

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشگاه شاهرود

دانشکده مهندسی مکانیک

پایان نامه کارشناسی ارشد

گرایش ساخت و تولید

عنوان

بررسی امکان تهیه الکترولیت لوله‌ای پایه‌ی زیرکونیا به روش چاپ توری

نگارش

فرید سالاری

استاد راهنما

دکتر مجتبی قطعی

دی ۱۳۹۳

ب



مدیریت تحصیلات تکمیلی
فرم شماره (۶)

شماره:
تاریخ:
ویرایش:

باسمه تعالی

فرم صورت جلسه دفاع از پایان نامه تحصیلی دوره کارشناسی ارشد

با تأییدات خداوند متعال و با استعانت از حضرت ولی عصر (عج) نتیجه ارزیابی جلسه دفاع از پایان نامه کارشناسی ارشد آقای فرید سالاری رشته مهندسی مکانیک گرایش ساخت و تولید تحت عنوان: بررسی امکان تهیه الکتروایست لوله‌های پایه‌ای زیرکونیا به روش چاپ توری که در تاریخ ۱۳۹۳/۱۰/۱۵ با حضور هیأت محترم داوران در دانشگاه صنعتی شاهرود برگزار گردید به شرح ذیل اعلام می‌گردد:

قبول (با درجه: ب.ا. - امتیاز: ۱۹/۳۵) دفاع مجدد مردود

۱- عالی (۲۰-۱۹) ۲- بسیار خوب (۱۸/۹۹-۱۸)
۳- خوب (۱۶-۱۷/۹۹) ۴- قابل قبول (۱۵/۹۹-۱۴)

۵- نمره کمتر از ۱۴ غیر قابل قبول

اعضای	مرتبه علمی	نام و نام خانوادگی	عضو هیأت داوران
	استادیار	دکتر محسنی فاطمی	۱- استادارهنما
			۲- استاد مشاور
	استادیار	دکتر آرش یزدانی	۳- نماینده شورای تحصیلات تکمیلی
	استادیار	دکتر سید هادی فاطمی	۴- استاد منتحن
	استادیار	دکتر مجید محمدی	۵- استاد منتحن

رئیس دانشکده:



تقدیم نامہ

تقدیم بہ زیبا ترین زیبائی های دنیا

تقدیم بہ پدرم بہ استواری کوه

تقدیم بہ مادرم بہ زلالی چشمہ

تقدیم بہ خواهرم بہ مہربانی آفتاب

سپاس‌گزاری

تختین پاس و ستایش از آن خداوندی است که بنده کوچکش را در دمیای بیکران اندیشه، قطره‌ای ساخت تا وسعت آن را از دریچه

اندیشه‌های ناب آموزگارانی بزرگ به تماشانشیند. لذا اکنون که در سایه سار بنده نوازی‌هایش پایان نامه حاضر به انجام رسیده است، بر خود

الزم می‌دانم تا مراتب سپاس را از بزرگوارانی به جا آورم که اگر دست‌یار بیکرشان نبود، هرگز این پایان نامه به انجام نمی‌رسید.

ابتدا از استاد گرانقدرم جناب آقای دکتر قطعی که زحمات راهنمایی این پایان نامه را بر عهده داشتند، کمال سپاس را دارم. ایشان نه تنها

معلم بزرگی در علم و دانش هستند، بلکه به من درس زندگی و انسانیت آموختند.

پس همچنین از آقایان مهندس محسن قربان و مهندس حسن صالحی که در این پایان نامه در انجام برخی آزمون‌های یاری نمودند، نهایت

سپاس را دارم.

تعهدنامه

اینجانب فرید سالاری دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته مهندسی مکانیک-ساخت و تولید دانشکده مهندسی مکانیک دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان نامه "بررسی امکان تهیه الکترولیت لوله‌ای پایه‌ی زیرکونیا به روش چاپ توری" تحت راهنمایی دکتر مجتبی قطعی متعهد می شوم

- تحقیقات در این پایان نامه توسط اینجانب انجام شده است و از صحت و اصالت برخوردار است.
- در استفاده از نتایج پژوهشهای محققان دیگر به مرجع مورد استفاده استناد شده است.
- مطالب مندرج در پایان نامه تاکنون توسط خود یا فرد دیگری برای دریافت هیچ نوع مدرک یا امتیازی در هیچ جا ارائه نشده است.
- کلیه حقوق معنوی این اثر متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می باشد و مقالات مستخرج با نام « دانشگاه صنعتی شاهرود » و یا « Shahrood University of Technology » به چاپ خواهد رسید.
- حقوق معنوی تمام افرادی که در به دست آمدن نتایج اصلی پایان نامه تأثیرگذار بوده اند در مقالات مستخرج از پایان نامه رعایت می گردد.
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه، در مواردی که از موجود زنده (یا بافتهای آنها) استفاده شده است ضوابط و اصول اخلاقی رعایت شده است.
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه، در مواردی که به حوزه اطلاعات شخصی افراد دسترسی یافته یا استفاده شده است اصل رازداری، ضوابط و اصول اخلاق انسانی رعایت شده است.

تاریخ

امضای دانشجو

مالکیت نتایج و حق نشر

- کلیه حقوق معنوی این اثر و محصولات آن (مقالات مستخرج، کتاب، برنامه های رایانه ای، نرم افزارها و تجهیزات ساخته شده است) متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می باشد. این مطلب باید به نحو مقتضی در تولیدات علمی مربوطه ذکر شود.
- استفاده از اطلاعات و نتایج موجود در پایان نامه بدون ذکر مرجع مجاز نمی باشد.

چکیده

پیل‌های سوختی اکسید جامد یکی از مهم‌ترین وسایل به منظور تولید انرژی پاک هستند. الکترولیت‌های پایه زیرکونیا به علت پایداری شیمیایی و گرمایی بالا تجاری‌ترین الکترولیت مورد استفاده در این پیل‌ها هستند. از نظر هندسی پیل‌های سوختی اکسید جامد به دو صورت تخت و لوله‌ای تولید می‌شوند. آب‌بندی کامل پیرامون کاتد-الکترولیت-آند جهت جداسازی گازهای هوا از سوخت ضروری است. مزیت عمده‌ی هندسه‌ی لوله‌ای نسبت به تخت، آب‌بندی بهتر آن و مقاومت در برابر شوک‌های حرارتی است. کاهش دمای کاری پیل‌ها از 1000°C به 700°C نیازی اساسی جهت تجاری‌سازی این فناوری است. کاهش ضخامت لایه‌ی الکترولیت راه حلی مناسب برای برآوردن این نیاز می‌باشد. چاپ توری روشی است ساده با هزینه کم که فیلم نازک با ضخامت لازم را تولید می‌کند. در این روش خمیر چاپ از ترکیب پودر YSZ با حامل آلی با نسبت وزنی ۳:۲ تهیه می‌شود. سپس به‌وسیله‌ی یک کاردک از طریق توری روی زمینه پخش می‌شود. لایه چاپ شده در دمای بالا برای رسیدن به چگالی کامل پخت می‌شود. متغیرهای مهم در فرایند شامل: پودرهای اولیه، ترکیب خمیر چاپ، شمار مش توری، زمینه‌ی چاپ، فاصله‌ی توری از زمینه، شکل هندسی سر کاردک، سرعت چاپ و دمای پخت هستند. تاکنون روش چاپ توری در ساخت الکترولیت‌های با هندسه‌ی تخت مورد استفاده قرار می‌گرفت و گزارشی مبنی بر ساخت اجزای با هندسه‌ی لوله‌ای با این روش ارائه نشده است. در این تحقیق با توجه به خواص ویژه‌ی هندسه‌ی لوله‌ای نسبت به تخت، و مزیت روش چاپ توری یعنی ارزان و ساده بودن آن نسبت به دیگر روش‌های ساخت لایه نازک، هدف ساخت الکترولیت 5YSZ با هندسه‌ی لوله‌ای و ضخامت پایین انتخاب شد. ابتدا الکترولیت تخت 5YSZ روی زمینه‌ی گرافیت خالص تولید و پس از آن نمونه‌های لوله‌ای شکل به قطر 6 mm و ضخامت $90\ \mu\text{m}$ ساخته شد. خواص مکانیکی فیلم‌های نازک تولیدی به کمک آزمون میکروسختی و نانوفوروندگی و خواص ساختاری به کمک آزمون‌های تفرق اشعه‌ی ایکس و میکروسکوپ الکترونی روبشی مورد بررسی قرار گرفت. سختی‌های به دست آمده برای نمونه‌ی تخت 5YSZ برابر $12/2\ \text{GPa}$ و نمونه‌ی لوله‌ای شکل $12/9\ \text{GPa}$ به دست آمد. مقادیر به دست آمده برای خواص الکترولیت از جمله سختی و ریز ساختار مطلوب ارزیابی شد.

واژگان کلیدی: الکترولیت جامد، الکترولیت لوله‌ای شکل، پیل سوختی اکسید جامد، چاپ توری، چاپ توری لوله‌ای، خواص مکانیکی، زیرکونیا و نانوفوروندگی.

مقاله‌ها و اختراعات استخراج یافته از پایان‌نامه

۱- سالاری ف، قطعی م، (۱۳۹۳)، "ساخت و بررسی خواص مکانیکی الکترولیت کامپوزیت پیل سوختی اکسید جامد به روش چاپ توری"، چهارمین کنفرانس سالانه انرژی پاک، کرمان، مرکز بین‌المللی علوم و تکنولوژی پیشرفته و علوم محیطی

2- Salari, F., Ghatee, M., 2014. Fabrication of 5mol% Yttria Stabilized Zirconia tubular solid electrolyte by screen printing method. The 3rd International Engineering Materials and Metallurgy Conference and Exhibition, Tehran, Iran, 15-16 December

۳- ثبت اختراع با عنوان "چاپ لوله‌ای الکترولیت سرامیک پیل سوختی به روش چاپ توری" در سال ۹۳ به شماره ۱۳۹۳۵۰۱۴۰۰۰۳۰۰۵۴۱۲.

4- Ghatee, M., Salari, F., 2014. Fabrication and mechanical properties characterization of flat and tubular 5YSZ electrolyte in solid oxide fuel cell (SOFC) by screen printing method, Journal of Materials Processing Technology. Submitted.

فهرست عنوان‌ها

د	تقدیم‌نامه
ه	سپاس‌گزاری
ز	چکیده
ح	مقاله‌ها و اختراعات استخراج یافته از پایان‌نامه
ط	فهرست عنوان‌ها
ل	فهرست شکل‌ها
ع	فهرست جدول‌ها
ف	فهرست نشانه‌ها
ا	فصل ۱ مقدمه
۱	۱ ۱ انرژی‌های تجدید پذیر
۲	۲ ۱ پیل‌های سوختی
۳	۳ ۱ تاریخچه‌ی پیل سوختی
۴	۴ ۱ انواع پیل سوختی و خصوصیات هر یک
۵	۵ ۱ پیل سوختی اکسید جامد (SOFC)
۸	۶ ۱ اجزای پیل سوختی اکسید جامد
۱۱	۷ ۱ هندسه‌ی پیل سوختی اکسید جامد و پیکربندی آن
۱۴	۸ ۱ چالش‌ها
۱۴	۹ ۱ روش‌های ساخت الکترولیت جامد
۱۶	۱۰ ۱ روش چاپ توری

۱۶	-----	۱-۱۰-۱	تارخچه‌ی چاپ توری
۱۷	-----	۲-۱۰-۱	اصول کلی فرایند چاپ توری
۲۱	۱۱ ۱	مروری بر کارهای گذشته
۲۸	۱۲ ۱	معرفی پایان‌نامه‌ی حاضر

فصل ۲ روش آزمایشگاهی..... ۳۱

۳۲	۱ ۲	تهیه خمیر چاپ (دوغاب سرامیک)
۳۵	۲ ۲	چیدمان چاپ
۳۵	-----	۱-۲-۲	چاپ تخت
۳۸	-----	۲-۲-۲	چاپ لوله‌ای
۴۳	۳ ۲	فرایند پخت و تفجوشی
۴۵	۴ ۲	پالیش کردن نمونه‌ها
۴۶	۵ ۲	تعیین چگالی به کمک روش ارشمیدس
۴۸	۶ ۲	اندازه‌گیری ضخامت نمونه‌ها
۴۹	۷ ۲	اندازه‌گیری میکرو سختی
۵۰	۸ ۲	آزمون نانوفروفتگی
۵۵	۹ ۲	آزمون پراش پرتو ایکس (XRD)
۵۷	۱۰ ۲	تست میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)

فصل ۳ نتایج و بحث..... ۵۹

۵۹	۱ ۳	متغیرهای مهم فرآیند
۵۹	-----	۱-۱-۳	نسبت اجزای خمیر چاپ
۶۰	-----	۲-۱-۳	شمار مش توری
۶۱	-----	۳-۱-۳	اثر هندسه‌ی کاردک
۶۲	-----	۴-۱-۳	فاصله توری از زمینه

۶۲	-----	۵-۱-۳ تعداد لایه‌های چاپ
۶۳	-----	۶-۱-۳ پخت اولیه
۶۴	-----	۷-۱-۳ پخت (تفجوشی)
۶۶	۲ ۳ بررسی فرایند چاپ لوله‌ای
۶۸	۳ ۳ نتایج آزمون‌های SEM
۷۳	۴ ۳ نتایج آزمون پراش پرتو ایکس (XRD)
۷۴	۵ ۳ نتایج آزمون میکروسختی ویکرز
۷۷	۶ ۳ نتایج بررسی آزمون نانو فرو روندگی

۸۲ فصل ۴ نتیجه گیری

۸۳	۱ ۴ نتیجه گیری
۸۴	۲ ۴ پیشنهاد برای کارهای آینده

۸۵ منابع‌ها

فهرست شکل‌ها

- شکل ۱-۱: نمای شماتیک عملکرد پیل سوختی (۶)..... ۲
- شکل ۲-۱: نمای شماتیک عملکرد پیل سوختی اکسید جامد بر پایه‌ی هدایت یون اکسیژن [۱۰]..... ۷
- شکل ۳-۱: نمای شماتیک کارکرد پیل سوختی اکسید جامد بر پایه‌ی هدایت پروتون [۱۰]..... ۸
- شکل ۴-۱: پیکربندی تخت-صفحه‌ای پیل سوختی اکسید جامد [۱۰]..... ۱۱
- شکل ۵-۱: پیکربندی لوله‌ای شکل پیل سوختی اکسید جامد [۱۰]..... ۱۲
- شکل ۶-۱: نمای شماتیک انباره ۳×۸ که توسط زیمنس وستینگهاوس طراحی شده است [۵]..... ۱۳
- شکل ۷-۱: نمای شماتیک طراحی‌های مختلف برای پیل سوختی اکسید جامد توسط شرکت زیمنس/وستینگهاوس [۵]..... ۱۳
- شکل ۸-۱: نمای شماتیک اصول فرایند چاپ توری [۲۸]..... ۱۷
- شکل ۹-۱: فرایند مرحله‌ای یک بار چاپ به روش چاپ توری [۳۰]..... ۱۹
- شکل ۱۰-۱: فاصله مناسب بین زمینه و قاب (W : طول مسیر چاپ و G : فاصله‌ی توری از زمینه) [۲۹]..... ۱۹
- شکل ۱-۲: فلوجارت روند آزمایشگاهی..... ۳۱
- شکل ۲-۲: تجهیزات مورد استفاده در آزمایشگاه؛ الف) پودر YSZ و ترپینئول، ب) توزین اجزای خمیر چاپ و پ) هم خوردن مواد روی دستگاه همزن مغناطیسی..... ۳۴
- شکل ۳-۲: الف) دستگاه همزن و ب) ظرف از جنس تفلون جهت هم خوردن خمیر چاپ به همراه گلوله از جنس زیرکونیا..... ۳۵
- شکل ۴-۲: تصویر قاب چوبی و توری نصب شده روی آن..... ۳۶
- شکل ۵-۲: کاردک؛ الف) کاردک لاستیکی و بدنه، ب) انواع متداول پروفیل قسمت لاستیکی کاردک..... ۳۶
- شکل ۶-۲: نمونه‌های چاپ شده روی زمینه‌ی گرافیت؛ الف) تک لایه چاپ، ب) ۵ لایه چاپ..... ۳۷

- شکل ۷-۲: تصویر آون برای خشک کردن الکل پس از هر لایه چاپ ۳۸
- شکل ۸-۲: چیدمان اولیه برای چاپ الکترولیت لوله‌ای الف) شماتیک فرایند چاپ ب) شماتیک چیدمان ۳۹
- شکل ۹-۲: نمای شماتیک تکیه‌گاه گرافیت گرد ۴۰
- شکل ۱۰-۲: نمای شماتیک دستگاه چاپ لوله‌ای ۴۱
- شکل ۱۱-۲: نمای شماتیک عملکرد دستگاه چاپ الکترولیت لوله‌ای ۴۱
- شکل ۱۲-۲: تصویر چیدمان مورد استفاده در ساخت نمونه‌ی لوله‌ی شکل ۴۲
- شکل ۱۳-۲: نمونه لوله‌ای، ۵ لایه چاپ روی زمینه‌ی گرافیت ۴۲
- شکل ۱۴-۲: کوره پیش پخت ۴۳
- شکل ۱۵-۲: تصویر کوره آذر و نمونه‌های گرد ۴۴
- شکل ۱۶-۲: الف) تصویر دستگاه پولیش و ب) نمونه مانت شده ۴۶
- شکل ۱۷-۲: اصول قانون ارشمیدس ۴۷
- شکل ۱۸-۲: تصویر آزمون چگالی، نمونه غوطه‌ور در آب مقطر ۴۸
- شکل ۱۹-۲: نصب نمونه به صورت عمودی جهت اندازه‌گیری ضخامت نمونه با میکروسکوپ نوری ۴۹
- شکل ۲۰-۲: الف) تصویر سختی سنج و ب) هرم سخت فروشونده‌ی ویکرز ۵۰
- شکل ۲۱-۲: نمای شماتیک انواع فرورونده در تست نانوفرورندگی الف) کروی، ب) مخروطی، پ) ویکرز و ت) برکوویچ [۴۷] ۵۱
- شکل ۲۲-۲: تصویر SEM از سطح فرورونده‌های الف) برکوویچ، ب) نوپ و پ) ویکرز مورد استفاده در آزمون نانوفرورندگی. شعاع نوک تیز فرورونده‌ها در محدوده‌ی ۱۰۰nm قرار دارند [۴۷] ۵۲
- شکل ۲۳-۲: الف) نمای شماتیک فرورونده و سطح نمونه در بارگذاری کامل و بار برداری برای فرورونده ی مخروطی. ب) نمودار بارگذاری در برابر جابجایی برای بارگذاری الاستیک و پلاستیک و سپس باربرداری الاستیک [۴۷] ۵۲
- شکل ۲۴-۲: الف) تصویر دستگاه آزمون نانوفرورفتگی، ب) فرورونده‌ی برکوویچ ۵۵

- شکل ۲-۲۵: نمونه‌ی یک کارت استاندارد برای شناسایی مواد توسط آزمون XRD [۵۰] ۵۶
- شکل ۲-۲۶: تصویر نمونه تحت آزمون پراش اشعه X (XRD) ۵۷
- شکل ۲-۲۷: غوطه‌وری نمونه در اسید سولفوریک جوشان (اچ گرم) ۵۸
- شکل ۲-۲۸: دستگاه آزمون میکروسکوپ الکترونی روبشی ۵۸
- شکل ۳-۱: تصویر توری‌های مختلف که چاپ به کمک آن‌ها انجام گرفت. الف) توری با شمار مش ۱۰۰،
ب) شمار مش ۱۲۰ و پ) شمار مش ۱۴۰ (واحد/cm/سیم) ۶۰
- شکل ۳-۲: سطح لایه لایه به دلیل ریز بودن اندازه‌ی دانه‌ها به نسبت توری ۶۱
- شکل ۳-۳: تصویر هندسه‌های کاردک مورد استفاده در چاپ. الف) هندسه‌ی مستطیلی و ب) هندسه‌ی گرد ۶۲
- شکل ۳-۴: نمونه چاپ شده الف) ۱ لایه چاپ ب) ۵ لایه چاپ ۶۳
- شکل ۳-۵: الف) نمونه‌ای که گرافیت زمینه‌ی آن به خوبی خارج نشده و ب) نمونه‌ای که به طور کامل
گرافیت زمینه تجزیه شده است ۶۳
- شکل ۳-۶: نمونه 5YSZ پس از خروج مواد پلیمری و زمینه گرافیت در دمای °C ۹۰۰ ۶۴
- شکل ۳-۷: نمونه‌های 5YSZ الف) تخت ب) لوله‌ای پس از پخت ۶۵
- شکل ۳-۸: شفاف شدن بر اثر چگالش کامل و رشد دانه‌ها در دمای °C ۱۵۵۰ ۶۵
- شکل ۳-۹: تاب برداشتن فیلم به علت غیریکنواخت بودن چگالی در نقاط مختلف سطح نمونه (نمای
جانبی) ۶۶
- شکل ۳-۱۰: مشکلات فرایند چاپ در چیدمان اولیه الف) خط جدایش، ب) دلمه‌ای شدن و ترک
برداشتن و پ) چاپ هاشوری ۶۷
- شکل ۳-۱۱: تصویر SEM نمونه‌های الف) 5F3-1550 و ب) 5T3-1550 با بزرگنمایی ۲۰۰۰ برابر .. ۶۹
- شکل ۳-۱۲: تصویر SEM نمونه‌های الف) 5F3-1550 و ب) 5T3-1550 با بزرگنمایی ۸۰۰۰ برابر .. ۷۰

- شکل ۳-۱۳: تصویر SEM نمونه‌های 5YSZ تفجوشی شده در دمای الف) 1550°C ، ب) 1450°C و پ) 1350°C با بزرگنمایی ۲۰۰۰ برابر..... ۷۱
- شکل ۳-۱۴: تصویر SEM نمونه‌های لوله‌ای تفجوشی شده در دمای 1550°C الف) نسبت پودر به حامل آلی موقتی ۱:۱ و ب) نسبت پودر به حامل آلی موقتی ۳:۲..... ۷۲
- شکل ۳-۱۵: نتایج XRD را برای نمونه‌های الف) 3YSZ، ب) 8YSZ، پ) 5YSZ و ت) مخلوط 8YSZ(75 wt%)+3YSZ(25 wt.%)..... ۷۴
- شکل ۳-۱۶: تصویر نمونه‌ی 5F3-1550 در راستای ضخامت ۷۶
- شکل ۳-۱۷: تصویر اثر فرورونده میکرو ویکرز را روی سطح نمونه‌ی تخت 5F3-1550..... ۷۷
- شکل ۳-۱۸: منحنی نیرو بر حسب جابجایی نمونه‌های 5T3-1550، 5F3-1550 و 5T1-1550..... ۷۸
- شکل ۳-۱۹: رفتار "پاپ این" در نمودار نیرو-جابجایی [۴۷]..... ۷۹
- شکل ۳-۲۰: تصویر اثر فرورونده برکوویچ را روی سطح نمونه الف) 5T1-1550، ب) 5T3-1550 و پ) 5F3-1550..... ۸۰
- شکل ۳-۲۱: نتایج سختی نمونه‌های ساخته شده ۸۱
- شکل ۳-۲۲: مقایسه سختی‌ای به دست آمده به روش چاپ توری با کارهای گذشته ۸۲
- شکل ۳-۲۳: سفتی تماس و مدول یانگ کاهش یافته برای نمونه‌ی تخت و لوله‌ای ۸۲

فهرست جدول‌ها

- جدول ۱-۱: خصوصیات پیل‌های سوختی (۶، ۱۰-۱۲) ۵
- جدول ۲-۱: جنس مواد مورد استفاده در پیل سوختی اکسید جامد با ضخامت هر قسمت [۵] ۱۰
- جدول ۳-۱: مزایا و معایب برخی روش‌های متداول در ساخت الکترولیت جامد [۲۵] ۱۶
- جدول ۴-۱: تعیین فاصله‌ی توری از زمینه [۲۹] ۲۰
- جدول ۱-۲: خواص مکانیکی پودرهای زیرکونیای پایدار شده با ایتریا [۴۳] ۳۲
- جدول ۲-۲: خواص ترپینئول آلفا [۴۱] ۳۳
- جدول ۳-۲: خواص اتیل سلولوز [۴۲] ۳۳
- جدول ۴-۲: نمونه‌های الکترولیت تولید شده با کدگذاری ۴۵
- جدول ۱-۳: نتایج میکروسختی ویکرز و چگالی برای نمونه تخت 5YSZ و مختلط 8YSZ + 3YSZ پخته شده در دماهای 1400°C و 1550°C ۷۵
- جدول ۲-۳: خواص نمونه 5YSZ تخت و گرد، نسبت پودر به حامل آلی موقتی آن ۳:۲ و در تفجوشی دمای 1550°C ۷۶
- جدول ۳-۳: نتایج آزمون سختی نانو فرو روندگی و سختی میکرو ویکرز برای نمونه‌های تخت و گرد ۷۷

فهرست نشانه‌ها

ν	ضریب پواسون	ρ	چگالی
ρ_w	چگالی آب	M	جرم
E_r	مدول یانگ کاهش یافته	V	حجم
		F_b	نیروی غوطه‌وری
		HV	سختی ویکرز
		F	نیرو
		θ	زاویه
		E	مدول یانگ

فصل ۱ مقدمه

در این فصل نیاز به انرژی‌های نو، بیان و پیشینه‌ای از پیل‌های سوختی به عنوان یکی از بهترین راه‌های استفاده از انرژی‌های نو مرور می‌شود. از بین اجزای مختلف پیل سوختی اکسید جامد، موضوع پایان-نامه‌ای که پیش رو دارید در مورد ساخت الکترولیت اکسید جامد به روش چاپ توری است. پیشینه‌ای از فعالیت‌هایی که در دنیا در این موضوع صورت گرفته است، در انتهای این فصل به صورت خلاصه بیان می‌شود.

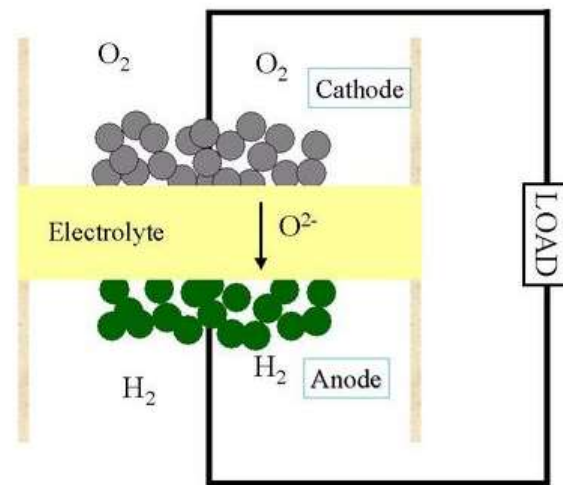
۱ ۱ انرژی‌های تجدید پذیر

با توجه به نگرانی فزاینده‌ی ناشی از گرم شدن کره‌ی زمین و تغییرات آب و هوا نیاز به جایگزینی این سوخت‌ها اهمیت پیدا کرده است [۱, ۲]. پیل‌های سوختی اکسید جامد^۱ دما بالا که انرژی شیمیایی را به الکتریکی تبدیل می‌کنند از مهم‌ترین وسایل به منظور تولید انرژی پاک با بازدهی بالا، آلودگی‌های پایین زیستی و صوتی، و با سوخت انعطاف‌پذیر می‌باشند [۳-۵].

^۱ Solid Oxide Fuel Cell

۲۱ پیل‌های سوختی

پیل سوختی یک دستگاه تبدیل انرژی است که به لحاظ نظری تا زمانی که ماده اکسید کننده و سوخت در الکترودهای آن تأمین شود قابلیت تولید انرژی الکتریکی را دارد. البته در عمل استهلاک و خوردگی طول عمر پیل سوختی را کاهش می‌دهد [۶, ۷].



شکل ۱-۱: نمای شماتیک عملکرد پیل سوختی [۶]

در یک پیل سوختی، سوخت به طور پیوسته به الکترود آند^۱ و اکسیژن به الکترود کاتد^۲ تزریق می‌شود و واکنش‌های الکتروشیمیایی در الکترودها انجام شده و با ایجاد پتانسیل الکتریکی جریان الکتریکی برقرار می‌گردد (شکل ۱-۱) [۵-۷]. گاز اکسید کننده نظیر هوا یا اکسیژن خالص در الکترود کاتد که با صفحه الکترولیت در تماس است جریان پیدا می‌کند و با اکسیداسیون الکتروشیمیایی سوخت که معمولاً هیدروژن است و با احیا اکسید کننده، انرژی شیمیایی گازهای واکنش‌گر به انرژی الکتریکی تبدیل می‌شود [۵, ۶]. گاز هیدروژن به دلیل تمایل واکنش دهنده‌گی بالا به همراه چگالی انرژی بالا به عنوان سوخت ایده‌آل در پیل سوختی مورد استفاده قرار می‌گیرد. هیدروژن را می‌توان از تبدیل هیدروکربن‌ها

^۱ Anode Electrode

^۲ Cathode Electrode

از طریق واکنش کاتالیستی، تولید و به صورتهای گوناگون ذخیره سازی کرد. اکسیژن مورد نیاز در پیل سوختی به طور مستقیم از هوا تهیه می‌شود [۶]. تلاش‌های اخیر جهت بهبود عملکرد واکنش الکتروشیمیایی، کاهش هزینه‌های تولید، کاهش ضخامت اجزای پیل سوختی و در عین حال اصلاح و بهبود ساختار الکترودها و فاز الکترولیت متمرکز شده است [۵، ۶، ۸]. الکترولیت با هدایت یون‌ها بین الکترودها سبب تکمیل مدار الکتریکی پیل سوختی می‌شود. الکترولیت یک مانع فیزیکی بین سوخت و گاز اکسیژن ایجاد می‌کند و مانع اختلاط مستقیم آنها می‌شود. وظیفه صفحات الکترودها متخلخل در پیل سوختی شامل موارد زیر است:

- ۱- ایجاد یک سطح فعال و مناسب که واکنش‌های الکتروشیمیایی روی این سطوح انجام شود.
- ۲- هدایت یونهای حاصل از واکنش به داخل یا خارج از ناحیه تبادل سه فازی و انتقال الکترون‌های تولیدی به مدار خارجی (الکترودها باید هدایت الکتریکی خوبی داشته باشند) [۵، ۶].

۳ ۱ تاریخچه‌ی پیل سوختی

گرچه پیل سوختی به تازگی به عنوان یکی از راهکارهای تولید انرژی الکتریکی مطرح شده است ولی تاریخچه آن به قرن نوزدهم و کار دانشمند انگلیسی سر ویلیام گرو بر می‌گردد. او اولین پیل سوختی را در سال ۱۸۳۹ با سرمشق گرفتن از واکنش الکترولیز آب، طی واکنش معکوس و در حضور کاتالیست پلاتین ساخت [۶، ۹، ۱۰]. واژه "پیل سوختی" در سال ۱۸۸۹ توسط لودویک مند و چارلز لنجر به کار گرفته شد. آنها نوعی پیل سوختی که هوا و سوخت ذغال سنگ را مصرف می‌کرد، ساختند [۶، ۱۱]. فرانسیس بیکن از دانشگاه کمبریج در سال ۱۹۳۲ بر روی ماشین ساخته شده توسط مند و لنجر اصلاحات بسیاری انجام داد. این اصلاحات شامل جایگزینی کاتالیست گرانقیمت پلاتین با نیکل و همچنین استفاده از هیدروکسیدپتاسیم قلیایی به جای اسید سولفوریک بود. این اختراع که اولین پیل سوختی قلیایی بود، "Bacon Cell" نامیده شد [۶، ۱۱]. بیکن در سال ۱۹۵۹ پیل سوختی با توان ۵kW را تولید نمود که می‌توانست نیروی محرکه یک دستگاه جوشکاری را تأمین نماید [۶، ۱۱]. تحقیقات جدید در این عرصه از اوایل دهه ۶۰ میلادی با اوج گیری فعالیت‌های مربوط به تسخیر فضا توسط انسان آغاز شد. مرکز تحقیقات ناسا در پی تأمین نیرو جهت پروازهای فضایی با سرنشین بود.

