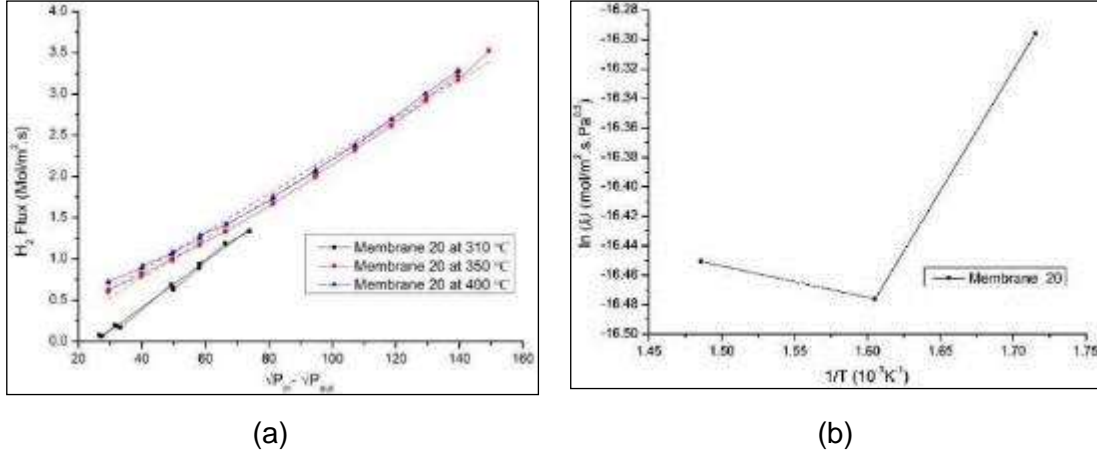
Anodik Alümina Altık: Anodik alümina membran 20 numaralı numune kompozisyonunda ince film membranla kaplanmış ve oda sıcaklığında Ar gazı ile sızdırmazlık testine alınmıştır. Bu amaçla geçirgenlik ölçüm düzeneğine yerleştirilen membran üzerindeki basınç 3 bara kadar arttırılmıştır. Çıkış bölgesinde kütle akış ölçerlerinde gaz akışı gözlenmemiştir. Sızdırmazlık testini takiben hidrojen geçirgenlik testine geçilmiştir. Bu test öncesi membran giriş bölgesi turbomoleküler pompa ile vakuma alınmış ve membran 5 °C /dk' lik hızla 310 °C' ye ısıtılmıştır. Anılan sıcaklıkta karalılık sağlanmasını takiben girişe saf hidrojen beslenmiştir. Başlangıçta 1 barda beslenen hidrojenin basıncı daha sonra 0.5 barlık adımlarla 10 bara kadar arttırılmıştır.

Test sırasında çoğu numune düzeneğe yüklenmeyi takiben basınç uygulaması ile kırılmıştır. Şekil 4-2.13 başarılı sayılabilecek bir numuneye aittir. 20 numaralı bu numune 310, 350 ve 400 °C ta test edilmiştir. Şekil verilen sıcaklıklarda ölçülen hidrojen akı değerlerinin basınç farkının karekökü ile değişimini göstermektedir. Burada beklenenin aksine doğrusal bir ilişki gözükmemektedir. Doğrusal bir ifadenin verilere uyarlanması ile 310 350 ve 400 °C' lerde elde edilen permeans değerleri sırası ile 2.79×10^{-2} , 2.33×10^{-2} , ve 2.39×10^{-2} mol/m².s.Pa^{1/2} dir. Filmin 3 mikron olduğu düşünülür ise bu değerler gene aynı sırada 8.37×10^{-8} , 6.99×10^{-8} ve 7.17×10^{-8} mol/m².s.Pa^{1/2} lik geçirgenlik değerlerine denk gelmektedir.

Değerlerin doruluğunu kontrol etmek amacıyla geçirgenlik değerlerinin logaritmaları 1/T karşı çizilmiş ve tutarlı bir ilişkinin oluşup oluşmadığı gözlenmiştir. Elde edilen ilişki Şekil 4-2.13 (b) de verilmektedir. Doğrusal bir ilişki beklenirken bu durumun oluşmadığı aşıkardır. Eğimin negatif olması gerekliliği dikkate alındığında şekilde yer alan üçüncü noktanın T=310 °C ($1/T = 1.71 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$) beklenenin dışında bir konuma sahip olduğu görülmektedir. 310 °C' deki bu değer dikkate alınmaz ise uyarlanacak doğrusal bağıntı proses için 1.77 kJ/mol' luk bir aktivasyon enerjisi vermektedir. Bu değer literatürde benzer numuneler için verilen değerlerin ($\approx 11-12$ kJ/mol Weyten vd. 2000, 11 kJ/mol Amandusson vd. 2001 ve 135.5 kJ/mol Ryi vd. 2006) çok altındadır.

Şekil 4-2.13' te verilen akı-basınç farkı değerleri büyük bir ihtimalle paralel tarzda gerçekleşen iki geçiş işleminin sonucudur. Bu geçişlerden biri anodik gözenekli alümina

üzerinde oluşturulan membrandan yayınmak sureti ile geçen hidrojeni, diğeri ise gene aynı membran üzerinde var olan veya oluşan çatlaklardan geçen hidrojeni kapsamaktadır.



Şekil 4-2.13. 20 numaralı numunede hidrojenin geçirgenliği, (a) hidrojen akısının basınç farkı ile değişimi ve (b) geçirgenliğin logaritması-1/T ilişkisi.

4.2.5 Sonuç

Yukarıda Pd-Nb-Ti sistemi için yapılan çalışma altlık sıcaklığının değiştirilmesi ve plazma gaz basıncı ayarlanması ile farklı yapılarda ince film membranların üretilebileceğini göstermektedir. Amorf yapıda ince filmler üretilebildiği gibi nano yapılu kristalen filmler veya 200 nm gibi nispeten daha iri kristalli filmlerin üretimi de mümkündür. Diğer taraftan üretilen bu filmlerin kararlı olup olmadığı kullanım sıcaklıklarına bağlıdır. Hidrojen ayırıcı filtrelerde hidrojen yayınma hızının yüksek olma gerekliliği 300 °C' nin altı sıcaklıkların kullanımını engellemektedir. Bu açıdan 300-450 °C sıcaklık aralığında film yapısının kararlı olması, membranların uzun kullanım süreleri dikkate alındığında önemlidir.



4.3 Ag-Ti-Pd Üçlü Sisteminin Hızlı Tayin Yöntemi ile Değerlendirilmesi

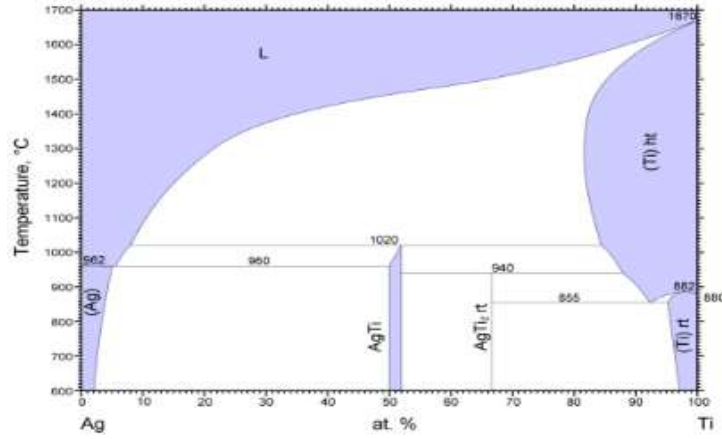
Ag-Ti-Pd üçlü sisteminin ayırt edici özelliği sistemin yüzey merkezli kübik yapıda membran verme potansiyelinin yüksek oluşudur. Sistemin üçlü faz diyagramına literatürde rastlanmamıştır. İkili faz diyagramları ve bu diyagramlarda beklenen fazlar Şekil 4.3.1 de verilmektedir. Bilindiği üzere Pd-Ag ikili sistemi halen ticari olarak üretilen hidrojen ayırıcı membranların temelini oluşturmaktadır. Burada hem Ag hem de Pd yüzey merkezli kübik yapıdadır, Ti normal koşullarda oda sıcaklığında hekzagonal yapıdadır. Bu metalin sahip olduğu hekzagonal sıkı paket yapısı yüzey merkezli kübik yapıdan nitelik olarak uzak değildir. Nitekim Ag-Ti denge diyagramında yüzey merkezli faz atomik olarak % 50 Ti'ye kadar Pd-Ti sisteminde ise bu yapı atomik olarak % 15-20 lik Ti değerine kadar nüfuz etmektedir. Görüldüğü üzere Ag-Ti-Pd sistemi yüzey merkezli kübik yapıda membranlar oluşturmak için uygun bir sistemdir.

4.3.1 Yüzey Merkezli Kübik Yapılı Hidrojen Ayırıcı Membranlar

Yüzey merkezli kübik yapıdaki membranların en yaygın örneği Pd' dir. Pd' nin üstünlüğü sadece yüksek geçirgenlik özelliğinden kaynaklanmamaktadır. Pd' nin hidrojen molekülünü atomlarına ayırmadaki katalitik etkisi, uygulandığı yüzeyi oksitlenmeye karşı koruması Pd' nin tercih edilmesinin diğer nedenlerindedir (Zhang vd. 2009).

Pd-H sistemini konu alan ilk çalışma Graham (1866) tarafından yapılmıştır. Gillespie ve Galstaun (1936) tarafından belirlenen Pd-H denge diyagramı Şekil 4-3.2' de verilmektedir. Şekilde görüleceği üzere 293 °C altında diyagram üç bölge içermektedir. Bu bölgelerin birincisi hidrojen eriyebilirliğinin kısıtlı olduğu α bölgesi, hidrojen içeriğinin yüksek olduğu β bölgesi ve α ve β fazlarının birlikte dengede olduğu karışım bölgesidir. Burada sözü edilen her iki faz da yüzey merkezli kübik yapıda (ymk) olup aralarında yegane fark kafes parametresindeki farklılıktan ibarettir.

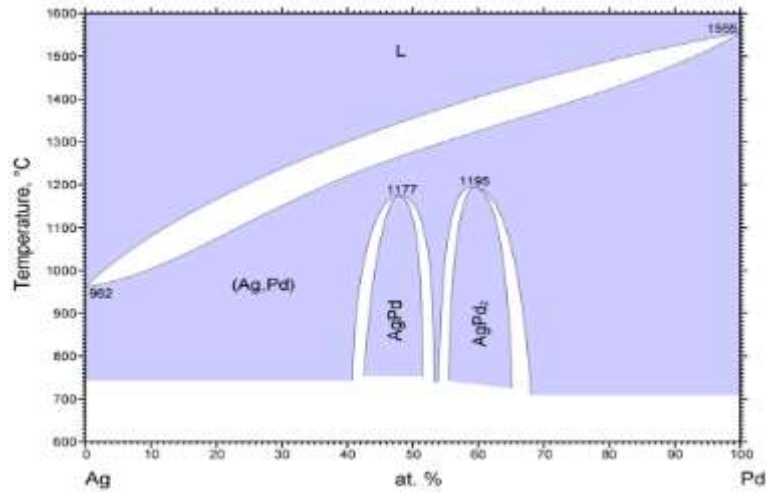
Şekil 4-3.3 Pd-H denge izotermi farklı hidrojen basınç değerlerinde göstermektedir. İzotermelerde görüldüğü gibi önce α fazı oluşmakta takiben basıncın sabitleştiği $\alpha+\beta$ bölgesine geçilmektedir. Yapının tamamen β dönüşmesi ile basınç tekrar yükselmektedir. $\alpha+\beta$ bölgesinde yer alan bir hidrojen içeriğinde soğutma gerçekleştiğinde, homojen alaşım $\alpha+\beta$ iki fazlı yapıya dönüşmekte buda ciddi oranda bir hacim artışına neden olmaktadır. Makceehan (1923) ve Kruger ve Gehm (1933) göre oluşan artış %10 düzeyindedir.



a)Ti-Ag Faz Diyagramı (Massalski 1990).

| Fazlar | Prototip | Pearson Sembolu | Uzay Gurubu |
|---------------------------|----------|-----------------|-------------|
| Ag | Cu | cF4 | 225 |
| a = b = c = 0.28991 | | | |
| AgTi | CuTi | tP4 | 129 |
| a = b = 0.2903, c = 0.812 | | | |

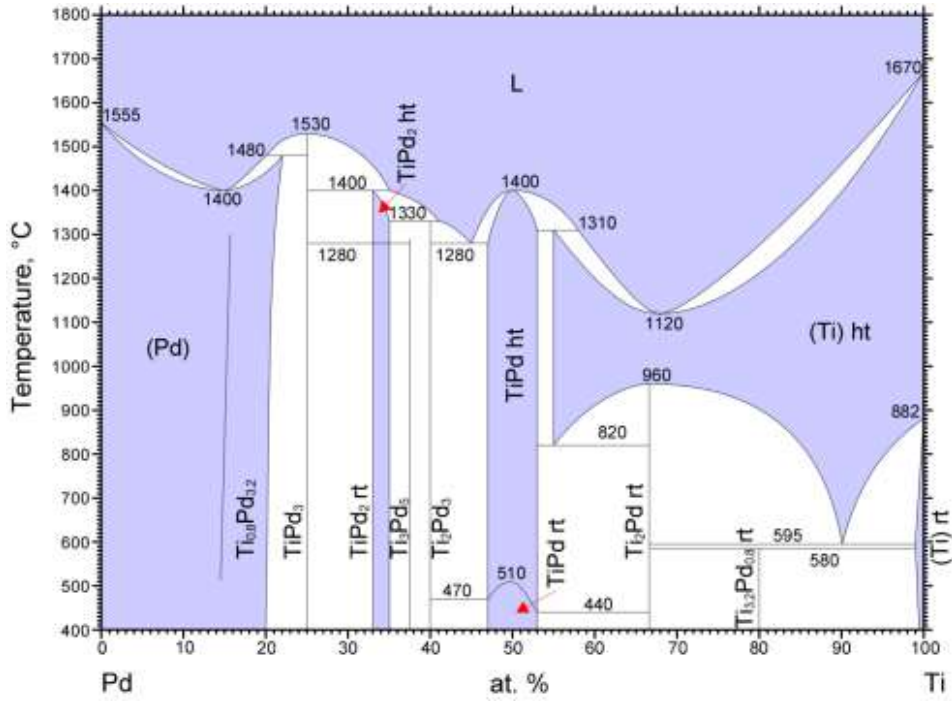
| Fazlar | Prototip | Pearson Sembolu | Uzay Gurubu |
|------------------------------|-------------------|-----------------|-------------|
| AgTi₂ | CuZr ₂ | tI6 | 139 |
| a = b = 0.2952 nm, c = 1.185 | | | |
| Ti | Mg | hP2 | 194 |
| a = b = 0.296, c = 0.47 | | | |



(b) Ag-Pd Faz Diyagramı (Savitskii vd. 1961).

| Fazlar | Prototip | Pearson Sembolu | Uzay Gurubu |
|--------------------|----------|-----------------|-------------|
| Ag | Cu | cF4 | 225 |
| a = b = c = 0.41 | | | |
| AgPd | Cu | cF4 | 225 |
| a = b = c = 0.3911 | | | |

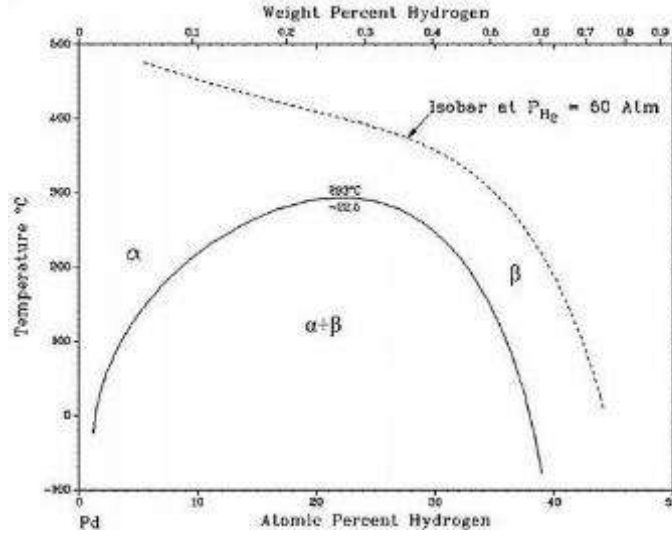
| Fazlar | Prototip | Pearson Sembolu | Uzay Gurubu |
|-------------------------|----------|-----------------|-------------|
| AgPd₂ | | | |
| Pd | Cu | cF4 | 225 |
| a = b = c = 0.389 | | | |



c) Pd-Ti faz diyagramı (Murray 1990).

| Fazlar | Prototip | Pearson Sembolu | Uzay Gurubu | Fazlar | Prototip | Pearson Sembolu | Uzay Gurubu |
|---|---------------------------------|-----------------|-------------|---|---------------------------------|-----------------|-------------|
| Pd a = b = c = 0.389 | Cu | cF4 | 225 | Ti₂Pd₃ a = 1.4364, b = 0.4622, c = 0.4717 | Ti ₂ Pd ₃ | oS20 | 63 |
| Ti_{0.8}Pd_{3.2} a = b = c = 0.382 | Cu ₃ Au | cP4 | 221 | TiPd a = 0.459 nm, b = 0.28 nm, c = 0.484 nm | AuCd | oP4 | 51 |
| TiPd₃ a = b = c = 0.3927 | Cu ₃ Au | cP4 | 221 | Ti₂Pd a = b = 0.3118, c = 0.9895 | CuZr ₂ | tI6 | 139 |
| TiPd₂ a = b = 0.324, c = 0.848 | MoSi ₂ | tI6 | 139 | Ti_{3.2}Pd_{0.8} a = b = c = 0.321 | W | cI2 | 229 |
| Ti₃Pd₅ a = b = 0.3263, c = 1.1436 | Ti ₃ Pd ₅ | tP8 | 123 | Ti a = b = 0.296 nm, c = 0.47 | Mg | hP2 | 194 |

Şekil 4.3.1. Ag-Ti-Pd üçlü sisteminde ikili faz diyagramları. Fazların kristal yapıları ve latis parametreleri (nm olarak) her bir diyagram altında gösterilmiştir. a) Ti-Ag faz diyagramı, b) Ag-Pd faz Diyagramı ve c) Pd-Ti Faz diyagramı.