ناسا پس از رد گزینه‌های موجود نظیر باتری (به علت سنگینی)، انرژی خورشیدی (به علت گران بودن) و انرژی هسته‌ای (به علت ریسک بالا) پیل سوختی را انتخاب نمود [۶، ۹-۱۱]. تحقیقات در این زمینه به ساخت پیل سوختی پلیمری توسط شرکت جنرال الکتریک منجر شد. ایالات متحده فناوری پیل سوختی را در برنامه فضایی جمینی^۱ استفاده نمود که اولین کاربرد تجاری پیل سوختی بود [۶، ۹-۱۱]. پرت و ویتنی دو سازنده موتور هواپیما پیل سوختی قلیایی بیکن را به منظور کاهش وزن و افزایش طول عمر اصلاح نموده و آن را در برنامه فضایی آپولو^۲ به کار بردند [۶، ۹]. پس از کاربرد پیل‌های سوختی در این پروژه‌ها، دولت‌ها و شرکت‌ها به این فناوری جدید به عنوان منبع مناسبی برای تولید انرژی پاک در آینده توجه روزافزونی نشان دادند. از سال ۱۹۷۰ فناوری پیل سوختی برای سیستم‌های زمینی توسعه یافت. در طول دهه‌ی ۸۰ تلاش محققین بر تهیه مواد مورد نیاز، انتخاب سوخت مناسب و کاهش هزینه استوار بود. همچنین اولین محصول تجاری جهت تأمین نیرو محرکه خودرو در سال ۱۹۹۳ توسط شرکت بلارد ارائه شد [۶، ۱۱]. امروزه پیل‌های سوختی در سفینه‌های فضایی و حمل و نقل استفاده می‌شود و کاربردی کردن آن در وسایل قابل حمل، مولد برق خانه و مولدهای بزرگ صنعتی منطقی است [۱۰].

۱ ۴ انواع پیل سوختی و خصوصیات هر یک

پیل سوختی انواع مختلفی دارد، مهم‌ترین آنها شامل: پیل سوختی قلیایی^۳، متانول مستقیم^۴، کربنات مذاب^۵، اسید فسفریک^۶، پلیمری^۷ و اکسید جامد^۸ است. تعدادی از این نوع پیل‌های سوختی امروز به صورت تجاری در دسترس هستند. هر نوع پیل سوختی ویژگی‌های منحصر به فردی مانند دمای عملکرد و الکترولیت دارد. شاخصه‌های عملکرد یک پیل سوختی را کاربرد آن تعیین می‌کند. به عنوان مثال

^۱ Gemini

^۲ Apollo

^۳ Alkaline Fuel Cell (AFC)

^۴ Direct Methanol Fuel Cell (DMFC)

^۵ Molten Carbonate Fuel Cell (MCFC)

^۶ Phosphoric Acid Fuel Cell (PAFC)

^۷ Polymer Electrolyte Membrane (PEM)

^۸ Solid Oxide Fuel Cell (SOFC)

پیل‌های سوختی دمای پایین پلیمری و متانول برای تولید برق در وسایل نقلیه مسافری و جرثقیل‌های کوچک به کار می‌رود، درحالی‌که از پیل‌های سوختی دما بالای کربنات مذاب و اسید فسفریک در ایستگاه‌های تولید برق استفاده می‌شود. پیل‌های سوختی اکسید جامد دما بالا قادر به تبدیل داخلی^۱ هیدروکربن‌های سبک نظیر گازهای طبیعی هستند، اگرچه با تبدیل خارجی می‌توان از سوخت‌های سنگین‌تر نظیر بنزین و سوخت جت نیز بهره برد. این پیل‌ها برای استفاده ایستگاه‌های بزرگ تولید برق مناسب هستند [۷، ۱۰، ۱۲، ۱۳]. جدول ۱-۱ خصوصیات پیل‌های سوختی مختلف را نشان می‌دهد.

جدول ۱-۱: خصوصیات پیل‌های سوختی (۶، ۱۰-۱۲)

پیل سوختی اکسید جامد	پیل سوختی پلیمری	پیل سوختی اسید فسفریک	پیل سوختی کربنات مذاب	پیل سوختی متانولی	پیل سوختی قلیایی	
سرامیک (زیرکونیای پایدار شده)	غشاء تعویض یونی	مایع اسید فسفریک ثابت	مایع کربنات مذاب ثابت	غشاء پلیمری	هیدروکسید پتاسیم	الکترولیت
۱۰۰۰	۸۰	۲۰۰	۶۵۰	۶۰-۱۳۰	۶۰-۹۰	دمای عملیاتی (C°)
٪۵۰-۶۵	٪۴۰-۶۰	٪۳۵-۴۰	٪۴۵-۶۰	٪۴۰	٪۴۰-۶۰	بازده
بیش از ۲۰۰ کیلووات	تا ۲۵۰ کیلووات	بیش از ۵۰ کیلووات	بیش از یک مگاوات	کمتر از ۱۰ کیلووات	تا ۲۰ کیلووات	توان تولیدی
نیروگاهی	وسایل نقلیه، نیروگاهی کوچک	نیروگاهی	نیروگاهی	کاربردهای قابل حمل	زیر دریایی و فضایی	کاربرد

۱.۵ پیل سوختی اکسید جامد (SOFC)

در سال ۱۸۹۹ اولین اکسید جامد با خاصیت هدایت یونی توسط نرنست^۲ با فرمول $(ZrO_2)_{0.85}$ ساخته شد [۶، ۱۰]. در سال ۱۹۳۷ بار و پریس این مواد را برای ساخت اولین پیل سوختی

^۱ Internal Reforming

^۲ Nernst

اکسید جامد مورد استفاده قرار دادند. آند در این پیل سوختی از جنس کک^۱ و کاتد از جنس اکسید آهن بود و دمای کارکرد 1000°C و گازهای واکنش دهنده در این پیل سوختی هیدروژن و هوا بودند. چگالی توان 1 w/cm^2 و ولتاژ تولیدی سل 0.65 v بود [۹، ۱۰]. در تحقیقات بعدی ویسبارت و روکا پیل سوختی اکسید جامدی را تهیه کردند که در آن زیرکونیا پایدار شده توسط کلسیم به عنوان الکترولیت استفاده شده بود. در این نوع پیل سوختی هیدروژن و هیدروکربن‌ها به عنوان سوخت مورد استفاده قرار گرفتند. مقاومت لایه ضخیم الکترولیت، ولتاژ خروجی را محدود می‌کرد [۶، ۹]. اولین سری پیل سوختی اکسید جامد (SOFC) توسط آرچر و همکارانش در سال ۱۹۶۵ تولید شد. توان این پیل 100 W و الکترولیت آن زیرکونیای پایدار شده توسط کلسیم بود و الکترودها از جنس پلاتین تف‌جوش شده بودند [۶]. الکترودهای گران قیمت پلاتین که در ابتدا در این نوع پیل سوختی مورد استفاده قرار می‌گرفت، با الکترودهایی از جنس سرمیت (مخلوط سرامیک و فلز) نیکل و زیرکونیا جایگزین شدند. الکترودهایی از جنس اکسیدهای فلزی هادی الکتريسته نیز مورد آزمایش و بررسی قرار گرفتند [۶]. در اواخر سال ۱۹۵۰، تحقیقات در زمینه فن‌آوری اکسید جامد در سازمان مرکز صنعتی در هاگ^۲ هلند و اتحادیه شرکت‌های ذغال‌سنگ در پنسیلوانیا و جنرال الکتریک روند پرشتابی را آغاز کرد [۱۰]. شرکت وستینگ‌هاوس در سال ۱۹۶۲ از اکسید زیرکونیم و اکسید کلسیم استفاده نمود. امروزه در حدود ۴۰ شرکت در زمینه پیل سوختی اکسید جامد به تحقیق و توسعه مشغول هستند [۱۰].

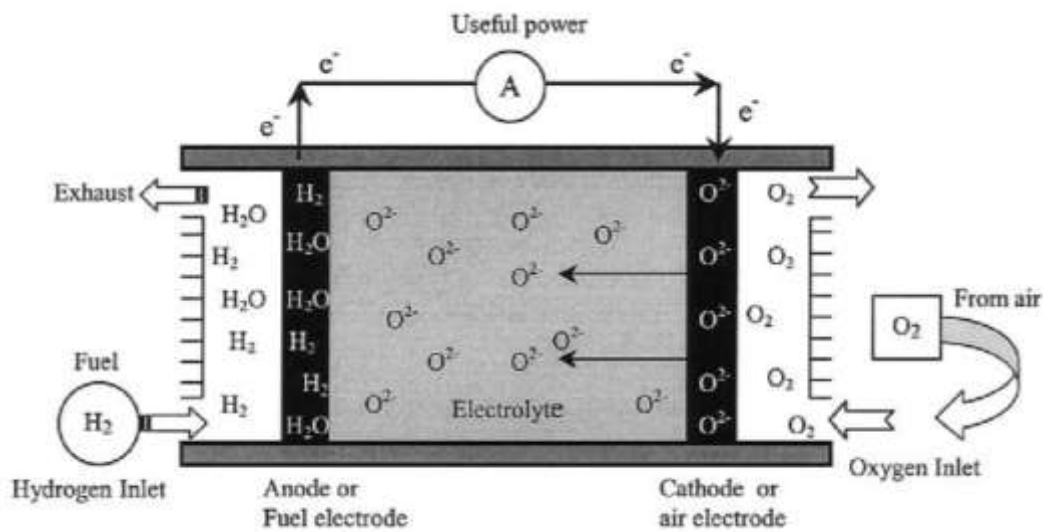
پیل‌های سوختی اکسید جامد از بسیاری جهات از فناوری متفاوتی نسبت به دیگر پیل‌های سوختی استفاده می‌کنند. اول اینکه از مواد حالت جامد تشکیل یافته‌اند؛ دوم سلول می‌تواند در دمای بالایی مانند 1000°C کار کند که بالاتر از تمام دیگر پیل‌های سوختی است؛ سوم اینکه حالت جامد بودن اجزای پیل باعث می‌شود که هیچ‌گونه محدودیتی در انتخاب شکل هندسی و پیکربندی^۳ سلول وجود نداشته باشد [۱۰]. سلول‌ها در دو پیکربندی اساسی به صورت لوله‌ای شکل که در شرکت وستینگ‌هاوس از سال ۱۹۵۰ ابداع شده ساخته می‌شوند و یا به صورت تخت که اخیراً توسط دیگر شرکت‌های صنایع

^۱ Coke

^۲ Hague

^۳ Configuration

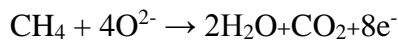
الکترونیک به کار گرفته شده [۵، ۸، ۱۰]. پیل‌های سوختی اکسید جامد از دو الکتروود ساندویچ شده در اطراف یک الکتروولیت سخت سرامیکی از یک جنس مناسب مانند زیرکونیا تشکیل شده‌اند [۵، ۱۰، ۱۴]. سوخت هیدروژن به آند و اکسیژن هوا از طریق کاتد به پیل سوختی تزریق می‌شود. با سوزاندن سوخت‌های حاوی هیدروژن در یک طرف الکتروولیت، غلظت اکسیژن به طرز چشم‌گیری کاهش می‌یابد. الکتروود در این سمت به یون‌های اکسیژن (O^{2-}) اجازه ترک الکتروولیت و انجام واکنش با سوخت که اکسید شدن نامیده می‌شود را می‌دهد که منجر به آزاد کردن الکترون‌ها (e^-) می‌شود. در سمت دیگر صفحه که در معرض هوا قرار دارد، شیب غلظت اکسیژن در طول الکتروولیت بوجود می‌آید که منجر به جذب یون‌های اکسیژن از طرف هوا یا کاتد به طرف سوخت یا آند می‌شود. در صورتی که یک اتصال الکتریکی بین کاتد و آند وجود داشته باشد الکترون‌ها اجازه جریان از آند به کاتد خواهد داشت. تنها محصول جانبی این فرایند مولکول آب (H_2O) و حرارت است [۵، ۱۰، ۱۳، ۱۵] (شکل ۱-۲).



شکل ۱-۲: نمای شماتیک عملکرد پیل سوختی اکسید جامد بر پایه‌ی هدایت یون اکسیژن [۱۰]

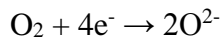
برخی از واکنش پیل سوختی اکسید جامد در سمت آند:





۳-۱

و در طرف کاتد:



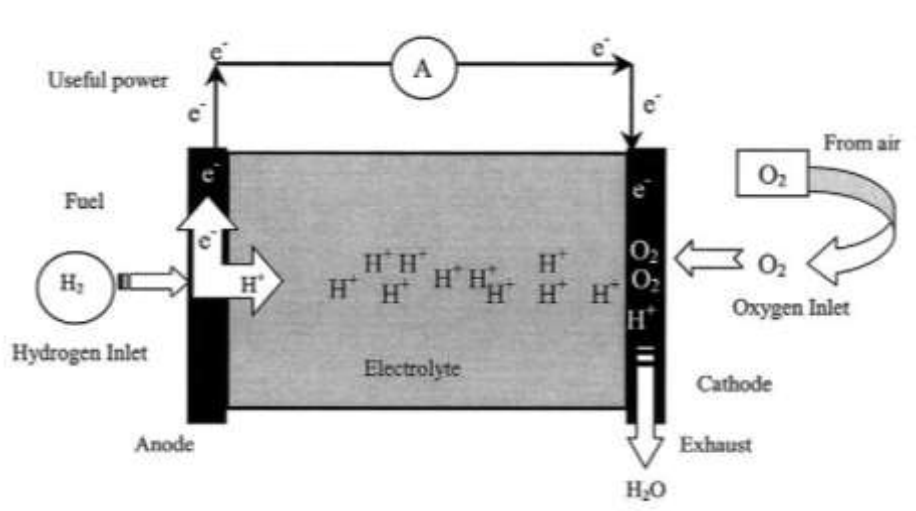
۴-۱

۱-۶ اجزای پیل سوختی اکسید جامد

هر پیل سوختی اکسید جامد از دو الکترود (آند و کاتد) و یک الکترولیت جامد تشکیل شده است. آند به عنوان قطب منفی پیل سوختی، گاز هیدروژن را به طور یکنواخت روی سطح پخش می‌کند و باید الکترون‌هایی که از مولکول‌های هیدروژن آزاد می‌شوند هدایت کند [۵، ۷، ۱۰، ۱۶].

کاتد قطب مثبت پیل سوختی اکسیژنی که به آن تزریق می‌شود را روی سطح پخش می‌کند و الکترون‌هایی که از مدار خارجی بر می‌گردند را هدایت می‌کند تا با هیدروژن و یون‌های اکسیژن ترکیب و آب را تشکیل دهند [۵، ۷، ۱۰، ۱۶].

الکترولیت دمای کاری پیل سوختی را مشخص می‌کند و با مسدود کردن الکترون‌ها مانع تماس الکتریکی بین الکترودها می‌شود. همچنین اجازه جریان یون‌ها از یک الکترود به دیگری جهت برقراری توازن کلی بار الکتریکی را می‌دهد [۵، ۷، ۱۰] (شکل ۳-۱).



شکل ۳-۱: نمای شماتیک کارکرد پیل سوختی اکسید جامد بر پایه‌ی هدایت پروتون [۱۰]

هر قسمت از پیل سوختی اکسید جامد وظایف مختلفی را انجام می‌دهد و اجزای آن باید دارای ویژگی‌های زیر باشد: [۱۰]

- پایداری مناسب (شیمیایی، فاز، ریخت شناسی و بعدی)
- هدایت مناسب الکتریکی برای کاتد و آند و هدایت یونی برای الکترولیت
- سازگاری شیمیایی با دیگر اجزا
- انبساط حرارتی مشابه برای جلوگیری از ترک خوردگی در طول کارکرد پیل سوختی
- الکترولیت چگال جهت جلوگیری از اختلاط گاز
- آند و کاتد متخلخل جهت اجازه انتقال گاز به مکان‌های واکنش
- استحکام بالا و چقرمگی
- قابلیت ساخت
- تابع شرایط ساخت خاص
- سازگار در دماهای بالا که سرامیک در آن ساخته شده
- هزینه پایین

فناوری کنونی مواد سرامیکی مختلفی را برای اجزای پیل سوختی اکسید جامد استفاده می‌کند. هر چند که ترکیبات اکسیدی متنوعی برای الکترولیت غیر متخلخل به کار می‌رود اما متداول‌ترین ماده مورد استفاده زیرکونیای پایدار شده با ایتریا $(\text{ZrO}_2)_{0.92}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.08}$ است [۱۰، ۱۷-۱۹]. YSZ هدایت یون اکسیژن خوبی از خود نشان می‌دهد، بدون اینکه هدایت الکترونی داشته باشد. آرایش کریستالی ZrO_2 دو یون اکسید در مقابل هر یون زیرکونیم قرار دارد اما در Y_2O_3 تنها ۱/۵ یون اکسید برای هر یون ایتیریم وجود دارد. که نتیجه‌ی آن جای خالی اکسیژن در ساختار بلوری است. یون‌های اکسید در کاتد از یک جای خالی به جای خالی دیگر می‌پرند تا به آند برسند [۱۰، ۱۷-۱۹]. بقیه سرامیک‌های اکسیدی که در ساخت الکترولیت‌ها استفاده می‌شوند شامل موارد زیر هستند [۱۰، ۱۵-۲۰]:

- اکسید سریوم دوپ شده با ساماریوم^۱ (SDC)
- اکسید سریوم دوپ شده با گادولینیوم^۲ (GDC)
- اکسید سریوم دوپ شده با ایتریوم و سریا^۳ (YDC)
- اکسید سریوم دوپ شده با کلسیم^۴ (CDC)
- سرامیک لانتانم گالات که شامل لانتانم استرونتیم گالیم منگنز^۵ باشد (LSGM)
- اکسید بیسموث ایتیریم^۶ (BYO)
- باریم سریت^۷ (BCN)
- استرونتیم سریت^۸ (SYC)

جدول ۱-۲ جنس مواد مورد استفاده در پیل سوختی با ضخامت هر قسمت را نشان می‌دهد.

جدول ۱-۲: جنس مواد مورد استفاده در پیل سوختی اکسید جامد با ضخامت هر قسمت [۵]

ضخامت	جنس ماده	جزء
۲/۲ mm	Ca- و Ce-doped LaMnO ₃	کاتد
۶۰-۴۰ μm	Y ₂ O ₃ - یا Sc ₂ O ₃ -doped ZrO ₂	الکترولیت
۱۰۰ μm	Ni-electrolyte cermet	آند
۱۰۰ μm	Ca- و Al-doped LaCrO ₃	اتصال دهنده

^۱ Cerium oxide doped with samarium

^۲ Cerium oxide doped with gadolinium

^۳ Cerium oxide doped with yttrium doped Ceria

^۴ Cerium doped with calcium

^۵ Lanthanum gallate ceramic that include lanthanum strontium gallium magnesium

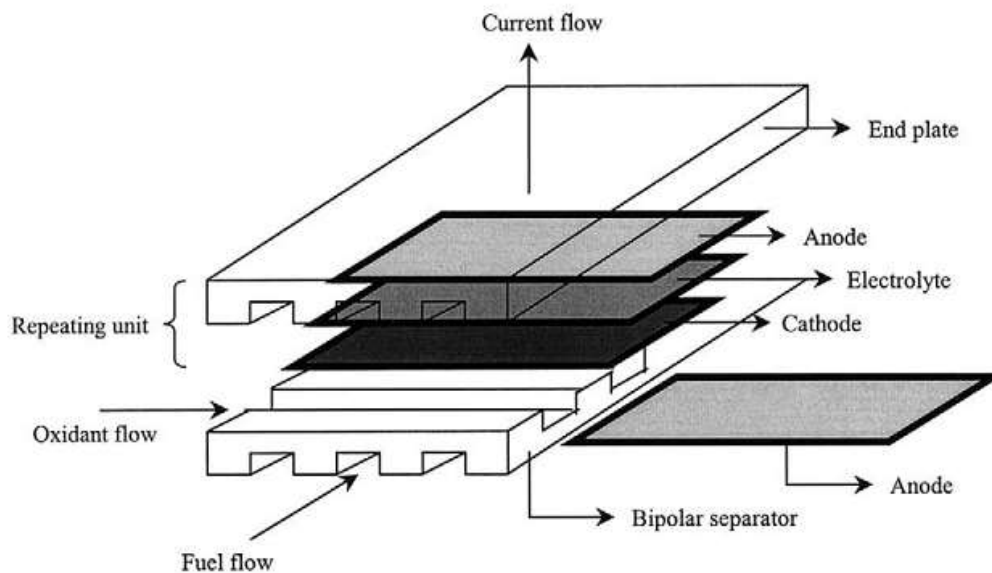
^۶ Bismuth yttrium oxide

^۷ Barium Cerate

^۸ Strontium Cerate

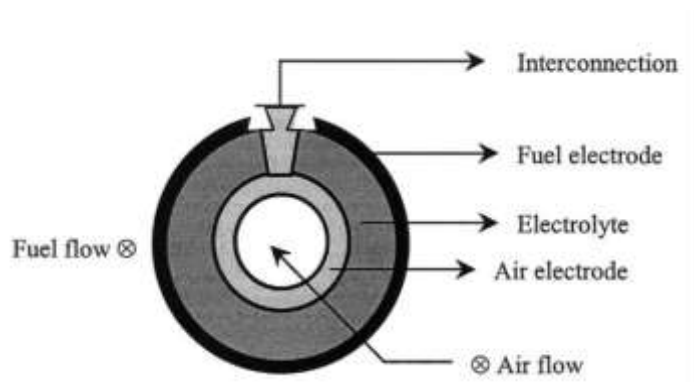
۷-۱ هندسه‌ی پیل سوختی اکسید جامد و پیکربندی آن

از آنجایی که یک سلول از پیل سوختی اندازه کوچکی دارد و توان تولیدی آن بین $0.5 - 0.9$ W می‌شوند تا بتوانند ولتاژ خروجی الکتریسیته است [۱۰]، سلول‌ها به صورت‌های الکتریکی به هم متصل می‌شوند تا بتوانند ولتاژ خروجی را افزایش دهند و جریان را تقویت کنند. سلول‌ها می‌توانند به صورت سری، موازی، سری-موازی و یا تک سلول بسته به کاربردشان پیکربندی شوند. تعداد پیل‌های سوختی در یک انباره (Stack) ولتاژ کل را تعیین می‌کند [۵، ۱۰، ۱۹]. هرچند که طراحی‌های زیادی برای انباره در دنیا مورد بررسی قرار دارد، متداول‌ترین پیکربندی به صورت تخت صفحه‌ای (شکل ۴-۱) است. ویژگی پیکربندی تخت سادگی نسبی در ساخت است [۵، ۱۰، ۱۹].



شکل ۴-۱: پیکربندی تخت-صفحه‌ای پیل سوختی اکسید جامد [۱۰]

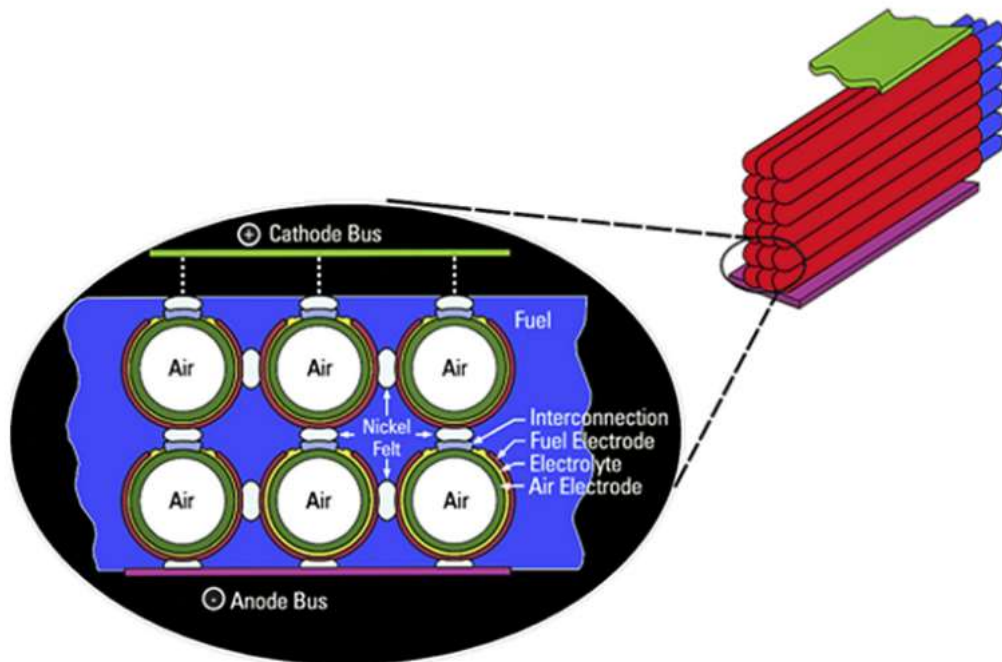
پیکربندی دیگر برای پیل‌های سوختی به صورت لوله‌ای است که در آن‌ها سوخت به سطح خارجی مجموعه لوله‌ها، و اکسیژن به سطح داخلی که متشکل از الکترولیت و الکترود است تزریق می‌شود (شکل ۵-۱). طراحی لوله‌ای نسبت به طراحی تخت ثبات بالاتری دارد. همچنین با کاهش مقاومت اهمی و کاهش مقاومت در برابر مسیر پخش شدن گاز باعث بهبود عملکرد پیل سوختی می‌شود [۵، ۱۰، ۱۹، ۲۰].



شکل ۱-۵: پیکربندی لوله‌ای شکل پیل سوختی اکسید جامد [۱۰]

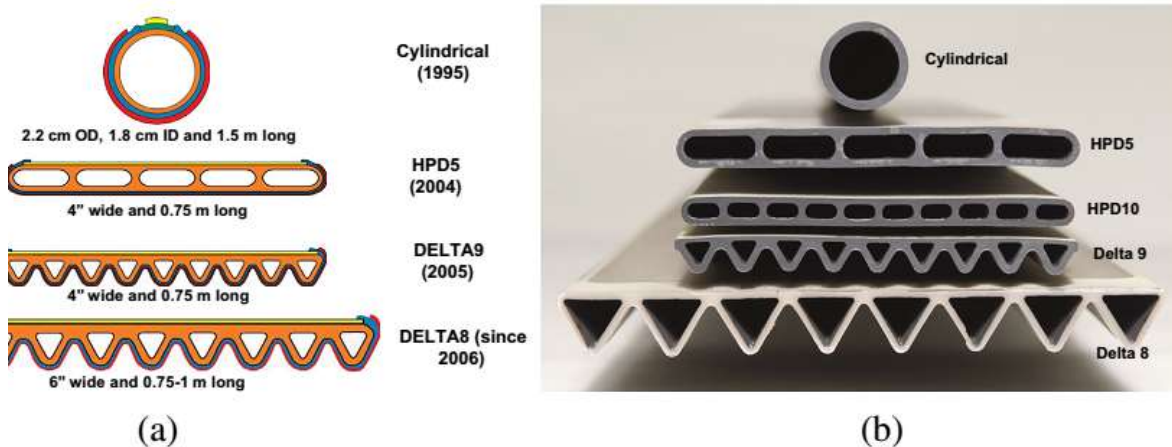
مزیت عمده استفاده از هندسه لوله‌ای با یک انتهای بسته نسبت به تخت این است که نیاز به آب‌بندی کم‌تر است. آب‌بندی کامل و جداسازی گازهای سوخت و اکسیژن بین کاتد-الکترولیت-آند و کاتد-اتصال‌دهنده-آند ضروری است [۵، ۲۱-۲۳]. مزیت دیگر این است که توزیع سوخت و هوا روی کاتد و آند راحت‌تر انجام می‌گیرد. تنش‌های حرارتی حین کارکرد پیل سوختی اکسید جامد مشکلات کمتری در هندسه لوله‌ای دارد. در مقابل مزیت پیل‌های سوختی نوع تخت چگالی توان (Power Density) بالاتر آنهاست و جریان مؤثر در صفحات اتصال بالاتر است [۵، ۲۱-۲۳].

در عمل جهت تولید توان کافی از پیل‌های سوختی در نیروگاه، پیل‌ها به صورت انبازه تولید می‌شوند [۱۰]. در انبازه مجموعه‌ی سلول از جمله آند، الکترولیت و کاتد به کمک صفحات اتصال (Interconnecting plates) بینشان که آند یک سلول را به کاتد سلول بعدی متصل می‌کند، روی هم چیده می‌شوند. این صفحات اتصال به طور کلی از کرومیت دوپ شده با لانتانیم (LaCrO_3) تهیه شده‌اند که رسانایی الکتریکی بالا، پایداری آنها در محیط کاری پیل سوختی اکسید جامد و سازگاری آنها با دیگر اجزای سلول، استفاده از آنها را مناسب ساخته است. صفحات به گونه‌ای شکل گرفته‌اند که اجازه جریان هیدروژن و اکسیژن را می‌دهند [۵، ۱۰]. به عنوان نمونه یک انبازه متشکل از سه سلول به صورت موازی و هشت سلول سری (انبازه 3×8) در شکل ۱-۶ نشان داده شده است. در یک مولد CHP-SOFC ۲۰۰ kW از ۱۱۵۲ سلول به صورت ۴۸ تا از انبازه‌های 3×8 ساخته می‌شود [۵].



شکل ۱-۶: نمای شماتیک انباره 3×8 که توسط زیمنس وستینگهاوس طراحی شده است [۵]

شرکت زیمنس وستینگهاوس جهت بهبود عملکرد پیل‌های سوختی با کاهش مقاومت اهمی از طریق کاهش طول مسیر عبور جریان گاز و افزایش سطح تماس، طرح‌های HPD و Delta را ارائه کرده است که بهبود یافته طراحی لوله‌ای هستند. در HPD سلول‌ها به صورت مستطیلی و Delta به صورت مثلثی هستند (شکل ۱-۷) [۵].



شکل ۱-۷: نمای شماتیک طراحی‌های مختلف برای پیل سوختی اکسید جامد توسط شرکت

زیمنس/وستینگهاوس [۵]

هزینه‌های تولید و قابلیت اطمینان سیستم تولید نیرو دو چالش مهم پیش روی تجاری‌سازی فناوری پیل سوختی اکسید جامد هستند. هر دو مانع در دمای بالا که مشخصه اصلی پیل‌های سوختی اکسید جامد است بیشتر خود را نشان می‌دهد. به علت اینکه در دمای کاری بالا برای اکسید شدن هیدروکربن‌ها نیاز به کاتالیست حذف می‌شود، این امکان برای پیل وجود دارد تا تقریباً از همه انواع سوخت‌های هیدروژن بتواند استفاده کند [۵]. حرارت موجود در آب و گازهای مورد استفاده در پیل به کمک سیستم‌های سیکل ترکیبی^۱ (CHP) قابل بازیابی و تولید برق ثانویه است. دمای کاری بالا نیاز به استفاده از مواد با خواص ویژه را ایجاد می‌کند. ناسازگاری حرارتی، شیمیایی و الکتریکی بین سرامیک و فلز مورد استفاده در اجزای پیل سوختی از مشکلات مورد بحث در پیشرفت این فناوری است [۵]. تفجوش شدن الکترودها و نفوذ مواد بین الکترودها و الکترولیت از دیگر مشکلات پیل‌های سوختی اکسید جامد است [۴]. کاهش دمای کاری پیل‌ها از 1000°C - 800°C به 700°C - 600°C راه حل عملی جهت تجاری‌سازی این فناوری است. کاهش ضخامت لایه‌ی الکترولیت راه حلی مناسب برای رسیدن به این هدف می‌باشد [۴, ۵]. کاهش ضخامت الکترولیت‌ها همچنین باعث افزایش کارایی پیل‌های سوختی می‌گردد اما مقاومت مکانیکی را کاهش می‌دهد [۵]. روش‌های مختلفی برای تولید فیلم نازک الکترولیت زیرکونیا وجود دارد که در ادامه بررسی می‌شود.

۹۱ روش‌های ساخت الکترولیت جامد

ساخت فیلم نازک الکترولیت مهم‌ترین مرحله در تولید یک پیل سوختی اکسید جامد است. نیاز به تهیه لایه‌ای نازک و چگال فناوری تولید سرامیک را به چالش می‌کشد. روش‌های تولید به سه دسته‌ی کلی طبقه‌بندی می‌شوند [۵]:

^۱ Combined Heat and Power

- ۱- لایه‌نشانی بخار^۱ (مانند رسوب‌دهی الکتریکی بخار^۲ و رسوب‌دهی شیمیایی بخار^۳)
- ۲- افشانه حرارتی^۴ (مانند افشانه‌ی پلاسمای اتمسفری^۵)
- ۳- پوشش دوغایی^۶ (مانند رسوب کلوئیدی^۷، ریخته‌گری نواری^۸، چاپ توری^۹، رسوب الکتروفورتیک^{۱۰} و ...)

هر روش مزایا و معایب خودش را دارد؛ به عنوان مثال رسوب گذاری شیمیایی بخار روشی مؤثر برای تولید فیلم‌های نازک یکنواخت و نفوذ ناپذیر در برابر گاز (Gas Tight) با ضخامت زیر $5 \mu\text{m}$ است. هر چند ایرادهایی مانند: هزینه‌ی بالا، نرخ پایین رسوب‌گذاری و وجود گازهای خورنده را دارد. پوشش‌دهی پاششی نرخ رسوب‌گذاری بالایی دارد، اما رسیدن به فیلم نازک با چگالی بالا مشکل است. بسیاری از فیلم‌های نازک چگال به روش سل-ژل تولید می‌شوند، اما نیاز به پوشش‌دهی است تا به صورت چگال کامل درآیند؛ که این امر بسیار زمان‌بر است [۳، ۴، ۲۴]. برای کاهش هزینه‌های تولید، روش چاپ صفحه‌ای جهت ساخت فیلم‌های الکترولیت زیرکونیای پایدارشده (YSZ) گسترش پیدا کرده است [۳]. جدول ۱-۳ مقایسه‌ای بین روش‌های متداول که در ساخت الکترولیت جامد پیل سوختی استفاده می‌شوند را ارائه می‌کند.

^۱ Vapour Deposition

^۲ Electrical Vapour Deposition

^۳ Chemical Vapour Deposition

^۴ Thermal Spray

^۵ Atmospheric plasma spray

^۶ Slurry Coating

^۷ Colloidal Deposition

^۸ Slip Casting

^۹ Screen Printing

^{۱۰} Electrophoresis Deposition

جدول ۱-۳: مزایا و معایب برخی روش‌های متداول در ساخت الکترولیت جامد [۲۵]

عیب‌ها	مزیت‌ها	روش
پوشش غیر یکنواخت و نازک هزینه‌ی بالا	مناسب برای پوشش‌دهی سرامیک‌ها	لایه‌نشانی شیمیایی بخار
پوشش غیر یکنواخت و متخلخل	ساده، هزینه پایین	چاپ توری
متغیرهای تجربی زیاد پوشش غیر یکنواخت و ضخیم	ساده، مناسب برای پوشش‌دهی سرامیک‌ها، هزینه پایین	افشانه‌ی پلاسما
پوشش غیر یکنواخت و ضخیم	ساده، مناسب برای پوشش‌دهی سرامیک‌ها	سل-ژل
اجرای پیچیده برای مواد سرامیکی	ساده، مناسب برای هندسه‌های پیچیده	لایه‌نشانی الکتروفوریتیک

۱۰ ۱ روش چاپ توری

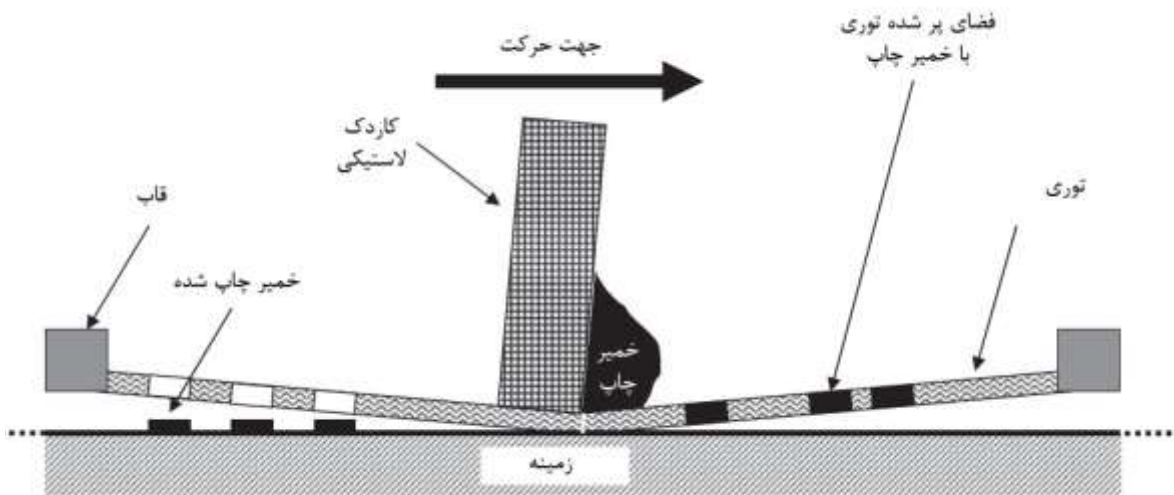
۱-۱۰-۱ تاریخچه‌ی چاپ توری

چاپ توری یا چاپ سیلک^۱ فرایندی ساده ولی اساسی با تاریخچه‌ای طولانی در دو زمینه‌ی هنر و صنعت می‌باشد. به عنوان فرایندی که جوهر چاپ از روی یک توری عبور کرده و روی یک زمینه می‌نشیند، چاپ توری در کشور چین در دوران دودمان سانگ (۹۶۰-۱۲۷۹ میلادی) اختراع شد. ژاپنی‌ها نوآوری‌هایی به این ابداع اضافه کردند. ساموئل سیمون انگلیسی فناوری چاپ توری را آن‌طور که امروزه می‌شناسیم در سال ۱۹۰۷ به ثبت رساند. این مقدمه‌ای برای استفاده تجاری از فناوری چاپ توری بود [۲۶]. سیمون از این دانش برای چاپ کاغذ دیواری‌های گرانبی‌قیمت، چاپ روی پارچه‌های کتان و ظریف

^۱ Silk Printing

و کاغذ استفاده می‌کرد. در ادامه قرن بیستم و همزمان با پیشرفت فناوری در دنیا این فرایند پیشرفت-های زیادی کرد و امروزه حالتی اتوماتیک به خود گرفته و کاربردهای متنوعی از جمله در چاپ‌های تبلیغاتی، چاپ روی انواع بسته‌بندی مواد غذایی، چاپ‌های هنری و ... کاربرد پیدا کرده است [۲۶, ۲۷]. در آخرین پیشرفت‌ها در اواخر قرن بیستم در چاپ مدارهای الکترونیکی و چاپ فیلم‌های کلفت^۱ استفاده پیدا کرده است. چاپ توری روشی پرکاربرد و ارزان در چاپ فیلم‌های نازک چگال است. در حالت دستی تنها به یک قاب، توری، کاردک و خمیر چاپ نیاز است [۲۷].

۱-۱۰-۲ اصول کلی فرایند چاپ توری



شکل ۱-۸: نمای شماتیک اصول فرایند چاپ توری [۲۸]

اصول کلی فرایند برای کارهای گرافیکی و صنعتی یکسان است. مقداری از خمیر چاپ با ویسکوزیته کافی روی توری با شمارش مناسب گذاشته می‌شود، با فشردن این خمیر به کمک کاردک و عبور آن از سوراخ‌های توری لایه نازک روی زمینه شکل می‌گیرد. لایه‌ی مشبک چاپ شده پس از تبخیر ترپینئول موجود در ترکیب، به هم پیوسته و یکنواخت خواهد شد (شکل ۱-۸) [۲۸].

^۱ Thick Film

وسایل لازم برای عملیات چاپ توری شامل موارد زیر می باشد:

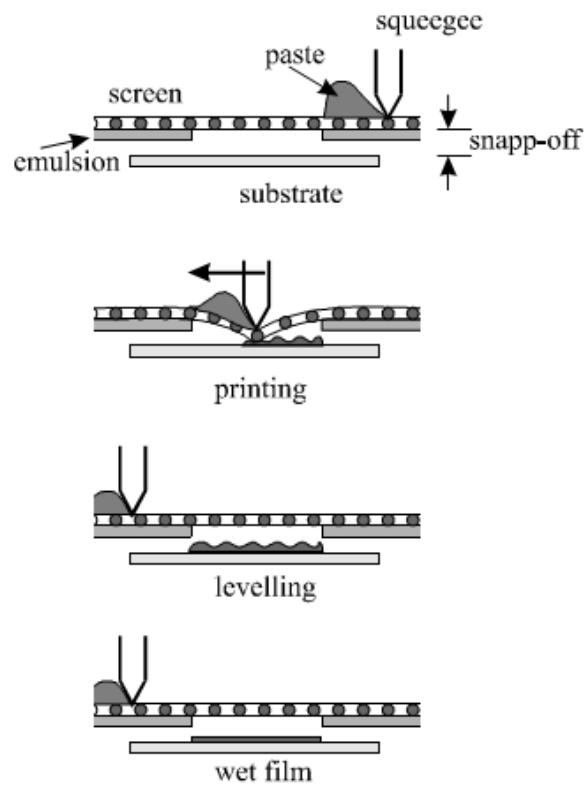
۱- قاب مستحکم و توری که به صورت کشیده شده روی قاب نصب شده است

۲- کاردک یا تیغهی انعطاف پذیر و مقاوم در برابر خوردگی و سایش

۳- خمیر چاپ

۴- زمینهی مناسب که لایهی نازک روی آن چاپ شود [۲۹]

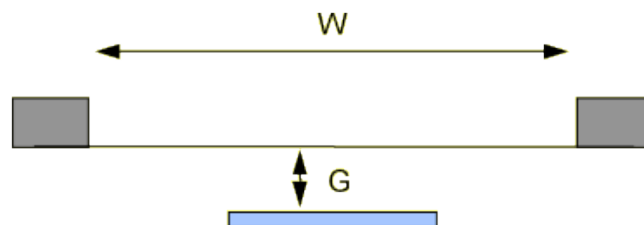
قاب در فاصله‌ای مناسب بالای زمینه قرار می گیرد. با فشار کاردک توری با زمینه در تماس قرار می گیرد و خمیر چاپ از سوراخهای توری عبور کرده، روی زمینه می نشیند. توری باید بلافاصله پس از عبور کاردک از زمینه جدا شود، با رسیدن کاردک به انتهای قاب یک لایه چاپ انجام می گیرد. لایه‌ی چاپ شده‌ی اولیه به علت اثر توری، مشبک است که با تبخیر الکل موجود و به هم پیوستن پودرهای اولیه، سطح یکنواخت می شود [۳۰] (شکل ۹-۱).



شکل ۱-۹: فرایند مرحله‌ای یک بار چاپ به روش چاپ توری [۳۰]

قاب چاپ توری

جنس قاب می‌تواند از هر ماده‌ای انتخاب شود ولی باید استحکام لازم در برابر نیروهای خمشی و پیچشی را داشته باشد. معمولاً چوبی یا فلزی از جنس آلومینیوم انتخاب می‌شود. اندازه‌ی قاب متناسب با مساحت چاپ است. و به صورت کاملاً موازی با زمینه قرار می‌گیرد. فاصله مناسب بین زمینه و قاب بسته به جنس توری انتخاب می‌شود [۲۹] (جدول ۱-۴).



شکل ۱-۱۰: فاصله مناسب بین زمینه و قاب

(W : طول مسیر چاپ و G : فاصله‌ی توری از زمینه) [۲۹]

جدول ۱-۴: تعیین فاصله‌ی توری از زمینه [۲۹]

جنس توری	فولاد ضد زنگ	پلی‌استر	نایلون
فاصله‌ی توری از زمینه (G)	W×۰/۰۰۴	W×۰/۰۰۶	W×۰/۰۱۰

توری

حجم خمیر عبوری حین فرایند بوسیله‌ی توری معین می‌شود. توری باید دارای انعطاف پذیری بالایی باشد و در برابر سایش و خوردگی استحکام داشته باشد. توری معمولاً از جنس نایلون^۱، پلی‌استر^۲ و یا فولاد ضدزنگ^۳ انتخاب می‌شود. شمار تار در هر سانتی‌متر یا اینچ، قطر تار، دریچه‌ی توری (mesh opening)، سطح آزاد (open area or open surface) و ضخامت پارچه توری متغیرهای مهم در توصیف توری هستند. شماره مش بر حسب $\frac{\text{سیم}}{\text{cm}}$ به عنوان مشخصه اصلی در معرفی یک توری بیان می‌شود. دو قانون کلی در انتخاب مش مفید می‌باشد، اول اینکه حداقل ضخامت خطی که با یک مش خاص چاپ می‌شود سه برابر قطر تار توری است. خطوط باریک با مش با قطر درشت چاپ نمی‌شود. و قانون دوم اینکه دریچه‌ی توری باید حداقل سه برابر اندازه‌ی ذرات خمیر چاپ باشد [۲۹].

خمیر چاپ

ویسکوزیته و غلظت خمیر چاپ باید مناسب باشد. خمیر با ویسکوزیته‌ی بالا سیلان کافی برای عبور از سوراخ‌های توری را ندارد. ویسکوزیته‌ی پایین سطح ناهمگنی را بوجود می‌آورد [۲۹].

کاردک

وظایف کاردک عبارتند از:

۱- تماس اولیه بین توری و زمینه را ایجاد کند

^۱ Nylon

^۲ Polyester

^۳ Stainless Steel

۲- خمیر چاپ را با فشار از سوراخ‌های توری عبور دهد

۳- خمیر باقی‌مانده را از سطح توری بردارد

۴- سرعت چاپ را کنترل کند

جنس، شکل و اندازه‌ی کاردک متغیرهایی هستند که بر حسب نیاز باید به صورت صحیح انتخاب شود. زاویه‌ی بین توری و صفحه‌ی روبروی کاردک به توری به همراه سرعت حرکت کاردک زمان چاپ را کنترل می‌کند. با کاهش این زاویه فشار وارده به خمیر افزایش در نتیجه زمان چاپ کاهش می‌یابد. فشار کاردک، سرعت چاپ، ویسکوزیته‌ی خمیر و شمارش توری ضخامت لایه‌ی چاپ شده را تعیین می‌کنند [۲۸، ۲۹].

۱۱۱ مروری بر کارهای گذشته

تاکنون تحقیقات کمی در مورد ساخت لایه‌های نازک الکترولیت زیرکونیا به روش چاپ توری صورت گرفته است. به گزارش دالن و برنت [۳۱] تا قبل از سال ۲۰۰۵ تحقیقات صورت گرفته روی پیل‌های سوختی اکسید جامد روی ساخت لایه‌ای به ضخامت $10 \mu\text{m}$ و کاهش مقاومت اهمی در دمای کاری حداقل 700°C متمرکز بوده است. اما جزئیات از کارهای قبلی و چگونگی فرایند ساخت گزارش نشده است [۳، ۳۱]. دالن و برنت متغیرهای مهم فرایند چاپ توری شامل: چیدمان اولیه‌ی چاپ توری، انواع توری، زمینه و رئولوژی خمیر چاپ و رابطه و اثر این متغیرها را بررسی و گزارش کردند. ولتاژ مدار باز برای الکترولیت‌های چاپ توری در یک سلول پیل سوختی اکسید جامد تا قبل از این کمتر از ۱۷ گزارش شده بود. در حالیکه مقدار تئوری مطابق معادله نرنست^۱ $1/17$ است. دلیل این امر هم وجود تخلخل و ترک در الکترولیت و نرسیدن به چگالی کامل ارائه شده است [۳۱].

دالن و برنت علاوه بر مطالعه متغیرهای کلیدی فرایند چاپ توری، ساختار و ویژگی‌های الکترولیت زیرکونیای پایدار شده را هم مورد بررسی قرار دادند. خمیر چاپ آنها از ترکیب پودر

^۱ Nernst Equation

زیرکونیای پایدار شده (8 mol% Y₂O₃) با نسبت حجمی ۱۷ و ۴۰٪ با حامل آلی [حامل آلی از مخلوط اتیل سلولوز^۱ (۶ wt.%) و ترپینئول^۲ (۹۴ wt.%) است] بوده است [۳۱].

سرعت چاپ ۵/۵۸ cm/s، کاردک از جنس پلی ارتان^۳، زاویه‌ی بین کاردک و زمینه برابر ۴۵°، جنس توری فولاد ضد زنگ با شمار مش ۱۲۸ $\frac{\text{سیم}}{\text{cm}}$ ، فاصله‌ی بین توری و زمینه ۱/۱۴cm انتخاب شد [۳۱].

پس از هر لایه چاپ خشک کردن در دمای ۱۸۰ °C انجام گرفت. زمینه‌ی چاپ، آند متخلخل اکسید نیکل-زیرکونیای پایدارشده با ایتریا (NiO-YSZ) بود که در اکثر تحقیقات مشابه همین ماده انتخاب شده است. آزمون میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) نمونه‌های چاپ شده با ۴۰٪ حجمی پودر با سرعت چاپ بالا (۵/۵۸cm/s) و کاردک از جنس سخت (۸۰ دورومتر^۴) نشان می‌دهد که الکترولیت دارای حفره‌هایی است. در عوض سرعت چاپ ۲/۵۴ cm/s با کاردک از جنس نرم‌تر (۶۰ دورومتر) سطح یکنواخت‌تری را تولید می‌کند. کاهش سرعت کاردک به خمیر چاپ زمان بیشتری می‌دهد تا جریان یابد، به خصوص اگر ویسکوزیته آن بالا باشد [۳۱]. اگر از کاردکی با سختی کم‌تر استفاده شود، زاویه‌ی بین توری و کاردک باید کم شود و در نتیجه‌ی آن خمیر بیشتری تحت فشار از توری عبور می‌کند و ضخامت لایه‌ی چاپ شده افزایش می‌یابد. دمای پخت بالاتر از ۱۳۵۰ °C منجر به رسیدن به چگالی تقریباً کامل برای الکترولیت YSZ می‌شود. ولتاژ خروجی به دست آمده توسط دالان و برنت بین ۷-۱/۰۹ بوده که نزدیک ولتاژ تئوری ۱/۱۷ در دمای کاری ۸۰۰°C برای پیل سوختی است (در آزمون پیل سوختی گاز تزریقی به آند هیدروژن و کاتد در معرض هوا قرار گرفته بود). چگالی توان ۱/۴۵ w/cm² به دست آمد. ضخامت لایه‌ی الکترولیت برای خمیر چاپ با ۱۷٪ حجمی پودر زیرکونیا برابر ۷μm و برای خمیر چاپ با ۴۰٪ پودر ۱۵μm اندازه‌گیری شد [۳۱].

^۱ Ethylcellulose

^۲ Terpeneol

^۳ Poly Urethane

^۴ Durometer

روتوریو و همکاران [۳۲] امکان سنجی ساخت یک پیل سوختی اکسید جامد به روش چاپ توری را بررسی کردند. آنها الکترودهایی از جنس لاتانیم استرونیوم مانگانیت^۱ (LSM) و NiO-YSZ و الکترولیت جامد YSZ را به روش چاپ توری تولید کردند. دمای پخت الکترولیت 1380°C به مدت ۲ ساعت در اتمسفر هوا بود. شمارش توری مورد استفاده توسط آنها 180 و بین هر دو لایه چاپ 10 دقیقه خشک کردن در دمای 100°C انجام می‌گرفت. ضخامت کل تک سلول ساخته شده 1mm و ضخامت لایه الکترولیت جامد چاپ شده $20\mu\text{m}$ گزارش شد [۳۲].

در تست عملکرد پیل سوختی دو نتیجه گزارش شده است. عملکرد تک سلول در دماهای 500°C و 800°C مورد ارزیابی قرار گرفته است. در 500°C ولتاژ خروجی مدار باز 550mV ، چگالی جریان $0.09\text{mA}/\text{cm}^2$ و چگالی توان $15\mu\text{W}/\text{cm}^2$ گزارش شده است. علت این مقادیر پایین به دمای کارکرد پایین و ضخامت زیاد الکترولیت نسبت داده شده است. در دمای 800°C چگالی توان $650\mu\text{W}/\text{cm}^2$ و چگالی جریان $4\text{mA}/\text{cm}^2$ گزارش شده است [۳۲].

ژانگ و همکاران [۳] متغیرهای مهم فرایند چاپ توری در ساخت الکترولیت جامد پیل سوختی اکسید جامد شامل: اندازه‌ی دانه پودر YSZ اولیه، ترکیب خمیر چاپ، تعداد لایه‌های چاپ و دمای پخت را مورد بررسی قرار دادند و جزئیات آن را گزارش کردند. خمیر چاپ از دو جزء پودر YSZ اولیه و حامل آلی موقتی^۲ تشکیل شده است. جزء اول قسمت اصلی خمیر و جزء دوم ویژگی‌های رئولوژیکی را کنترل می‌کند. حامل آلی از مخلوط اتیل سلولوز^۳ ($6\text{wt.}\%$) و ترپینئول^۴ ($94\text{wt.}\%$) تهیه شد. سپس پودر YSZ با حامل آلی موقتی با نسبت وزنی $4:5$ مخلوط شده و جهت رسیدن به همگنی و پایداری برای خمیر چاپ به مدت ۲ ساعت آسیاب کاری شد.

^۱ Lanthanum Strontium Manganite

^۲ Temporary Organic Vehicle

^۳ Ethylcellulose

^۴ Terpeneol

توری از جنس پلی‌استر، شمار مش توری $165 \frac{\text{سیم}}{\text{cm}}$ ، زاویه‌ی بین کاردک و زمینه بین 65° – 85° ، فاصله‌ی بین توری و زمینه ۲–۵ cm، جنس کاردک از لاستیک و زمینه‌ی چاپ آند NiO-YSZ انتخاب شد. سرعت چاپ ۵ cm/s گزارش شد [۳].

ریز ساختار پودرهای YSZ اولیه تأثیر زیادی روی ریز ساختار فیلم‌های الکترولیت چاپ شده پس از پخت دارد. اندازه‌ی درشت‌تر باعث بوجود آمدن تخلخل در فیلم نازک می‌شود درحالی‌که اندازه‌ی دانه‌های ریزتر منتج به یکنواختی سطح و چگال شدن آن می‌شود. نسبت بهینه برای اجزای خمیر چاپ ضروری است، چرا که افزایش سهم پودر در خمیر باعث کاهش رئولوژی و در نتیجه وجود ترک در آن خواهد شد. ضخامت تک لایه‌ی چاپ شده برابر $2 \mu\text{m}$ گزارش شد. حداقل ۵ لایه چاپ لازم است تا ولتاژ مدار باز ۷/۱۰ در تست عملکرد پیل سوختی به دست آید. با افزایش دمای پخت چگالی فیلم افزایش می‌یابد، حداکثر چگالی در دمای پخت 1400°C گزارش شد. حداکثر ولتاژ مدار باز ۷/۱۰۵۱ در دمای کاری 800°C برای پیل سوختی با الکترولیتی که در دمای 1300°C پخت شده بود به دست آمد. ژانگ و همکاران حداکثر چگالی توان $1/36 \text{ W/cm}^2$ در دمای کاری 850°C برای پیل سوختی گزارش کردند [۳].

ژانگ و همکاران [۳۳] امکان تولید الکترولیت YSZ روی زمینه‌ی آند به روش چاپ توری را بررسی کردند. کارکرد پیل سوختی اکسید جامد در دمای بالا معایبی دارد. چگال شدن الکترودها، نفوذ مواد اجزای سلول به یکدیگر، تفاوت ضریب انبساط حرارتی اجزای پیل و تنش‌های ناشی از آن در اجزای پیل از جمله این معایب است. عیب‌های ذکر شده منجر به افت سریع عملکرد پیل سوختی خواهد بود. کاهش ضخامت الکترولیت و دمای کاری می‌تواند به پایداری پیل کمک کند [۳۳].

ژانگ و همکاران اثر اندازه‌ی پودر اولیه را بررسی و گزارش کردند که پودر اولیه با کلوخه‌های بزرگ‌تر باعث بوجود آمدن حفره در الکترولیت و محل اتصال الکترولیت و زمینه خواهد شد. این تخلخل‌ها باعث افزایش مقاومت اهمی و مقاومت پلاریزه می‌شود، که نتیجه‌ی آن کاهش عملکرد پیل می‌شود. در تست عملکرد پیل سوختی در دماهای بین 650 – 850°C ، چگالی توان از $1/3$ – $0/18 \text{ W/cm}^2$ به دست آمد.

طبق نتیجه‌گیری ژانگ و همکاران نتایج امیدانسان نشان می‌دهد که عملکرد پیل سوختی با مقاومت پلاریزه بین الکتروود و الکتروولیت محدود می‌شود [۳۳].

وون و چوی [۳۴] فیلم نازک YSZ با ضخامت $10-30 \mu\text{m}$ را روی زمینه‌ی آند NiO-YSZ به روش چاپ توری تولید کردند؛ و رسانایی الکتریکی آن را در بازه‌ی دمایی $300-1000^\circ\text{C}$ اندازه‌گیری کردند. جهت تهیه‌ی خمیر چاپ پودر YSZ را با حامل آلی مخلوط کردند. مخلوط آلی ترکیب ترپینئول آلفا با اتیل سلولوز با نسبت وزنی ۱:۱ بود. ویسکوزیته‌ی خمیر با افزودن دی‌اتیلن گلیکول بوتیل اتر^۱ کنترل شد [۳۴].

ژانگ و همکاران [۳۵] الکتروولیت دو لایه‌ای از زیرکونیای پایدار شده با ایتریا و اسکاندیوم دوپ شده با سرب^۲ ((SDC(15 μm)+YSZ(5 μm)) 8% mol را به روش چاپ توری ساختند و کارکرد آن را در پیل سوختی مورد ارزیابی قرار دادند. آن‌ها در 1350°C به چگالی $5/26 \text{ g/cm}^3$ برای لایه‌ی نازک رسیدند. ظاهر فیلم هم پس از پخت شفاف (Transparent) گزارش شد [۳۵].

چگالی توان به دست آمده در تست عملکرد پیل سوختی در دمای 650°C برابر 340 mW/cm^2 و ولتاژ مدار باز تقریباً برابر مقدار تئوری در دمای $700-800^\circ\text{C}$ به دست آمد. دلیل عملکرد پایین الکتروولیت دو لایه‌ی YSZ-SDC در الکتروولیت‌ها به نظر نویسنده واکنش مضر بین YSZ و SDC بوده است [۳۵].

وایت و همکاران [۳۶] یک سلول پیل سوختی را تولید کردند که در تهیه الکتروولیت آن از روش چاپ توری استفاده شد. در تهیه خمیر چاپ پودر 8YSZ را با ترپینئول آلفا، اتیل سلولوز و بوتیل کاربیتول استات^۳ مخلوط کردند. دمای پخت 1400°C به مدت سه ساعت گزارش شد. الکتروولیت به دست آمده کاملاً چگال و بسته به تعداد لایه‌های چاپ بین $30-5 \mu\text{m}$ ضخامت داشت. ولتاژ مدار باز خیلی نزدیک به مقدار تئوری از معادله‌ی نرنست در دمای 800°C گزارش شد. حداکثر چگالی توان 0.14 W/cm^2 در دمای کارکرد 800°C توسط وایت و همکاران به دست آمد [۳۶].

^۱ di-ethylene glycol butyl ether

^۲ Scandium Doped Ceria

^۳ Butyl Carbitol Acetate

ژيادونگ جه [۲۴] و همكاران الكتروليت YSZ را روي آند زمينه NiO-YSZ به روش چاپ توري تهيه كردند و آزمون عملكرد پيل سوختي را روي آن مورد ارزيابي قرار دادند. طبق گزارش آن‌ها الكتروليت YSZ تهيه شده كاملاً چگال و بدون حفره و ترك بوده، ضخامت به دست آمده $31\ \mu\text{m}$ اندازه گيري شد. حداكثر چگالي توان به دست آمده در دماهاي 650°C ، 700°C ، 750°C و 850°C به ترتيب برابر 0.318 ، 0.584 ، 0.964 و 1.30 W/cm^2 بوده است [۲۴].

ريد و همكاران [۳۷] روي دوغاب‌هاي آلي (Organic Based Slurry) براي تهيه الكتروليت تحقيقاتي را انجام دادند. طبق گزارش آن‌ها براي رسيدن به چگالي كامل لازم بود تا دماي پخت بالاتر از 1400°C باشد. كه اين امر باعث بروز مشكلاتي براي ديگر اجزاي پيل سوختي حين پخت همزمان مي‌شود. مثلاً باعث درشت شدن دانه‌ها در زمينه‌ي NiO-YSZ و يا واكنش‌هاي سطحي بين مواد آند و الكتروليت مي‌شود. براي کاهش دماي پخت لايه‌ي الكتروليت در حاليكه الكتروليت هنوز عملكرد صحيح خود را در پيل سوختي داشته باشد، آن‌ها الكتروليت‌هاي پخت شده در دمايي پايين‌تر از 1400°C را مورد ارزيابي قرار دادند تا بتوانند خمير چاپ بهينه را پيدا كنند. تفاوت کاهش طول (Shrinkage) بين آند زمينه و لايه‌ي الكتروليت چاپ شده مشكلي است كه در پخت همزمان وجود دارد. به كمك فرايند پيش پخت براي آند زمينه و استفاده از پودرهاي ريزتر در توليد آند مي‌توان اين عدم تطابق را کاهش داد. بنا بر گزارش ريد و همكاران کاهش دماي پخت به كمك اضافه كردن پودرهاي در اندازه‌ي نانو و يا استفاده از حلال‌هايي كه حاوي يون‌هاي محلول ايتريا و زيركونيوم در تهيه خمير چاپ الكتروليت باشد، امكان پذير است [۳۷].

سان و همكاران [۴] الكتروليت YSZ را روي زمينه‌ي NiO-YSZ چاپ كردند و اثر دماي پيش پخت زمينه را روي خم‌شدگي ناشي از تفاوت ضريب طول آند و زمينه پس از پخت همزمان بررسي كردند. آن‌ها نمونه‌اي كه آند آن در دماي 1100°C پيش پخت شده بود به مدت ۴ ساعت در دماي 1400°C پخت كردند، و گزارش كردند كه نمونه به سمت YSZ انحناء برمي‌دارد. در حاليكه نمونه‌ي پيش پخت شده در دماي 1000°C تخت باقي مي‌ماند [۴].

مشكل معمول در روش چاپ توري استفاده از دماي پخت بالا در حدود 1400°C براي دستيابي به لايه‌ي الكتروليت مناسب كه در برابر گاز نفوذ ناپذير باشد است. بر اساس ماهيت دماي پايين فرايند

سل-ژل هانس و همکاران [۳۸] روش جدیدی را پیشنهاد دادند تا دمای تفجوشی الکترولیت‌های تهیه شده به روش چاپ توری را کاهش دهند.

در تهیه لایه‌ی الکترولیت به روش سل-ژل ضخامت تهیه شده بیشتر از چند صد نانومتر نخواهد بود و پس از تفجوشی در آن ترک و یا اعوجاج رخ خواهد داد. برای رفع این مشکلات از ترکیب دو روش سل-ژل و چاپ توری استفاده شد. به این صورت که در تهیه خمیر چاپ مواد، از روش سل-ژل استفاده شد تا به کمک قابلیت تفجوشی بالا مواد سل-ژل دمای تفجوشی کاهش یابد. همچنین با روش چاپ توری ترک‌ها حذف و لایه‌هایی با ضخامت چند میکرومتر ساخته شود [۳۸].

پس از تهیه پودرهای سل-ژل از زیرکونیا (8YSZ/Sol) و مخلوط کردن پودرهای سل-ژل با پودرهای 8YSZ با نسبت‌های وزنی ۲۰:۸۰ و ۴۰:۶۰، جهت رسیدن به همگنی آن‌ها را با اتیل سلولوز و تریپتئول مخلوط می‌کنند. استفاده از پودرهای مخلوط سل-ژل و 8YSZ منجر به بهبود عملکرد لایه‌ی الکترولیت در مشخصه نفوذ ناپذیری گاز می‌شود. الکترولیت در دمای 1350°C پخت شد. ضخامت به دست آمده $12\mu\text{m}$ گزارش شد. در تست عملکرد پیل سوختی چگالی توان 1 A/cm^2 به دست آمد [۳۸].