Şekil 4-3.2. Pd-H denge diyagramı (Gillespie and Galstaun 1936).

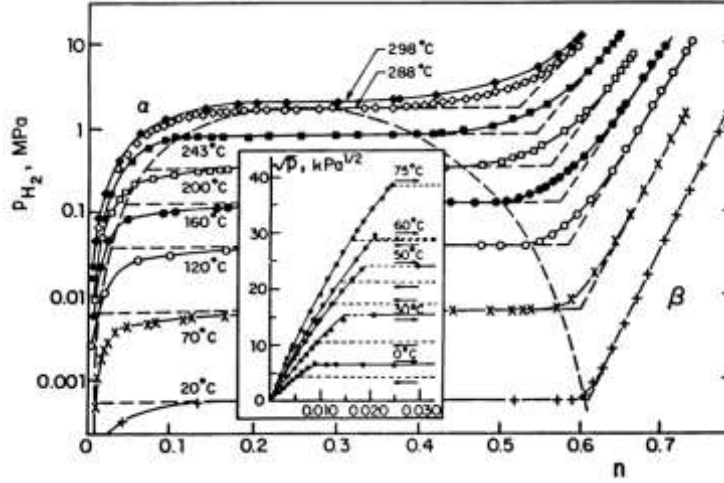
Yukarıda belirtilen hacim değişikliği membranlarda gözlemlenen kırılmanın temel nedenidir. Bu genişleme membranda mikro çatlakların oluşumuna neden olmakta buda membranların kullanım karalılıklarını olumsuz yönde etkilemektedir (Lewis 1967). Pd esaslı membranlarda kırılma engellenen iki yöntemi vardır. Bu yöntemlerden biri kullanım sırasında sıcaklık ve basınç değerlerinin kontrol altında tutulması ile membranın her zaman tek fazlı bölgede kalmasını sağlamaktır. Diğer yöntem alaşımlama ile $\alpha+\beta$ bölgesine geçişle oluşan faz transformasyonunun engellenmesidir.

Gümüş kırılma sorunu çözmek üzere kullanılan en belli başlı alaşım elementidir. Gümüş-paladyum membranlarda gümüş miktarı atomik olarak %10-20 olduğunda izotermler Pd-H sistemi ile kıyaslanabilir şekilde sahip olmakta ancak kritik sıcaklık ve basınç değerleri Pd-H' tan çok daha düşük olmaktadır.

Makrides (1964)' e göre atomik olarak gümüş ilavesi ile düşük basınçlarda hidrojen çözünürlüğü artmakta ve en yüksek çözünme değeri %30' da oluşmakta ve takiben çözünme düşüş göstermektedir. Geçirgenlik çözünürlük ile yayınının çarpımına eşit olduğundan çözünmedeki artış geçirgenliği olumlu yönde etkilemektedir. Bu nedenle çoğu araştırmacı Hunter (1960), McKinley (1969), Holleck (1970) ve Gryaznov (2000) gümüş ilavesi için en uygun miktarı atomik olarak %20-30 olarak vermektedir. Verilen aralıkta membran geçirgenlik değeri saf Pd' nin 1,7-2,0 katı kadardır.

Bakır aynı amaç için kullanılacak diğer bir alaşım elementidir. Karpova ve Tverdovskii (1959) ye göre ağırlıkça %40 Cu ilavesi kırılmanın ortaya çıktığı kritik sıcaklığı oda

sıcaklığının altına çekmektedir. Bu ilave aynı zamanda geçirgenlikte de %10' luk bir artış sağlamaktadır (McKinley 1967). Kamakoti ve Sholl (2003)'a göre bu artış tamamen hidrojenin yayınma hızındaki artıştan kaynaklanmaktadır. Pd-Cu membranların diğer bir üstünlüğü kömürün gazlaştırılması uygulamalarında ortamda çoğu kez bulunan sülfür içeren (H_2S gibi) bileşiklere karşı dirençli olmalarıdır (Gao vd. 2004 ve Morreale vd. 2004).



Şekil 4-3.3. 571 K' ya kadar farklı sıcaklıklarda tespit edilen Pd-H denge izotermi (n = atomik H/Pd) (Wicke ve Nernst 1964).

Gümüş ve bakır dışında paladyuma ilave edilen farklı alaşım elementleri de mevcuttur. Bu amaç için kullanılan elementlerin başlıcaları Y, Fe ve Ni' dir. Tablo 4-3.1, yapılan ilavelerin en yüksek geçirgenliği sağladığı kompozisyonu ve geçirgenlik değerini saf Pd ile kıyaslamalı olarak vermektedir (Gryaznov 2000). Bunların içinde özellikle Pd-Y özellikle dikkat çekici olup, Fort vd. (1975) e göre Pd-25%Ag alaşımı ile kıyaslanabilir hatta daha üstün geçirgenliğe ve dayanıklılık özelliklerine sahiptir. Pd-Fe alaşımı gene dönüşüm göstermemesi açısından ilginç bir sistem olarak değerlendirilmiştir (Bryden ve Ying 2002).

Yukarıda verilen alaşım gruplarına ilişkin ayrıntılı değerlendirmeler; Pd esaslı alaşımlar için Paglieri ve Way (2002), genel değerlendirmeler ise Adhikari ve Fernando (2006) ve Ockwig ve Nenoff (2007) tarafından verilmektedir.

Yukarıda verilen ikili sistemlere ek olarak değerlendirilen üçlü sistemler de mevcuttur. Nitekim Mana vd. (2013), Pd-Cu-Ti, Pd-Cu-Ta ve Pd-Cu-Mo üçlü sistemlerini incelemişler ancak yapılan çalışmalar Mo/Ta/Ti ilaveleri ile geçirgenliğin Pd-Ag ye kıyasla daha düşük değerlerde olduğuna işaret etmektedir.



Pd esaslı membranların temel sorunu pahalı olmalarıdır. Membranların makul maliyetlere çekilmesi ancak ya alaşımlandırma ile önemlice miktarda Pd' nin daha ucuz elementlerle ikame edilmesi ile ya da membran kalınlığının azaltılması ile mümkün olabilmektedir (Keltte ve R. Bredesen 2005, Mejdell vd. 2009, Pizzi vd. 2008). İkinci yaklaşım en kolay membranların ince film çöktürme yöntemleri ile üretilmeleri ile gerçekleştirilmektedir.

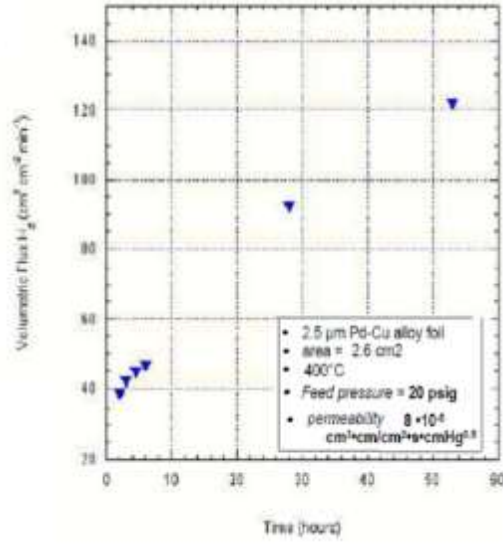
Tablo 4-3.1.

Pd membran geçirgenliğine alaşım elementlerinin etkisi. Geçirgenlik, geçirgenliğin en yüksek olduğu alaşımlama miktarında ve saf Pd deki değere kıyaslamalı olarak verilmiştir.

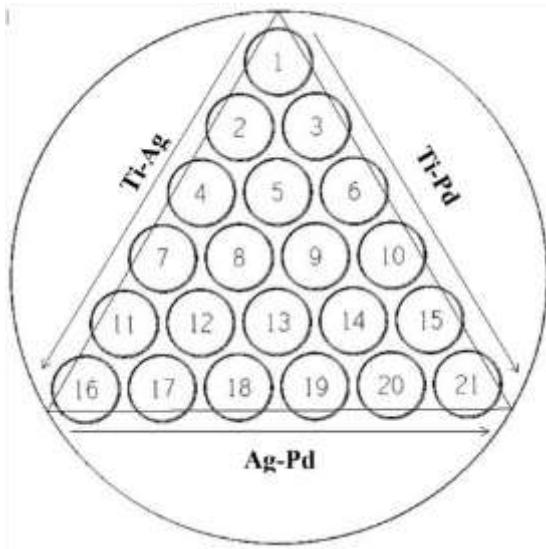
| Alaşım Elementi | Geçirgenliğin en yüksek olduğu alaşımlama miktarı ağırlık % | Normalize edilmiş Geçirgenlik |
|------------------------|--|--------------------------------------|
| - | | 1.0 |
| Y | 10 | 3.8 |
| Ag | 23 | 1.7 |
| Ce | 7.7 | 1.6 |
| Cu | 40 | 1.1 |
| Au | 5 | 1.1 |
| Ru, In | 0.5, 0.6 | 2.8 |
| Ag, Rh | 19, 1 | 2.6 |
| Ag, Ru | 30, 2 | 2.2 |

2009 yılı itibari ile hidrojen ayırıcı membranlar konusunda en önemli gelişme söz konusu malzemelerin sıçratma veya ısı buharlaştırma gibi yöntemlerle olağandan çok daha ince olarak üretilmesidir. İnce filmler daha az malzeme kullanmaları hem de sağladıkları yüksek akı değerleri ile bu alanda var olan yaklaşımı değiştirir niteliktedirler. Nitekim Coulter (2008)'e göre 2,4 mikron kalınlığında üretilen bir film ile oldukça yüksek akı değerlerine erişilmesi mümkün olabilmektedir, Şekil 4-3.4.

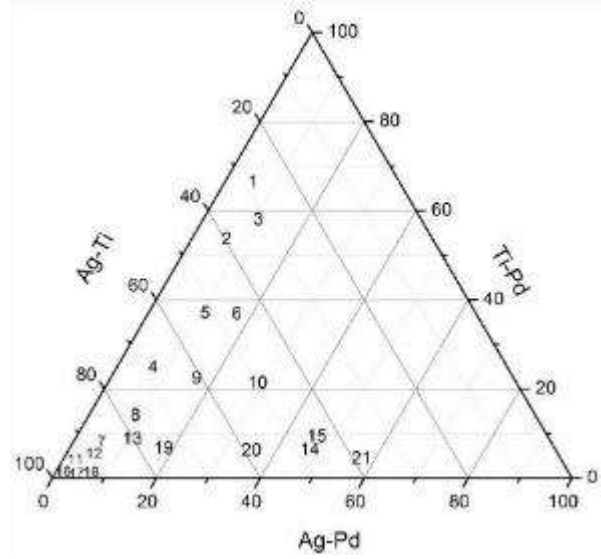
Yukarıda verilen literatür özetin anlaşılacağı üzere ymk yapılı membranlar ticari uygulamaları olması nedeni ile metalik membranlar içerisinde özel öneme sahiptir. Bu nedenle bu çalışmada ymk membran oluşturmaya müsait üçlü bir sistem seçilmiş ve bu sistem hızlı tayin yöntemi ile aşağıda değerlendirmeye alınmıştır.



Şekil 4-3.4. Coulter (2008) e göre 2.5 mikronluk Pd-Cu filtresinde elde edilen akı değeri. Deney parametreleri şekil üzerinde gösterilmiştir.



(a)



(b)

Şekil 4-3.5. Ag-Ti-Pd üçlü sisteminde a) membranların üçgensel dağılımı ve b) EDS ile membranlar üzerinde yapılan analiz sonuçlarına göre membranların üçlü sistemdeki dağılımı.



4.3.2 Deneysel Yöntem

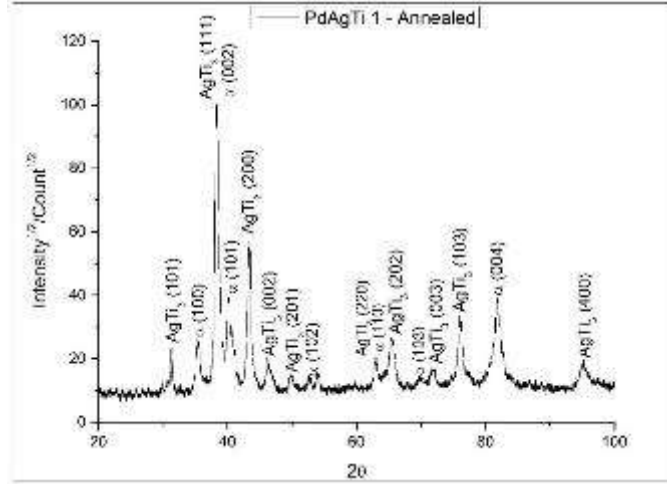
Ag-Ti-Pd sisteminde Pd'ce zengin kompozisyonların hidrojen ayırıcı membran olarak değerlendirilmesi yapılmış olduğundan sıçratma üreteçlerinin ayarı Pd'ce az zengin kompozisyonları üretecek şekilde yapılmıştır. Bu amaçla Ag 82 (432 V ve 0.19 A), Ti 120 ve Pd 29 watt güçle yüklenmiştir. Altlığı oluşturan 21 membranlık numune tutucu, cam altıklarla yüklenmiş ve sistem 3 mikron ince film verecek şekilde toplam 4 saat 10 dakika boyunca çalıştırılmıştır. Membranların üçgensel dağılımı Şekil 4-3.5(a)'da verilmektedir. Membranların hidrojenle etkileşiminde kullanılan yöntem Bölüm 4.2' de ayrıntıları ile verildiği için bu bölümde ayrıca tekrarlanmayacaktır.

4.3.3 Ag-Ti-Pd Üçlü Sisteminde Membran Faz Yapısı

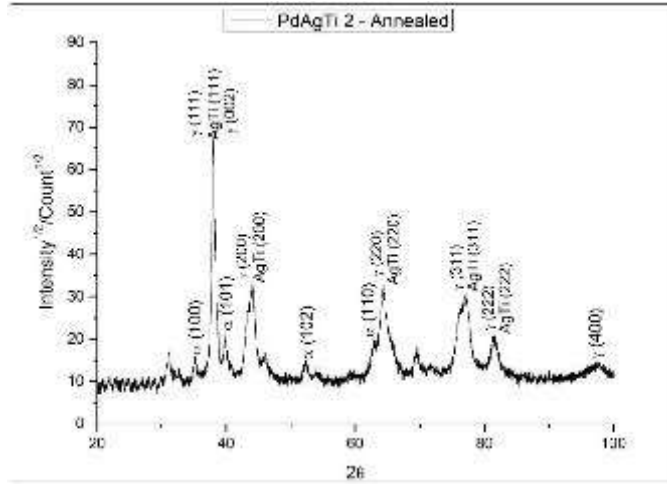
Hızlı tayin yaklaşımı içerisinde üçgen yapıda dizili altıklar üzerine çöktürülen 21 adet membran, Şekil 4-3.5 (a)'da gösterildiği gibi iç içe geçmiş iki üçgenin kenarlarında yer almaktadır. Bu membranların EDS analizi ile tespit edilen kompozisyonları Şekil 4-3.5 (b)' de Ag-Ti-Pd diyagramına işlenmiş olup, görüldüğü üzere oluşturulan ince film membranlar amaçlandığı üzere üçlü sistemin Pd'ce fakir bölgesini kapsamaktadır.

Verilen numune dağılımı içerisinde membran yapıları üçgen kenarları baz alarak dışarıdan içeriye doğru gidilmek sureti ile yapılacaktır.