آرمان رئوفی و همکاران در پژوهشگاه نیرو ایران الکترولیت جامد پیل سوختی اکسید جامد را به دو روش ریخته‌گری نواری و چاپ توری ساختند و ریزساختار آن را مورد بررسی قرار دادند. همچنین با به کارگیری الکترولیت در یک سلول پیل آن را مورد ارزیابی قرار دادند. در تست پلاریزاسیون در دمای کارکرد 700°C به چگالی توان حدود 0.09 W/cm^2 و ولتاژ خروجی 0.97 V رسیدند. طبق گزارش آن‌ها الکترولیت تولید شده به روش چاپ توری دارای خواص بهتری نسبت به روش ریخته‌گری نواری حین کارکرد در پیل است چون ضخامت کمتری دارد. ضخامت به دست آمده توسط آن‌ها $10\mu\text{m}$ بود. به منظور رسیدن به ضخامت لازم و نیز برطرف کردن عیوب سطحی عمل چاپ ۵ بار تکرار شد. برای تکرار چاپ، ابتدا به لایه‌ی قبلی ایجاد شده زمان داده شد تا خشک شود و تراز کامل گردد. سپس چاپ بعدی در جهت عکس چاپ قبلی صورت می‌گرفت [۳۹، ۴۰].

از نظر کاهش اتلاف توان حین عملکرد پیل‌های سوختی اکسید جامد کاهش ضخامت الکترولیت ضروری به نظر می‌رسد. یو و همکاران [۲۲] روی زمینه‌ی NiO-YSZ، لایه‌ی الکترولیت از جنس YSZ را به

کمک روش چاپ توری تولید کردند و اثر دمای قبل از خشک کردن^۱ کاتد، تعداد لایه‌های چاپ و دمای پخت الکترولیت را مورد بررسی قرار دادند.

پس از تهیه چسب آلی که ترکیبی از اتیل سلولوز و تریپینئول بود، پودر و چسب با نسبت ۳:۴ با هم ترکیب شد و به مدت ۵ ساعت هم زده می‌شوند تا همگن و پایدار شوند. طبق گزارش آن‌ها جهت بررسی دمای پخت روی چگالی الکترولیت YSZ، فیلم‌های دولایه‌ی NiO-YSZ و YSZ در دماهای مختلف شامل: ۱۳۰۰، ۱۴۰۰، ۱۳۵۰، ۱۴۵۰ و ۱۵۰۰°C پخته شدند. تعداد لایه‌های چاپ الکترولیت ۵ لایه در نظر گرفته شد. دمای پخت روی چگالی الکترولیت و عملکرد آن در پیل سوختی تأثیر زیادی دارد. اگر دمای پخت پایین باشد لایه‌ی الکترولیت به چگالی لازم نمی‌رسد و اگر دمای پخت خیلی بالا باشد زمینه‌ی NiO-YSZ بیش از اندازه پخت می‌شود. برای رسیدن به ولتاژ مدار باز مناسب (۷/۰۶۹) دمای بهینه پخت ۱۴۰۰°C بود. اگر زمینه‌ی NiO-YSZ پیش پخت نشود با از بین رفتن مواد افزودنی آن حین پخت ترک روی سطح الکترولیت ظاهر می‌شود. اما اگر در دمای ۱۰۰۰-۸۰۰°C قبل از چاپ الکترولیت، زمینه پیش پخت شود الکترولیت YSZ ساختاری چگال پیدا می‌کند و به خوبی به زمینه متصل می‌شود [۲۲].

ضخامت الکترولیت با افزایش تعداد لایه‌های چاپ افزوده خواهد شد. ضخامت میانگین یک بار چاپ ۲ μm گزارش شده است. ضخامت ۱۵-۱۰ μm برای اطمینان از عملکرد الکترولیت حین کارکرد پیل سوختی لازم است. طبق گزارش یو و همکاران پس از بهینه‌سازی متغیرها لایه‌ای به ضخامت ۱۰ μm روی زمینه‌ی NiO-YSZ با موفقیت چاپ شد. در تست عملکرد پیل سوختی ولتاژ مدار باز ۷/۰۶۹، چگالی جریان ۰/۶۸۱ A/cm² در دمای کارکرد و ۸۵۰°C به دست آمد [۲۲].

۱۲۱ معرفی پایان‌نامه‌ی حاضر

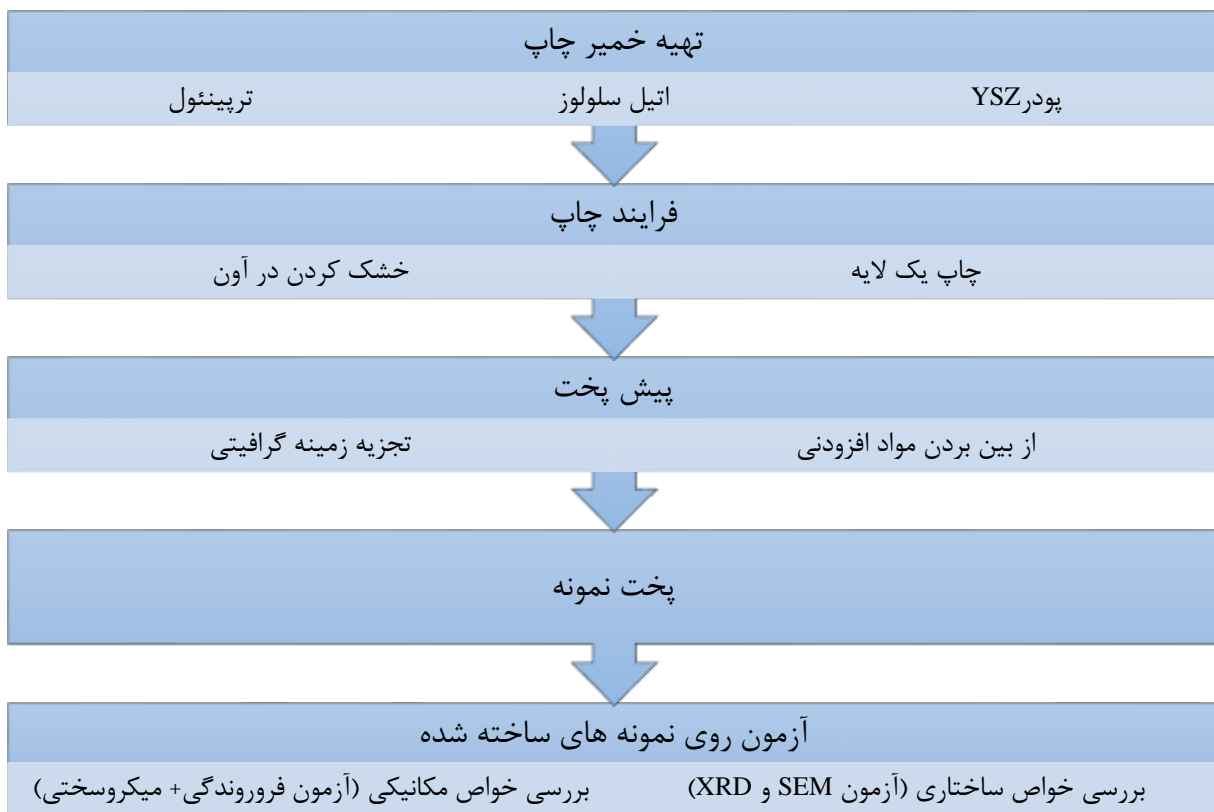
در تحقیق پیش رو ابتدا الکترولیت تخت 5YSZ روی زمینه‌ی گرافیت خالص تولید و خواص مکانیکی و ساختاری فیلم نازک تولیدی مورد بررسی قرار گرفت. زمینه‌ای مناسب است که لایه‌ی نازک ساخته

^۱ Pre-Calcining

شده به صورت سالم از آن جدا شده و نمونه قابلیت بررسی در آزمون‌های مختلف را داشته باشد. اساس کار بر پایه‌ی کارهای یاهویی ژانگ و همکاران [۳] و بویو و همکاران [۲۲] قرار گرفت. با توجه به خواص ویژه‌ی هندسه‌ی لوله‌ای نسبت به تخت و مزایای آن، و مزیت عمده‌ی روش چاپ توری یعنی ارزان و ساده بودن آن نسبت به دیگر روش‌های تولید لایه نازک سرامیک، هدف و نوآوری پایان‌نامه ساخت لایه نازک الکترولیت 5YSZ با هندسه‌ی لوله‌ای انتخاب شد. پس از آن که نتایج به دست آمده در نمونه‌ی تخت مطلوب ارزیابی شد، برای رسیدن به هدف جدید از تجربه‌ی قبلی، ایده‌هایی به دست آمد تا الکترولیت 5YSZ لوله‌ای شکل به روش چاپ توری تولید شود. چیدمان‌های مختلف آزموده و در نهایت دستگاهی ساده اما کاربردی ساخته شد تا به کمک آن بتوان لایه‌ی نازک لوله‌ای را چاپ کرد. گزارش کامل فرایند انجام گرفته در آزمایشگاه تا رسیدن به نمونه‌ی مطلوب در فصل دوم شرح داده شده است. خواص مکانیکی شامل تست سختی میکرو ویکرز و تست فرو روندگی و خواص ساختاری شامل تست XRD جهت بررسی فازها و تست SEM جهت بررسی ریز ساختار نمونه‌ها انجام شد. چگالی به کمک روش ارشمیدس و ضخامت لایه‌های نازک با میکروسکوپ نوری اندازه گیری شد. بررسی کامل روی نتایج آزمون‌های مختلف صورت گرفت که در فصل سوم گزارش شده است. در فصل آخر جمع‌بندی کلی از پروژه و معرفی زمینه‌های کاری آینده می‌پردازیم.

فصل ۲ روش آزمایشگاهی

در این فصل مراحل تهیه نمونه‌ای سالم از الکترولیت زیرکونیا به روش چاپ توری در دو هندسه‌ی تخت و لوله‌ای توضیح داده می‌شود. سپس آزمون‌های مختلفی که جهت بررسی خواص مکانیکی و ساختاری صورت گرفت شرح داده می‌شود. شکل ۱-۲ فلوجارت روند آزمایشگاهی را به طور خلاصه بیان می‌کند.



شکل ۱-۲: فلوجارت روند آزمایشگاهی

۱۲ تهیه خمیر چاپ (دوغاب سرامیک)

پودر اصلی زیرکونیای پایدار شده با ایتریا مورد استفاده در الکترولیت پیل‌های سوختی است. پودرهای 3mol% YSZ، 5mol% YSZ و 8mol% YSZ ساخته شرکت توسوه (Tosoh, Japan) خریداری شد. حلال مورد استفاده ترپینئول آلفا ساخت شرکت مرک (Merck) با خلوص ۹۵٪ انتخاب شد که این الکل نقش پراکنده‌ساز را نیز در فرایند تهیه دوغاب سرامیک انجام می‌دهد [۴۱]. اتیل سلولوز ساخت شرکت فلوکا (Fluka) با درصد خلوص ۹۶٪ چسب به کار رفته [۴۲] بود. جدول ۱-۲- جدول ۲-۳ برخی خواص مواد فوق را بیان می‌کند.

جدول ۱-۲: خواص مکانیکی پودرهای زیرکونیای پایدار شده با ایتریا [۴۳]

8mol% YSZ	5mol% YSZ	3mol% YSZ	خاصیت
پودر	پودر	پودر	شکل ظاهری
۷±۲	۷/۴	۱۶±۳	مساحت سطح ویژه (m ² /g)
۵/۹	۵/۸۵	۶/۰۵	چگالی (g/cm ³)
۱۲۵۰	۱۲۵۰	۱۲۵۰	سختی (HV 10)
۳۰۰	۱۰۰۰	۱۲۰۰	استحکام خمشی در دمای اتاق (MPa)

جدول ۲-۲: خواص ترپینئول آلفا [۴۱]

ترپینئول آلفا (α -Terpineol)	
شماره CAS	۹۸-۵۵-۵
شکل ظاهری	مایع بی‌رنگ
فرمول شیمیایی	$C_{10}H_{18}O$
جرم مولی	۱۵۴/۲۵ g/mol
نقطه جوش	۲۱۸-۲۱۷ °C
چگالی	۰/۹۳۵ g/cm ³ (۲۰ °C)
فشار بخار	۰/۰۵۶ hPa (۲۴ °C)
حلالیت	۰/۷۱ g/l (۲۵ °C)

جدول ۳-۲: خواص اتیل سلولوز [۴۲]

اتیل سلولوز	
شکل ظاهری	پودر سفید
دمای خود اشتعالی	۳۷۰ °C
ویسکوزیته	۱۰ cP, 5 % in toluene/ethanol 80:20(lit.)
چگالی	۱/۱۴ g/mL ۲۵ °C(lit.)

یکی از متغیرهای مهم در فرایند چاپ توری نسبت اجزای مورد استفاده در خمیر چاپ به هم است. دستیابی به نسبت بهینه بر اساس تجربه می‌باشد. خمیر چاپ دارای دو قسمت اصلی: پودرهای YSZ و یک حامل آلی موقتی است. جزء اولی سازنده‌ی اصلی خمیر چاپ است و دومی ویژگی‌های رئولوژیکی را کنترل می‌کند. حامل آلی همانطور که در گزارش‌های محققان قبلی ارائه شد مخلوطی از ترپینوئیل و اتیل سلولوز است؛ که با حل

کردن ۶٪ وزنی اتیل سلولوز در ۹۴٪ وزنی ترپینوئیل به دست آمد. پس از توزین پودر اتیل سلولوز، ترپینوئیل به آن اضافه شد. برای حل شدن کامل پودرهای اتیل سلولوز در الکل به مدت ۲۰ دقیقه بوسیله همزن مغناطیسی به همراه یک قرص مگنت هم زده شد. شکل ۲-۲ تصاویر وسایل و مواد آزمایشگاهی مورد استفاده را نشان می‌دهد.



شکل ۲-۲: تجهیزات مورد استفاده در آزمایشگاه؛ الف) پودر YSZ و ترپینوئیل، ب) توزین اجزای خمیر چاپ و پ) هم خوردن مواد روی دستگاه هم‌زن مغناطیسی

پس از آزمایش‌های مختلف برای تهیه دوغاب، پودر YSZ با نسبت وزنی ۳:۲ با حامل آلی موقتی ترکیب شد. برای رسیدن به پایداری و همگنی برای خمیر چاپ، خمیر به مدت ۱۲ ساعت روی دستگاه همزن با یک گلوله‌ی زیرکونیا با قطر ۲۰ mm هم زده شد. سرعت چرخش هم‌زن ۲۵ دور بر دقیقه بود. پودر و حامل آلی با نسبت‌های وزنی مختلفی با هم مخلوط شدند. نسبت‌های آزموده شده شامل ۲:۳، ۱:۱ و ۳:۲ برای پودر به محرک آلی بودند.

نمونه‌ای مخلوط از 3YSZ و 8YSZ با نسبت ۷۵٪ وزنی برای 8YSZ به ۲۵٪ وزنی برای 3YSZ چاپ شد تا خواص آن با نمونه 5YSZ مقایسه شود. مشابه نمونه 5YSZ پودر نمونه مخلوط با نسبت وزنی ۳:۲ با حامل آلی ترکیب شد.



شکل ۲-۳: الف) دستگاه همزن و ب) ظرف از جنس تفلون جهت هم خوردن خمیر چاپ به همراه گلوله از جنس زیرکونیا

۲۲ چیدمان چاپ

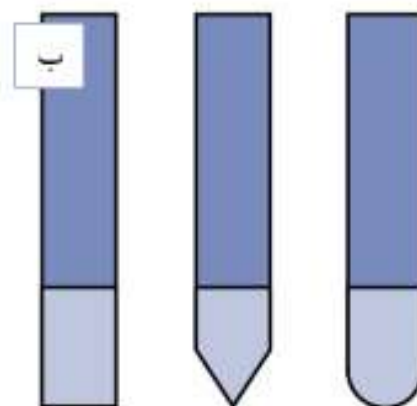
۲-۲-۱ چاپ تخت

همانطور که در فصل قبل ذکر شد فرایند چاپ توری ساده اما کاربردی است. وسایل لازم همان است که در چاپ‌های سیلک مرسوم مورد استفاده قرار می‌گیرد. توری از جنس پلی‌استر از بازار خریداری شد و روی قاب‌های چوبی که به اندازه‌ی لازم برش خورده بود به کمک منگنه کوب به صورت صاف و کشیده نصب شد (شکل ۲-۴). شمار مش بهینه برای توری $120 \frac{\text{سیم}}{\text{cm}}$ بود. شمار مش یکی دیگر از متغیرهای فرایند است که سه مش مختلف ۱۰۰، ۱۲۰ و $140 \frac{\text{سیم}}{\text{cm}}$ آزموده شد. با توجه به ویسکوزیته‌ی خمیر و ضخامت لازم فیلم نازک چاپ شده باید شمار مش مناسب انتخاب شود.



شکل ۲-۴: تصویر قاب چوبی و توری نصب شده روی آن

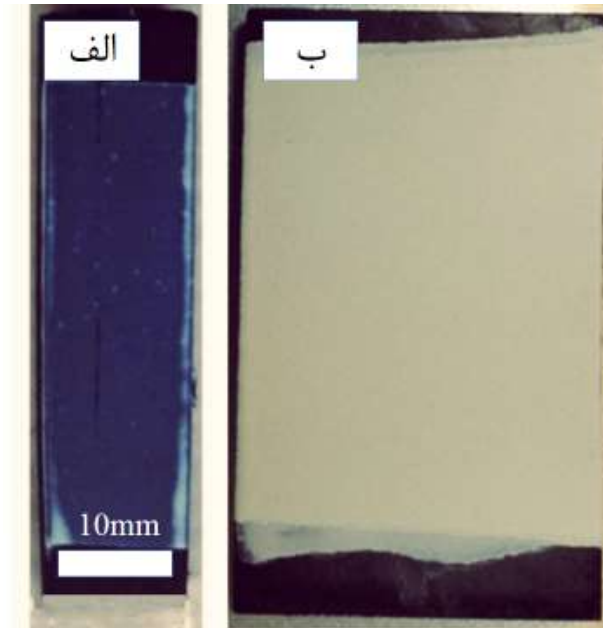
کاردک از جنس لاستیکی و هندسه‌های سر گرد و سر مستطیلی تهیه شد. شکل ۲-۵-الف تصویر کاردک مورد استفاده در چاپ توری و شکل ۲-۵-ب انواع متداول پروفیل قسمت لاستیکی کاردک را نمایش می‌دهد.



شکل ۲-۵: کاردک؛ الف) کاردک لاستیکی و بدنه، ب) انواع متداول پروفیل قسمت لاستیکی کاردک

هدف ما از تولید تک لایه الکترولیت زیرکونیا بررسی خواص ساختاری و مکانیکی آن بود. بنابراین لازم بود بتوان تک لایه را از زمینه جدا کرد. پس از آزمون زمینه‌های مختلف از قبیل شیشه و سلفون در نهایت زمینه‌ای که بتوان لایه نازک تولیدی را سالم جدا کرد و مورد ارزیابی‌های مختلف قرار داد جنس گرافیت انتخاب شد. گرافیت‌های خالص تخت در ابعاد $30 \times 20 \text{ mm}$ به ضخامت 2 mm خریداری شد.

قاب در فاصله‌ی مناسب روی زمینه قرار گرفت، مقداری خمیر چاپ روی توری گذاشته شد. به کمک فشار کاردک لایه‌ای نازک روی گرافیت شکل گرفت. فاصله مناسب بین توری و زمینه دارای اهمیت است. فاصله‌های مختلفی آزموده شد اما حالت بهینه بر اساس آزمون‌های انجام شده روی خواص نمونه‌های تولیدی ۵ mm بود. تک لایه‌ی چاپ شده ضخامت کافی را ندارد تا بتواند مورد بررسی قرار گیرد. بنابراین لازم بود تا پنج بار عمل چاپ تکرار شود و ضخامت لازم تولید شود.



شکل ۲-۶: نمونه‌های چاپ شده روی زمینه‌ی گرافیت؛ الف) تک لایه چاپ، ب) ۵ لایه چاپ

برای خشک کردن لایه‌ی قبلی و آماده سازی جهت چاپ لایه‌ی بعدی روی آن نمونه‌ها به مدت ۳۰ دقیقه داخل آون (Oven) در دمای 80°C قرار گرفتند. تکرار ۵ بار چاپ کافی بود تا به ضخامت لازم جهت بررسی خواص مکانیکی لایه نازک چاپ شده برسیم. نمونه‌هایی با ۷ لایه چاپ هم تولید شد.



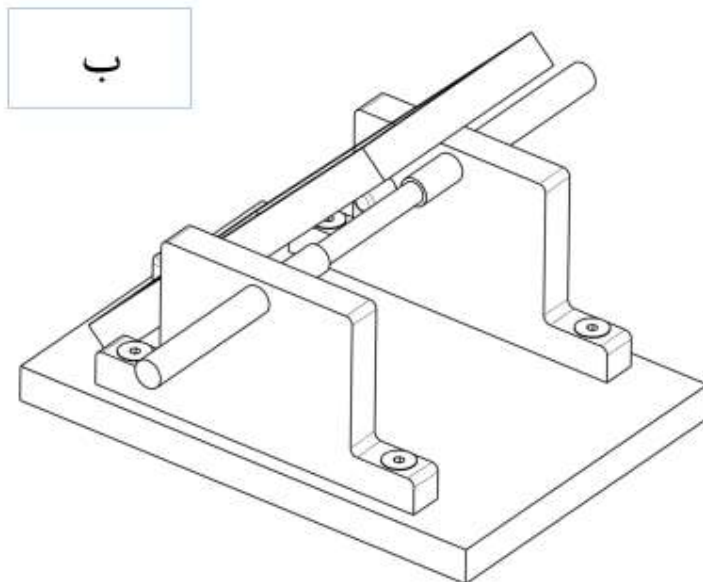
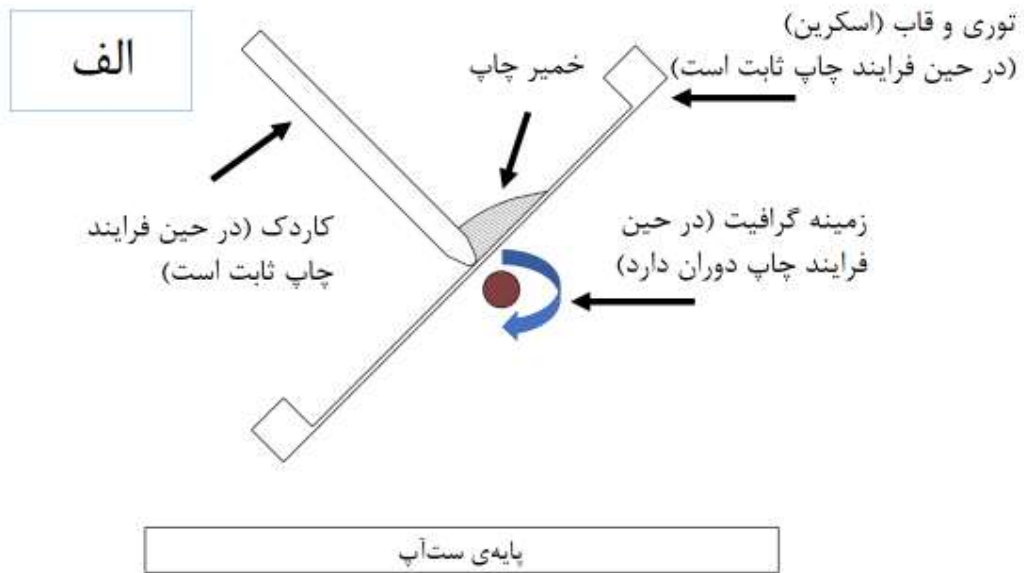
شکل ۲-۷: تصویر آون برای خشک کردن الکل پس از هر لایه چاپ

۲-۲-۲ چاپ لوله‌ای

ابتدا نمونه‌های تخت پخت شد و خواص مختلف آن بررسی شد. پس از اینکه خواص نمونه‌های تخت رضایت- بخش ارزیابی شد و با استفاده از تجربه‌های به دست آمده، نمونه‌های لوله‌ای شکل تولید شد. در این فصل جهت پیوستگی مطالب ابتدا چیدمان چاپ لوله‌ای گزارش می‌شود سپس فرایند پخت مورد بررسی قرار می‌گیرد.

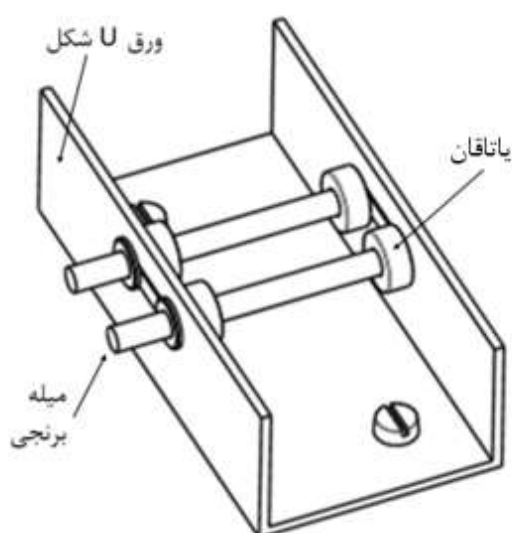
تاکنون روشی که قطعات لوله‌ای به روش چاپ توری تولید شوند گزارش نشده و روشی که ارائه می‌شود تحت عنوان " چاپ لوله‌ای الکترولیت سرامیک پیل سوختی به روش چاپ توری " ثبت اختراع شده است.

چیدمان اولیه‌ای که طراحی شد، روندی شبیه چاپ تخت داشت. در این طراحی کاردک و توری ثابت نگه داشته شدند و زمینه‌ی گرافیتی گرد که داخل میله (شکل ۲-۸-الف) ثابت شده است حول محور میله دوران می‌کند. با فشار کاردک و دوران گرافیت به طور پیوسته خمیر چاپ که از قبل روی توری قرار گرفته بود روی زمینه چاپ شد.



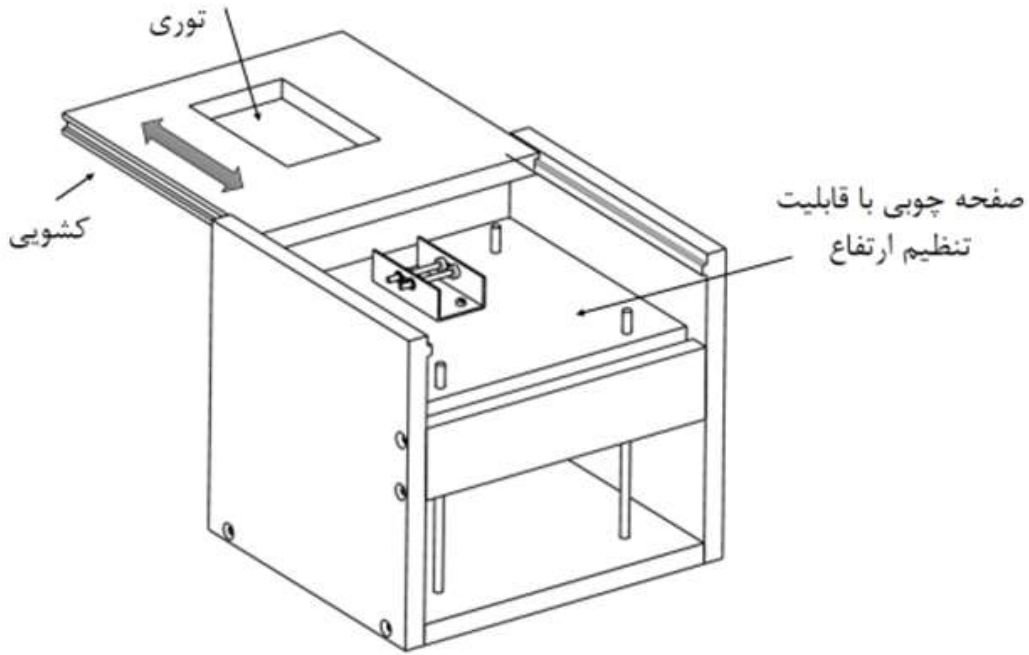
شکل ۲-۸: چیدمان اولیه برای چاپ الکترولیت لوله‌ای الف) شماتیک فرایند چاپ ب) شماتیک چیدمان

در بررسی نمونه‌های چاپ شده با این چیدمان عیب‌هایی وجود داشت که در فصل ۳ (بررسی فرایند چاپ لوله‌ای) به طور کامل شرح داده شده است. بنابراین تصمیم به ایجاد تغییراتی در طراحی اولیه گرفته شد. این تغییرات شامل حرکت همزمان و هماهنگ توری و زمینه‌ی گرافیتی بود. در طرح جدید قسمت اصلی دستگاه تکیه‌گاه گرافیت گرد است. ۴ بلبرینگ کوچک با شعاع داخلی ۴ mm روی میله‌های برنجی که به اندازه‌ی قطر داخلی یاتاقان تراش خورده‌اند نصب شدند (شکل ۲-۹). دو میله روی شیارهای تعبیه شده روی ورق که به شکل U خم شده‌اند قرار گرفتند و به کمک واشرهایی کاملاً سر جایشان مقید شدند.



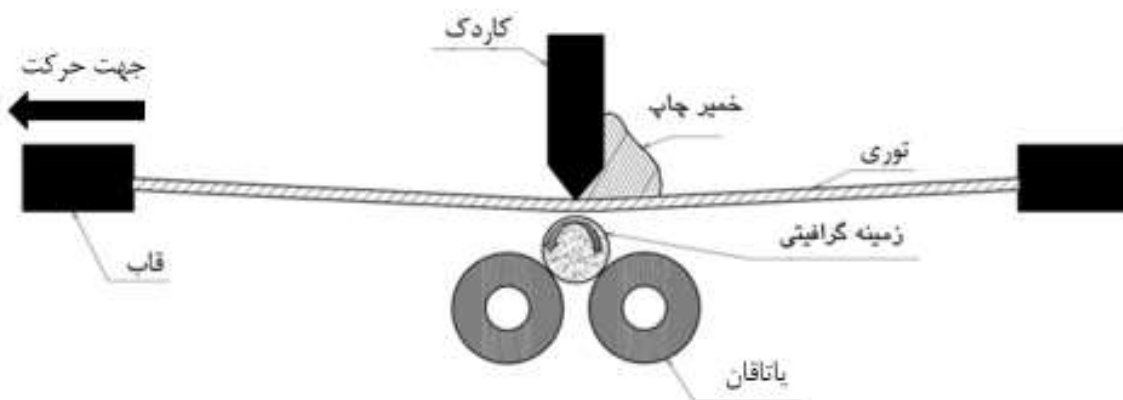
شکل ۲-۹: نمای شماتیک تکیه‌گاه گرافیت گرد

کل تکیه‌گاه روی صفحه‌ای چوبی که ارتفاع آن قابل تنظیم است به کمک پیچ متصل شد. در قسمت بالای دستگاه کشویی نصب شده است که بدون هیچ‌گونه لقی حرکت به سمت عقب و جلو را انجام می‌دهد و روی آن قاب توری فرایند چاپ توری تعبیه شده است.



شکل ۲-۱۰: نمای شماتیک دستگاه چاپ لوله‌ای

ارتفاع زمینه به کمک مهره‌های زیر صفحه‌ی چوبی نسبت به توری تنظیم می‌شود. خمیر (دوغاب) روی توری قرار می‌گیرد و فشار کاردک روی توری، آن را به زمینه نزدیک می‌کند (شکل ۲-۱۰). با بیرون کشیدن کشویی به علت تماس توری با زمینه، سرعت حرکت خطی گرافیت گرد و سرعت کشویی همزمان می‌شود و لایه‌ای نازک روی زمینه شکل می‌گیرد. شکل ۲-۱۱ نمای شماتیک عملکرد معرفی شده جهت چاپ لوله‌ای و شکل ۲-۱۲ تصاویر دستگاه ساخته شده را نمایش می‌دهند.



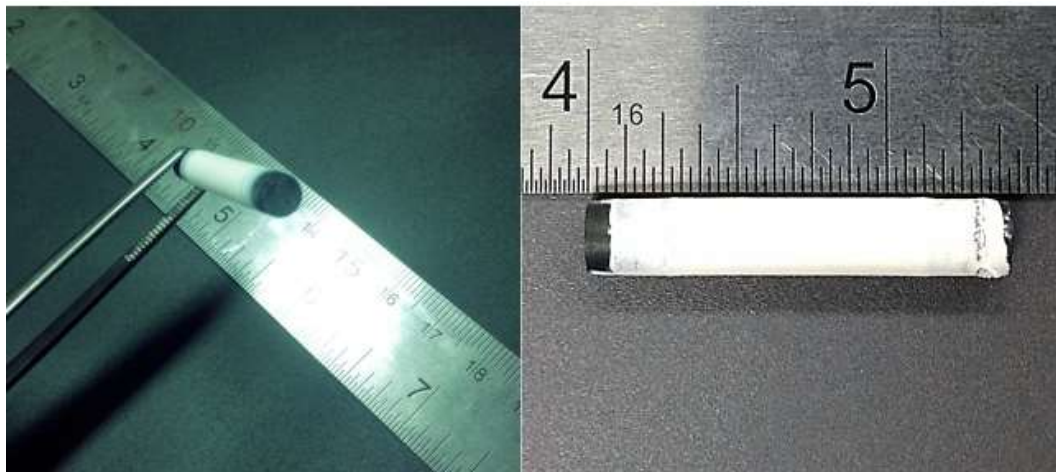
شکل ۲-۱۱: نمای شماتیک عملکرد دستگاه چاپ الکترولیت لوله‌ای

شکل ۲-۱۲ تصویری از دستگاه مورد استفاده را نمایش می‌دهد.



شکل ۲-۱۲: تصویر چیدمان مورد استفاده در ساخت نمونه‌ی لوله‌ی شکل

زمینه مورد استفاده گرافیت‌های خالص ۹۹/۹ wt.% گرد به طول ۴۰ و قطر ۶ و ۸ mm بود. شبیه آن چه در چاپ تخت گزارش شد ۵ لایه چاپ انجام گرفت تا ضخامت کافی برای فیلم نازک تولید شود و بین تکرار چاپ‌ها یک مرحله خشک کردن الکل در دمای 80°C انجام گرفت (شکل ۲-۱۳).



شکل ۲-۱۳: نمونه لوله‌ای، ۵ لایه چاپ روی زمینه‌ی گرافیت

۳۲ فرایند پخت و تفجوشی

برای جدا کردن گرافیت زمینه، نمونه‌ها قبل از پخت در کوره‌ای در دمای 900°C به مدت ۲ ساعت در اتمسفر هوا نگه داشته شدند. با این کار مواد افزودنی نیز تبخیر می‌شود. نرخ افزایش دمای کوره $111^{\circ}\text{C}/\text{min}$ بود. خنک شدن در هوای محیط انجام گرفت. نمونه‌ها کاملاً سالم و بدون اعوجاج یا ترک از کوره خارج شد. در این مرحله استحکام خیلی پایین است و حمل نمونه‌ها باید با دقت انجام گیرد (شکل ۲-۱۴).



شکل ۲-۱۴: کوره پیش پخت

جهت پخت نمونه‌ها و رسیدن به چگالی کامل، فرایند تفجوشی و پخت نمونه‌ها در دمای بالا به مدت ۲ ساعت انجام گرفت. برای بررسی اثر دمای پخت، تفجوشی در دماهای 1350 ، 1400 ، 1450 و 1550°C انجام شد (شکل ۲-۱۵).



شکل ۲-۱۵: تصویر کوره آذر و نمونه‌های گرد

جهت ساده‌سازی گزارش نمونه‌های تولید شده، هر نمونه با کد یکتایی مشخص شده است. پودر مورد استفاده در همه موارد زیرکونیای پایدار شده با ایتریا بود بنابراین بر حسب درصد مولی ایتریا عدد ۳، ۵، ۸ و یا ۳۸ مشخص کننده پودر اولیه است (۳۸ معرف نمونه مخلوط از پودر 3YSZ و 8YSZ است). به عنوان مثال معرف 5XX-XXXX معرف پودر 5YSZ است. شناسه دوم بر اساس هندسه الکترولیت تولید شده است. F معرف هندسه تخت (Flat) و T برای هندسه‌ی لوله‌ای (Tubular) به کار رفت. متغیر سوم که در کدگذاری استفاده شد نسبت پودر به حامل آلی موقتی است. 1 و 3 به ترتیب برای نسبت‌های ۱:۱ و ۳:۲ اختصاص یافتند. در نهایت دمای پخت به صورت کامل در انتهای کد آورده شد.

به طور مثال کد 5T3-1550 بیانگر نمونه‌ی 5YSZ با هندسه لوله‌ای با نسبت پودر به حامل آلی موقتی ۳:۲ و تف‌جوشی شده در دمای 1550°C است.

در جدول ۲-۴ نمونه‌های تولید شده آورده شده است.

جدول ۲-۴: نمونه‌های الکترولیت تولید شده با کدگذاری

کد	نمونه الکترولیت
5F3-1400	5YSZ تخت با نسبت پودر به حامل ۳:۲ و تفجوشی شده در 1400°C
5F3-1550	5YSZ تخت با نسبت پودر به حامل ۳:۲ و تفجوشی شده در 1550°C
38F3-1400	3YSZ+8YSZ تخت با نسبت پودر به حامل ۳:۲ و تفجوشی شده در 1400°C
5T3-1350	5YSZ لوله‌ای با نسبت پودر به حامل ۳:۲ و تفجوشی شده در 1350°C
5T3-1450	5YSZ لوله‌ای با نسبت پودر به حامل ۳:۲ و تفجوشی شده در 1450°C
5T3-1550	5YSZ لوله‌ای با نسبت پودر به حامل ۳:۲ و تفجوشی شده در 1550°C
5T1-1550	5YSZ لوله‌ای با نسبت پودر به حامل ۱:۱ و تفجوشی شده در 1550°C

۴۲ پالیش کردن نمونه‌ها

به منظور انجام بعضی تست‌ها از قبیل تعیین سختی باید سطح نمونه صاف و صیقلی باشد. برای این کار باید نمونه‌ها را در زمینه پلیمری مانته^۱ کرد. دو روش کلی برای مانته وجود دارد که شامل: روش سرد و روش گرم است. روش مورد استفاده مانته سرد بود. برای این کار رزین^۲ و هاردنر^۳ با نسبت وزنی ۴۵:۰:۱ در دمای حدود 50°C با هم مخلوط می‌شوند. پس از اینکه دو جزء به خوبی با هم مخلوط شدند، مایع حاصل در قالبی که از قبل آماده شده و به خوبی به کمک گریس چرب شده است ریخته شد. برای داشتن مانته شفاف و بدون حباب نباید مخلوط رزین و هاردنر زیاد هم زده شود. در این مدل از مانته کردن حدود ۲۴ ساعت زمان لازم است تا مایع مخلوط سفت شود. پس از خارج کردن نمونه از قالب مرحله پولیش انجام شد. به علت ضخامت کم فیلم نازک که از خواص روش چاپ توری است، نمی‌توان سمباده‌ها را به ترتیب از گرید ۱۲۰ تا سمباده نرم انجام داد. ابتدا سمباده‌زنی با سمباده‌های ۱۰۰۰ و ۱۶۰۰ انجام شد، سپس دو مرحله پولیش با خمیر الماس

^۱ Mount

^۲ Resin

^۳ Hardner

۴ و $0.5 \mu\text{m}$ انجام گرفت تا سطح نمونه کاملاً صاف و صیقلی شود (شکل ۲-۱۶). بعد از پالیش روی نمونه‌ها تست‌های میکرو سختی ویکرز و اندازه‌گیری سختی نانوفررنتگی^۱ انجام گرفت.



شکل ۲-۱۶: الف) تصویر دستگاه پولیش و ب) نمونه مانت شده

۲-۵ تعیین چگالی به کمک روش ارشمیدس

چگالی، از جمله خواص فیزیکی است که مقدار جرم موجود در واحد حجم ماده را نشان می‌دهد که آن را با علامت اختصاری ρ نشان می‌دهند. به دو روش می‌توان چگالی اجسام جامد را به دست آورد:

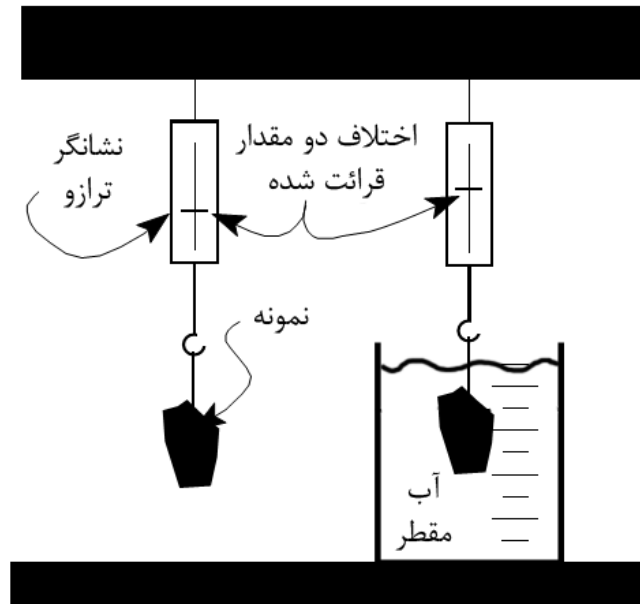
الف) با استفاده از محاسبه‌ی جرم و حجم جسم و سپس فرمول $\rho = M/V$ که البته این روش فقط برای اجسام دارای شکل هندسی معین کاربرد دارد.

ب) استفاده از قانون ارشمیدس که برای تمامی اجسام کاربرد دارد.

به دلیل نازک بودن، حجم نمونه‌های ساخته شده قابل تعیین نیست؛ پس چگالی آنها به روش ارشمیدس اندازه‌گیری شد. طبق قانون ارشمیدس هر جسمی که در سیالی قرار گیرد به اندازه‌ی وزن سیال هم‌حجم جسم از وزنش کاسته می‌شود، به عبارت دیگر نیرویی از طرف سیال به جسم وارد می‌شود و این نیرو باعث می‌شود که وزن جسم در داخل سیال (وزن ظاهری) کمتر از مقدار وزن واقعی آن به نظر برسد. وقتی جسم در داخل سیال به حالت شناور و یا در داخل آن به حالت غوطه‌ور قرار گیرد به مقدار حجم خود آب را جابجا می‌کند.

^۱ Nano indentation

به نیروی وزن این مقدار آب جابجا شده نیروی ارشمیدس یا نیروی غوطه‌وری (F_b) گویند که همیشه رو به بالاست (شکل ۲-۱۷).



شکل ۲-۱۷: اصول قانون ارشمیدس

برای جسم جامد به حجم V ، سنگین‌تر از آب، وقتی که به طور کامل در داخل آب فرو رود نیروی غوطه‌وری برابر $F_b = \rho_w V g$ است که چگالی آب است. جرم جسم هنگامیکه در محیط هوای آزاد اندازه‌گیری شود برابر $M = \rho V$ خواهد بود. ρ چگالی جسم است. بنابراین حجم جسم برابر $V = M / \rho$ است. وزن ظاهری اختلاف بین وزن حقیقی جسم و بزرگی نیروی غوطه‌وری است:

$$\text{Weight}_{\text{app}} = \text{Weight}_{\text{actual}} - F_b \quad 1-2$$

وزن ظاهری جسم برابر $M_w g$ ، M_w جرم جسم هنگامیکه کاملاً در آب غوطه‌ور است می‌باشد. بنابراین چگالی جسم به روش زیر محاسبه می‌شود [۴۴]:

$$M_w g = Mg - \rho_w V g \quad 2-2$$

$$M_w = M - \rho_w V \quad 3-2$$

$$M_w = M - \rho_w \frac{M}{\rho} \quad 4-2$$

$$\rho = \frac{M \rho_w}{M - M_w}$$

نمونه ابتدا روی ترازو وزن می‌شود (M). آب مقطر را درون بشر ریخته تا کاملاً پر شود. سپس بشر را روی ترازو با دقت 0.001 g قرار داده و عدد روی نمایش‌گر روی عدد صفر تنظیم شد. نمونه به آرامی توسط سیم فلزی بسیار نازک به قلاب آویزان و در داخل بشر کاملاً غوطه‌ور گردید. پس از به تعادل رسیدن قطعه درون آب، عددی که نمایشگر نشان می‌دهد همان جرم غوطه‌وری (M_w) است که اگر در شتاب جاذبه ضرب شود نیروی شناوری به دست می‌آید. شکل ۲-۱۸ تصویر تست چگالی و نمونه 5F3-1550 غوطه‌ور در آب مقطر را نمایش می‌دهد.



شکل ۲-۱۸: تصویر آزمون چگالی، نمونه غوطه‌ور در آب مقطر

۲ ۶ اندازه‌گیری ضخامت نمونه‌ها

ضخامت نمونه‌های تفجوشی شده به دو روش اندازه‌گیری شد. در ابتدا به کمک کولیس دیجیتال با دقت 0.01 mm اندازه‌گیری شد.

در روش دوم قسمتی از نمونه به صورت عمودی روی یک خمیر چسبنده نصب شد (شکل ۲-۱۹). پس از تهیه تصویری از ضخامت نمونه اندازه‌ی ضخامت به کمک میکروسکوپ نوری اندازه‌گیری شد.



شکل ۲-۱۹: نصب نمونه به صورت عمودی جهت اندازه‌گیری ضخامت نمونه با میکروسکوپ نوری

۲-۲ اندازه‌گیری میکروسختی

جایی که ماکروسختی غیر قابل استفاده است به‌خصوص در بررسی خواص لایه‌های نازک از میکروسختی استفاده می‌شود. اصطلاح میکروسختی معمولاً به تورفتگی استاتیکی (مشخص) که توسط بارهایی کمتر از ۱ kgf ایجاد می‌شود اشاره دارد. در تست ویکرز دندانه الماس لوزی شکل با زاویه رأس 136° به‌کار رفته شده است. این آزمون از استاندارد ASTM-E-384 برگرفته شده است. اساس کار آزمون سختی ویکرز بدین‌گونه است که ابتدا باید نمونه‌ها را پولیش کرده، سپس فرورونده به یک ناحیه مشخص از نمونه مورد آزمایش هدایت می‌شود. نیروی عمودی به تدریج افزایش یافته تا به یک مقدار حداکثر از پیش تنظیم شده برسد، پس از نگهداری نیروی حداکثری به مدت ۱۰ ثانیه، فرورونده به موقعیت اولیه خود باز می‌گردد. اثر لوزی به جای مانده دارای قطر بزرگ و کوچک است. پس از اندازه‌گیری قطرهای لوزی، می‌توان سختی ویکرز را از فرمول زیر محاسبه نمود [۴۵، ۴۶].

$$HV = \frac{F}{A} \approx \frac{0.1891F}{d_1 \times d_2}$$

۶-۲

d_1 و d_2 قطر بزرگ و کوچک لوزی به میلی‌متر و نیروی F به نیوتن (N) وارد می‌شود و واحد سختی گیگا پاسکال (GPa) خواهد بود.

برای اندازه‌گیری سختی نمونه‌ها از دستگاه میکروسختی سنج ویکرز کوپا پژوهش^۱ استفاده شد (شکل ۲-۲۰). این دستگاه شامل سه اسکوپ نوری و یک فرورونده‌ی ویکرز می‌باشد و به کمک نرم‌افزار قابل کنترل است. به دلیل نازک بودن لایه نازک مانده شده نیروی ۱ Kg باعث می‌شود تا فروشونده از سطح نمونه عبور کند. نیروی قابل اعتماد برای انجام تست ۰/۲ Kg به مدت ۱۰ ثانیه بود. جهت اعتماد از درستی نتایج برای هر نمونه ۵ بار تکرار شد.



شکل ۲-۲۰: الف) تصویر سختی سنج و ب) هرم سخت فروشونده‌ی ویکرز

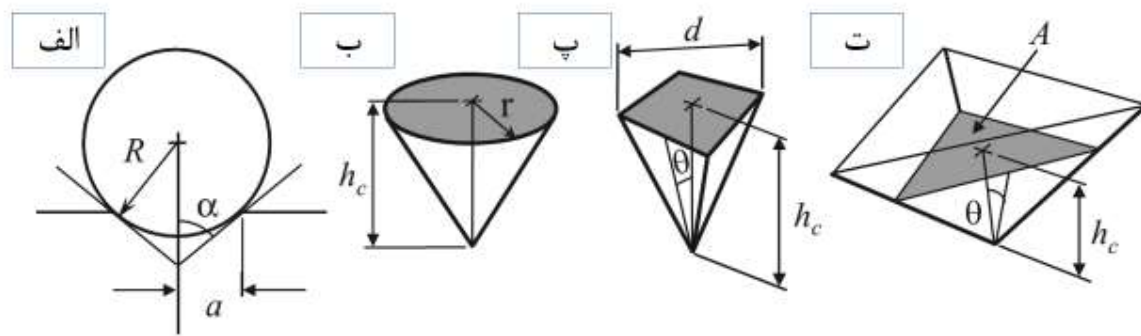
۸۲ آزمون نانوفرورفتگی

علاقه قابل توجهی جهت تعیین خواص مکانیکی فیلم‌های نازک و نمونه‌های با حجم کم به کمک آزمون‌های نانوفرورفتگی وجود دارد. هدف عمده چنین آزمون‌هایی استخراج مدول الاستیک و سختی مواد نمونه از مطالعه بارگذاری فرورونده و عمق نفوذ ایجاد شده است. این مطالعه با اندازه‌گیری غیر مستقیم سطح تماس در بارگذاری کامل و نیروی تماس میانگین سختی را برآورد می‌کند [۴۷].

^۱ Koopa Pazhoohesh

فرآیند آزمون شامل بارگذاری الاستیک-پلاستیک و متعاقب آن باربرداری است. صحت نتایج سختی و مدول، وابسته به پروسه‌ی آنالیز پردازش اطلاعات خام است. نیروهای مورد استفاده معمولاً در محدوده‌ی میلی‌نیوتن و دقت ۱ نانونیوتن اندازه‌گیری می‌شود. عمق نفوذ در حد میکرون و با دقت 0.0002 نانومتر اندازه‌گیری می‌شود. از نتایج آزمون نانوفروروندگی می‌توان می‌توان مدول الاستیک، سختی، کرنش سختی، ترک‌خوردگی^۱، تغییر فاز^۲، خزش و جذب انرژی^۳ را اندازه‌گیری کرد [۴۷]. آماده‌سازی نمونه جهت آزمون آسان و ساده و ابعاد آن خیلی کوچک است. در بسیاری از موارد انجام آزمون غیرمخرب است. [۴۷].

فرورونده‌های مورد استفاده جهت آزمون در دو هندسه‌ی کلی کروی و هرمی تقسیم بندی می‌شوند که در شکل ۲-۲۱ آورده شده است.



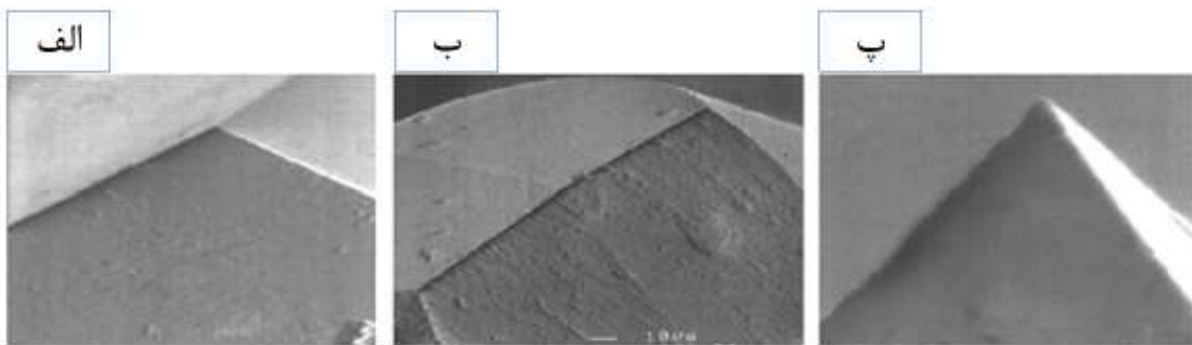
شکل ۲-۲۱: نمای شماتیک انواع فرورونده در تست نانوفروروندگی (الف) کروی، (ب) مخروطی، (پ) ویکرز و (ت) برکوویچ [۴۷]

سختی نانوفروروندگی به صورت تقسیم نیروی فرورونده بر سطح تصویر ایجاد شده تعریف می‌شود. فشار تماس میانگین هنگامی که حداکثر نیرو در ناحیه تغییر شکل پلاستیک قرار دارد به عنوان سختی فروروندگی نمونه معرفی می‌شود. در آزمون نانوفروروندگی جابجایی فرورونده اندازه‌گیری می‌شود. اندازه‌ی سطح تماس (در حالت بارگذاری کامل) از طریق عمق نفوذ و به کمک هندسه شناخته شده‌ی فرورونده محاسبه می‌شود. مدول الاستیک نمونه به کمک شیب قسمت باربرداری منحنی بارگذاری-باربرداری مشخص می‌شود. مدولی که از این طریق به دست می‌آید، معمولاً مدول کاهش یافته (E_T) ماده نمونه نامیده می‌شود [۴۷].

^۱ Cracking

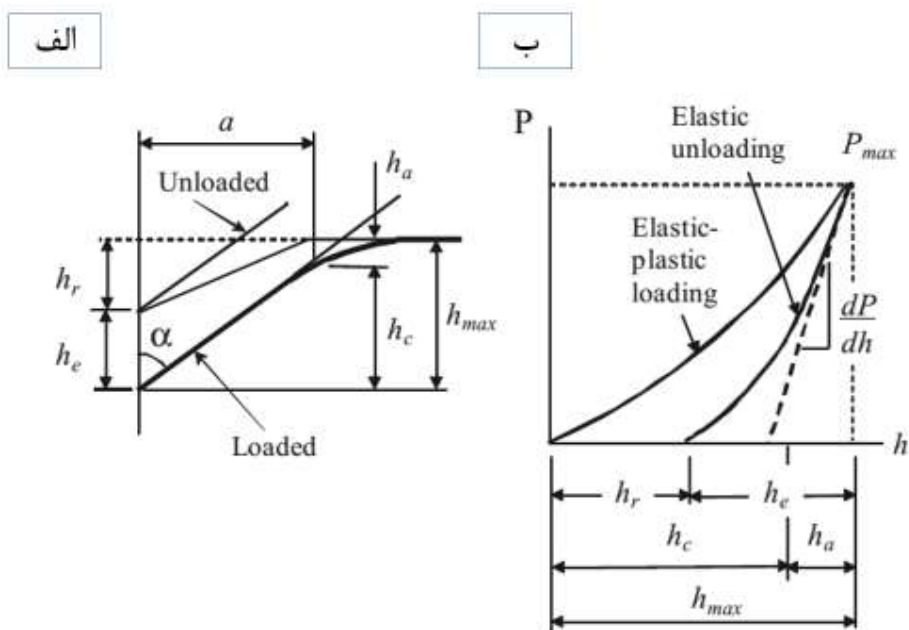
^۲ Phase Transformation

^۳ Energy Absorption



شکل ۲-۲۲: تصویر SEM از سطح فرورونده‌های الف) برکوویچ، ب) نوپ و پ) ویکرز مورد استفاده در آزمون نانوفرورندگی. شعاع نوک تیز فرورونده‌ها در محدوده‌ی ۱۰۰nm قرار دارند [۴۷]

شکل ۲-۲۲ تصویر SEM از سطح فرورونده‌های برکوویچ، نوپ و ویکرز را نشان می‌دهد. از میان همه‌ی این‌ها فرورنده‌ی برکوویچ برای انجام آزمون‌ها متداول‌تر است. زیرا آماده‌سازی نوک فرورنده‌ی آن ساده‌تر است و کنترل دقیق‌تری هنگام انجام فرایند دارد [۴۷].



شکل ۲-۲۳: الف) نمای شماتیک فرورونده و سطح نمونه در بارگذاری کامل و بار برداری برای فرورنده‌ی مخروطی. ب) نمودار بارگذاری در برابر جابجایی برای بارگذاری الاستیک و پلاستیک و سپس بار برداری الاستیک [۴۷]

h_r برابر عمق نفوذ پسماند^۱، h_{max} برابر عمق از سطح نمونه‌ی اصلی در بار حداکثری، h_e جابجایی الاستیک هنگام باربرداری، h_a فاصله از لبه تماس به سطح نمونه در زمان بارگذاری نهایی است. پس از بارگذاری مجدد الاستیک، نوک فرورونده به اندازه h_e حرکت می‌کند. و نقطه نهایی تماس با سطح نمونه به اندازه‌ی h_a حرکت می‌کند (شکل ۲-۲۳).

روش مورد استفاده برای تعیین خواص مکانیکی از نتایج آزمون نانوفروروندگی توسط الیور و فار^۲ ارائه شده است [۴۷، ۴۸]. سختی تماس به کمک معادله‌ی زیر تعیین می‌شود:

$$H_c = \frac{P_{max}}{A(h_c)} \quad ۷-۲$$

P_{max} : حداکثر نیروی اعمالی

A : سطح ایجاد شده از فرورفتگی است که تابعی از عمق ایجاد شده در نمونه توسط فرورونده است ($h(c)$).

برای یک فرورونده‌ی برکوییچ ایده‌آل A به صورت زیر بیان می‌شود:

$$A(h_c) = 24.5h_c^2 \quad ۸-۲$$

در عمل نوک‌های فرورونده به صورت ایده‌آل تیز نیستند. عمق ایجاد شده به کمک رابطه‌ی زیر بیان می‌شود.

$$h_c = h_{max} - 0.75 \frac{P_{max}}{S} \quad ۹-۲$$

h_{max} : حداکثر عمق نفوذ

S : سفتی تماس است که به عنوان شیب نیمه بالایی منحنی باربرداری تعریف شده است.

منحنی باربرداری بوسیله‌ی معادله‌ی زیر تعریف می‌شود:

$$P = k_2(h - h_f)^m \quad ۱۰-۲$$

^۱ Residual Impression

^۲ Oliver and Pharr

k_2 : ثابت منحنی باربرداری

m : توان برداشتن نیرو

h_f : عمق نهایی

سفتی تماس توسط معادله زیر بیان می‌شود:

$$S = \left(\frac{dP}{dh}\right)_{h=h_{max}} = mk_2(h_{max} - h_f)^{m-1} = \frac{2}{\beta\sqrt{\pi}} E_r \sqrt{A} \quad 11-2$$

β : ضریب تصحیح و برابر $1 \pm 0,005$

E_r : مدول کاهش یافته و به کمک رابطه‌ی زیر بیان می‌شود:

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1-\nu^2}{E} + \frac{1-\nu_i^2}{E_i} \quad 12-2$$

که E و ν مدول یانگ و ضریب پواسون نمونه و E_i و ν_i مدول یانگ و ضریب پواسون فرورونده هستند. برای فرورونده‌ی الماس برکوویچ $\nu_i = 0,07$ و $E_i = 1141 \text{ Gpa}$ هستند [48].

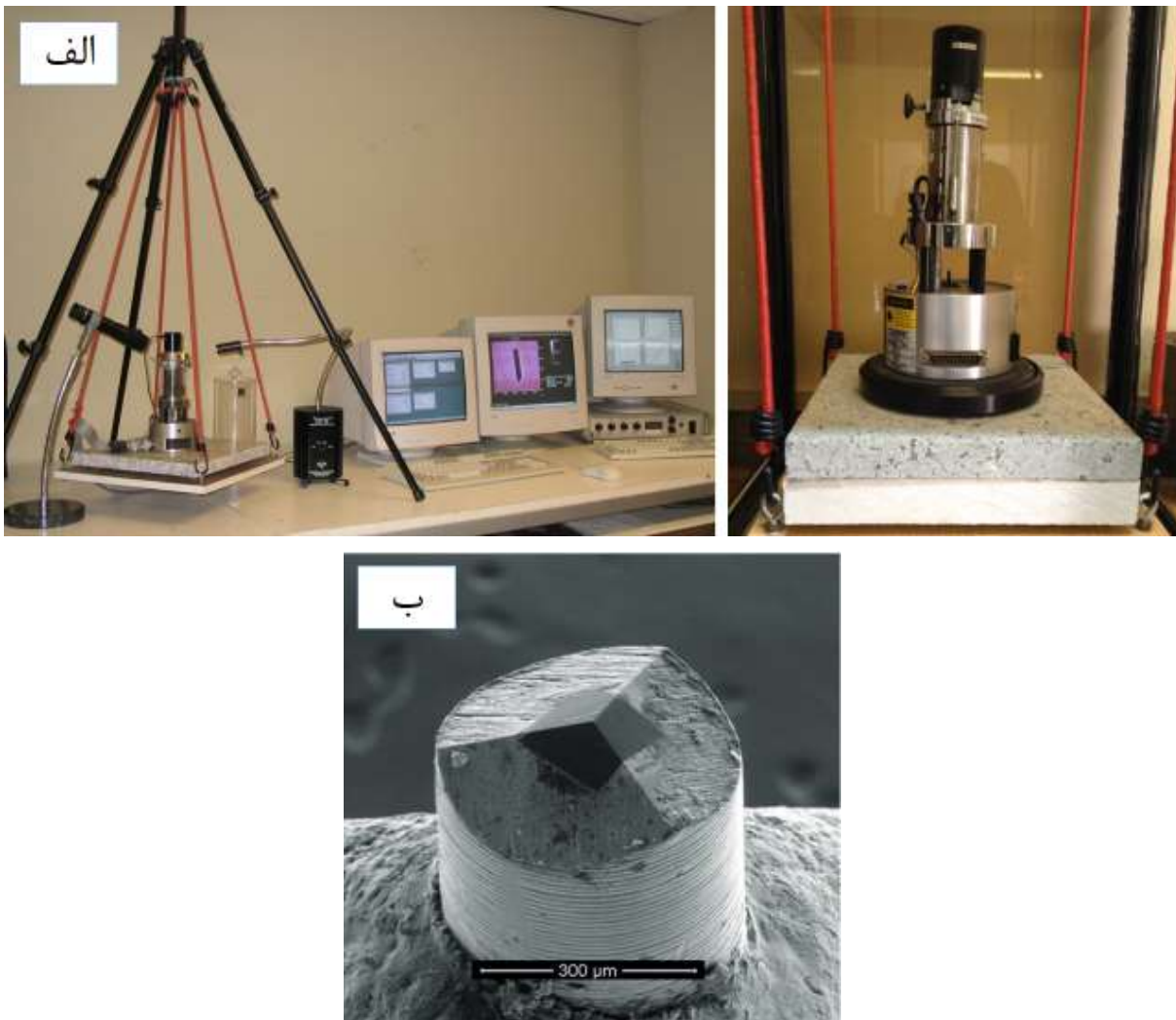
سیستم مورد استفاده تریبو اسکوپ^۱ (Hysitron Inc. USA) دارای فرورونده از نوع برکوویچ^۲ است. این سیستم به یک AFM^۳، (NanoScope E Digital Instrument, USA) متصل است که برای تفسیر تصاویر توپوگرافی سطح نمونه به کار می‌رود (شکل ۲-۲۴). با استفاده از نرم‌افزار Nano Scope III می‌توان متغیرهای مختلفی از روی این تصاویر از جمله تحلیل مقطع، عمق ناهمواری‌ها، اندازه‌ی دانه، خوردگی و اتساع و زبری سطح را تفسیر کرد [49].

در طی این تست، تابع بارگذاری-باربرداری با حداکثر نیروی ۵۰۰۰ میکرونیوتن اعمال شد. نیروی بیشینه در طی ۳۰ ثانیه اعمال و در طی ۳۰ ثانیه برداشته شد. در بین این دو سیکل، به مدت ۱۰ ثانیه نیرو نگه داشته شد. بر روی هر نمونه ۵ بار عمل فروروندگی در نقاط مختلف انجام شد.