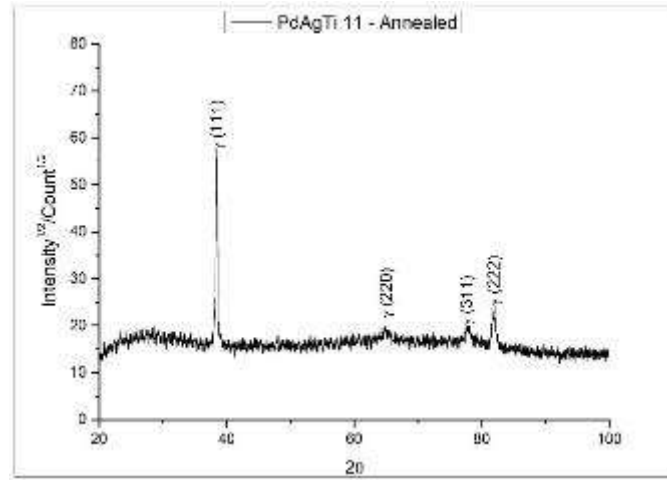
Ti-Ag dış kenarında yer alan toplam 6 adet numunede tespit edilen tipik X-ışınları difraktogramları Şekil 4-3.6 'da verilmektedir. Şekil 4-3.6(a) Ti köşesine yakın olup, membran iki fazlı bir yapı sergilemektedir. Bu fazlardan biri α -Ti yapısı, diğeri ise $AgTi_3$ intermetaliklidir. Şekil 4-3.6 (b) $Pd_5Ag_{39}Ti_{56}$ kompozisyonuna sahip 2 numaralı membrana ait olup burada yapı ağırlıklı olarak $AgTi$ intermetalikliğinden oluşmaktadır. Bu hat üzerinde yer alan diğer membranlar yüzey merkezli kübik yapıda olup Ag ile uyumludur. Bu faz γ ile gösterilmiştir. Oluşan bu yapı aşırı yönelimli olup membranlarda (111) ve (222) düzlemleri baskındır.



(a)



(b)

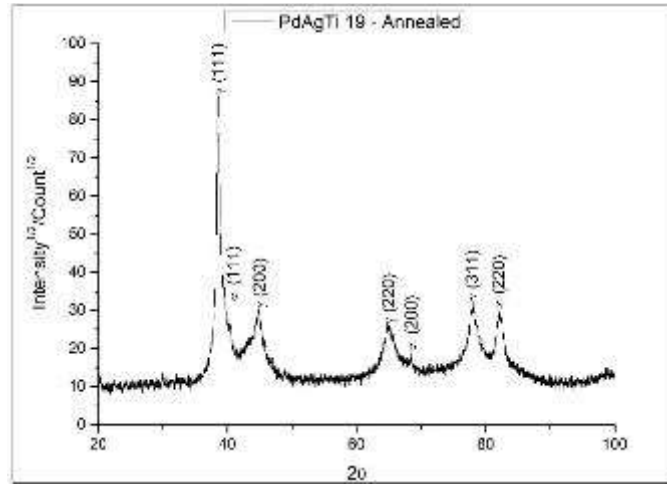


(c)

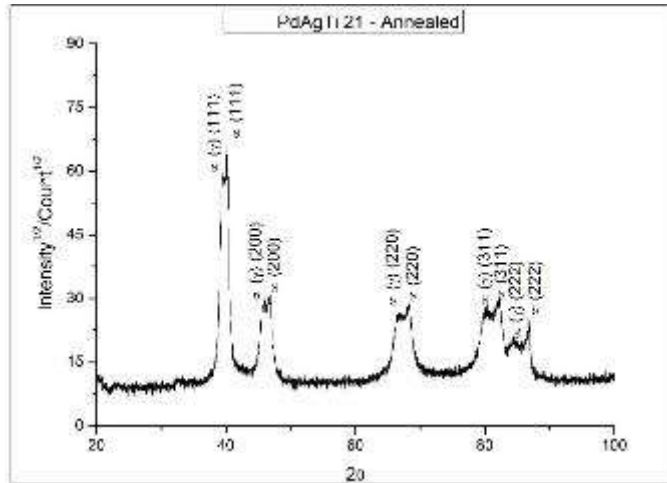
Şekil 4-3.6. Ti-Ag dış hattında yer alan membranlarda tipik X ışınları kırınimleri, (a) $\text{Pd}_4\text{Ag}_{26}\text{Ti}_{70}$ (membran no: 1), b) $\text{Pd}_5\text{Ag}_{39}\text{Ti}_{56}$ (membran no: 2) ve c) $\text{Pd}_2\text{Ag}_{95}\text{Ti}_3$ (membran no: 11).

Ti-Ag iç kenarında yer alan membranlarda yapı yukarıdakilere benzer niteliktedir. Burada Ti köşesine yakın olan $Pd_9Ag_{51}Ti_{40}$ kompozisyonunda AgTi intermetalığı baskındır. Aynı durum yanındaki membran için de geçerlidir. Ag köşesine yakın membran γ yapısındadır.

Ag-Pd dış hattında tipik X-ışın kırınımları Şekil 4-3.7 de verilmektedir. Ag köşesine yakın ilk 3 membranda yapı aşırı yönelme göstermiş γ yapısıdır. $Pd_{16}Ag_{75}Ti_9$ kompozisyonundaki 19 numaralı numune gene γ yapısında olmakla beraber burada yönelim oluşmamıştır, Şekil 4-3.7 (a). Takip eden iki membranda iki fazlı bir yapı gözlenmektedir. Bu fazların her ikisi yüzey merkezli kübik yapıdadır. Bu yapılardan biri daha önceki numunelerde γ fazı olarak isimlendirilen fazla uyumludur, diğeri ise Pd ile uyumlu olup bu faz δ ile gösterilmiştir, Şekil 4-3.7 (b).

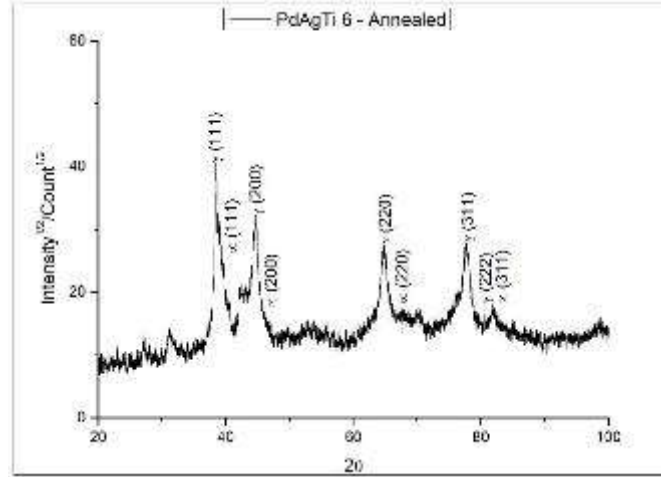


(a)

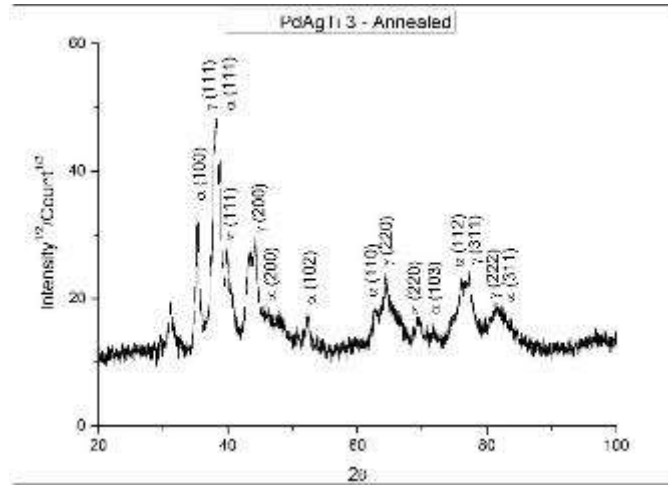


(b)

Şekil 4-3.7. Ag-Pd dış hattında yer alan membranlarda tipik X ışınları kırınımları, a) $Pd_{16}Ag_{75}Ti_9$ (membran no: 19), b) $Pd_{54}Ag_{38}Ti_8$ (membran no: 21).



(a)

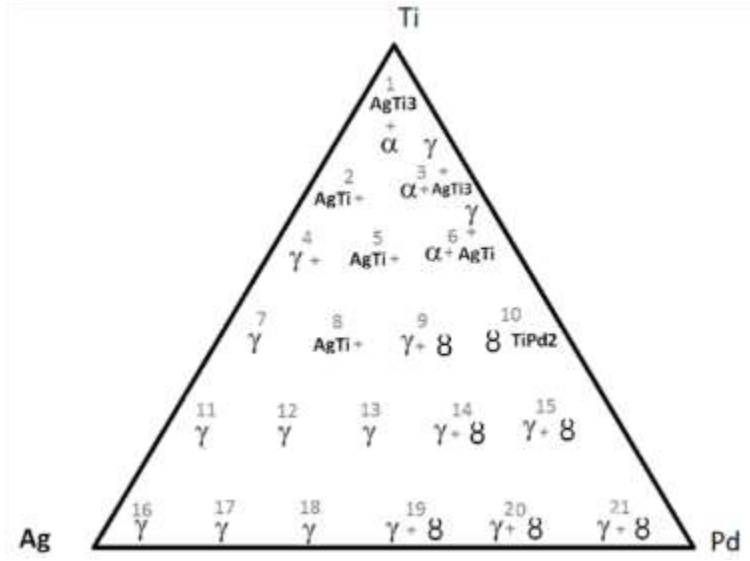


(b)

Şekil 4-3.8. Pd-Ti dış hattında yer alan membranlarda tipik X ışınları kırınimleri, a) $Pd_{15}Ag_{45}Ti_{40}$ (membran no: 6), b) $Pd_8Ag_{31}Ti_{60}$ (membran no: 3).

Ag-Pd içhat hattında yapılar benzer niteliktedir. İlk iki membranda tek fazlı γ belirgin iken $Pd_{44}Ag_{47}Ti_9$ kompozisyonundaki 14 numaralı membranda $\gamma+8$ iki fazlı yapı egemendir.

Pd-Ti dış hattında Pd köşesinde yer alan iki numunede yapı 8' dir. Takiben yer alan $Pd_{26}Ag_{50}Ti_{24}$ kompozisyonundaki 10 numaralı membran iki fazlı olup bunlardan biri 8 diğeri ise $TiPd_2$ intermetalığıdır. 6 numaralı membran üç fazlıdır. Bunlar α -Ti+ γ +AgTi fazları şeklindedir, Şekil 4-3.8 (a). 3 numaralı membran gene üç fazlı olup burada AgTi yerine $AgTi_3$ yer almaktadır, Şekil 4-3.8 (b). Ti köşesine yakın 1 numaralı numunede iki faz mevcuttur. Bu fazlar α -Ti ve $AgTi_3$ tür.



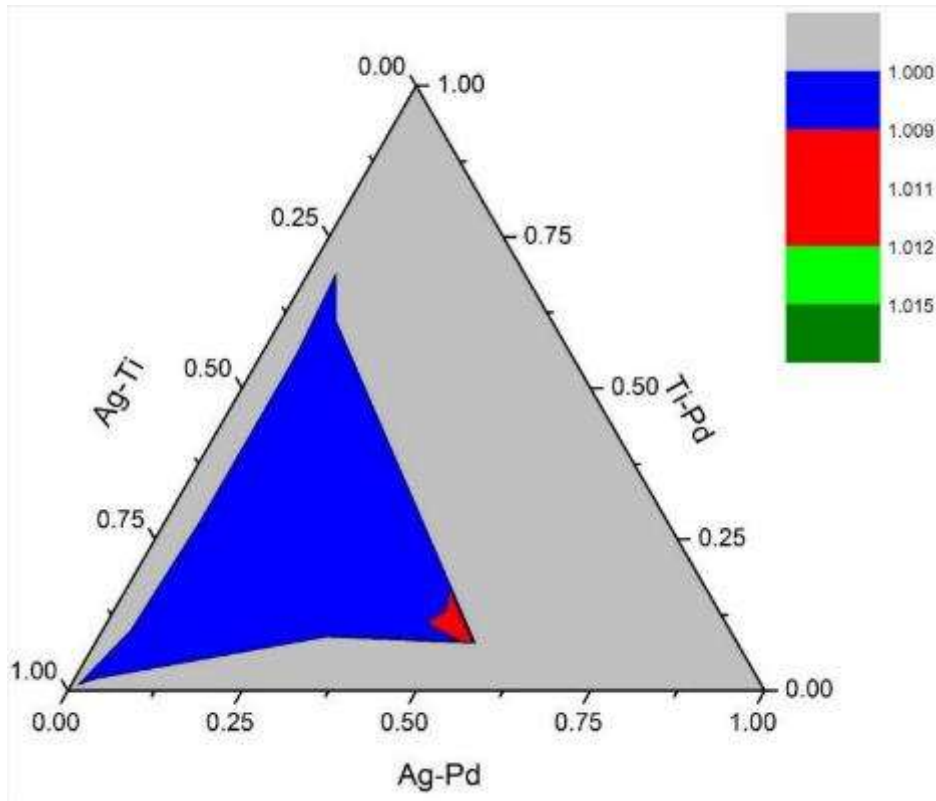
Şekil 4-3.9. Ag-Ti-Pd sisteminde membran faz yapısının üçlü alandaki dağılımı. Görüldüğü üzere γ yapısı oldukça geniş bir alanı kapsamaktadır.

Pd-Ti içhatında yer alan 5 numaralı numune γ +TiAg yapısındadır. Takip eden iki membran γ +8 olmak üzere iki fazlı bir yapı sergilemektedir.

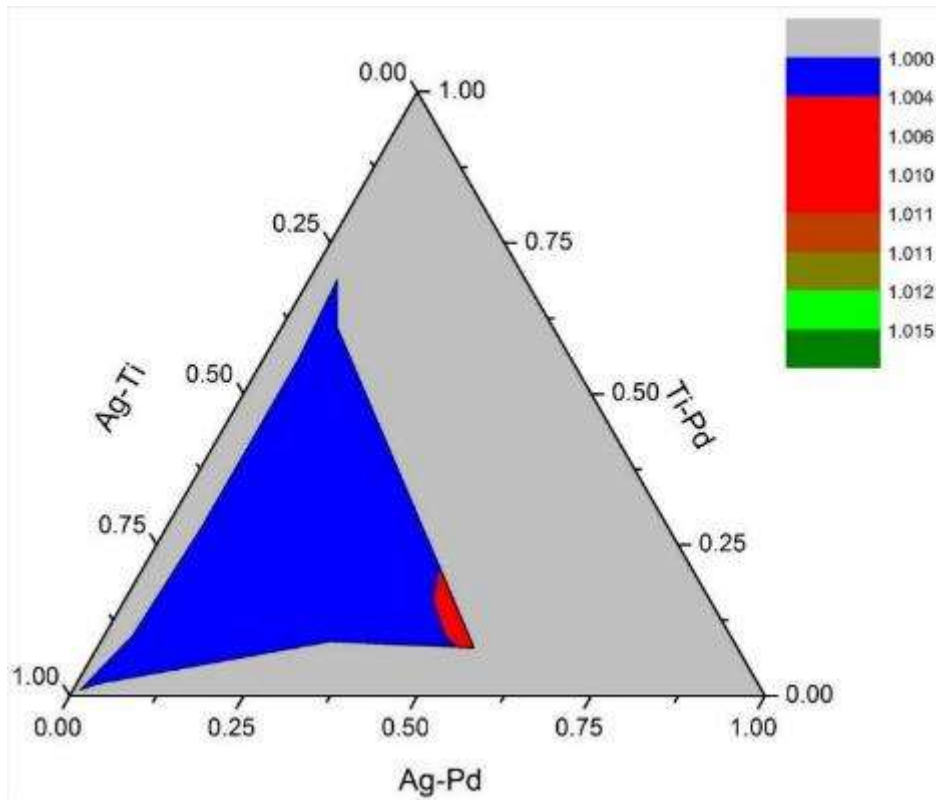
Yukarıda verilen faz yapıları üçlü sisteme işlenmiş şekli ile Şekil 4-3.9' da verilmektedir. Burada görüldüğü üzere α yapısı Ti köşesinde az sayıda membranı kapsamaktadır. 8 ile gösterilen Pd-Ti hattının önemlice bir kısmında yer almakta ancak iç bölgelere nüfuziyeti o kadar fazla değildir. Alan olarak en geniş bölge Ag yapısındaki γ fazına aittir. Bu açıdan yapılan üçlü sistem seçimi isabetli olmuş ve geniş bir alanda arzu edilen γ yapısı elde edilmiştir.