^۱ Tribo Scope

^۲ Berkovich

^۳ Atomic Force Microscopy



شکل ۲-۲۴: الف) تصویر دستگاه آزمون نانوفورفتگی، ب) فرورونده‌ی برکوییچ

۹۲ آزمون پراش پرتو ایکس (XRD)

الگوی پرتو ایکس هر ترکیب، منحصر به فرد است. در آزمایش پراش سنجی، هدف اصلی تعیین زاویه‌های مربوط به هر پیک و سپس مشخص کردن فاصله صفحه‌های اتمی (مقدار d) می باشد. با در دست داشتن ارقام مربوط به d که با دست کم سه رقم پس از اعشار ارائه می شود، می توان با مراجعه به جدول های مربوطه، ماده مجهول را شناسایی کرد. بنابراین نخستین گام پس از به دست آوردن الگوی پراش پرتو ایکس، تهیه جدولی است که در آن 2θ ، d و شدت نسبی هر پیک مشخص شده باشد. مقدار d بر حسب آنگستروم است و با استفاده از رابطه براگ به دست می آید. امروزه دستگاه‌های پراش پرتو ایکس، مقدارهای d و 2θ را ارائه می کنند و احتیاجی به محاسبه و اندازه‌گیری آن ها از روی الگوی پراش نیست. شدت نسبی (I/I_0) که به صورت ارتفاع

هر پیک نسبت به بلندترین پیک تعریف می‌شود، با در نظر گرفتن رقم ۱۰۰ برای بلندترین پیک، به سادگی تعیین خواهد شد. برای تعیین نوع فازهای موجود در نمونه مجهول، معمول ترین روش، مقایسه اطلاعات به دست آمده در جدول‌های موجود با اطلاعات داده شده در کارت مربوط به آن ماده می‌باشد. برای هر ترکیب شیمیایی با ساختار بلوری مشخص، یک کارت استاندارد وجود دارد. نمونه‌ای از این کارت در شکل ۲-۲۵ نمایش داده شده است. این کارت‌ها PDF یا Powder diffraction File و یا JCPD یا Joint Committee for Powder Diffraction نامیده می‌شوند. مهم ترین اطلاعات، ارقام مربوط به سه پیک قوی در الگوست که در سمت بالا و چپ کارت مشخص شده‌اند [۵۰، ۵۱].

d	2.82	1.99	1.63	3.26	NaCl	★						
I/I ₁	100	55	15	13	Sodium Chloride							(Halite)
Rad. CuKα ₁ λ 1.5405 Filter Ni Dia.					d Å	I/I ₁	hkl	d Å	I/I ₁	hkl		
Cut off I/I ₁ Diffractometer I/I cor.					3.258	13	111					
Ref. Swanson and Fuyat, NBS Circular 539, Vol. 2, 41 (1953)					2.821	100	200					
Sys. Cubic S.G. Fm3m (225)					1.994	55	220					
					1.701	2	311					
a ₀ 5.6402 b ₀ c ₀ A C					1.628	15	222					
α β γ Z 4 Dx 2.164					1.410	6	400					
Ref. Ibid.					1.294	1	331					
eα nωβ 1.542 eγ Si gn					1.261	11	420					
2ν D mp Color Colorless					1.1515	7	422					
Ref. Ibid					1.0855	1	511					
An ACS reagent grade sample recrystallized twice from hydrochloric acid. X-ray pattern at 26°C Merck Index, 8th Ed., p. 956 Halite - galena - periclase group.					0.9969	2	440					
					0.9533	1	531					
					0.9401	3	600					
					0.8917	4	620					
					0.8601	1	533					
					0.8503	3	622					
					0.8141	2	444					

شکل ۲-۲۵: نمونه‌ی یک کارت استاندارد برای شناسایی مواد توسط آزمون XRD [۵۰]

نرم‌افزار Xpert حاوی بانک کارت استاندارد مواد مختلف است، با منطبق کردن XRD نمونه با کارت استاندارد مواد، ترکیب نمونه و مقدار حدودی اجزای تشکیل‌دهنده‌ی آن را می‌توان مشخص کرد [۵۲]. دستگاه XRD مورد استفاده جهت انجام این آزمون مدل XMD300 ساخت شرکت Nisantis آلمان بوده که در آن صفحه اشعه X از جنس مس و زاویه 2θ در محدوده‌ی $0^\circ - 100^\circ$ با پله (step) 0.1° است (شکل ۲-۲۶).



شکل ۲-۲۶: تصویر نمونه تحت آزمون پراش اشعه X (XRD)

۲-۱۰ تست میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)

امروزه روش‌های مختلفی جهت شناسایی و آنالیز مواد وجود دارد که یکی از معروف‌ترین آن‌ها، روش‌های میکروسکوپی می‌باشد. میکروسکوپ الکترونی ابزاری نیرومند و مفید با قابلیت‌های فراوان برای تصویر برداری، آشکارسازی و ارائه اطلاعات درباره نمونه مورد بررسی می‌باشد که قادر است سیگنال‌های حاصل از برخورد الکترون‌ها به نمونه را به تصویری با کاربردهای متنوع تبدیل کند. کاربرد اصلی این دستگاه تهیه تصویر با بزرگ‌نمایی بالا از نمونه‌های مختلف و انجام آنالیز نیمه کمی است. و معمولاً جهت مطالعه ساختارهای سطحی یا نزدیک به سطح نمونه، تهیه تصاویر توپوگرافیک، تعیین ترکیب شیمیایی و تصاویر ترکیبی استفاده می‌شود. اساس عملکرد میکروسکوپ الکترونی روبشی، برهم‌کنش پرتوی الکترونی با ماده است که نشر الکترون‌ها و فوتون‌ها از ماده را به همراه دارد. بدین صورت که بمباران نمونه با پرتوی الکترونی سبب می‌شود تا از نمونه الکترون‌ها و فوتون‌هایی خارج و به سمت آشکار سازها رها شوند که در آن قسمت تبدیل به سیگنال می‌شوند. حرکت پرتو بر روی نمونه مجموعه‌ای از سیگنال‌ها را فراهم می‌کند که بر این اساس میکروسکوپ می‌تواند تصویر متقابل از سطح نمونه را به صورت لحظه به لحظه بر صفحه نمایش دهد. هم‌چنین وقتی پرتوی الکترونی روبشی با نمونه برخورد می‌کند، بین آن‌ها برهم‌کنش روی می‌دهد. نتیجه‌ی آن، ساطع شدن پرتوهایی است که با کمک آشکار سازها دریافت و شناسایی می‌شوند و مشخصات فازی ماده را آشکار می‌سازند. از آنجایی که

طول موج الکترون می تواند بسیار کوتاه باشد، پس در میکروسکوپ های الکترونی می توان به بزرگنمایی بسیار بالا دست یافت (تا حد یک میلیون برابر در بعضی از میکروسکوپ های الکترونی) [۵۲].

برای اینکه تصویر تهیه شده کیفیت بالاتری داشته باشد و مرز دانه ها مشخص باشد، نمونه به مدت ۲ ساعت در اسید سولفوریک جوشان 80°C قرار گرفت (شکل ۲-۲۷).



شکل ۲-۲۷: غوطه‌وری نمونه در اسید سولفوریک جوشان (اچ گرم)

دستگاه مورد استفاده جهت بررسی نمونه‌ها توسط آن‌ها ساخت شرکت ZEISS آلمان بود (شکل ۲-۲۸).



شکل ۲-۲۸: دستگاه آزمون میکروسکوپ الکترونی روبشی

فصل ۳ نتایج و بحث

در این فصل نتایج آزمون‌های مختلف جهت تعیین خواص نمونه‌های تخت و لوله‌ای الکترولیت 5YSZ که با روش چاپ توری تولید شده‌اند ارائه می‌شود. نمونه‌ای از الکترولیت تخت مختلط از پودرهای 3YSZ و 8YSZ نیز چاپ شد. جهت تعیین خواص مکانیکی شامل سختی، تست‌های سختی و فروروندگی، خواص ساختاری به کمک تست‌های XRD جهت بررسی فازها، و تست SEM جهت بررسی ریزساختار انجام گرفت. متغیرهای مهم فرایند چاپ توری برای هر نمونه به دقت بررسی و گزارش شده است.

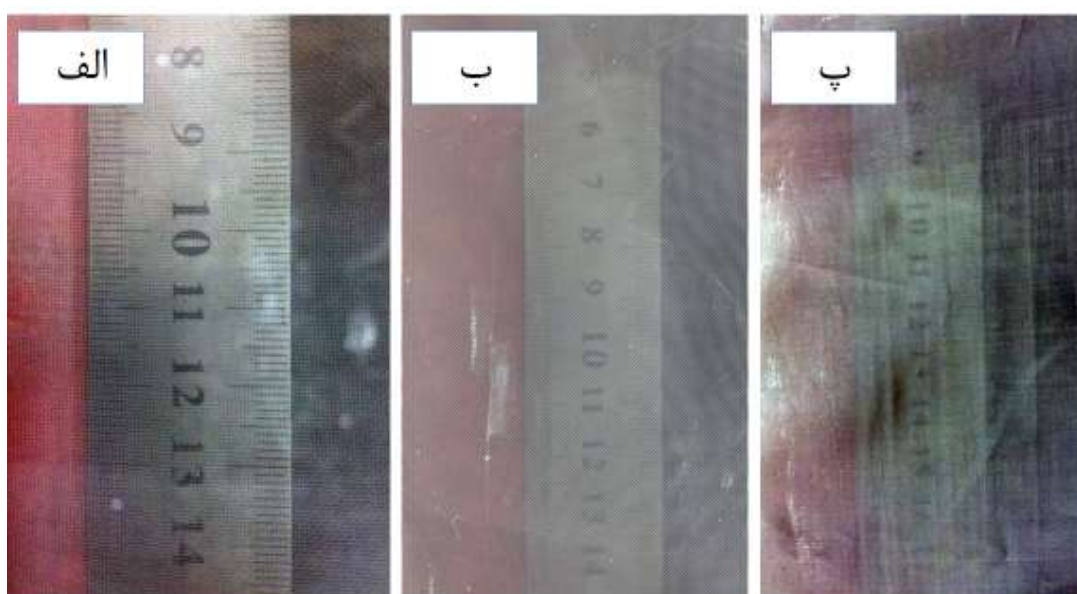
۳-۱ متغیرهای مهم فرآیند

۳-۱-۱ نسبت اجزای خمیر چاپ

نسبت اجزای خمیر چاپ اولین متغیر مهم فرایند است. همان‌طور که پیش‌تر اشاره شد اجزای مخلوط شامل پودرهای YSZ، پودر اتیل سلولوز و الکل ترپینئول بودند. که مخلوط دو مورد آخری حامل آلی موقتی است. نسبت‌های آزموده شده از ۴۰٪ وزنی تا ۶۰٪ برای پودر به حامل آلی موقتی بود. با افزایش میزان پودر بر ویسکوزیته خمیر افزوده می‌شود. اگر خمیر چاپ رقیق باشد به محض قرار گرفتن روی توری از آن عبور می‌کند و لایه چاپ شده دارای مقدار کمی از پودر است که پس از تبخیر الکل در آون سطح چاپ شده مناسب نخواهد بود. با افزودن نسبت بیشتری از حد بهینه پودر در خمیر چاپ، آگلومره‌های پودر در حامل آلی موقتی ایجاد می‌شود، و به علت رئولوژی بالا سیالیت مناسبی نخواهند داشت. در نتیجه هنگام چاپ قابلیت عبور از توری را

ندارند و به صورت کلوخه‌هایی روی توری مشاهده می‌شوند. فشار زیاد کاردک برای چاپ خمیر با ویسکوزیته‌ی بالا لازم است تا خمیر از توری عبور کند. همین امر منجر به غیریکنواختی سطح و در نتیجه‌ی آن تاب برداشتن نمونه می‌شود. بنابراین نسبت بهینه برای پودرهای YSZ به حامل آلی موقتی ۳:۲ به دست آمد. نسبت‌های ۱:۱ و ۳:۲ بین پودر YSZ و حامل آلی موقتی انتخاب شد و آزمون‌های مورد نظر شامل آزمون سختی و SEM روی آن‌ها انجام گرفت. مقایسه تصاویر SEM نمونه‌های ساخته شده با نسبت‌های ذکر شده در بخش ۳-۳- گزارش شده است.

۳-۱-۲ شمار مش توری

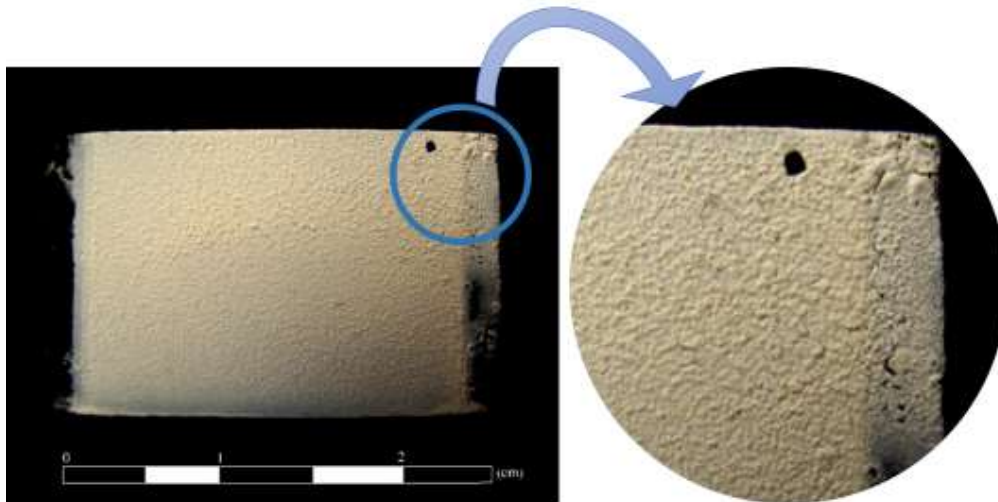


شکل ۳-۱: تصویر توری‌های مختلف که چاپ به کمک آن‌ها انجام گرفت. الف) توری با شمار مش ۱۰۰، ب) شمار مش ۱۲۰ و پ) شمار مش ۱۴۰ (واحد cm/سیم)

شمار مش توری متغیر دیگری است که مورد بررسی قرار گرفت. شکل ۳-۱ سه اندازه از توری‌های مورد استفاده در این تحقیق را نشان می‌دهد. شمار مش مورد استفاده ۱۰۰، ۱۲۰ و ۱۴۰ $\frac{\text{سیم}}{\text{cm}}$ و قطر هر سیم برابر $30 \mu\text{m}$ بودند. هرچه عدد شمار مش بزرگتر باشد، دریچه‌ی توری کوچکتر خواهد بود. اندازه‌ی سوراخ‌های توری باید متناسب با اندازه دانه‌های پودر انتخاب شود. بدیهی است که دانه‌های درشت‌تر از دریچه‌ی توری

کوچک، قابلیت چاپ ندارند. پودرهای ریز تمایل به کلوخه شدن بیشتری دارند و این کلوخه‌ها از میان دریچه‌ی توری عبور می‌کنند. اگر اندازه‌ی دانه‌ها نسبت به اندازه‌ی سوراخ توری خیلی ریز باشند پس از خشک شدن ترپینئول موجود، سطح لایه لایه می‌شود (شکل ۳-۲). بنابراین شمار مش توری بهینه با توجه به پودر انتخابی

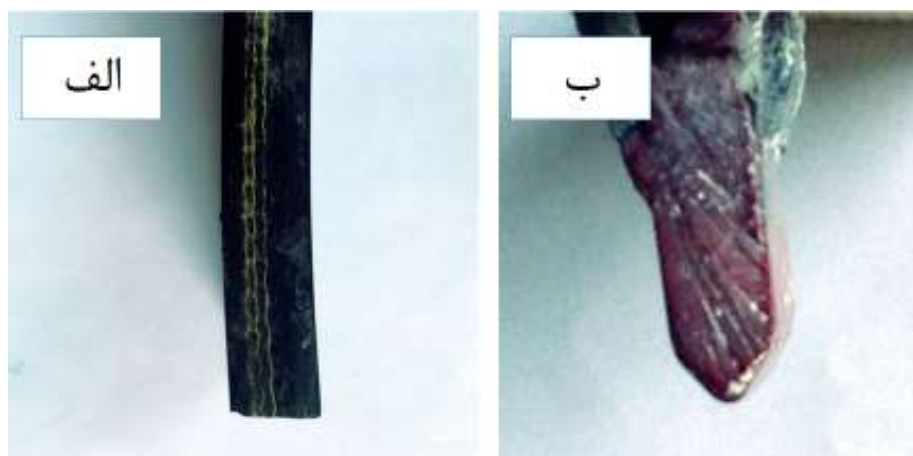
(پودر 5YSZ توسوه با مساحت سطح ویژه $7/4 \text{ m}^2/\text{g}$) $120 \frac{\text{سیم}}{\text{cm}}$ بود.



شکل ۳-۲: سطح لایه لایه به دلیل ریز بودن اندازه‌ی دانه‌ها به نسبت توری

۳-۱-۳ اثر هندسه‌ی کاردک

از میان هندسه‌های مختلف برای سر کاردک دو هندسه‌ی گرد و مستطیلی آزموده شد که در حالت اول فشار یکنواخت‌تری برای عبور خمیر چاپ از توری اعمال می‌شود (شکل ۳-۳). به دلیل هندسه‌ی کاردک سرگرد، سیلان خمیر پشت کاردک در تماس با زمینه یکنواخت‌تر است. بعلاوه توزیع فشار یکنواخت‌تر انجام می‌گرفت.



شکل ۳-۳: تصویر هندسه‌های کاردک مورد استفاده در چاپ. الف) هندسه‌ی مستطیلی و ب) هندسه‌ی گرد

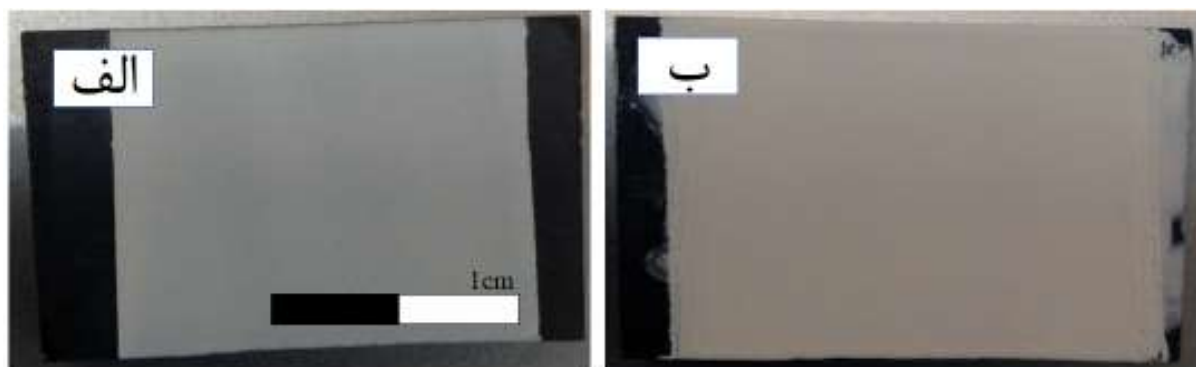
۳-۱-۴ فاصله توری از زمینه

در بررسی‌های صورت گرفته ضخامت هر لایه چاپ به کمک فاصله‌ی توری از زمینه و شمارش توری قابل کنترل است. فاصله‌های ۲-۷ mm بین توری و زمینه مورد آزمون قرار گرفت. معیار انتخاب فاصله‌ی بهینه چاپ یکنواخت و بدون عیب لایه‌ی نازک بود. با کاهش فاصله توری از زمینه و افزایش شمارش توری ضخامت افزایش می‌یابد. تعیین فاصله توری از زمینه در محدوده‌ای مجاز است (جدول ۱-۴): تعیین فاصله‌ی توری از زمینه، که وابسته به جنس توری و شمارش آن است. فاصله بهینه‌ی انتخاب شده ۵ mm بود و ۵ لایه چاپ صورت گرفت تا ضخامت لازم جهت تعیین خواص مکانیکی تهیه شود.

۳-۱-۵ تعداد لایه‌های چاپ

برای اینکه بتوان چند لایه چاپ را انجام داد لازم است تا ترپینئول موجود در لایه قبلی تبخیر شود. این تبخیر شدن در هوای آزاد بسیار زمان‌بر است و ۲-۳ روز طول می‌کشد. بنابراین همانطور که در فرایند آزمایشگاهی گزارش شد، نمونه‌ها پس از هر لایه چاپ به مدت ۳۰ دقیقه در دمای 80°C قرار گرفتند. این زمان و دما کاملاً مناسب بوده و فرایند مورد نظر به خوبی انجام می‌گرفت.

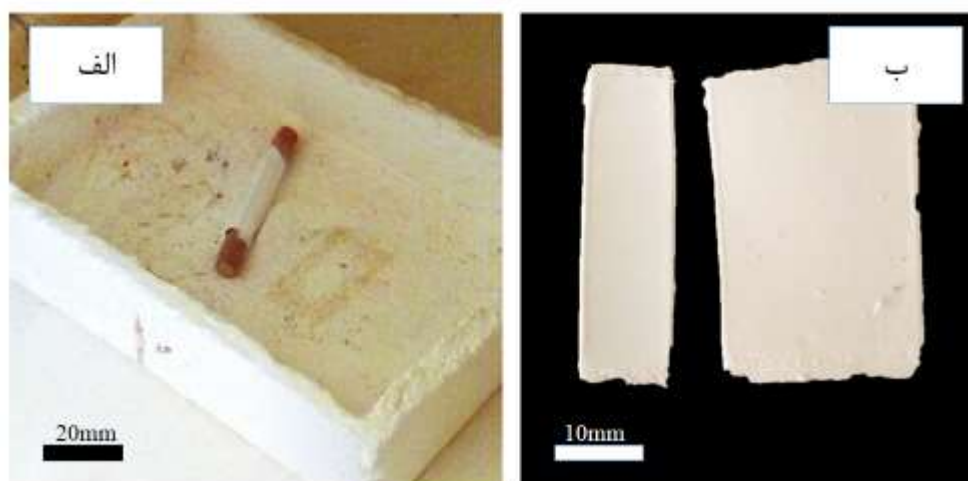
شکل ۳-۴ نمونه‌ای که دارای سطح چاپ شده‌ی یکنواخت و مناسب می‌باشد را به ترتیب پس از ۱ و ۵ لایه چاپ قبل از پخت و پس از تبخیر ترپینئول نشان می‌دهد.



شکل ۳-۴: نمونه چاپ شده الف) ۱ لایه چاپ ب) ۵ لایه چاپ

۳-۱-۶ پخت اولیه

جهت خارج کردن مواد پلیمری موجود در خمیر چاپ و همچنین جداسازی زمینه‌ی گرافیت، نمونه در کوره با دمای 900°C قرار گرفت. سرعت حرارت‌دهی 111°C/h و زمان نگهداری در این دما ۲ ساعت بود. دمای انتخاب شده کاملاً مناسب بوده و هدف مورد نظر تأمین شد. در این مرحله است که جداسازی فیلم نازک چاپ شده از زمینه صورت می‌گیرد. شکل ۳-۵-الف تصویر نمونه‌ای که گرافیت آن به خوبی خارج نشده و شکل ۳-۵-ب تصویر نمونه بعد از خارج کردن زمینه‌ی گرافیتی را نشان می‌دهد.

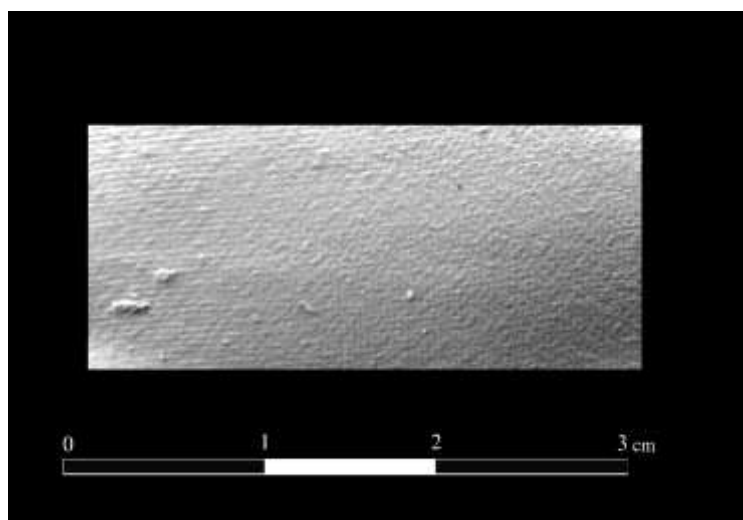


شکل ۳-۵: الف) نمونه‌ای که گرافیت زمینه‌ی آن به خوبی خارج نشده و ب) نمونه‌ای که به طور کامل

گرافیت زمینه تجزیه شده است

نمونه‌ها بعد از پخت اولیه در دمای اولیه استحکام کافی را ندارند و شکننده هستند. شکل ۳-۶ نمونه 5YSZ تخت پس از این مرحله را نشان می‌دهد. اثر توری روی سطح نمونه‌های چاپ شده کاملاً مشخص است. حالت

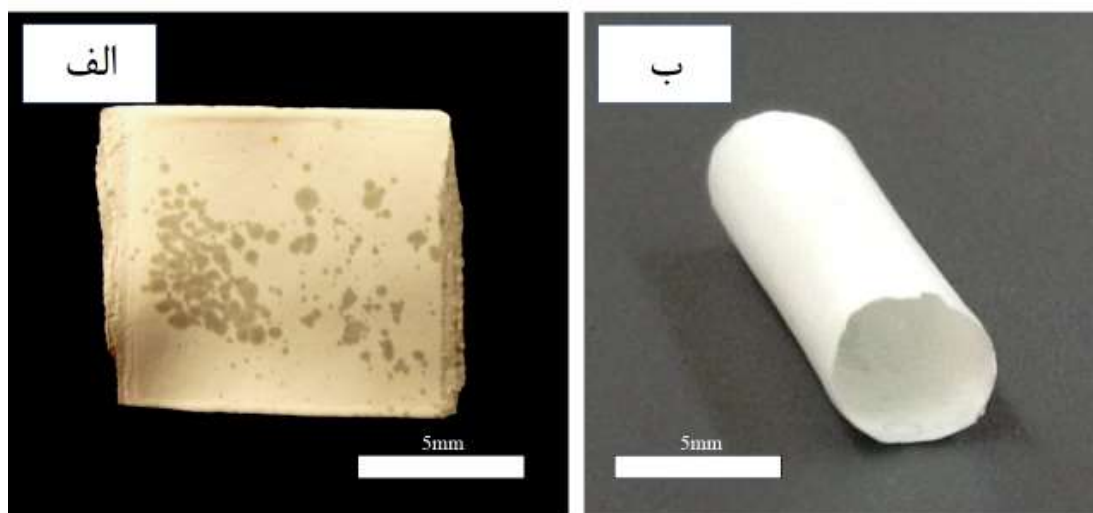
شبكة‌ای بودن روی سطح نمونه‌های چاپ شده به دلیل ماهیت فرایند و اثر توری وجود دارد (شکل ۳-۶). در حین فرایند و ابتدا در مرحله‌ی تبخیر ترپینئول، پس از آن مرحله‌ی پیش‌پخت ذرات پودر اصلی به هم پیوند می‌خورند و اثر توری مرحله به مرحله محو می‌شود. در مرحله پخت با انجام فرایند تف‌جوشی پودرها کاملاً به هم پیوند می‌خورند و سطح یکنواختی به دست می‌آید.



شکل ۳-۶: نمونه 5YSZ پس از خروج مواد پلیمری و زمینه‌گرافیت در دمای 900°C

۳-۱-۷ پخت (تف‌جوشی)

جهت بررسی دمای پخت، نمونه‌ها در دماهای 1350°C ، 1400°C ، 1450°C و 1550°C پخته شدند. در دماهای پایین، تف‌جوشی به طور کامل در نمونه صورت نمی‌گیرد و طبق تصاویر SEM نمونه‌ها دارای حفره و تخلخل هستند. سختی به دست آمده در دماهای پایین تف‌جوشی مناسب نبود. نمونه‌های جدا شده از زمینه که در کوره تحت دماهای مختلف پخت می‌شوند توسط آزمون بازرسی چشمی مورد بررسی قرار گرفتند که سطح به دست آمده صاف و یکنواخت ارزیابی شد (شکل ۳-۷).



شکل ۳-۷: نمونه‌های 5YSZ (الف) تخت (ب) لوله‌ای پس از پخت

در سطح نمونه‌هایی که در دمای 1550°C پخت شدند نقاط شفاف مشاهده می‌شود (شکل ۳-۸) که بر اثر رشد دانه‌ها بوجود می‌آید و به علت پدیده‌ی چگالش کامل است. در این نقاط چگالی نمونه به چگالی تئوری 5YSZ نزدیک می‌شود. چگالی بدست آمده نزدیک چگالی کامل بود.



شکل ۳-۸: شفاف شدن بر اثر چگالش کامل و رشد دانه‌ها در دمای 1550°C

برای به دست آمدن سطح صاف و یکنواخت لازم است چگالی فیلم در قسمت‌های مختلف سطح یکنواخت باشد. اگر هنگام چاپ تک لایه‌ها، فشار کاردک یکنواخت نباشد، ضخامت فیلم چاپ شده در ناحیه‌های مختلف متفاوت خواهد شد و به همین دلیل پس از تف‌جوشی منجر به تاب برداشتن نمونه می‌شود (شکل ۳-۹).

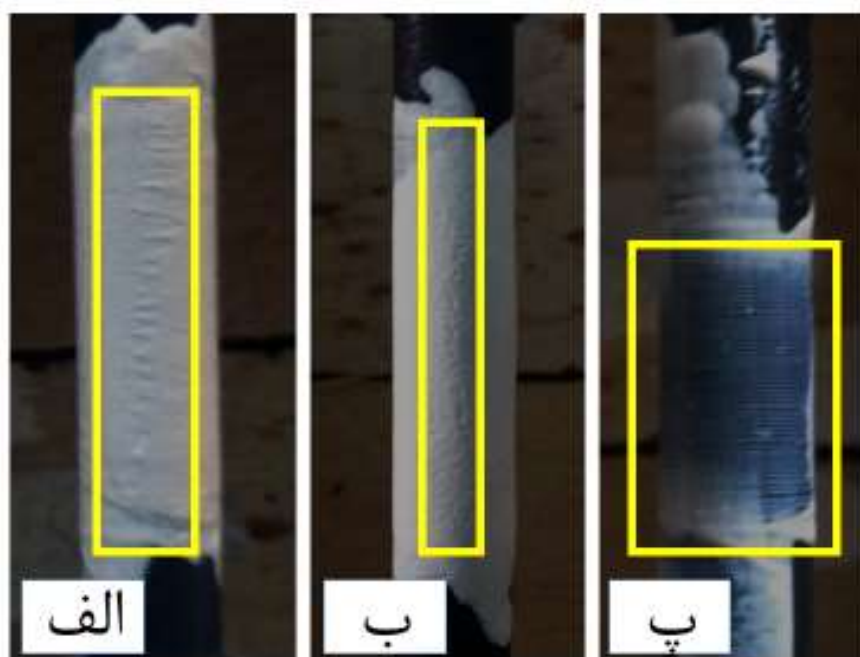


شکل ۳-۹: تاب برداشتن فیلم به علت غیریکنواخت بودن چگالی در نقاط مختلف سطح نمونه (نمای جانبی) پس از پخت و مانت کردن نمونه‌ها روی زمینه‌ی پلیمری آزمون‌های بعدی روی آن‌ها صورت گرفت که در ادامه شرح داده می‌شود.

۲۳ بررسی فرایند چاپ لوله‌ای

همانطور که در فصل قبل اشاره شد، بر اساس تئوری چاپ تخت، دو نوع چیدمانی برای چاپ لوله‌ای تهیه شد. نمونه‌هایی با چیدمان اولیه تهیه و تفجوشی شدند و مورد ارزیابی‌های اولیه شامل تست میکروسختی و پیکرز قرار گرفتند، اما نتایج آن چندان مناسب ارزیابی نشد. سختی نمونه‌ها در محدوده‌ی ۳-۵ Gpa قرار داشتند که فاصله زیادی تا محدوده‌ی مطلوب ۱۰-۱۲ GPa داشتند. عیب‌هایی که در حین کار شناسایی شد و تلاش در رفع آن‌ها باعث رسیدن به طراحی مطلوب شد به شرح زیر است:

در نمونه‌هایی که با چیدمان اول تهیه می‌شدند خط جدایشی در انتهای فرایند پدید می‌آمد که باعث ناهمگنی روی سطح بود (شکل ۳-۱۰-الف).