4.3.4 Ag-Ti-Pd Üçlü Sisteminde Membranların Hidrojenle Etkileşimi

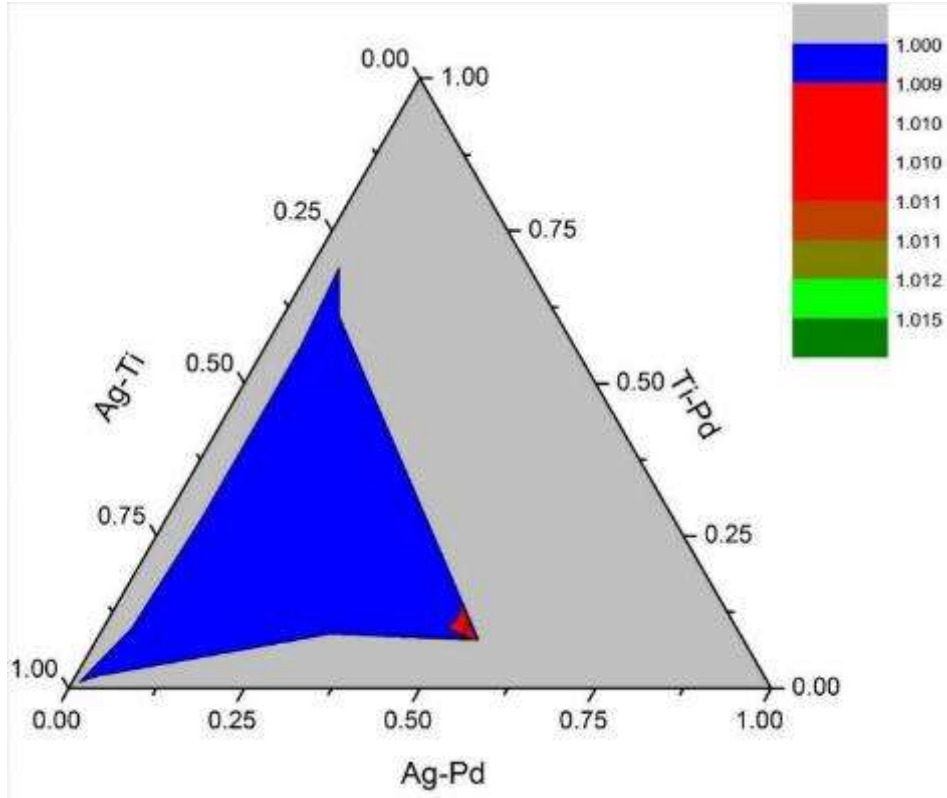
Yukarıda içyapısal değerlendirmesi verilen toplam 21 membranın her biri Bölüm 4.2.4' te belirtilen uygulama içerisinde direnç ölçümüne tabii tutulmuştur. Bu ölçüm öncesi membranlar argon altında 450°C de 2.5 saatlik bir kararlılaştırma işleminden geçirilmiştir. Direnç ölçümü izokronal olarak argon atmosferinde ve hidrojen-argon karışım gazı altında yapılmış ve elde edilen direnç değerleri birbirlerine kıyaslanarak değerlendirilmiştir. Deney membranların önce argon atmosferi altında (1 bar) 450 °C' ye 5 K/dk hızla ısıtılması ve gene aynı hızla soğutulması şeklinde olmuş ve işlem süresince direnç değişimi takip edilmiştir. Takiben aynı işlem karışım gazı (Ar-%6H₂) 1 bar altında tekrarlanmıştır. Sonuçlar R_{H_2}/R_{Ar} olarak belirlenmiş ve bu oran 300, 350, 400, 450 °C sıcaklıkları için tespit edilmiştir.



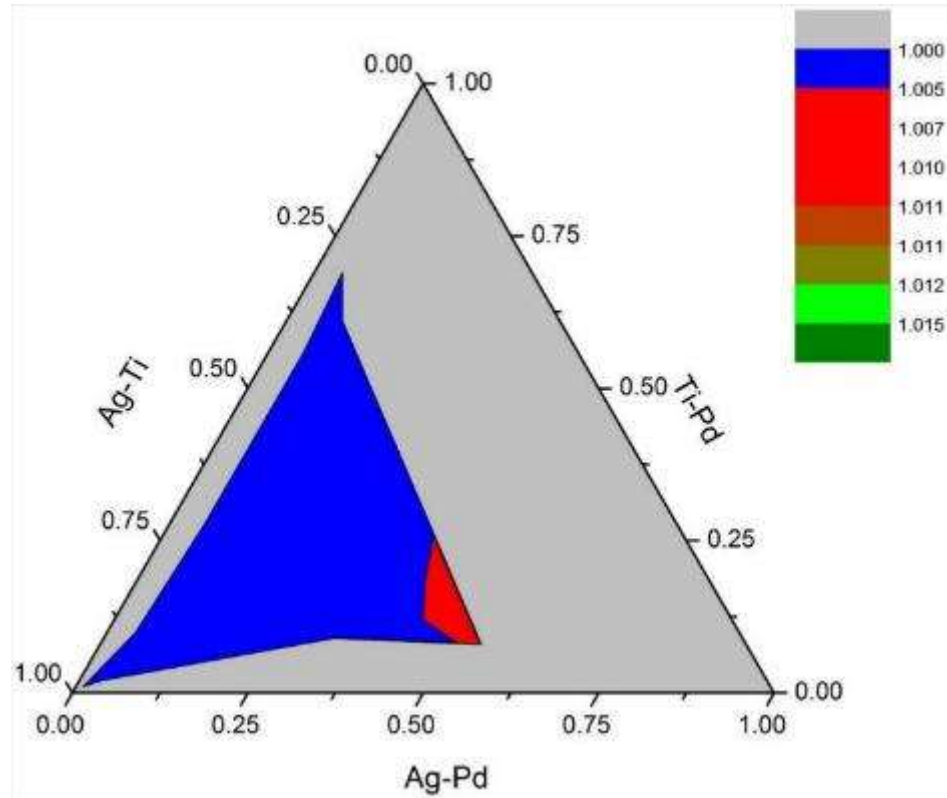
(a)



(b)



(c)



(d)

Şekil 4-3.10. Ag-Ti-Pd üçlü sistemdeki izo-direnç eğrileri, a) 300, b) 350, c) 400 ve d) 450 °C.



Şekil 4-3.10 üçlü sistemde tespit edilen izodirenç haritasını vermektedir. Burada görüldüğü gibi hidrojenle etkileşime giren numuneler sadece $\gamma+8$ yapısındaki 21 numaralı numunedir.

4.3.5 Sonuç

Hızlı tayin yöntemi ile Ag-Ti-Pd sisteminde yapılan değerlendirme Pd' ce az zengin Pd %4-54, Ag %26-86 ve Ti %1-69 bölgesine yoğunlaşmış ve bu kompozisyon aralığında $\gamma+8$ yapısındaki Pd₅₄Ag₃₈Ti₈ ince filmin hidrojenle etkileşime girdiğini ve muhtemel bir membran kompozisyonu olabileceğini göstermiştir.

Yapılan bu tespit Pd-Ag sisteminde literatürde verilen %20-30 Ag' lık optimum değer bir miktar farklı olabileceğine ve Ag miktarının bir miktar daha arttırılabileceğine işaret etmektedir. Ancak bu konuda kesin yargıya varabilmek için Ag-Ti-Pd sisteminde kapsanmayan alanın da taranması ve geçirgenlik ölçümlerinin gerçekleştirilmesi gereklidir.



4.4 Nb-Ti-Pd Üçlü Sisteminin Hızlı Tayin Yöntemi ile Değerlendirilmesi

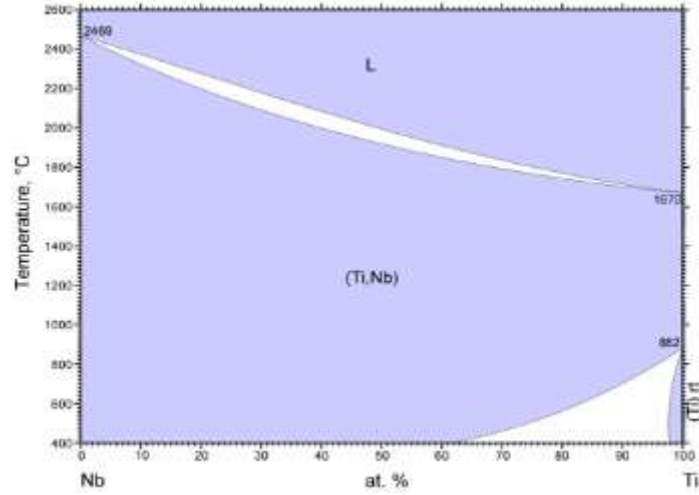
Nb-Ti-Pd üçlü sisteminin ana özelliği hacim merkezli kübik yapıda ince filmlerin elde edilmesine olan yatkınlığıdır. Ti oda sıcaklığında hekzagonal yapıda olmakla beraber yüksek sıcaklıkta hacim merkezli kübik yapıya dönüşmekte dolayısı ile hmk yapı oluşturma potansiyeli olan bir elementtir. Bilindiği gibi Nb hacim merkezli kübik (hmk) yapıdadır. Nb-Ti-Pd üçlü denge diyagramına literatürde rastlanmamıştır. Üçlü sistemde yer alan ikili denge diyagramları Şekil 4.4.1 de verilmektedir. Bu bölümde önce hmk yapıdaki hidrojen ayırıcı membranlar hakkında bir değerlendirme yapılacak takiben Nb-Ti-Pd üçlü sisteminde yapılan deneysel çalışma sonuçları verilecektir.

4.4.1 Hacim Merkezli Kübik Yapılı Hidrojen Ayırıcı Membranlar

Hmk yapıdaki membranlara ilgi temelde sahip oldukları yüksek geçirgenlikle ilgilidir. Nitekim element olarak Nb, V ve Ta da elde edilen geçirgenlik değerleri Pd'dan daha iyidir, Şekil 2.2. Bununla birlikte anılan elementlerin membran olarak kullanılması durumunda ince de olsa, gene katalitik etkisi nedeni ile bir Pd tabakasına ihtiyaç duyulmaktadır.

Hmk yapıdaki membranlar klasik metalurjik yöntemleri ile de üretilebilmektedir. Nitekim Nambu vd. (2007) Nb folyoları membran olarak kullanmışlardır. Bu çalışmada folyolar ark ergitme ile düğme külçe halinde dökülmüş ve takiben soğuk haddelenerek folyolara dönüştürülmüştür. 500 µm kalınlığında elde edilen folyolar takiben 1473 K de argon altında bir tavlama işleminden geçirilmiştir. Son olarak folyo, argon plazma ile yüzey temizleme işleminden geçirilmiş ve RF magnetron sıçratma ile 200 nm kalınlığında Pd ile kaplanmıştır. Hmk yapıdaki membranlarda var olan kırılma sorunu bu çalışmada amaca uygun tarzda şekillendirilen bir zımbalı yükleme deneyi ile tespit edilmiş, bu şekilde sünekten kırılma geçiş koşulları tespit edilmiştir. Buxbaum ve Kinney (1996), Nb ve Ta ısıtma değiştirme borularının ayırıcı membran olarak kullanılabilme potansiyelini irdelenmiştir. Denenen borular içerisinde 70 µm et kalınlıklı en ince boru 693 K'da 0.00147 mol/m² s Pa^{1/2} lik değerle en yüksek geçirgenliği vermiştir. Uzun süreli olarak test edilen boruda bir aylık süre sonunda geçirgenlikte % 15 lik bir azalma olduğu tespit edilmiştir.

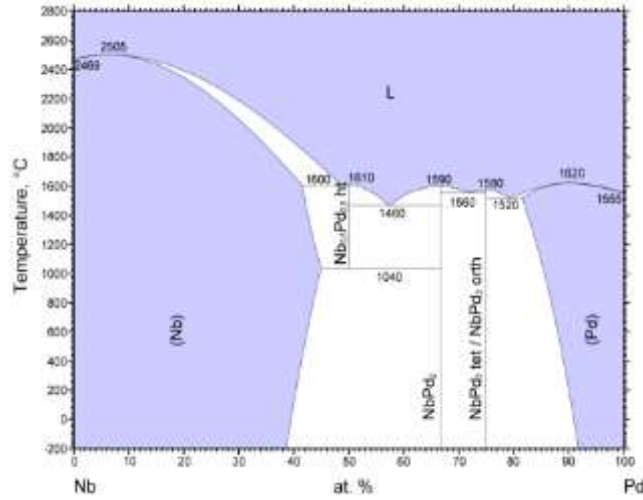
Moss vd. (1998), Nb ek olarak V ve Ta ayırıcı membranları incelemiştir. Tüm membranlar her iki yüzeyinde ince bir Pd tabakası ile kaplanmıştır. Kaplama öncesi membranlar iyon işleme yöntemi ile bir yüzey hazırlama işleminden geçirilmiştir. Membranlar 775 saate varan



a)Ti-Nb Faz Diyagramı (Massalski 1990)

| Fazlar | Prototip | Pearson Sembolu | Uzay Gurubu |
|---------------------------|----------|-----------------|-------------|
| Ti | Mg | hP2 | 194 |
| $a = b = 0.296, c = 0.47$ | | | |

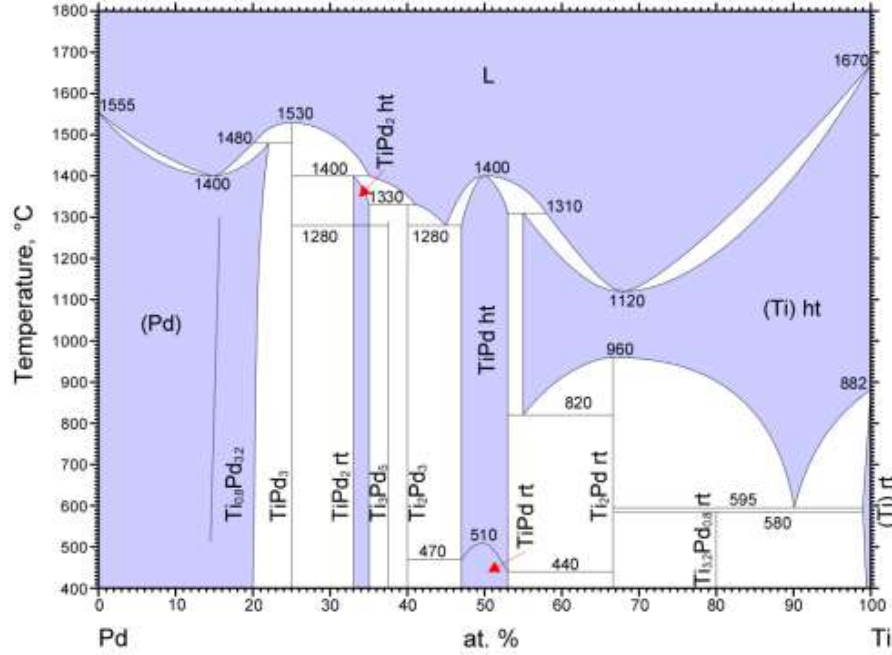
| Fazlar | Prototip | Pearson Sembolu | Uzay Gurubu |
|--------------------|----------|-----------------|-------------|
| Nb | W | cI2 | 229 |
| $a = b = c = 0.33$ | | | |



b) Nb-Pd Faz Diyagramı (Kaufman 1990)

| Fazlar | Prototip | Pearson Sembolu | Uzay Gurubu |
|---------------------------------------|-------------------|-----------------|-------------|
| Nb | W | cI2 | 229 |
| $a = b = c = 0.33 \text{ nm}$ | | | |
| NbPd₂ | MoPt ₂ | oI6 | 71 |
| $a = 0.2839, b = 0.3886, c = 0.48301$ | | | |
| Pd | Cu | cF4 | 225 |
| $a = b = c = 0.389 \text{ nm}$ | | | |

| Fazlar | Prototip | Pearson Sembolu | Uzay Gurubu |
|--|-------------------|-----------------|-------------|
| NbPd₃ | TiAl ₃ | tI8 | 139 |
| $a = b = 0.3895 \text{ nm}, c = 0.7913 \text{ nm}$ | | | |
| NbPd₃ | NbPd ₃ | oP24 | 59 |
| $a = 0.5486, b = 1.3602, c = 0.4845$ | | | |



c) Pd-Ti Phase diagram Murray 1990)

| Fazlar | Prototip | Pearson Sembolu | Uzay Gurubu | Fazlar | Prototip | Pearson Sembolu | Uzay Gurubu |
|---|---------------------------------|-----------------|-------------|---|---------------------------------|-----------------|-------------|
| Pd a = b = c = 0.389 | Cu | cF4 | 225 | Ti₂Pd₃ a = 1.4364, b = 0.4622, c = 0.4717 | Ti ₂ Pd ₃ | oS20 | 63 |
| Ti_{0.8}Pd_{3.2} a = b = c = 0.382 | Cu ₃ Au | cP4 | 221 | TiPd a = 0.459 nm, b = 0.28 nm, c = 0.484 nm | AuCd | oP4 | 51 |
| TiPd₃ a = b = c = 0.3927 | Cu ₃ Au | cP4 | 221 | Ti₂Pd a = b = 0.3118, c = 0.9895 | CuZr ₂ | tI6 | 139 |
| TiPd₂ a = b = 0.324, c = 0.848 | MoSi ₂ | tI6 | 139 | Ti_{3.2}Pd_{0.8} a = b = c = 0.321 | W | cI2 | 229 |
| Ti₃Pd₅ a = b = 0.3263, c = 1.1436 | Ti ₃ Pd ₅ | tP8 | 123 | Ti a = b = 0.296 nm, c = 0.47 | Mg | hP2 | 194 |

Şekil 4.4.1. Ti-Nb-Pd üçlü sisteminde ikili denge diyagramları. Fazlar, fazların kristal yapıları ve latis parametreleri (nm olarak) ayrıca verilmiştir, a) Ti-Nb, b) Nb-Pd ve c) Pd-Ti.

uzun süreli testlere tabii tutulmuştur. Membranlarda yüksek geçirgenlik elde edilmiş ancak uzun süreli kullanımda kırılma sorunu yaşanmıştır.