شکل ۳-۱۰: مشکلات فرایند چاپ در چیدمان اولیه الف) خط جدایش، ب) دلمه‌ای شدن و ترک برداشتن و پ) چاپ هاشوری

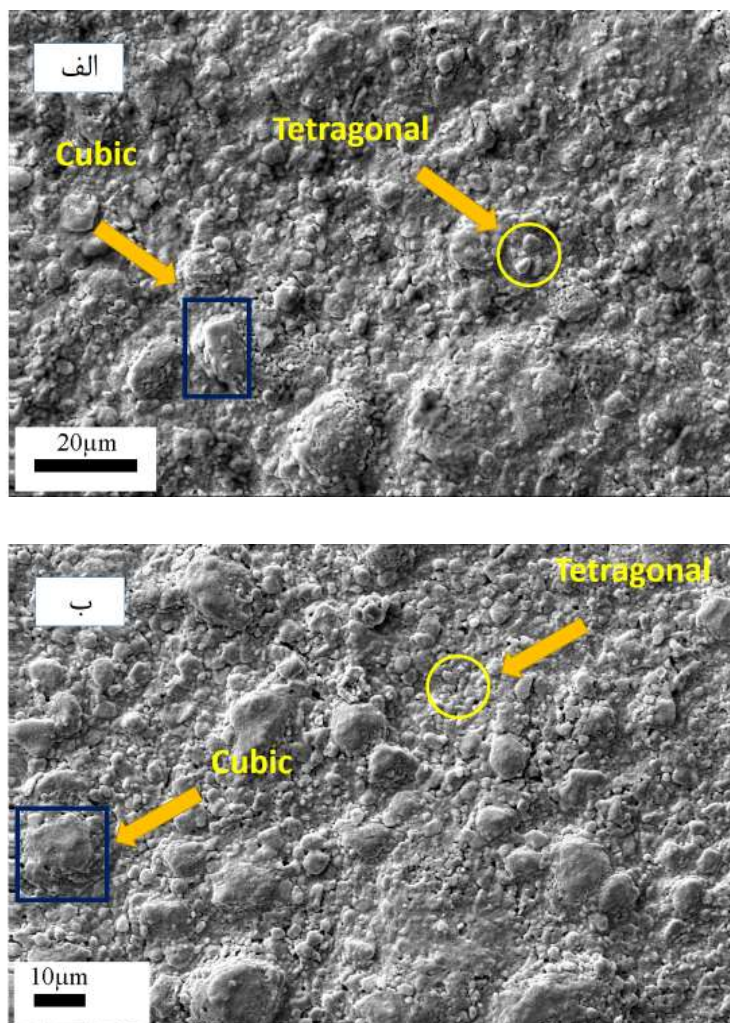
ارتفاع توری از زمینه تأثیر زیادی روی انتخاب فشار لازم برای کاردک حین چاپ دارد. برای نزدیک کردن توری به زمینه‌ی چاپ نیرویی روی کاردک اعمال می‌شود. اگر حین فرایند چاپ فشار کاردک پایین باشد، به هم پیوستن دانه‌های پودر چاپ شده از سطح توری به خوبی انجام نمی‌گرفت که همین امر منجر به دلمه شدن لایه‌ی چاپ شده و ترک خوردن سطح می‌شد (شکل ۳-۱۰-ب). با افزایش فشار کاردک حین فرایند این عیب برطرف شد؛ اما خمیر روی زمینه به صورت هاشوری چاپ می‌شد (شکل ۳-۱۰-پ) و با تبخیر تریپینئول موجود و به هم پیوستن لایه‌ها نیز از بین نمی‌رفت. پس از دستیابی به فشار بهینه‌ی کاردک به صورت تجربی، چاپ لایه‌ی اول روی زمینه تقریباً به خوبی انجام می‌گرفت، اما برای چاپ لایه‌های بعدی روی لایه اول، به علت اصطکاک بین توری و زمینه، سایش لایه‌ی قبلی رخ می‌داد. همه‌ی این موارد باعث شد تا نمونه‌ای که به کمک این چیدمان تولید شد فاقد چگالی کافی باشد که در نتیجه‌ی آن سختی پایین میکروویکرز بود. برای حل این مشکل چیدمان دوم شرح داده‌شده در فصل ۳ طراحی شد. نمونه‌های چاپ شده با دستگاه دوم فاقد عیب‌های بیان شده در بالا بودند. شکل ظاهری نمونه‌ها صاف و یکنواخت و نتایج سختی و ریزساختاری مطلوب ارزیابی شد. نتایج بررسی‌های صورت گرفته روی نمونه‌ی لوله‌ای شکل و تخت در ادامه بیان می‌شود.

۳۳ نتایج آزمون‌های SEM

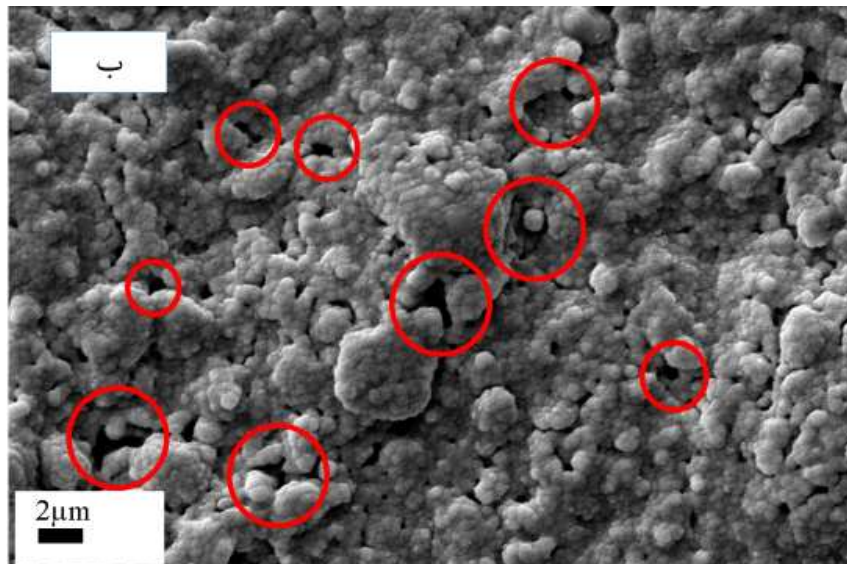
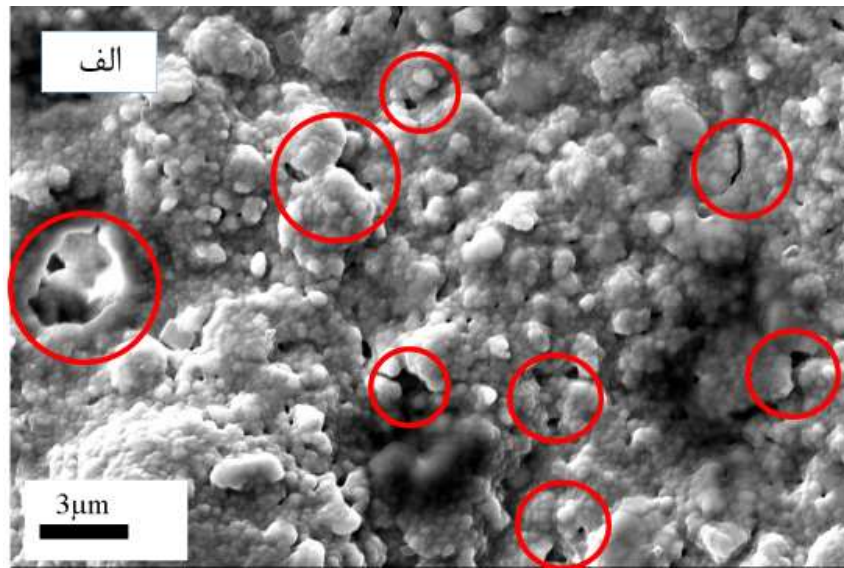
شکل ۱۱-۳ الف و شکل ۱۱-۳ ب، به ترتیب تصاویر SEM با بزرگنمایی ۲۰۰۰ برابر از سطح نمونه‌های تخت و گرد که با نسبت پودر به حامل آلی موقتی ۳:۲ و تفجوشی شده در دمای 1550°C به دست آمده‌اند را نشان می‌دهند. فاز مکعبی به کمک مربع و فاز تتراگونال با دایره مشخص شده است. دانه‌هایی که دارای اندازه‌ی کوچکتری باشند فاز تتراگونال و دانه‌هایی که اندازه بزرگتری پس از تفجوشی دارند فاز مکعبی دارند. تصاویر نشان می‌دهند که نمونه‌های تهیه شده دارای ساختار همگنی از دانه‌ها و دارای میزان پایینی از حفره و تخلخل هستند که این حد از حفره جهت رسیدن به استحکام مکانیکی قابل قبول است. اندازه‌ی دانه به صورت تخمینی برای دانه‌های تتراگونال برابر $0.4\ \mu\text{m}$ و برای دانه‌های مکعبی برابر $8\ \mu\text{m}$ بود. اندازه‌ی دانه‌ها به کمک روش برخورد^۱ محاسبه شد.

شکل ۱۲-۳ تصاویر SEM با بزرگنمایی ۸۰۰۰ برابر از سطح نمونه‌های تخت و گرد که با نسبت پودر به حامل آلی موقتی ۳:۲ و تفجوشی شده در دمای 1550°C به دست آمده‌اند را نشان می‌دهند. مکان‌های مشخص شده با دایره حفره‌های موجود را نشان می‌دهد. تصویر نشان می‌دهد که در ریزساختار چگالی حفره‌ها پایین است.

^۱ Linear Inter Separation

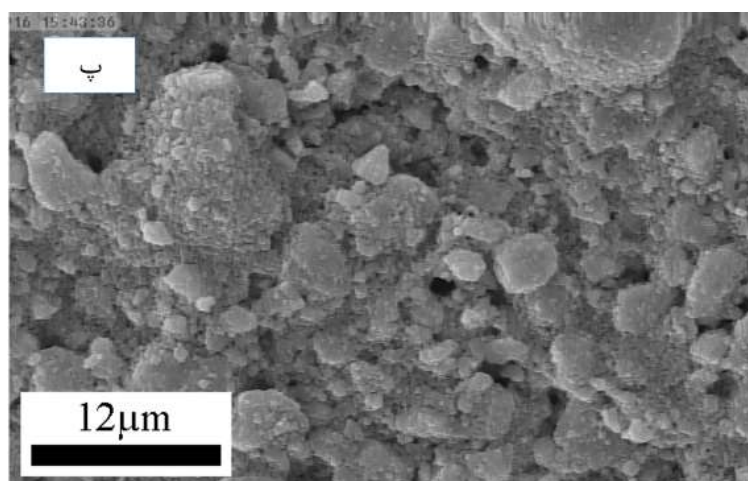
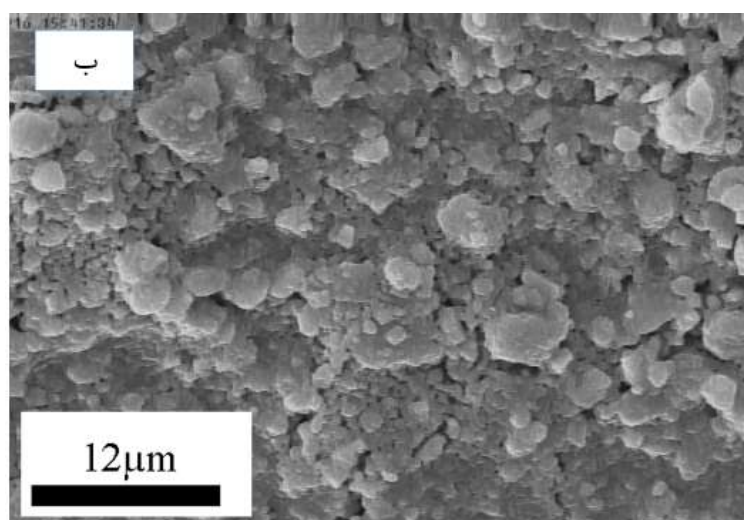
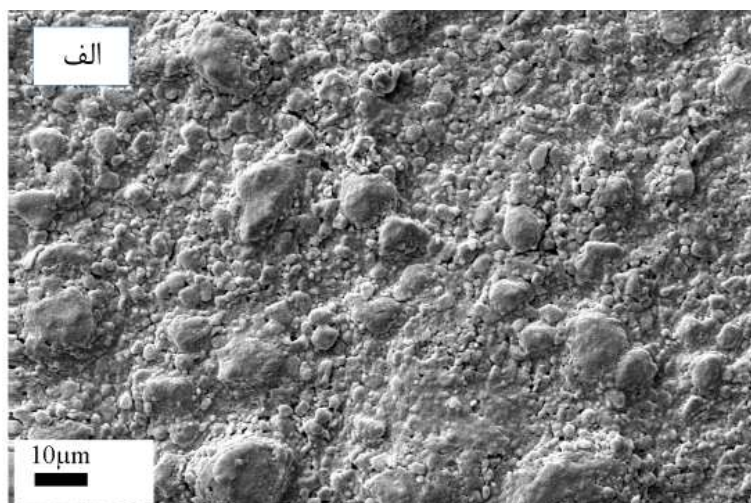


شکل ۳-۱۱: تصویر SEM نمونه‌های الف (5F3-1550 و ب) 5T3-1550 با بزرگنمایی ۲۰۰۰ برابر



شکل ۳-۱۲: تصویر SEM نمونه‌های الف) 5F3-1550 و ب) 5T3-1550 با بزرگنمایی ۸۰۰۰ برابر

شکل ۳-۱۳ تصویر SEM از سطح نمونه‌های 5YSZ لوله‌ای با نسبت پودر به حامل آلی موقتی ۳:۲ که به ترتیب در دماهای ۱۵۵۰، ۱۴۵۰ و ۱۳۵۰ °C تفجوشی شده‌اند را نمایش می‌دهد.

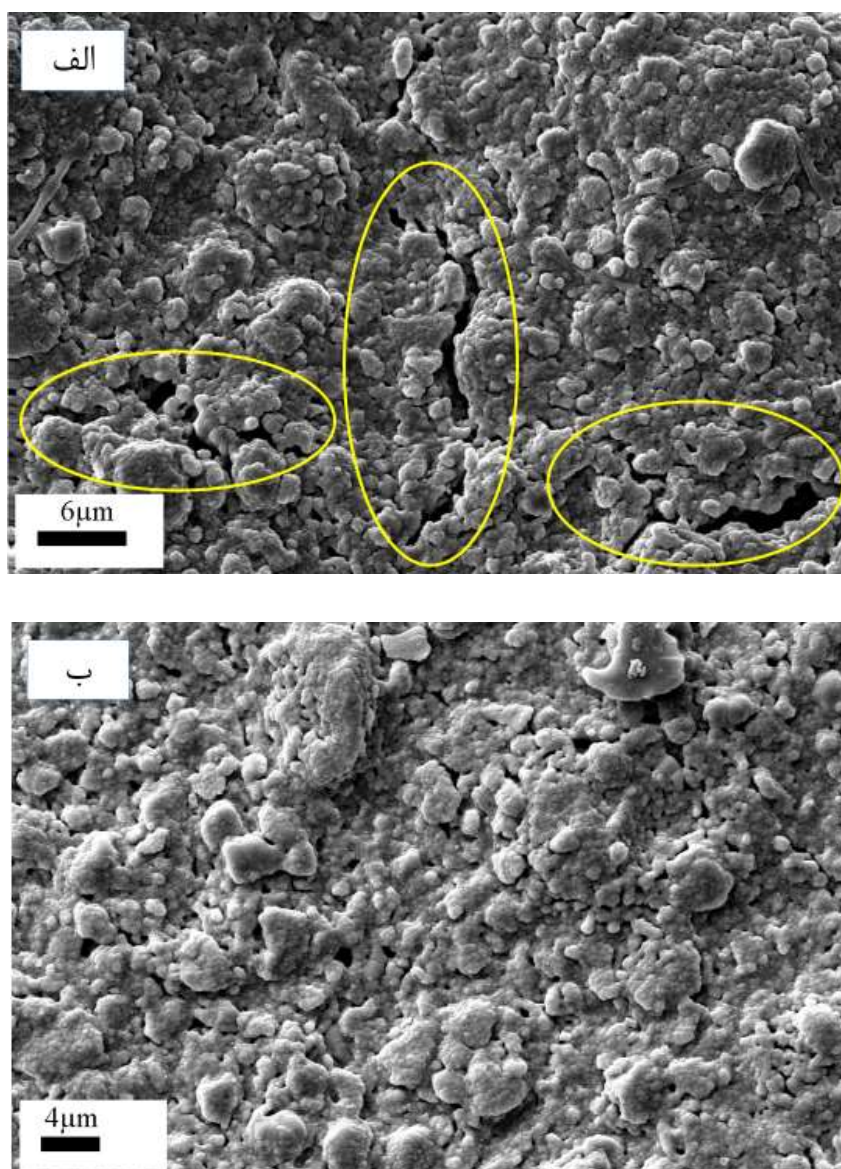


شکل ۳-۱۳: تصویر SEM نمونه‌های 5YSZ تفجوشی شده در دمای الف) 1550°C ، ب) 1450°C و پ)

1350°C با بزرگنمایی ۲۰۰۰ برابر

با افزایش دمای تفجوشی از چگالی حفره‌ها کاسته می‌شود و دانه‌ها بیش‌تر به هم جوش می‌خورند و سطح همگنی بالاتری خواهد داشت و از حفره‌های موجود کاسته می‌شود. همین امر منجر به بهبود خواص مکانیکی و افزایش سختی نمونه‌ها در آزمون میکروویکرز و نانوفرورندگی می‌شود.

شکل ۳-۱۴ مقایسه‌ای است بین دو نمونه‌ی لوله‌ای با نسبت پودر به حامل آلی موقتی ۱:۱ و ۳:۲ که در دمای 1550°C پخت شده‌اند.



شکل ۳-۱۴: تصویر SEM نمونه‌های لوله‌ای تفجوشی شده در دمای 1550°C (الف) نسبت پودر به حامل

آلی موقتی ۱:۱ و (ب) نسبت پودر به حامل آلی موقتی ۳:۲

نسبت بهینه همانطور که قبلاً گزارش شد ۳:۲ برای پودر به حامل آلی موقتی است و در تصاویر SEM نیز مشخص است که نمونه‌های تفجوشی شده با این نسبت دارای حفره‌های کم‌تر و همگنی بیش‌تری هستند. مکان‌های مشخص شده حفره‌هایی هستند که در نمونه الف وجود دارند ولی در نمونه‌ی ب با انتخاب نسبت مناسب بین پودر و حامل آلی موقتی از بین رفته‌اند. دلیل این امر هم سیالیت بهتر خمیر چاپ و جوش خوردگی بهتر پودرها حین تفجوشی است.

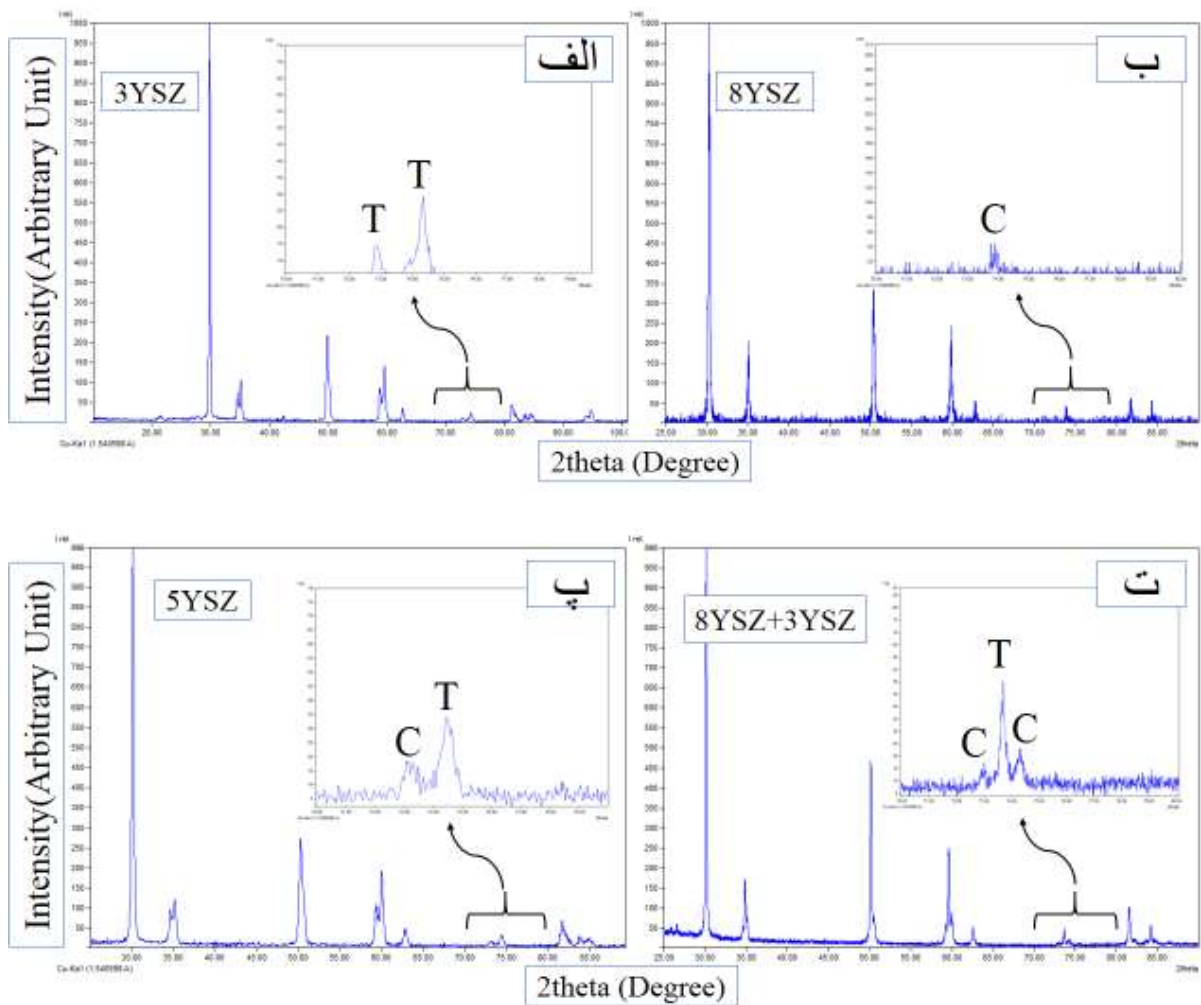
۴۳ نتایج آزمون پراش پرتو ایکس (XRD)

شکل ۳-۱۵ نتایج XRD برای نمونه‌های 5YSZ، 8YSZ، 3YSZ و مخلوط 8YSZ(75 wt.%) + 3YSZ(25 wt.%) نشان می‌دهد. به دلیل شباهت ساختاری فازهای مکعبی و تتراگونال، بعضی از پیک‌های پراش این نمونه‌ها همپوشانی دارند. نمونه‌های خالص 8YSZ و 3YSZ به ترتیب در فازهای کاملاً تتراگونال و مکعبی هستند. نمونه‌ی 5YSZ و مخلوط 3YSZ+8YSZ دارای ترکیبی از فازهای تتراگونال و مکعبی هستند [۴۹].

فاز مکعبی باعث افزایش رسانایی یونی و پایداری شیمیایی بالا در محدوده‌ی دمایی مختلف می‌شود. پودرهایی که فقط دارای فاز مکعبی باشند استحکام مکانیکی پایینی دارند. فاز تتراگونال باعث افزایش استحکام مکانیکی می‌شوند. جهت بهبود و اطمینان از عملکرد صحیح الکترولیت جامد در پیل سوختی مقاومت مکانیکی و رسانایی یونی بالا لازم است [۵۳، ۵۴]. پودر 5YSZ بهترین تلفیق خواص مکانیکی و رسانایی یونی را دارد.

جهت مقایسه نمونه‌های 5YSZ و 3YSZ+8YSZ با نمونه‌های 8YSZ و 3YSZ نتایج XRD نمونه‌های 3YSZ و 8YSZ نیز آورده شده است.

در شکل ۳-۱۵ پیک‌هایی که با T مشخص شده‌اند نمایانگر فاز تتراگونال و پیک‌های با حروف C بیانگر فاز مکعبی هستند.



شکل ۳-۱۵: نتایج XRD را برای نمونه‌های الف) 3YSZ، ب) 8YSZ، پ) 5YSZ و ت) مخلوط 8YSZ(75 wt%)+3YSZ(25 wt.%)

۳-۵ نتایج آزمون میکروسختی و بیکرز

پس از تفجوشی جهت تعیین استحکام و سختی الکترولیت چاپ شده، آزمون میکروسختی و بیکرز روی نمونه‌ها انجام گرفت.

معیار انتخاب شده کارهای قطعی و همکاران [۵۵] و دودانگه‌ای و همکاران [۵۶] بود. و سعی شد تا به کمک روش چاپ توری خواص مکانیکی الکترولیت نسبت به کار آن‌ها بهبود یابد.

نمونه‌ی تخت در دو دمای 1400°C و 1550°C درجه پخته شد که نتایج سختی در جدول ۳-۱ ارائه شده است. پودرهای 3YSZ دارای فاز تتراگونال و پودرهای 8YSZ دارای فاز مکعبی در ریز ساختار خود هستند. پودر 5YSZ هر دو فاز تتراگونال و مکعبی را شامل می‌باشد. انتظار می‌رفت خواص مکانیکی نمونه‌ای مخلوط از 3YSZ و 8YSZ قابل مقایسه با نمونه‌ی 5YSZ باشد و سختی‌های مشابهی در آزمون میکروسختی ویکرز مشاهده شود. اما مقایسه‌ی سختی به دست آمده از نمونه‌های پخت شده در دمای 1400°C نتایجی خلاف پیش‌بینی نشان داد و سختی و چگالی نمونه مخلوط به طور معناداری پایین‌تر از نمونه 5YSZ بود. این تفاوت ما را به این نتیجه می‌رساند که چگالی پودر مخلوط 3YSZ+8YSZ کمتر از 5YSZ است.

جدول ۳-۱: نتایج میکروسختی ویکرز و چگالی برای نمونه تخت 5YSZ و مختلط 8YSZ + 3YSZ پخته

شده در دماهای 1400°C و 1550°C

سختی ویکرز GPa	چگالی g.cm^{-3}	ویژگی نمونه
۱۱	نزدیک چگالی کامل	5F3-1400
۱۲/۱۱	نزدیک چگالی کامل	5F3-1550
۸/۳	۳/۳۳	38F3-1400

برای نمونه تخت 5YSZ دمای پخت روی چگالی و سختی اثر دارد. با افزایش دمای پخت و تفجوشی کامل نمونه، سختی افزایش می‌یابد و چگالی به چگالی تئوری خیلی نزدیک می‌شود. بنابراین دمای پخت بهینه 1550°C انتخاب شد.

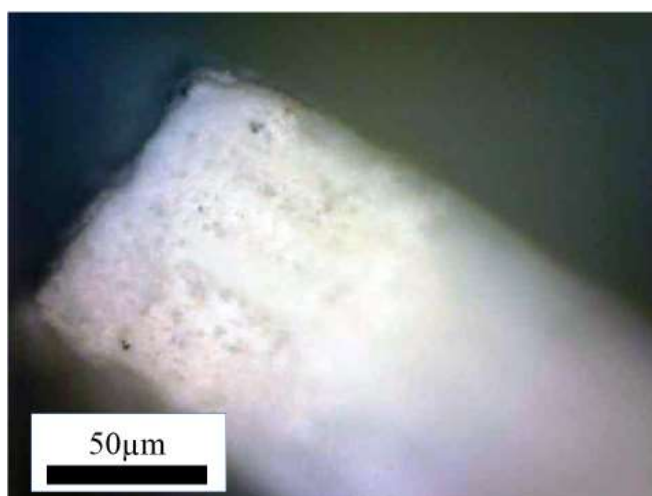
جدول ۳-۲ خواص 5YSZ نمونه تخت و گرد را ارائه می‌کند که نسبت پودر به حامل آلی موقتی آن ۳:۲ بود و در دمای 1550°C تفجوشی شدند. ضخامت نمونه‌ها تنها پس از تفجوشی انجام گرفت. اندازه‌گیری ضخامت نمونه‌ها قبل از پخت به علت استحکام پایین نمونه‌ها و شکننده بودن آن‌ها میسر نبود.

جدول ۲-۳: خواص نمونه 5YSZ تخت و گرد، نسبت پودر به حامل آلی موقتی آن ۳:۲ و در تفجوشی دمای

۱۵۵۰ °C

ویژگی نمونه	چگالی g.cm^{-3}	ضخامت μm	سختی ویکرز GPa
5F3-1550	نزدیک چگالی کامل	۱۰۰	۱۲/۱۱
5T3-1550	نزدیک چگالی کامل	۹۰	۱۲/۵۶

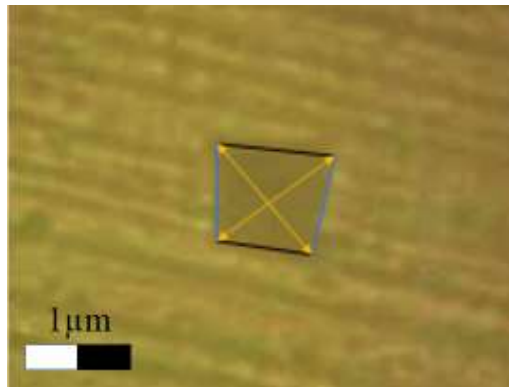
شکل ۱۶-۳ تصویر نمونه‌ی 5F3-1550 در راستای ضخامت که به کمک میکروسکوپ نوری تهیه شده است را نمایش می‌دهد.



شکل ۱۶-۳: تصویر نمونه‌ی 5F3-1550 در راستای ضخامت

شکل ۱۷-۳ تصویر اثر فرورونده میکرو ویکرز را روی سطح نمونه 5YSZ تخت و لوله‌ای نشان می‌دهد. نمونه‌های ساخته شده بسیار نازک بودند. در انجام آزمون میکروسختی هرچه میزان نیروی فرورونده بیشتر باشد صحت نتایج بیشتر است. اما به علت پایین بودن ضخامت لازم است میزان نیرو در حدی انتخاب شد که میزان فروروندگی کمتر از ۱۰٪ ضخامت نمونه باشد. به علت کم بودن ضخامت و استفاده از نیروهای پایین برای انجام

تست، در اطراف لوزی تشکیل شده ترک وجود نداشت. بنابراین امکان اندازه‌گیری تافنس نمونه‌ها به کمک میکروسختی وجود نداشت.



شکل ۳-۱۷: تصویر اثر فرورونده میکرو ویکرز را روی سطح نمونه‌ی تخت 5F3-1550

۳-۶ نتایج بررسی آزمون نانو فرو روندگی

نمونه‌های تخت و لوله‌ای با نسبت پودر به حامل آلی موقتی ۳:۲ و تفجوشی شده در دمای 1550°C و همچنین نمونه لوله‌ای با نسبت پودر به حامل آلی موقتی ۱:۱ و تفجوشی شده در دمای 1550°C مورد ارزیابی قرار گرفتند که نتایج کلی آن در جدول ۳-۳ گزارش شده است.