Kırılma tüm hmk membranların ortak sorunu olması nedeni ile önemli sayıda çalışma bu soruna odaklanmış ve sorun anlaşılabilirliği ve çözümü için çalışılmıştır. Bu amaçla Ti, Ni, V ve Nb içeren 250'nin üzerinde farklı kompozisyon Paglieri (2008) tarafından araştırılmıştır. Bu çalışmada membranlar ark eritme yöntemi ile üretilmiş ve 0.3-0.5 mm kalınlığında



diskler tel erozyonla kesilmek sureti ile hazırlanmıştır. Mevcut oksit tabakasının alınmasını takiben yüzeyler 100 nm' lik Pd ile kaplanmıştır. Membranlar 973 K' de ve 0.3 MPa basınç altında yaklaşık 500 saat süreyle test edilmiştir. Bu çalışmada V esaslı kompozisyonlar hariç diğerleri kırılğan bir davranış sergilemişlerdir. V esaslı membranlarda Pd ile kıyaslanabilir geçirgenlik değerleri elde edilmiştir.

Pagliari vd. (2005) yılında gerçekleştirdikleri bir çalışmada V-Cu ve V-Ti sistemlerini incelemişlerdir. Değerlendirilen kompozisyonlar içerisinde ağırlıkça V-%5Ti ve V-%10Cu en olumlu sonuçların elde edildiği alaşımlar olmuştur. Benzer şekilde V-Pd sisteminde en iyi sonuç V-%10 Pd'de elde edilmiştir (Pagliari vd. 2008). Bu alaşımda 673 K' da 3.86×10^{-8} mol/m.s.Pa^{0.5} lik bir geçirgenlik değeri elde edilmiştir. Bu değer ticari kompozisyon olan Pd-%23Ag alaşımının geçirgenliğinden bir miktar daha iyidir. Membran, 1400 saat gibi uzun sürelerde başarı ile kullanılmış ancak kullanım sonrası soğuma sırasında 391 K gelindiğinde hidrojen kırılğanlığı nedeni ile çatlamıştır. Zhang vd. (2002) V-Al sistemini (%at0.1-40 Al) aralığında incelemiş, örnekleri ark ergitme yöntemi ile üretmiş ve takiben 2mm' ye soğuk haddelenmişlerdir. Elde edilen membranlar 523-673 K sıcaklık aralığında test edildiğinde kırılğanlık göstermiş ve kırılğanlık Al içeriğinin atomik olarak %20 değerinin üstüne çıkması durumunda daha belirgin hale gelmiştir. Magnone vd. (2012) 0.5 mm kalınlıklı V-1at%Y membranlarını üretmişler ve 673 K' da saf H₂, H₂-CO₂ ve H₂-CO gaz karışımı altında 1.5-3.0 bar basınç aralığında test etmişlerdir. Bu çalışmada en yüksek geçirgenlik ~32 mL/min.cm² lik değerle saf hidrojenle elde edilmiştir. V-Ni sistemi, Zhang vd. (2003) ve Dolan vd. (2011) tarafından incelenmiştir. İkinci çalışmada bazı üçlü kompozisyonlar da incelenmiş ve bunlar arasında Ti ilavesi durumunda geçirgenliğin yüksek değerlere sahip olduğu tespit edilmiştir.

Ti normal koşullarda hekzagonal kristal yapısına sahip olmakla beraber ince film olarak çöktürüldüğünde hmk yapıda da olabilmektedir. Nitekim Kong vd. (1992) DC magnetron sıçratma yöntemi ile Ti'ü hmk yapıda (β -Ti) elde etmişlerdir. Hmk yapıdaki Ti da hidrojenin eriyebilirliği α -Ti' (hekzagonal yapıdaki Ti) ye oranla daha yüksek bulunmuştur. Ti-13V-11Cr-3Al kompozisyonu -% ağırlık olarak- Hill (1984) tarafından çalışılmış, yapının hmk olduğu ve 573-698 K sıcaklık aralığındaki geçirgenliğinin alaşımlandırılmamış Pd'den daha iyi olduğu gözlenmiştir.

Yukawa vd. (2008) Nb-%5 mol X (X = Ru and W) alaşımlarını argon altında ark ergitme ile üretmişlerdir. Alaşımlar uygun sıcaklık ve basınç koşullarında kullanıldığında kırılğanlık göstermemişlerdir. Ayrıca araştırmacılar, Nb'a yapılan Ru veya W ilavesinin hidrojen yayınma hızını yüksek sıcaklıklarda arttırdığını ve bu durumun geçirgenliği pozitif tarzda



etkilediğini belirtmektedirler. Awakura vd. (2011) Nb-W-Mo alaşımları ark ergitme ile üretmişler ve soğuk haddeme sureti ile 0.5 mm kalınlığında membranlar elde etmişlerdir. Awakura vd. (2011) ya göre yapılan Mo ilavesi Nb-W alaşımında hidrojen çözünürlüğünü azaltmakta ve bu şekilde oluşması muhtemel kırılmalığının önüne geçilmektedir.

Aoki vd. (2005, 2006 ve 2012) Nb'ca zengin Nb-Ti-Ni ve Nb-Ti-Co üçlü sistemlerini incelemişlerdir. Yapılan Ni veya Co ilavesi ile alaşımlar ötektik iki fazlı bir yapı geliştirmişlerdir. Nb-Ti-Ni sisteminde yapı, birincil olarak hmk yapıdaki (Nb, Ti) katı eriyiğinden ve {hmk (Nb, Ti) +B2-TiNi} ötektik karışımından oluşmuş, Nb-Ti-Co sisteminde ise, birincil faz (Nb, Ti) iken ötektik faz {(Nb, Ti)+TiCo} olarak oluşmuştur. Bu sistemlerde geçirgenlik ana olarak birincil hmk yapıdan kaynaklanırken ötektik fazın katkısı kırılmalığının azaltılması şeklinde olmuştur. Bu çalışmada Nb₅₆Ti₂₃Ni₂₁ kompozisyonu için 673 K' da 3.47×10^{-8} mol/m.s.Pa^{0.5} lik bir geçirgenlik değeri verilmektedir. Nb-Ti-Co üçlü sisteminde aynı sıcaklıkta en yüksek geçirgenlik 3.99×10^{-8} mol/m.s.Pa^{0.5} lik değerle Nb₆₀Ti₂₁Co₁₉ kompozisyonunda elde edilmiştir. Bu değer saf Pd da elde edilen değer 2.6 katıdır.

Ark ergitme ve haddeme sureti ile üretilen membranlar genellikle kalındır. İnce membranlar diğer yöntemlerle örneğin ince film çöktürme yöntemleri ile üretilebilmektedir. Xiong vd. (2010) magnetron sıçratma yöntemi ile Nb₄₀Ti₃₀Ni₃₀, kompozisyonunda ince film membranlar üretmişlerdir. Membranlar yüksek saflıkta argon ortamında 4.5 mTorr da 60 dakika süre ile 298, 573 and 773 K'lik altlık sıcaklıklarında çöktürülmüştür. 298 K da çöktürülen membran 973 K da 30 dakika süre ile vakumda tavlanmıştır Araştırmacılar geçirgenliğin 6-12 µm' luk Pd/Nb₄₀Ti₃₀Ni₃₀/Pd/PNS kompozit yapıda en üstün düzeyinde olduğunu, bu koşullarda ölçülen hidrojen akı değerinin kendi başına test edilen Nb₄₀Ti₃₀Ni₃₀ ve Pd' den daha iyi olduğunu gözlemlemişlerdir.

Hmk yapıdaki membranların daha yüksek geçirgenliğe sahip olması Pd esaslı alaşımların hmk yapıda üretilip üretilmeyeceğinin sorgulanmasına neden olmuştur. Howard vd. (2004) Pd-Cu sistemini bu amaçla incelemişler ve Cu' nun %40-47 aralığında olması durumunda yapının hmk olduğunu tespit etmişlerdir. Hmk yapıdaki söz konusu alaşımlar 833-863 K üstü sıcaklıklarda yüzey merkezli kübik (ymk) yapıya dönüşmekte ve bu dönüşüm geçirgenlikte ciddi bir düşüşe neden olmaktadır. Araştırmacılar, ilginç olarak ymk yapıya dönüşen membranın soğutulması ile hmk yapının tekrar oluştuğunu ancak geçirgenlik değerinin eski değerine dönmediğini belirtmektedir.



Yukarıda görüldüğü gibi hmk yapıdaki membranlar hidrojen ayırma işlemi açısından önemli bir gurubu ifade etmektedir. Bu bölümde seçilmiş olan Pd-Ti- Nb üçlü sistemi bu açıdan özellikle anlamlıdır. Nb hmk yapıdadır. Ti oda sıcaklığında hekzagonal olmakla beraber hmk yapıda allotropu nedeni ile hmk yapı verebilme potansiyeli vardır. Bu açıdan Pd-Ti- Nb sisteminde geniş bir bölgenin hmk yapıda olması beklenmektedir.

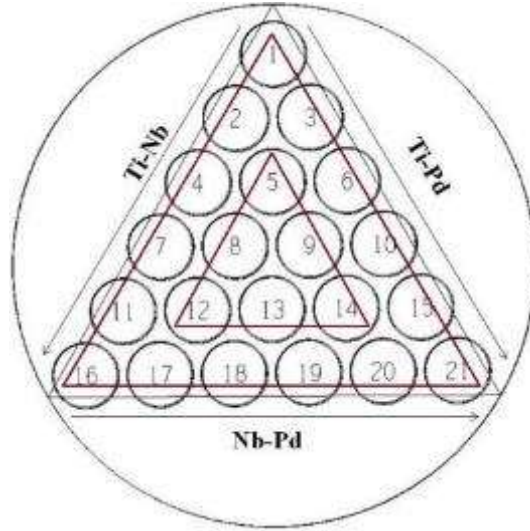
4.4.2 Deneysel Yöntemler

Nb-Ti-Pd sistemi olabildiğince geniş kompozisyon aralığında incelenmiş ve bu amaçla Bölüm 4.2' de verilen parametreler kullanılmıştır. Bu amaçla Nb 52 (288 V ve 0.18 A), Ti 120 ve Pd 29 Watt güçle yüklenmiştir. Altlığı oluşturan 21 membranlık numune tutucu, cam altıklarla yüklenmiş ve sistem 3 mikron ince film verecek şekilde toplam 4 saat 10 dakika boyunca çalıştırılmıştır. Membranların üçgensel dağılımı Şekil 4-3.5(b)' da verilenlerle aynıdır. Membranların hidrojenle etkileşiminde kullanılan yöntem Bölüm 3.2' de ayrıntıları ile verildiği için bu bölümde ayrıca tekrarlanmayacaktır.

4.4.3 Nb-Ti-Pd Üçlü Sisteminde Membran Faz Yapısı

Hızlı tayin yaklaşımı içerisinde üçgen yapıda dizili altlıklar üzerine çöktürülen membranlar toplam 21 adet olup, bu membranların kompozisyonları önceki Bölümde Tablo 4.2.1' de verilmektedir. Şekil 4-4.2' de gösterildiği gibi numuneler iç içe geçmiş iki üçgenin kenarlarını oluşturmaktadır. Bu nedenle yapı içerisinde numune konumları da tekrar gösterilmiştir. Bu bölümde yapılacak değerlendirme üçgen kenarları baz alarak dışarıdan içeriye doğru gidilmek sureti ile yapılacaktır.

Ti-Nb dış kenarında yer alan toplam 6 adet numunede tespit edilen tipik X-ışınları difraktogramları Şekil 4-4.3' de verilmektedir. Şekil 4-4.3 (a) Ti köşesine yakın olup, difraktogram α -Ti yapısı ile uyumludur. Burada dikkat çekici bir husus membranın şiddetli

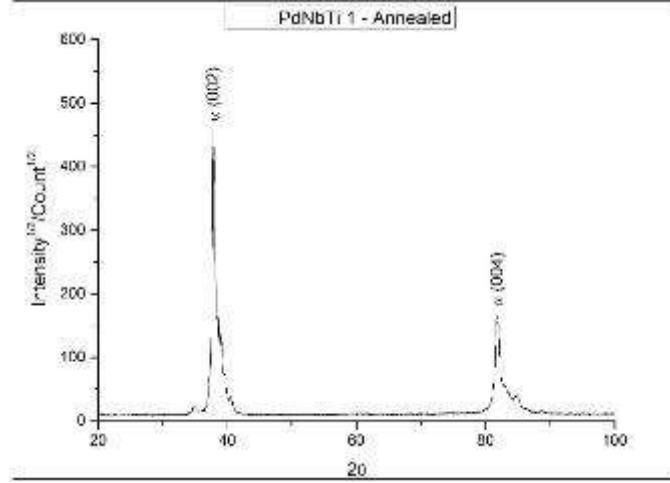


Şekil 4-4.2. Numune diziliminde oluşan içe içe geçmiş üçgen kenarları.

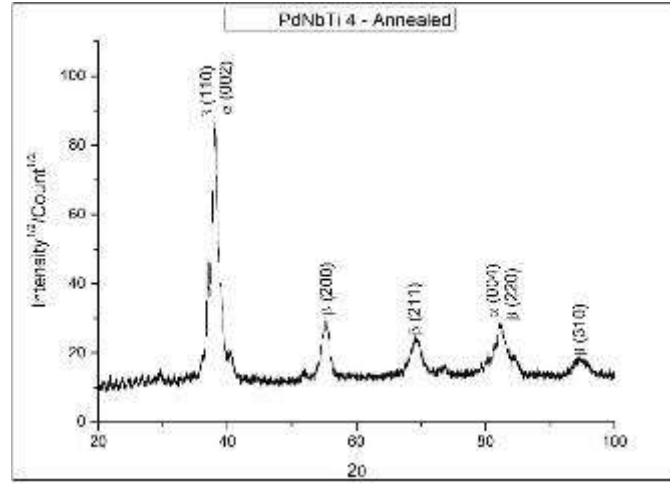
kolumnar bir yapıda oluşmuş olmasıdır. Bu yapı içerisinde bazal düzlemler altlık yüzeyine paralel olup, bu durum bazal düzlemlerinden gelen kırınımın diğer kırınımlardan daha kuvvetli olmasına neden olmaktadır. Şekil 4-4.3 (b) 4 numaralı numuneye ait olup bu numunenin yaklaşık kompozisyonu $Nb_{30}Ti_{51}Pd_{19}$ dur. Bu membranda iki set kırınım bulunmaktadır. Bu setlerden biri yukarıdaki kırınımlara çok yakın konumları kapsamaktadır. İkinci set kırınım hmk yapı ile uyumludur. Bu durum anılan numunede α yapısının sürdüğüne işaret etmektedir.

Şekil 4-4.3 (c) Nb kösesine yakın membran olup, burada tespit edilen kırınım hmk yapı ile uyum içerisindedir. Verilen gözlemlerden Ti-Nb hattında hmk yapı β fazının Nb tarafında yer aldığını, bu köşe ve yakınında yer alan iki membranda da yapının tek fazlı olduğunu göstermektedir. Şekil 4-4.2 (b) de yukarıda belirtildiği gibi iki fazlı yapı yer almakta ancak Ti köşesindeki iki numune gene tek fazlı α -yapısında olup burada kristal yapısı hekzagonaldir.

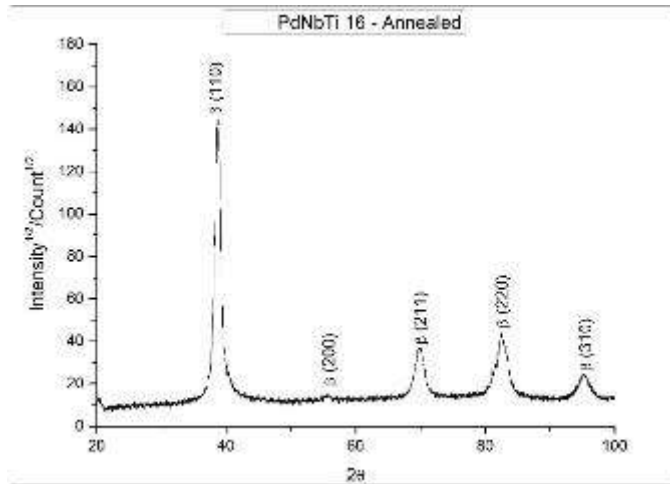
Ti-Nb iç hattında yer alan toplam 3 membrandan, $Nb_{21}Ti_{51}Pd_{28}$ kompozisyonuna 5 numaralı numune iki fazlı yapıdadır, Şekil 4-4.4. Ağırlıklı faz Ti_2Pd (18-0958) intermetaliği olup bunun yanında bir miktar β fazı yer almaktadır. Diğer iki numunede β -fazı egemen bir yapı mevcuttur.



a)

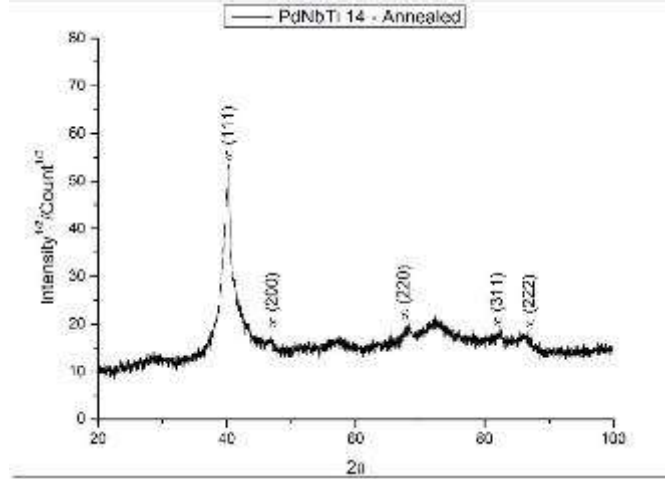


b)

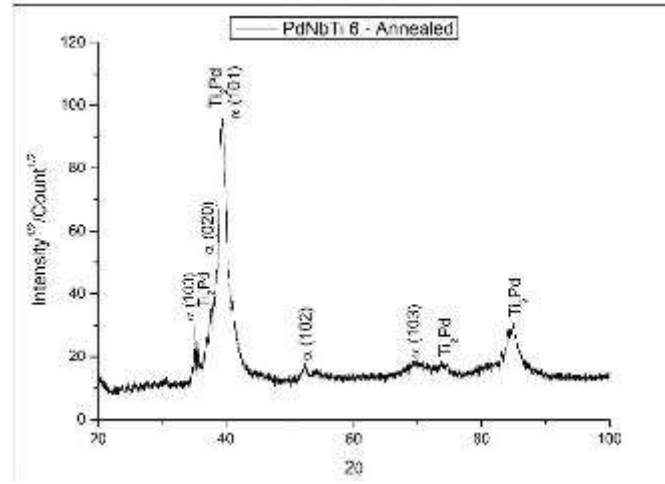


c)

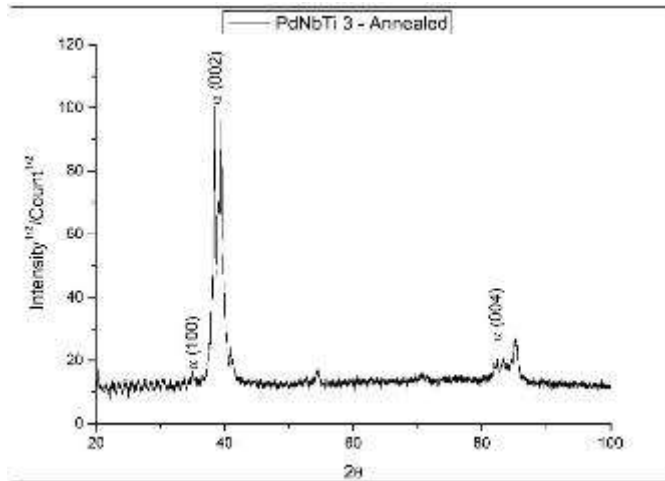
Şekil 4-4.3. Ti-Nb dış hattında yer alan membranlarda tipik X ışınları kırınimleri, a) $Nb_{10}Ti_{77}Pd_{13}$ kompozisyonu (membrane no:1), b) $Nb_{30}Ti_{51}Pd_{19}$ kompozisyonu (membran no:4) ve c) $Nb_{76}Ti_{11}Pd_{13}$ kompozisyonu membran (membran no:16).



Şekil 4-4.6. Nb₂₄Ti₂₄Pd₅₂ (membran no:14) kompozisyonuna ait x ışınları kırınımı.

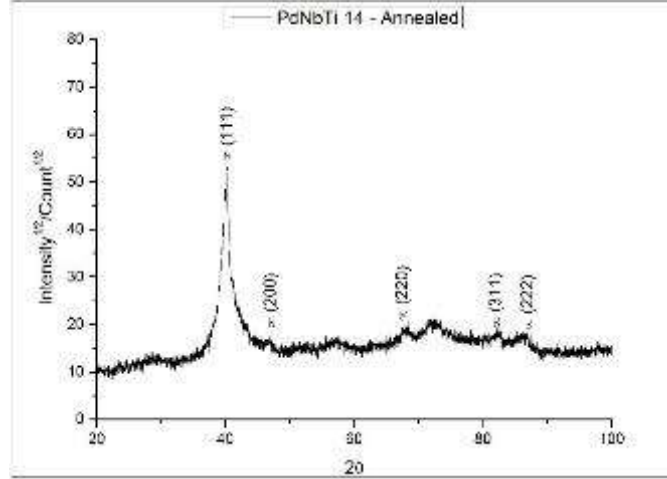


a)

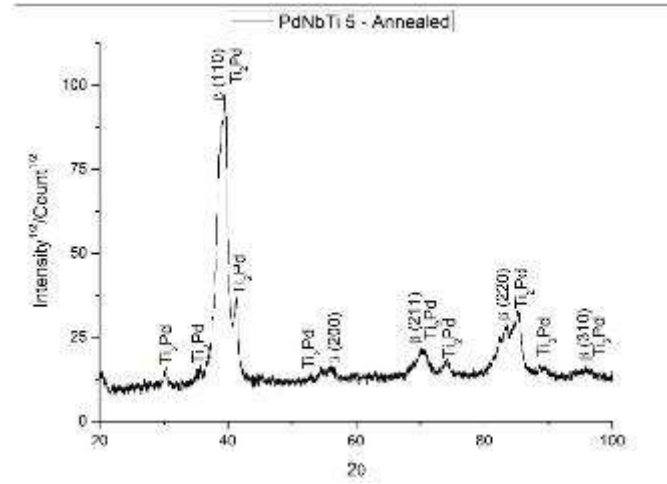


b)

Şekil 4-4.7. Pd-Ti dış hattında yer alan membranlarda tipik X ışınları kırınımları, a) Nb₁₅Ti₅₁Pd₃₄ kompozisyonu (membran no:6) ve b) Nb₁₇Ti₆₆Pd₁₇ (membran no:3).



a)



b)

Şekil 4-4.8. Pd-Ti iç hattında yer alan membranlarda tipik X ışınları kırınımları, a) $Nb_{24}Ti_{24}Pd_{52}$ (membran no:14), b) $Nb_{21}Ti_{51}Pd_{28}$ (membran no:5).

Nb-Pd dış hattında tipik X-ışın kırınımları Şekil 4-4.5 (a) ve (b) de verilmektedir. Nb köşesindeki β -yapısı, takip eden iki örnekte de devam etmektedir. Üçüncü membranda yapı bir hayli farklıdır. Burada Pd+NbPd₃ (43-1417) olmak üzere iki fazlı bir yapı mevcuttur. Pd köşesine kadar takip eden numuneler sadece ymk yapıdaki Pd fazını içermektedir.

Nb-Pd iç hattında yapı nispeten sadedir. İlk iki membranda baskın faz β yapısı iken, $Nb_{24}Ti_{24}Pd_{52}$ membranında baskın faz Pd' dir, Şekil 4-4.6.

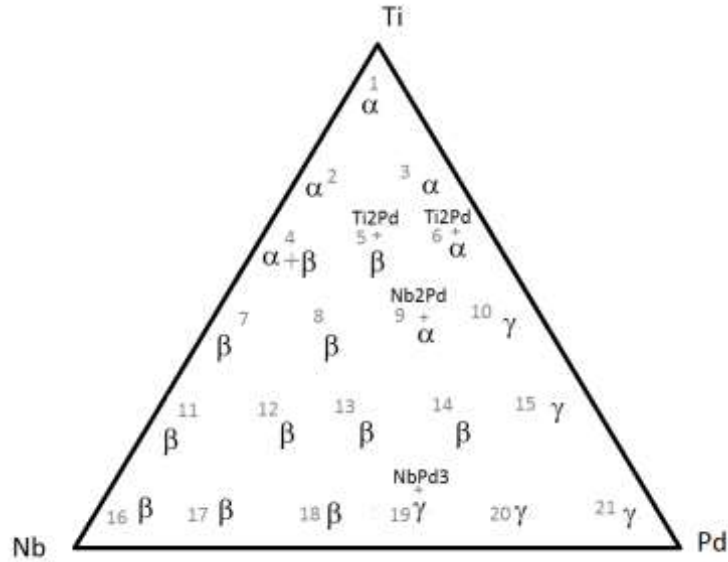
Pd- Ti dış hattında Pd köşesinde mevcut olan ymk yapı, takip eden ilave iki numunede de devam etmektedir. Takiben yer alan $Nb_{15}Ti_{51}Pd_{34}$, 6 numaralı membranda Ti içeren iki faz mevcuttur. Bunlar α -Ti ve Ti₂Pd intermetaloidüdür, Şekil 4-4.7 (a). Ti köşesine doğru takip eden

numunelerde tek faz baskındır. Şekil 4-4.7 (b) $Nb_{17}Ti_{66}Pd_{17}$ kompozisyonundaki 3 numaralı membrana aittir. Bu membranda yapı α -ti olmakla beraber yukarıda Ti köşesinde gözlenen aşırı şiddetli bazal yönelim bu membranda daha az baskındır.

Pd-Ti iç hattında $Nb_{24}Ti_{24}Pd_{52}$ kompozisyonundaki memranda baskın faz Pd dir, Şekil 4-4.8 (a). Takip eden iki membranda iki fazlı bir yapı mevcut olup bu fazlardan biri α -yapısındaki faz diğeri ise Ti_2Pd intermetalidir Şekil 4-4.8 (b).

Yukarıda verilen faz yapıları üçlü sisteme işlenmiş şekli ile Şekil 4-4.9' da verilmektedir. Burada görüldüğü üzere α yapısı Ti köşesinde az sayıda membranı kapsamaktadır. Pd yapısı, -bu yapı Şekil 4-4.9' da γ olarak isimlendirilecektir- Pd köşesinden Ti köşesine ve Nb köşesine doğru doğrusal olarak yayılmakta iç bölgelere daha az nüfuz etmektedir. Alan olarak en geniş bölge β yapısındaki membranlardır. Bu bölge Nb köşesinden başlamakta ve üçlü diyagramın içlerine doğru geniş bir alana nüfuz etmektedir. Bu açıdan yapılan üçlü sistem seçimi isabetli olmuş ve geniş bir alanda arzu edilen β yapısı elde edilmiştir.

Yukarıda verilen yapı içerisinde Ti köşesine yakın geçiş bölgelerinde Ti_2Pd intermetalığının, gene Pd tarafındaki geçiş bölgelerinde is Nb-Pd intermetaliklerinin oluştuğu gözlenmektedir.

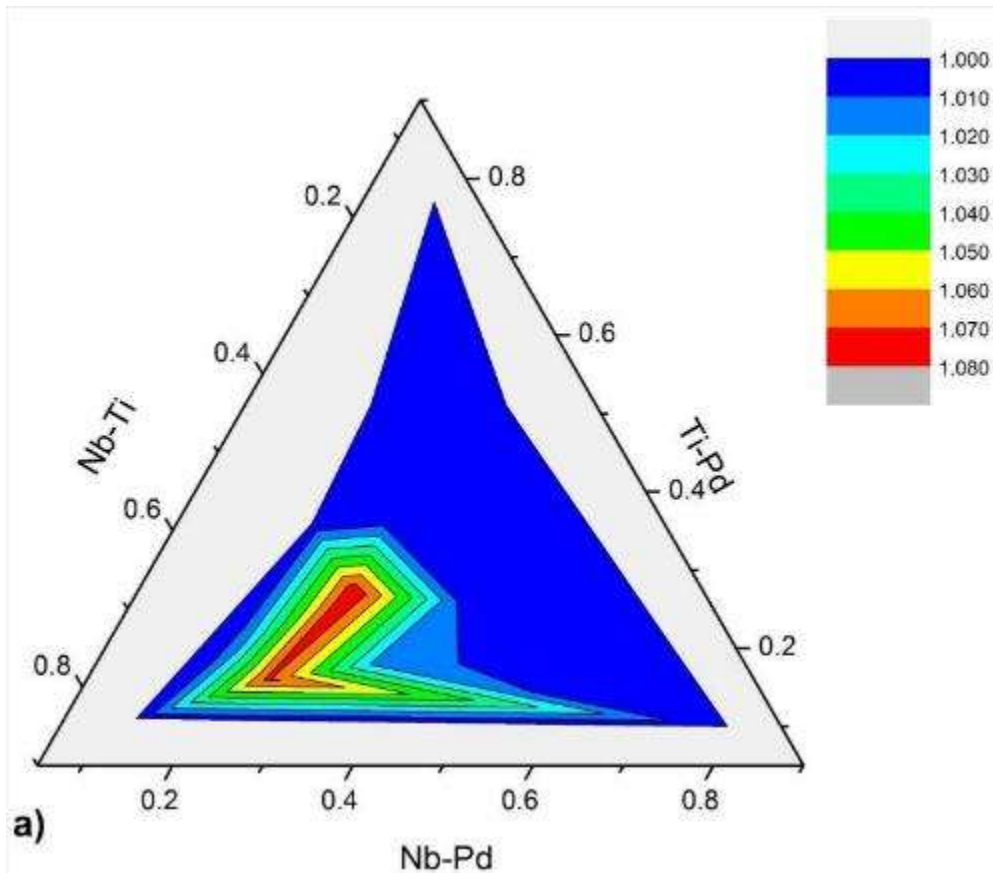


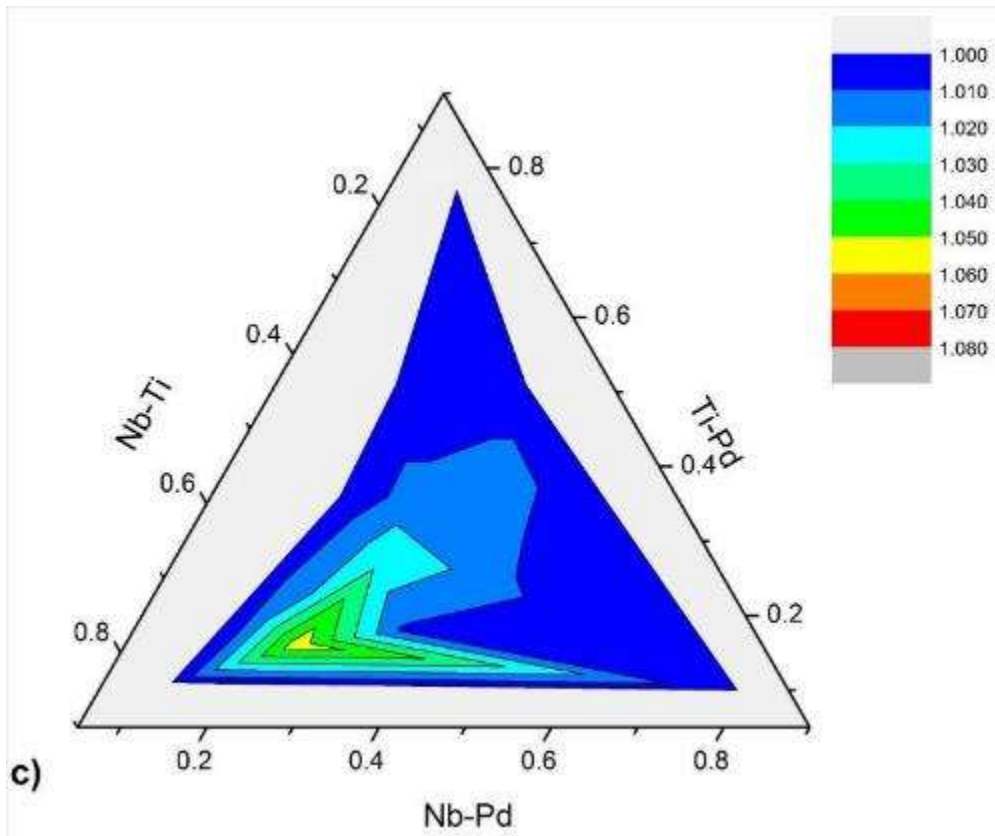
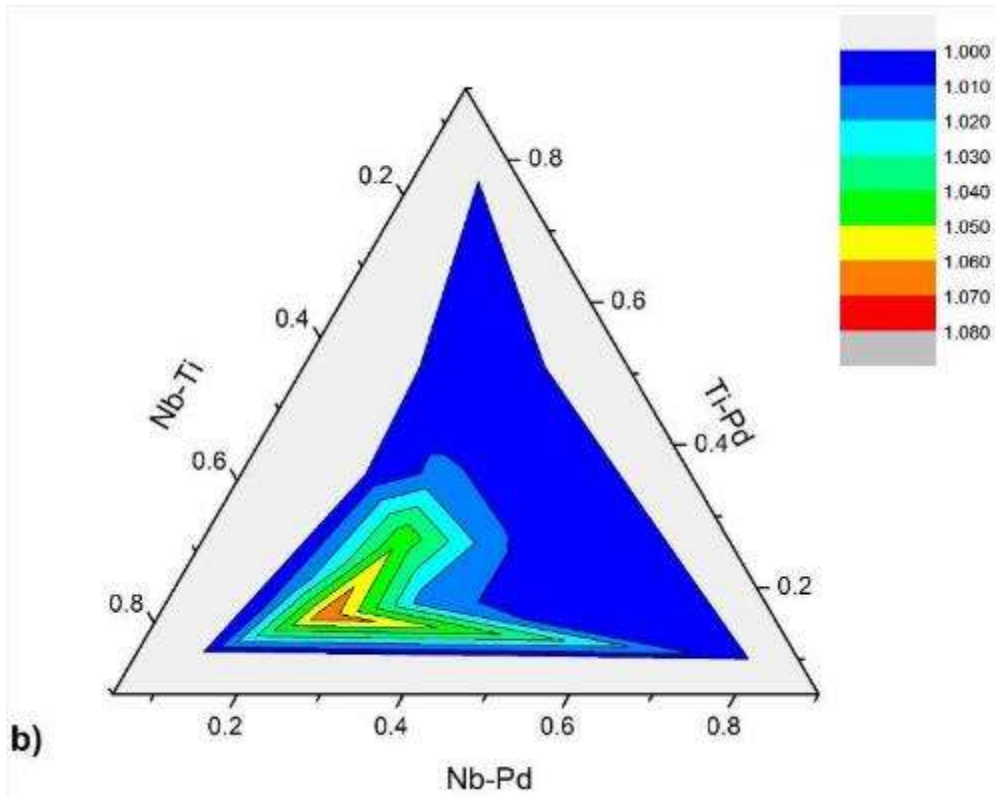
Şekil 4-4.9. Nb-Ti-Pd sisteminde membran faz yapısının üçlü alandaki dağılımı. Görüldüğü üzere β yapısı en egemen yapıdır.

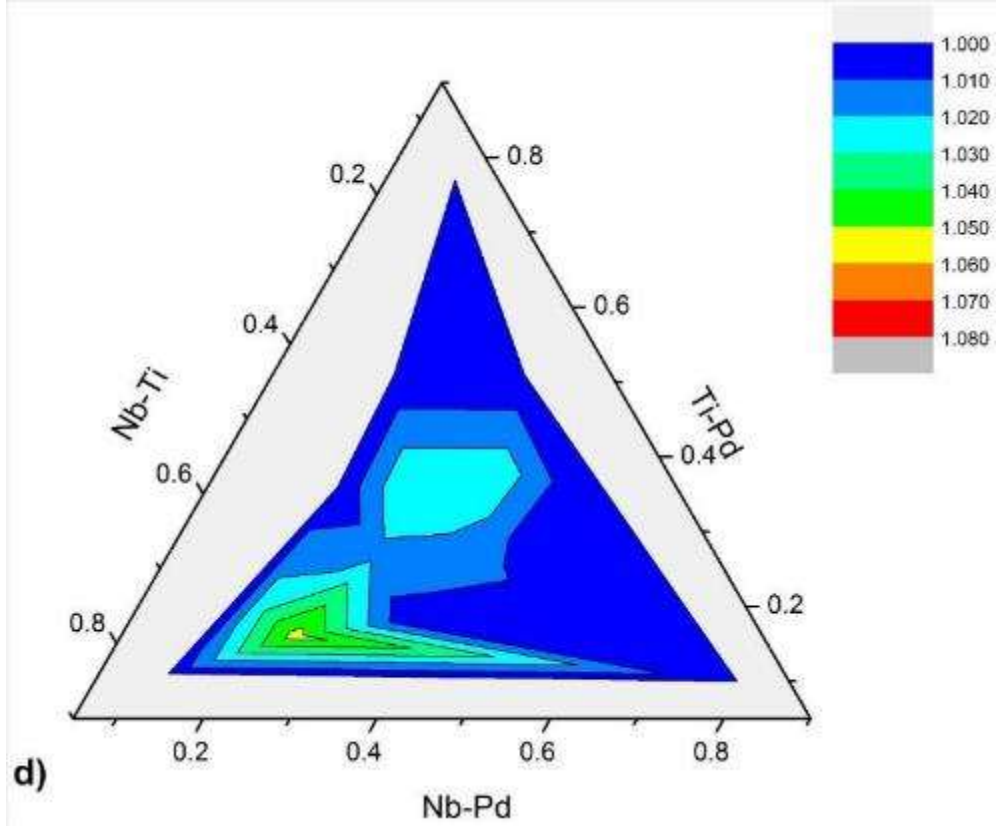
4.4.4 Nb-Ti-Pd Üçlü Sisteminde Membranların Hidrojenle Etkileşimi

Yukarıda içyapısal değerlendirmesi verilen toplam 21 membranın her biri Bölüm 3.2 de belirtilen uygulama içerisinde direnç ölçümüne tabii tutulmuştur. Bu ölçüm izokronal olarak argon atmosferinde ve hidrojen-argon karışım gazı altında yapılmış ve elde edilen direnç değerleri birbirlerine kıyaslanarak değerlendirilmiştir. Deney, membranların önce argon atmosferi altında (1 bar) 450 °C 5 K/dk hızla ısıtılması ve gene aynı hızla soğultması şeklinde olmuş ve işlem süresince direnç değişimi takip edilmiştir. Takiben aynı işlem karışım gazı (Ar-%6H₂) 1 bar altında tekrarlanmıştır. Sonuçlar R_{H_2}/R_{Ar} olarak belirlenmiş ve bu oran 300, 350, 400 ve 450 °C sıcaklıkları için tespit edilmiştir.

Şekil 4-4.10 üçlü sistemde tespit edilen dirençle izodirenç haritası olarak vermektedir. Burada görüldüğü gibi hidrojenle etkileşime giren numuneler sadece β bölgesinde olup bu numuneler Nb₄₄Ti₂₇Pd₂₉ (membran no:12) kompozisyonu ve onun çevresinde yer alan numunelerdir.







Şekil 4-4.10. Üçlü sistemde ısıtma sırasında tespit edilen dirençle izodirenç haritası, a) 300, b) 350, c) 400 ve d) 450 °C.

4.4.5 Sonuç

Hızlı tayin yöntemi ile yapılan çalışmada Nb-Ti-Pd sistemi Nb %10-76, Ti %10-77 ve Pd %13-79 aralığında değerlendirilmiştir. Anılan bölgenin önemli bir bölümünde yapının hacim merkezli kübik olduğu tespit edilmiştir. Verilen bölge içerisinde $Nb_{44}Pd_{29}Ti_{27}$ odaklı olmak üzere bu kompozisyondan $Nb_{33}Pd_{41}Ti_{26}$ ve $Nb_{36}Pd_{28}Ti_{36}$ ya uzanan doğrusal hatlar ve çevresindeki kompozisyonlar muhtemel ayrıcı membran kompozisyonları olarak tespit edilmiştir.



5. SONUÇ

Bu çalışma sentetik gaz ve benzeri hidrojen ihtiva eden gazlardan hidrojenin ayrılması için metal esaslı ayırıcı membranların geliştirilmesini konu almaktadır. Çalışma dört kısımdan oluşmaktadır. Birinci kısım membranlara yönelik destek malzemelerini konu almaktadır. İkinci kısım hızlı tayin yöntemine uygun vakum çöktürme birimi ve membran karakterizasyon yöntemlerini kapsamaktadır. Üçüncü ve dördüncü kısımda sırası ile hızlı tayin yöntemi Ag-Ti-Pd ve Nb-Ti-Pd üçlü sistemlerine uygulanmıştır. Yapılan çalışma ile elde edilen sonuçlara aşağıda verilmektedir.

Destek malzemesine yönelik bir dizi alternatif değerlendirilmiş ve bu değerlendirme sonucunda

- 1- Paslanmaz çelik filtrelerin ıslahını veya yüzey modifikasyonunu esas alan çalışmaların akımsız kaplama ile oluşturulan kalın filmler için uygun olduğu, bu çalışmada hedeflenen birkaç mikronluk filmler için ise aşırı yüksek yüzey engelleri nedeni ile kullanımlarının uygun olmadığına
- 2- Anodik alümina ve Vycor cam destek malzemelerinin nanometre boyutunda gözenek vermesi nedeni ile amaca uygun olduğu, özellikle Vycor camın altlık olarak kullanılabileceği

sonuçlarına varılmıştır.

Hidrojen ayırıcı membranların üretimi için oluşturulan vakum çöktürme birimi, üçgensel geometride yer alan 3 adet sıçratma kaynağı içermekte ve gene sistem bu kaynakların üzerinde yer alan üçgensel geometride dizili 21 adet disk içeren bir magazin altlık ihtiva etmektedir. Bu sistem;

- 3- Tek bir deneyde kompozisyonları birbirinden farklı ince film membranların çöktürülmesine olanak vermekte ve bu şekilde bir membran kütüphanesi oluşturulmasına olanak vermektedir.
- 4- Ortama yapılan argon beslemede basıncın ve altlık sıcaklığının kontrolü ile membranlar farklı yapılarda oluşturulabilmekte, yüksek altlık sıcaklığı ve düşük



argon besleme basıncı iyi oluşmuş kristalen membranlar verirken, sıcaklık ve besleme basıncına ilişkin parametrelerin ayarlanması ile nanoyapılı ve/veya amorf yapıda membranların üretilmesi mümkün olmaktadır.

Oluşturulan kütüphanede yer alan membranlar hidrojenle etkileşime amaca uygun tarzda tasarlanan bir reaktörde sokulmuş ve membranlarda oluşan elektriksel direnç değişimi dört prob esasında yerinde ölçümle takibedilmiştir. Yapılan ölçümler;

- 5- Membranlarda ölçülen direncin ısıtma sırasında zamanla değiştiği ve bunun yapısal değişikliklerden kaynaklandığı tespit edilmiştir. Konuya ilişkin çalışma 400 °C' de 2 saatlik bir ısıtma işlemi yapının kararlı hale geldiğini ve böyle bir işlemin membran kullanımı öncesi gerekli olduğunu göstermiştir.
- 6- Belirtilen ısıtma işlemi uygulanması ile ince film membranda hidrojen atmosferi altında oluşan direnç değişimi membranın hidrojenle reaksiyona girmesi olarak değerlendirilmiş ve R_{H_2}/R_{Ar} bu reaksiyonun ölçüsü olarak kullanılmıştır. Burada R_{H_2} membranın hidrojen altındaki direncini R_{Ar} ise aynı koşullarda filmin argon atmosferi altındaki direncini göstermektedir.

Yukarıda verilen hızlı tayin yöntemi ile membran kütüphanesi oluşturma ve bu membranların direnç ölçümü esaslı değerlendirilmesi ilk olarak Ag-Ti-Pd sistemine uygulanmıştır. Pd-%20-30Ag kompozisyonun hidrojen ayırıcı membran olarak bilinen ticari bir kompozisyon olması nedeni ile yapılan çalışma Pd' ce az zengin kompozisyonlara odaklanmıştır. Yapılan çalışma ile;

- 7- Ag-Ti-Pd sistemi Ag %26-98, Ti %1-69 ve Pd %1-54 aralığında değerlendirilmiş ve yapının, verilen alanın geniş bir bölgesinde, Ag' ye odaklı olarak yüzey merkezli kübik yapıda olduğu tespit edilmiştir.

Özdirenç oranı esaslı yapılan haritalama ile;

- 8- Verilen bölge içinde $Pd_{54}Ag_{38}Ti_8$ ve yakın kompozisyonları muhtemel hidrojen ayırıcı filtre kompozisyonları olarak tespit edilmiştir. Bu tespit ticari alaşımlarda var olan Pd oranının azaltılması ile daha düşük maliyetli membranların geliştirilebileceğini göstermesi açısından önemlidir.



Takiben hızlı tayin yaklaşımı Nb-Ti-Pd sistemine Nb %10-76, Ti %10-77 ve Pd %13-79 aralığında uygulanmış ;

- 9- Nb-Ti-Pd sisteminde verilen alanın geniş bir bölgesinde Nb odaklı olarak hacim merkezli kübik yapıda olduğu tespit edilmiştir.

Özdirenç oranı esaslı yapılan haritalamada;

- 10- Verilen bölge içerisinde $Nb_{44}Pd_{29}Ti_{27}$ odaklı olmak üzere bu kompozisyondan $Nb_{33}Pd_{41}Ti_{26}$ ve $Nb_{36}Pd_{28}Ti_{36}$ ya uzanan doğrusal hatlar ve çevresindeki kompozisyonlar muhtemel ayrıcı membran kompozisyonları olarak tespit edilmiştir.

Sonuç olarak hızlı tayin sistemi içerisinde değerlendirilmiş bulunan iki sistemde muhtemel membran kompozisyonları tespit edilmiştir. Belirtilen yaklaşımın bu çalışmada kapsanmayan bölgelere odaklı olarak genişletilmesi veya yeni üçlü sistemlere uygulanması mümkündür.

Yukarıda verilen sonuçlar değerlendirilirken, bu sonuçların ince film membran-hidrojen etkileşimi temelinde yapıldığı unutulmamalıdır. Bu etkileşim hidrojenin membranda sadece çözünmesi şeklinde olabileceği gibi yeni bir hidrür fazın oluşumu şeklinde de olabileceği dikkate alınmalıdır. Burada tercih çözünmedir. Hidrür oluşumu çoğu kez aşırı hacim değişikliğine sebep olmakta bu da membranda kırılabilirliğe neden olmaktadır. Bu gözlem bu çalışmada yapılan haritalamada yüksek direnç oranlı bölgelerden ise bu değer nispeten daha düşük olduğu bölgelere odaklanmanın daha yararlı olabileceğine işaret etmektedir.

Yukarıda verilen çalışma Ag-Ti-Pd sistemine yüzey merkezli kübik, Nb-Ti-Pd sistemine ise hacim merkezli kübik yapıdaki ince filmlere odaklanmıştır. Elde edilen malzeme kütüphanesinin daha geniş bir çerçevede örneğin üçlü faz diyagramı tespiti içinde kullanımı mümkündür. Bu tespit her bir ince filmin XRD desenlerinin Reitveld analizi ile irdelenmesini ve membranlarda geçirimli elektron mikroskopi çalışmalarının yapılmasını gerekli kılmaktadır. Özellikle ince filmlerde olduğu gözlenen yönelimli yapı, sağlıklı faz yapışık tespiti birkaç tekniğin birlikte kullanımını gerekli kılmaktadır.



KAYNAKÇA

- Adhikari, S.F., 2006. "Hydrogen Membrane Separation Techniques", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 45, 875-881.
- Akyıldız, H., Çakmak, G., Tan, S., Öztürk, T., 2007. "A Screening Method for Hydrogen Storage Alloys", *Turkish J. Eng. Env. Sci.*, 31, 289-295.
- Amandusson, H., Ekedahl, L.G., Dannetun, H., 2001. "Hydrogen permeation through surface modified Pd and PdAg membranes", *Journal of Membrane Science*, 193, 35-47.
- Awakura, Y., Nambu, T., Matsumoto, Y., Yukawa, H., 2011. "Hydrogen solubility and permeability of Nb-W-Mo alloy membrane", *Journal of Alloys and Compounds*, 509, 877-880.
- Bailey A. C., Waterhouse N., 1969. "The thermal expansion of palladium-silver alloys at low temperatures", *J. Phys. C (Solid St. Phys.)*, 2, 769-776.
- Benziger, J. B., 1991. "Thermochemical methods for reaction energetics on metal surfaces", *Metal-surface reaction energetics*, 53-107.
- Bryden, K. J., Ying, J. Y., 1997. "Electrodeposition synthesis and hydrogen absorption properties of nanostructured palladium-iron alloys", *Nanostruct. Mater.*, 9 (1-8), 485-488.
- Bryden, K. J., Ying, J. Y., 1995. "Nanostructured palladium membrane synthesis by magnetron sputtering", *Mater. Sci. Eng.*, 204 (1-2), 140-145.
- Bryden, K. J., Ying, J. Y., 2002. "Nanostructured palladium-iron membranes for hydrogen separation and membrane hydrogenation reactions", *J. Membr. Sci.*, 203 (1-2), 29-42.
- Buxbaum, R.E. and Kinney, A.B., 1996. "Hydrogen Transport through Tubular Membranes of Palladium-Coated Tantalum and Niobium", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 35.
- Coulter, 2008. "Cost-Effective Method for Producing Self-Supporting Pd Alloy Membrane for Use in the Efficient Production of Coal-derived Hydrogen", K.Southwest Research Institute.
- Dolan, M.D., Song G., Liang, D., Kellam, M.E., Chandra, D., Lamb, J.H., 2011. "Hydrogen transport through V85Ni10M5 alloy membranes", *Journal of Membrane Science*, 373, 14-19.
- DOE "Hydrogen from Coal Multi-Year RD&D Plan".
http://www.netl.doe.gov/File%20Library/Research/Coal/ccbt/20100908_Draft_H2fromCoal-RDD_final.pdf (erişim tarihi: Ocak 2014)
- Ferrari, M., Lutterotti, L., 1994. "Method for the simultaneous determination of anisotropic residual stresses and texture by X-ray diffraction", *Journal of Applied Physics*, 76, 7246-55.
- Fort, D., Farr, J.P.G., Harris, I.R., 1975. "A comparison of palladium-silver and palladium-yttrium alloys as hydrogen separation membranes", *Journal of the Less Common Metals*, 39, 293-308.
- Gao, H.Y., Lin, Y.S., Li, Y.D., Zhang, B.Q., 2004. "Chemical Stability and Its Improvement of Palladium-Based Metallic Membranes", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 43, 6920-6930.
- Gillespie, L.J., Galstaun, L.S., 1936. "The Palladium-Hydrogen Equilibrium and New Palladium Hydrides", *Journal of the American Chemical Society*, 58, 2565-2573.
- Graham, T., 1866. "On the absorption and dialytic separation of gases by colloid septa", *Philosophical Transactions of the Royal Society*, 156, 399.
- Gryaznov, V., 2000. "Metal Containing Membranes for the Production of Ultrapure Hydrogen and the Recovery of Hydrogen Isotopes", *Separation & Purification Reviews*, 29, 171-187.



- Hara, S. Hatakeyama, N., Itoh, N., Kimura, H. M., Inoue, A., 2002. "Hydrogen permeation through palladium-coated amorphous ZrMn(M)Ti,Hf alloy membranes, *Desalination*, 144 (1-3), 115-120.
- Hara, S., Sakaki, K., Itoh, N., Kimura, H. M., Asami, K., Inoue, A., 2000. "An amorphous alloy membrane without noble metals for gaseous hydrogen separation". *J. Membr. Sci.*, 164 (1-2), 289-294.
- Hashi, K., Ishikawa, K., Matsuda, T., Aoki, K., 2006. "Microstructure and hydrogen permeability in Nb-Ti-Co multiphase alloys", *Journal of Alloys and Compounds*, 425, 284-290.
- Hashi, K., Ishikawa, K., Matsuda, T., Aoki, K., 2005. "Microstructures and Hydrogen Permeability of Nb-Ti-Ni Alloys with High Resistance to Hydrogen Embrittlement", *Materials Transactions*, 46, 1026-1031.
- Henis J.M.S., Tripodi M.K., 1981. "Composite hollow fiber membranes for gas separation: the resistance model approach", *Journal of Membrane Science*, 8, 233-246.
- Holleck, G.L., 1970. "Diffusion and solubility of hydrogen in palladium and palladium--silver alloys", *Journal of Physical Chemistry*, 74, 503-511.
- Howard, B.H., Killmeyer, R.P., Rothenberger, K.S., Cugini, A.V., Morreale, B.D., Enick, R.M., Bustamante, F., 2004. "Hydrogen permeance of palladium-copper alloy membranes over a wide range of temperatures and pressures", *Journal of Membrane Science*, 241, 207-218.
- Huang L. vd., 1997. "Palladium membranes supported on porous ceramics prepared by chemical vapor deposition" *Thin Solid Films*, 302, 98-101.
- Hunter, J.B., 1960. "A New Hydrogen Purification Process", *Platinum Metals Review*, 4, 130-131.
- ITC www.itcturkiye.com (erişim tarihi: Ocak 2014)
- Itoh N. vd., 1995. "Two- and three-dimensional analysis of diffusion through a dense membrane
- Jain, R. K. vd., 2008. "Correlation between hydrogen absorption, electrical resistivity and optical properties in $\text{La}_{28.9}\text{Ni}_{67.5}\text{Si}_{3.6}$ thin film", *Int. J. Hydrogen Energy*, 33, 413-416.
- Jemaa N. vd., 1996. "Thin palladium film formation on shot peening modified porous stainless steel substrates", *Ind. Eng. Chem. Res.* 35, 973-977.
- Kamakoti, P., Sholl, D.S., 2003. "A comparison of hydrogen diffusivities in Pd and CuPd alloys using density functional theory", *Journal of Membrane Science*, 225, 145-154.
- Karpova, R.A., Tverdovskii, I.P., 1959. *Journal of Scientific Instruments*, 33, 615.
- Kaufman, L. C., 1990. "Comput. Coupling Phase Diagrams", *Thermochem.*, 14, 163-174.
- Keltte, H., Bredesen, R., 2005. *Membrane Technology*, 75, 7.
- Kong, J., Shen, H., Chen, B., Li, Z., Shi, W., Yao, W., Qi, Z., 1992. "The abnormal structure of nanocrystalline titanium films prepared by d.c. sputtering", *Thin Solid Films*, 207, 51-53, 1992
- Krüger, F., Gehm, G. *Ann. Physik* 16 (1933) 190.
- Lewis, F.A., 1967. "The Palladium Hydrogen System", Academic Press, New York.
- Lin, W., Chang, H., 2005. "Characterizations of Pd–Ag membrane prepared by sequential electroless deposition", *Surface & Coatings Technology*, 194, 57-166.
- Luo, W., Ishikawa, K., Aoki, K., 2012. "Highly hydrogen permeable NbTiCo hypereutectic alloys containing much primary bcc-(Nb, Ti) phase", *International journal of hydrogen energy*, 37, 2793-2797.



- Magnone, E., Jeon, S.I., Park, J.H., Fleury E., 2012. "Hydrogen Permeation Properties and Chemical Stability of Novel Pd-Free Alloy Membranes Based on the V-Y System", *Chemical Engineering & Technology*, 35, 469-472.
- Makceehan, L.W., 1923. "The crystal structures of the system palladium-hydrogen", *Physical Review*, 21, 334.
- Makrides, A.C., 1964. "Absorption of Hydrogen by Silver-Palladium Alloys", *Journal of Physical Chemistry*, 68, 2160-2169.
- Mana, S. M., Gonzalez-Silveira, D., Visser, R., Bakker, H., Schreuders, A., Baldi B., Dama, R. Griessen, 2013. "Combinatorial method for direct measurements of the intrinsic permeability of separation membrane materials", *Journal of Membrane Science*, 444, 70-76.
- Manchester, F.D. 1987. "Some Novel Features of Phase Diagrams for Hydrogen-in-Metal Systems", *Proc. of the Int. Codata Conference*, 170-173.
- Mardilovich P.P. vd., 1998. "Defect-free palladium membranes on porous stainless-steel support", *AIChE J.*, 44(2), 310-322.
- Massalski, T.B. Ed., 1990. "Binary Alloy Phase Diagrams, II Ed.", 1, 105-106.
- Massalski, T.B. Ed., 1990. "Binary Alloy Phase Diagrams, II Ed.", 3, 2775-2778.
- Massalski, T.B. Ed., 1990. "Binary Alloy Phase Diagrams, II Ed.", 3, 3058-3060.
- Masuda H. ve Fukuda K., 1995. "Ordered metal nanohole arrays made by a two-step replication of honeycomb structures of anodic alumina", *Science*, 268, 1466-1468.
- McKinley, D.L., 1967., US patent 3,350,845.
- McKinley, D.L., 1969. US patent 3,439,474.
- Mejdell, A.L., Jondahl, M., Peters, T.A., Bredesen, R., Venvik, H.J., 2009, "Experimental investigation of a microchannel membrane configuration with a 1.4 μm Pd/Ag23 wt.% membrane-Effects of flow and pressure", *Journal of Membrane Science*, 327, 6-10.
- Morreale, B.D., Ciocco M.V., Howard, B.H., Killmeyer, R.P., Cugini, A.V., Enick, R.M., 2004. "Effect of hydrogen-sulfide on the hydrogen permeance of palladium-copper alloys at elevated temperatures", *Journal of Membrane Science*, 241, 219-224.
- Moss, T.S., Peachey, N.M., Snow, R.C., Dye, R.C., 1998. "Multilayer metal membranes for hydrogen separation", *International Journal of Hydrogen Energy*, 23, 99-106.
- Mundschau, M. V., 2005. Hydrogen transport membranes, U.S. Patent 6,899,744.
- Nambu, T., Shimizu, K., Matsumoto Y., Rong, R., Watanabe, N., Yukawa, H., Morinaga, M., Yasuda, I., 2007. "Enhanced hydrogen embrittlement of Pd-coated niobium metal membrane detected by in situ small punch test under hydrogen permeation", *Journal of Alloys and Compounds*, 446-447, 588-592.
- NaturalHy ftp://ftp.cordis.europa.eu/pub/sustdev/docs/energy/sustdev_eu-russia_h2-fc_florisson.pdf (erişim tarihi: Ocak 2014)
- National Renewable Energy Laboratory. "Hydrogen Infrastructure Cost Estimates & Blending Hydrogen into Natural Gas Pipelines".
http://www.hydrogen.energy.gov/pdfs/htac_nov12_3_melaina.pdf (erişim tarihi: Aralık 2013)
- Nishimura, C., Komaki, M., Hwan, S., Amano, M., 2002. "V-Ni alloy membranes for hydrogen purification", *J. Alloys Compd.*, 330-332, 902-906.
- O'Brien, J., Hughes, R., Hisek, J., 2001. "Pd/Ag membranes on porous alumina substrates by unbalanced magnetron sputtering", *Surface and Coatings Technology*, 142-144, 253-259.



- Ockwig, N.W., Nenoff, T.N., 2007. Membranes for Hydrogen Separation, *Chem Rev.*, 107, 4078-4140.
- Pagliari, S. N., Way J. D., 2002. "Innovations in Palladium Membrane Research", *Separation & Purification Reviews*.
- Pagliari, S. N., Birdsell, S. A., Barbero, R. S., Snow, R. C., Smith F. M., 2005. "Tubular hydrogen permeable metal foil membrane and method of fabrication", U.S. Patent 2005/0045034 A1.
- Pagliari, S.N., 2008. "Development of Group V Based Metal Membranes for Hydrogen Separation", *AIChE Annual Meeting, Separation Division*.
- Papaefthymiou, G. C., Bryden, K. J., Ying, J. Y., 2002. "Mossbauer spectral characteristics of nanostructured Pd-Fe films", *Physica B*, 311 (3-4), 279-284.
- Phair, J.W., Donelson, R., 2006. "Developments and design of novel (non-palladium-based) metal membranes for hydrogen separation", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 45, 5657-5674.
- Pizzi, D., Worth, R., Baschetti, M.G., Sarti, G.C., Noda, K., 2008. "Hydrogen permeability of 2.5 μm palladium-silver membranes deposited on ceramic supports", *Journal of Membrane Science*, 325, 446-453.
- Ölmez, R., Çakmak, G., Öztürk, T., 2010. "Combinatorial search for hydrogen storage alloys: Mg-Ni and Mg-Ni-Ti", *International Journal of Hydrogen Energy*, 35, 11957-11965.
- Ryi, S.K., Park, J.S., Kim, S.H., Cho, S.H., Kim, D.W., Um, K.Y., 2006. "Characterization of Pd-Cu-Ni ternary alloy membrane prepared by magnetron sputtering and Cu-reflow on porous nickel support for hydrogen separation", *Separation and Purification Technology*, 50, 82-91.
- Sasaki, T. et al., 2008. "Microstructures and Hydrogen Permeability of the Cold Rolled-Annealed $\text{Nb}_{52}\text{Ti}_{25}\text{Co}_{23}$ Multiphase Alloy", *J. Japan Inst. Metals*, 72, [12], 1021-1027.
- Savitskij, E.M., Pravoverov, N.L., 1961. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 6, 253-254.
- Steward, S. A., 1983. "Review of hydrogen isotope permeability through materials", *Lawrence Livermore National Laboratory, Livermore*, 25.
- Tong J. vd., 2005. "Experimental Study of Steam Reforming of Methane in a Thin (6 μm) Pd-Based Membrane Reactor", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 44, 1454-1465.
- Tosti S. vd., 2002. "Sputtered, electroless, and rolled palladium-ceramic membranes", *Journal of Membrane Science*, 196, 241-249.
- U.S. Energy Department. "Hydrogen from Coal Multi-Year RD&D Plan".
http://www.netl.doe.gov/File%20Library/Research/Coal/ccbt/20100908_Draft_H2fromCoal-RDD_final.pdf (erişim tarihi: Aralık 2013)
- Watanabe, K. ve Fukai, Y., 1980. "Electrical resistivity due to interstitial Hydrogen and deuterium in V, Nb, Ta and Pd", *J. Phys. F: Metal Phys.*, 10, 1795-1801.
- Weyten, H., Luyten, J., Keizer, K., Willems, L., Leysen, R., 2000. "Membrane performance: the key issues for dehydrogenation reactions in a catalytic membrane reactor", *Catalysis Today*, 56, 3-11.
- Xiong, L., Liu, S., Rong, L., 2010. "Fabrication and characterization of Pd/ $\text{Nb}_{40}\text{Ti}_{30}\text{Ni}_{30}$ /Pd/ porous nickel support composite membrane for hydrogen separation and purification", *International Journal of Hydrogen Energy*, 35, 1643-1649.
- Yamaura, S.I., Shimpo, Y., Okouchi, H., Nishida, M., Kajita, O., Kimura, H., Inoue, A., 2003. "Hydrogen permeation characteristics of melt-spun Ni-Nb-Zr amorphous alloy membranes", *Mater. Trans.*, 44 (9), 1885-1990.



- Yukawa, H., Nambu, T., Matsumoto, Y., Watanabe, N., Zhang, G., Morinaga, M., 2008. "Alloy Design of Nb-Based Hydrogen Permeable Membrane with Strong Resistance to Hydrogen Embrittlement", *Materials Transactions*, 49, 2202-2207.
- Zhang, K., Gao, H., Rui, Z., Liu, P., Li, Y., Lin, Y.S., 2009. "High-Temperature Stability of Palladium Membranes on Porous Metal Supports with Different Intermediate Layers", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 48, 1880-1886.
- Zhang, Y., Ozaki, T., Komaki, M., Nishimura, C., 2002. "Hydrogen permeation characteristics of vanadium-aluminum alloys", *Scripta Materialia*, 47, 601-606.
- Zhang, Y., Ozaki, T., Komaki, M., Nishimura, C., 2003. "Hydrogen permeation of Pd-Ag alloy coated V-15Ni composite membrane: effects of overlayer composition", *Journal of Membrane Science*, 224, 81-91.

**TÜBİTAK
PROJE ÖZET BİLGİ FORMU**

| | |
|---|---|
| Proje Yürütücüsü: | Prof. Dr. TAYFUR ÖZTÜRK |
| Proje No: | 109M580 |
| Proje Başlığı: | Hızlı Tayin Yöntemi İle Hidrojen Ayrıcı Filtrelerin Geliştirilmesi |
| Proje Türü: | Araştırma |
| Proje Süresi: | 30 |
| Araştırmacılar: | |
| Danışmanlar: | |
| Projenin Yürütüldüğü Kuruluş ve Adresi: | ORTA DOĞU TEKNİK Ü. MÜHENDİSLİK F. METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ B. |
| Projenin Başlangıç ve Bitiş Tarihleri: | 01/07/2010 - 01/01/2014 |
| Onaylanan Bütçe: | 246650.0 |
| Harcanan Bütçe: | 227210.87 |
| Öz: | <p>Hidrojen üretiminde önemli bir kaynak kömür/linyit/doğal gazın buharla reforme edilmesi ile elde edilen sentetik gazdır. Sentetik gaz içerisinde mevcut hidrojen en iyi metalik membranlarla ayrılabilir. Aynı durum doğal gaz hidrojen karışımı için de geçerlidir. Bu çalışma sentetik/karışım gazından hidrojenin ayrılması için kullanılacak ince film membranların sıçratma çöktürme yöntemi ile üretimini konu almaktadır. Çalışma kapsamında 6 inç çapında altık üzerine sıçratma ile ince film çöktürebilecek bir sistem geliştirilmiştir. Sistem, üçgensel morfolojide yer alan 3 adet sıçratma kaynağı içermekte ve bu kaynaklarla hizalanmış tarzda gene üçgensel morfolojide dizili 21 disk taşıyabilecek bir magazin altlık ihtiva etmektedir. İnce film membranlar magazine yerleştirilen cam diskler üzerinde eşzamanlı olarak çöktürülmüş ve bu şekilde, hızlı tayin yaklaşımı içerisinde, kompozisyonları birbirinden farklı ince film diskler tek bir deneyde elde edilmiştir. Oluşturulan ince filmlerin hidrojenle etkileşimi direnç ölçümü ile incelenmiştir. Çalışmada Ag-Ti-Pd ve Nb-Ti-Pd olmak üzere iki üçlü sistem değerlendirilmiştir. Ag-Ti-Pd sistemi Pd? ce az zengin Ag %26-98, Ti %1-69 ve Pd %1-54 aralığında irdelenmiş ve direnç esaslı yapılan değerlendirmede Pd54Ag38Ti8 ve yakın kompozisyonlar muhtemel ayrıcı membran kompozisyonları olarak tespit edilmiştir. Nb-Pd-Ti daha geniş bir aralıkta olmak üzere Nb %10-76, Ti %10-77 ve Pd %13-79 aralığında incelenmiş ve gene direnç ölçümü esaslı yapılan değerlendirmede Nb44Pd29Ti27 odaklı olmak üzere bu kompozisyondan Nb33Pd41Ti26 ve Nb36Pd28Ti36 ya uzanan doğrusal hatlar ve çevresindeki kompozisyonlar muhtemel ayrıcı membran kompozisyonları olarak tespit edilmiştir</p> |
| Anahtar Kelimeler: | Hidrojen Ayrıcı Membranlar, Geçirgenlik, Dört Probu Direnç Ölçümü, Ag-Ti-Pd, Nb-Ti-Pd |
| Fikri Ürün Bildirim Formu Sunuldu Mu?: | Hayır |