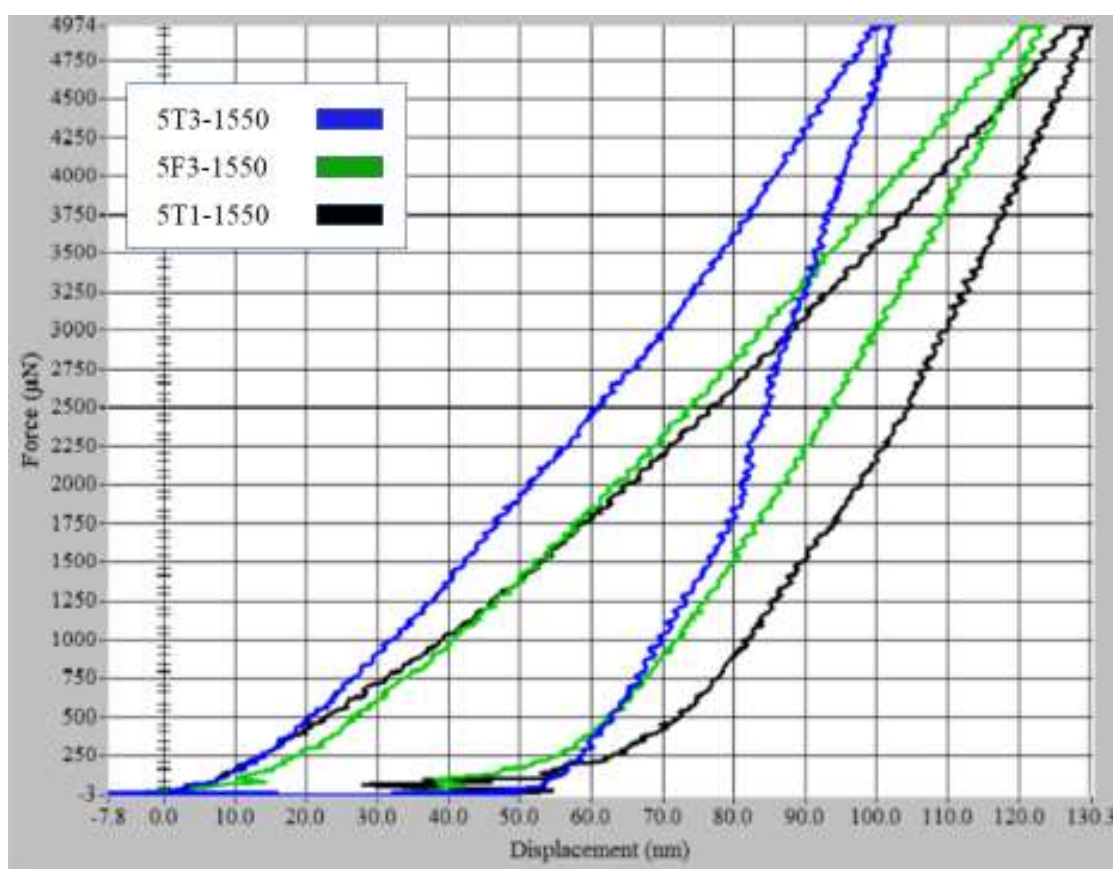
جدول ۳-۳: نتایج آزمون سختی نانو فرو روندگی و سختی میکرو ویکرز برای نمونه‌های تخت و گرد

میکرو سختی GPa	نانو سختی GPa	سفتی تماس ($\mu\text{N}/\text{nm}$)	مدول یانگ کاهش یافته (E_r) GPa	ویژگی نمونه
۱۲/۵	۱۳/۳	۱۰۴/۳	۱۴۷/۵	5T3-1550
۱۲/۱	۱۲/۳	۱۷۵/۳	۲۴۱/۳	5F3-1550
-	۱۰/۴	۱۰۱/۷	۱۳۰/۸	5T1-1550

با مقایسه نتایج جدول ۳-۳ و جدول ۳-۱ در می‌یابیم که سختی به دست آمده در دمای پایین تفجوشی مناسب نبوده. در دماهای پایین، تفجوشی به طور کامل در نمونه صورت نمی‌گیرد و طبق تصاویر SEM نمونه‌ها دارای حفره و تخلخل هستند و همین دلیلی برای کاهش سختی آن‌ها است. در نمونه‌ی لوله‌ای که

نسبت پودر به حامل ۱:۱ بود سختی به میزان قابل توجهی پایین تر از نمونه‌ای بود که تحت شرایط مشابه ساخته شده بود اما نسبت پودر به حامل برای آن ۳:۲ بود. علت این پدیده کم بودن سیالیت در نسبت ۱:۱ است.

شکل ۳-۱۸ منحنی‌های نیرو بر حسب جابجایی (عمق نفوذ فروشونده) برای نمونه‌های منحنی نیرو بر حسب جابجایی نمونه‌های 5T3-1550، 5F3-1550 و 5T1-1550 را نشان می‌دهد. عمق نفوذ برای نمونه‌های ذکر شده به ترتیب برابر ۸۴/۷۵، ۹۰/۶۴ و ۱۰۶/۴۵ نانومتر بود.

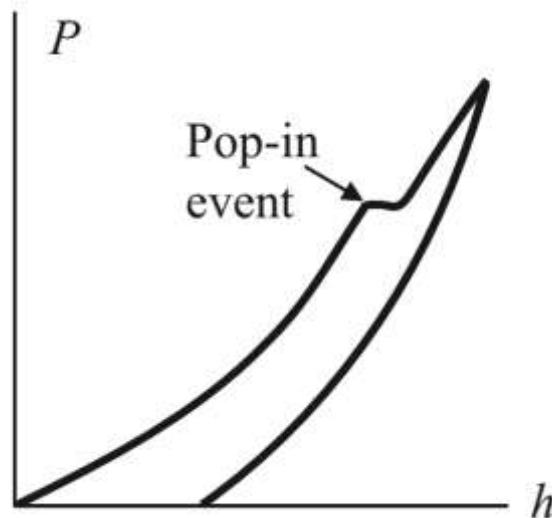


شکل ۳-۱۸: منحنی نیرو بر حسب جابجایی نمونه‌های 5T3-1550، 5F3-1550 و 5T1-1550

بر حسب ویژگی‌های مکانیکی برای هر ماده نمودار نیرو-جابجایی متفاوت است و این نمودار مشخصه‌ای از جذب و یا آزادسازی انرژی در ماده زیر نوک فرورونده است. بر اساس نظریه هرترزین^۱ رفتار الاستیک-پلاستیک

^۱ Hertzian

ماده هنگام انجام آزمون نانوفروردگی قابل پیش‌بینی است. هرگونه آشفتگی یا ناپیوستگی در نمودار نیرو-جابجایی می‌تواند حاکی از وجود عارضه‌ای مانند تنش برشی موضعی، حرکت نابجایی، تغییر فاز و ... هنگام آزمون باشد. اگر در طول آزمون ناپیوستگی هنگام بارگذاری مشاهده شود می‌تواند ناشی از وجود عیب در ماده در آن نقطه باشد، که رفتار پاپ این^۱ نامیده می‌شود (شکل ۳-۱۹). در این هنگام فرورونده بدون اینکه نیرو افزایش پیدا کند جابجا می‌شود. دلیل این تسلیم می‌تواند وجود حفره یا ترک در ماده باشد [۵۷].

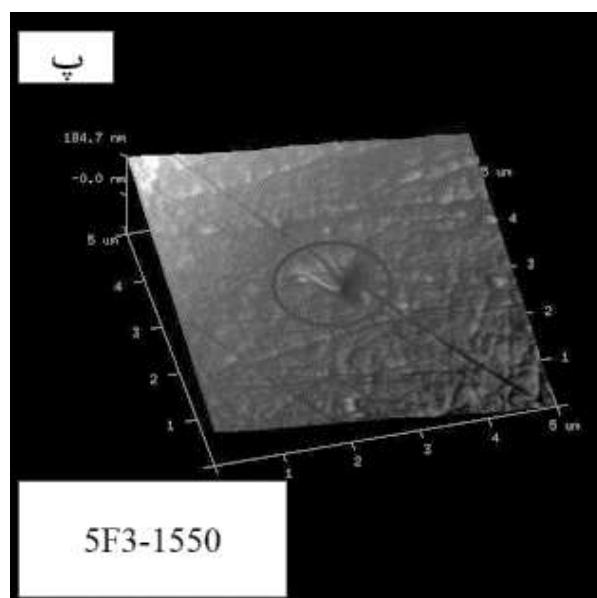
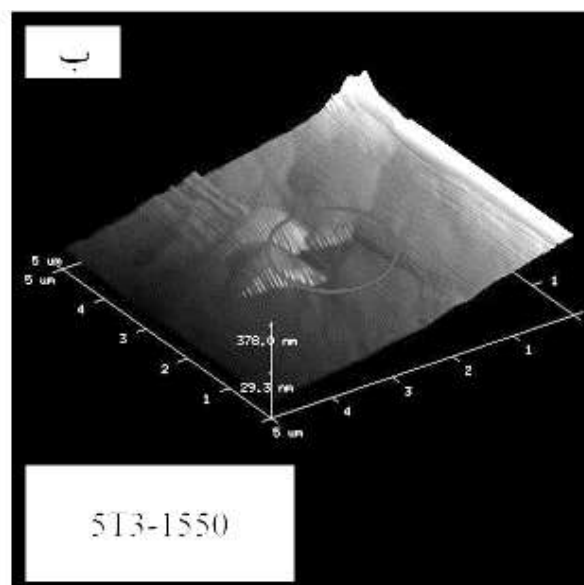
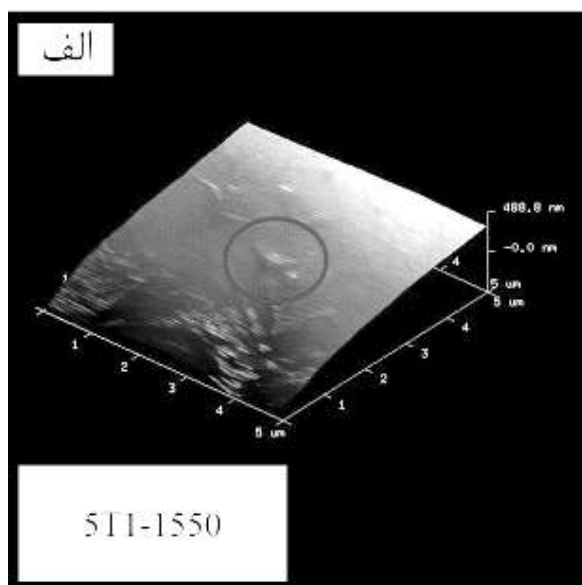


شکل ۳-۱۹: رفتار "پاپ این" در نمودار نیرو-جابجایی [۴۷]

همانطور که از نمودارها مشخص است رفتار پاپ این در نمودار نیرو بر حسب جابجایی مشاهده نمی‌شود. بنابراین ریزساختار همگن و بدون حفره و تخلخل است و این با دانسیته‌ی بالای نمونه‌ها مطابقت دارد. میزان عمق نفوذ کمتر در باگذاری‌های برابر به معنای سختی بالاتر نمونه است

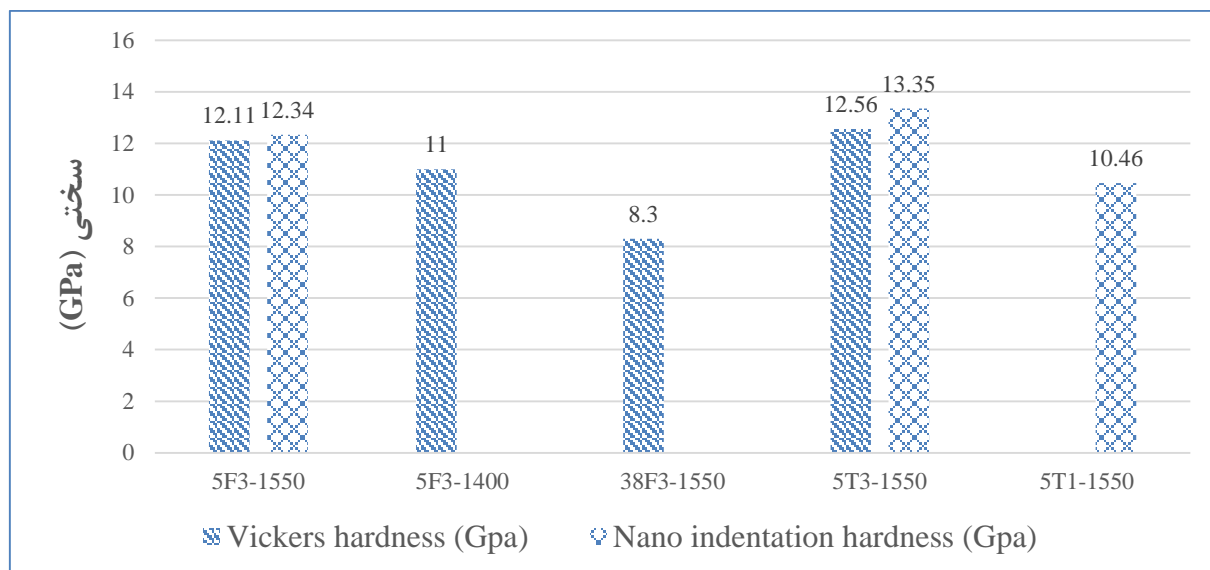
شکل ۳-۲۰ تصویر AFM اثر فرو رونده‌ی بر کوویچ روی سطح نمونه را نشان می‌دهد. به علت پایین بودن ضخامت لازم بود تا نیروی فرورونده پایین انتخاب شود.

^۱ Pop in behaviour



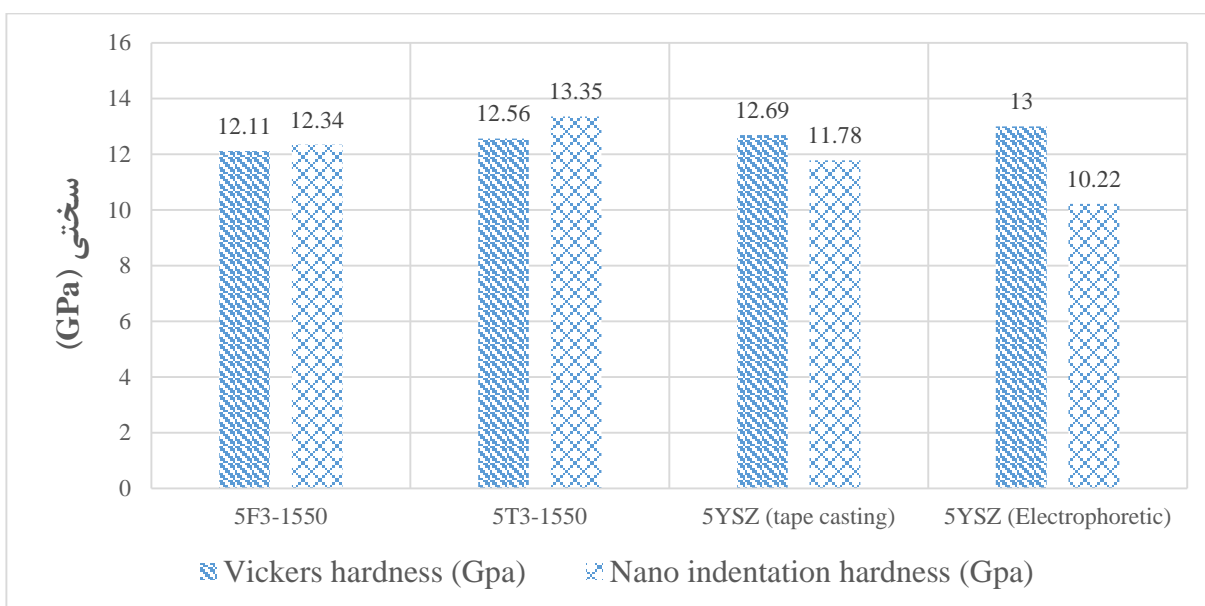
شکل ۳-۲۰: تصویر اثر فرورونده برکوویچ را روی سطح نمونه الف) 5T1-1550، ب) 5T3-1550 و پ) 5F3-1550

در پایان نتایج کلی سختی نمونه‌ها در شکل ۳-۲۱ ارائه می‌شود.



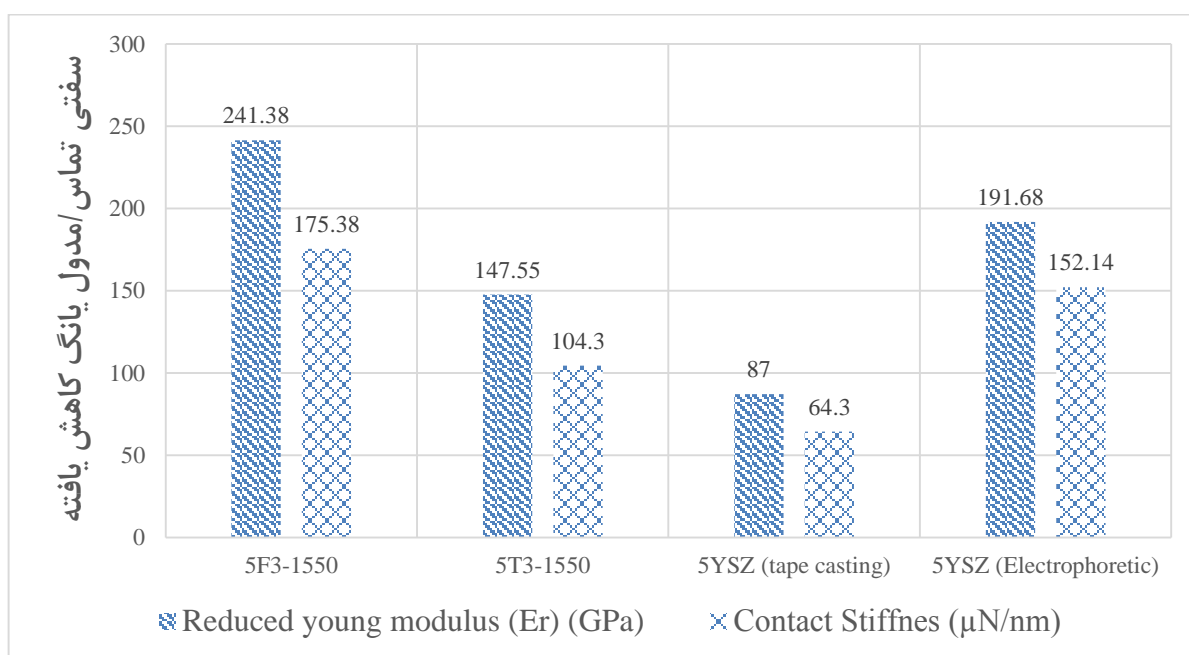
شکل ۳-۲۱: نتایج سختی نمونه‌های ساخته شده

شکل ۳-۲۲ مقایسه‌ای بین سختی‌های به دست آمده در ساخت الکترولیت جامد 5YSZ به روش الکتروفوریتیک [۵۶] و روش ریخته‌گری نواری [۵۵] با کارهای صورت گرفته در این پایان‌نامه نشان می‌دهد. نمونه تهیه شده در روش الکتروفوریتیک [۵۶] دارای هندسه‌ی لوله‌ای بود که سختی به دست آمده توسط آن‌ها به ترتیب در دو آزمون میکرو سختی ویکرز و نانوفروندگی ۱۳ و ۱۰/۲ گیگاپاسکال گزارش شد. نمونه‌ی تهیه شده در روش ریخته‌گری نواری [۵۵] دارای هندسه تخت بود و سختی‌های گزارش شده توسط آن‌ها در دو آزمون ذکر شده برابر ۱۲/۶ و ۱۱/۷ گیگاپاسکال بود. کم‌ترین ضخامت الکترولیت ساخته شده به روش الکتروفوریتیک [۵۶] برابر $10\ \mu\text{m}$ و ریخته‌گری نواری [۵۵] برابر $60\ \mu\text{m}$ گزارش شده. با توجه به ساخت الکترولیت نازک در روش چاپ توری در دو هندسه‌ی تخت و لوله‌ای به اندازه‌ی $90\ \mu\text{m}$ می‌توان نتایج سختی را قابل قبول ارزیابی کرد. دمای پخت مناسب در روش الکتروفوریتیک 1350°C [۵۶] و در روش ریخته‌گری نواری 1550°C [۵۵] گزارش شد.



شکل ۳-۲۲: مقایسه سختی‌های به دست آمده به روش چاپ توری با کارهای گذشته

شکل ۳-۲۳ مقادیر سفتی تماس و مدول یانگ کاهش یافته برای نمونه‌ی تخت و لوله‌ای را ارائه می‌کند. همچنین جهت مقایسه و ارزیابی داده‌ها مقادیر به دست آمده از کارهای گذشته نیز آورده شده است.



شکل ۳-۲۳: سفتی تماس و مدول یانگ کاهش یافته برای نمونه‌ی تخت و لوله‌ای

فصل ۴ نتیجه گیری

۱۴ نتیجه گیری

متغیرهای مهم در فرایند چاپ توری شامل: پودرهای اولیه، ترکیب خمیر چاپ، شمار مش توری، زمینه‌ی چاپ، فاصله‌ی توری از زمینه، شکل هندسی سر کاردک و سرعت چاپ هستند. فاصله‌ی مناسب توری از زمینه ۵mm است. هندسه‌ی کاردک سرکروی و سرعت چاپ برابر ۲-۵ m/s است. ۵ لایه چاپ لازم است تا ضخامت نمونه به $100\ \mu\text{m}$ برسد. دمای پخت جهت رسیدن به چگالی و سختی مناسب برای نمونه‌ها 1550°C است. برای ساخت الکترولیت لوله‌ای چیدمان متفاوتی از روش متداول فرایند چاپ توری لازم است. در چیدمان چاپ توری الکترولیت لوله‌ای کاردک ثابت است، توری به صورت کشویی و زمینه‌ی چاپ به صورت دورانی حرکت دارند.

نتایج آزمون XRD روی پودرهای 5YSZ اولیه وجود فازهای تتراگونال و کیوبیک را نشان می‌دهد. سختی‌های به دست آمده برای نمونه‌ی تخت 5YSZ در آزمون میکرو ویکرز برابر $12/1\ \text{GPa}$ و در آزمون نانوفروروندگی برابر $12/3\ \text{GPa}$ به دست آمد. مقدار سختی برای نمونه‌ی لوله‌ای شکل در آزمون‌های ذکر شده به ترتیب برابر $12/5\ \text{GPa}$ و $13/3\ \text{GPa}$ به دست آمد که کاملاً مناسب ارزیابی می‌شود.

۲۴ پیشنهاد برای کارهای آینده

۱. ساخت تک سل پیل سوختی اکسید جامد با هندسه‌ی لوله‌ای به روش چاپ توری و بررسی توان و ولتاژ خروجی پیل ساخته شده
۲. بررسی خواص الکتریکی الکترولیت‌های ساخته شده
۳. طراحی آزمون برای تعیین سنجش استحکام نمونه‌ها
۴. بررسی نفوذپذیری گاز الکترولیت لوله‌ای تولید شده به روش چاپ توری

منبعها

- [1] R. Kandepu, L. Imsland, B. A. Foss, C. Stiller, B. Thorud, and O. Bolland, "Modeling and control of a SOFC-GT-based autonomous power system," *Energy*, vol. 32, pp. 406-417, 2007.
- [2] H. H. Chen and A. H. Lee, "Comprehensive overview of renewable energy development in Taiwan," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 37, pp. 215-228, 2014.
- [3] Y. Zhang, X. Huang, Z. Lu, Z. Liu, X. Ge, J. Xu, *et al.*, "A study of the process parameters for yttria-stabilized zirconia electrolyte films prepared by screen-printing," *Journal of power sources*, vol. 160, pp. 1065-1073, 2006.
- [4] W. Sun, X. Huang, Z. Lü, L. Zhao, B. Wei, S. Li, *et al.*, "NiO+ YSZ anode substrate for screen-printing fabrication of YSZ electrolyte film in solid oxide fuel cell," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 70, pp. 164-168, 2009.
- [5] K. Huang and S. C. Singhal, "Cathode-supported tubular solid oxide fuel cell technology: A critical review," *Journal of Power Sources*, vol. 237, pp. 84-97, 2013.
- [6] <http://www.fcc.gov.ir/Fuel-Cell.aspx>
- [7] http://www.fuelcells.org/base.cgim?template=fuel_cells_and_hydrogen
- [8] N. Raeis Hosseini, N. M. Sammes, and J. S. Chung, "Manganese-doped lanthanum calcium titanate as an interconnect for flat-tubular solid oxide fuel cells," *Journal of Power Sources*, vol. 245, pp. 599-608, 2014
- [9] A. Leming, "Fabrication of Yttria stabilized zirconia thin films on porous substrates for fuel cell applications," *Lawrence Berkeley National Laboratory*, 2003.
- [10] A. B. Stambouli and E. Traversa, "Solid oxide fuel cells (SOFCs): a review of an environmentally clean and efficient source of energy," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 6, pp. 433-455, 2002.
- [11] <http://www.sae.org/fuelcells/fuelcells-history.htm>
- [12] D.-T. Nguyen and Y.-S. Kim, "A numerical study on establishing the forming limit curve and indicating the formability of complex shape in incremental sheet forming process," *International Journal of Precision Engineering and Manufacturing*, vol. 14, pp. 2087-2093, 2013.
- [13] U. Lucia, "Overview on fuel cells," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 30, pp.164-169, 2014.
- [14] G. Laukaitis and J. Dudonis, "Development of SOFC Thin Film Electrolyte Using Electron Beam Evaporation Technique from the Cubic Phase YSZ Powder," *Materials Science*, vol. 11, pp. 9-13, 2005.
- [15] D. Beckel, A. Bieberle-Hütter, A. Harvey, A. Infortuna, U. Muecke, M. Prestat, *et al.*, "Thin films for micro solid oxide fuel cells," *Journal of Power Sources*, vol. 173, pp. 325-345, 2007.
- [16] N. Q. Minh and T. Takahashi, *Science and technology of ceramic fuel cells*: Elsevier, 1995.
- [17] A. J. Jacobson, "Materials for solid oxide fuel cells†," *Chemistry of Materials*, vol. 22, pp. 660-674, 2009.
- [18] H. Taroco, J. Santos, R. Domingues, and T. Matencio, "Ceramic Materials for Solid Oxide Fuel Cells," 2011.
- [19] C. Zuo, M. Liu, and M. Liu, "Solid oxide fuel cells," in *Sol-Gel Processing for Conventional and Alternative Energy*, ed: Springer, pp. 7-36, 2012.

- [20] S. C. Singhal, "Solid oxide fuel cells," *The Electrochemical Society Interface*, vol. 16, p. 41, 2007.
- [21] B.-K. Park, J.-W. Lee, S.-B. Lee, T.-H. Lim, S.-J. Park, R.-H. Song, *et al.*, "A flat-tubular solid oxide fuel cell with a dense interconnect film coated on the porous anode support," *Journal of Power Sources*, vol. 213, pp. 218-222, 2012.
- [22] B. Yu, W. Zhang, J. Xu, J. Chen, X. Luo, and K. Stephan, "Preparation and electrochemical behavior of dense YSZ film for SOEC," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 37, pp. 12074-12080, 2012.
- [23] H. Zhu and R. J. Kee, "The influence of current collection on the performance of tubular anode-supported SOFC cells," *Journal of power sources*, vol. 169, pp. 315-326, 2007.
- [24] X. Ge, X. Huang, Y. Zhang, Z. Lu, J. Xu, K. Chen, *et al.*, "Screen-printed thin YSZ films used as electrolytes for solid oxide fuel cells," *Journal of power sources*, vol. 159, pp. 1048-1050, 2006.
- [25] T. Falcade and C. de Fraga Malfatti, "Fuel Cell: A Review and a New Approach About YSZ Solid Oxide Electrolyte Deposition Direct on LSM Porous Substrate by Spray Pyrolysis".
- [26] A. Sheng, "Why Ancient Silk Is Still Gold: Issues in Chinese Textile History," *Ars Orientalis*, pp. 147-168, 1999.
- [27] E. Horvath, G. Henap, and G. Harsanyi, "Materials and Technological Development of Screen Printing in Transportation," *International Journal for Traffic and Transport Engineering*, vol. 2, 2012.
- [28] F. C. Krebs, "Fabrication and processing of polymer solar cells: a review of printing and coating techniques," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 93, pp. 394-412, 2009.
- [29] http://www.gwent.org/gem_screen_printing.html
- [30] M. Burgelman, "Thin film solar cells by screen printing technology," in *Workshop microtechnology and thermal problems in electronics. University of Gent, Department of Electronics and Information Systems (ELIS). Gent. Belgium*, 1998.
- [31] P. Von Dollen and S. Barnett, "A Study of Screen Printed Yttria - Stabilized Zirconia Layers for Solid Oxide Fuel Cells," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 88, pp. 3361-3368, 2005.
- [32] D. Rotureau, J.-P. Viricelle, C. Pijolat, N. Caillol, and M. Pijolat, "Development of a planar SOFC device using screen-printing technology," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 25, pp. 2633-2636, 2005.
- [33] Y. Zhang, X. Huang, Z. Lu, X. Ge, J. Xu, X. Xin, *et al.*, "Effect of starting powder on screen-printed YSZ films used as electrolyte in SOFCs," *Solid State Ionics*, vol. 177, pp. 281-287, 2006.
- [34] O. H. Kwon and G. M. Choi, "Electrical conductivity of thick film YSZ," *Solid State Ionics*, vol. 177, pp. 3057-3062, 2006.
- [35] X. Zhang, M. Robertson, C. Decès-Petit, Y. Xie, R. Hui, S. Yick, *et al.*, "NiO-YSZ cermets supported low temperature solid oxide fuel cells," *Journal of power sources*, vol. 161, pp. 301-307, 2006.

- [36] B. M. White, M. L. Grilli, E. Traversa, E. Roncari, F. Pittalis, E. Wachsman, *et al.*, "Screen-Printed Dense Yttria-Stabilized-Zirconia Electrolytes for Anode-Supported Solid Oxide Fuel Cells," *ECS Transactions*, vol. 1, pp. 83-91, 2006.
- [37] P. Ried, C. Lorenz, A. Brönstrup, T. Graule, N. H. Menzler, W. Sitte, *et al.*, "Processing of YSZ screen printing pastes and the characterization of the electrolyte layers for anode supported SOFC," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 28, pp. 1801-1808, 2008.
- [38] R. Hansch, M. R. R. Chowdhury, and N. H. Menzler, "Screen printing of sol-gel-derived electrolytes for solid oxide fuel cell (SOFC) application," *Ceramics International*, vol. 35, pp. 803-811, 2009.
- [۳۹] محبی ح، قبادزاده ا ح، آذریان ا، رئوفی آ، (۱۳۸۸)، "ساخت نیم پیل سوختی اکسید جامد با استفاده از روش های کلوئیدی"، سومین سمینار پیل سوختی ایران، دانشگاه تربیت دبیر شهید رجایی، تهران.
- [۴۰] رئوفی آ، محبی ح، محمودی س ر، قبادزاده ا ح، اصلان‌نژاد ح، آذریان ا، عبدولی ح، (۱۳۸۹)، "ساخت تک سل پیل سوختی اکسید جامد"، چهارمین سمینار پیل سوختی ایران، دانشگاه تربیت دبیر شهید رجایی، تهران.
- [41] <http://www.merckmillipore.com/US/en/product/>
- [42] <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/200689?lang=en®ion=IR>
- [43] <http://www.tosoh.com/our-products/advanced-materials/zirconia-powders>
- [44] <http://www.physics1.howard.edu/undergraduate/Labs/GenLab1/9-archimedes.pdf>
- [45] http://www.instron.us/wa/applications/test_types/hardness/vickers.aspx
- [46] R. Smith and G. Sandly, "An Accurate Method of Determining the Hardness of Metals, with Particular Reference to Those of a High Degree of Hardness*," *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers*, vol. 102, pp. 623-641, 1922.
- [47] A. C. Fischer-Cripps, *Nanoindentation* vol. 1: Springer, 2011.
- [48] A.-R. Alao and L. Yin, "Nano-scale mechanical properties and behavior of pre-sintered zirconia," *Journal of the mechanical behavior of biomedical materials*, vol. 36, pp. 21-31, 2014.
- [۴۹] دودانگه‌ای س، (۱۳۹۲)، پایان‌نامه کارشناسی ارشد: "تهیه الکترولیت لوله شکل پایه زیرکونیا به روش لایه نشانی الکتروفورتیک"، دانشکده مکانیک، دانشگاه صنعتی شاهرود.
- [50] D. K. Smith and R. Jenkins, "The powder diffraction file: past, present, and future," *Journal of research of the National Institute of Standards and Technology*, vol. 101, pp. 259-271, 1996.
- [۵۱] گلستانی فرد ف، (۱۳۸۳)، روش های شناسایی و آنالیز مواد، انتشارات دانشگاه علم و صنعت
- [۵۲] قربان م، (۱۳۹۲)، پایان‌نامه کارشناسی ارشد: "ساخت لایه‌های نازک سرامیکی از جنس زیرکونیا-آلومینا به روش ریخته‌گری نواری-تزریق پلیمری"، دانشکده مکانیک، دانشگاه صنعتی شاهرود.
- [53] M. Ghatee, M. Shariat, and J. Irvine, "Investigation of electrical and mechanical properties of 3YSZ/8YSZ composite electrolytes," *Solid State Ionics*, vol. 180, pp. 57-62, 2009.
- [54] M. Ghatee, M. Shariat, and J. Irvine, "Investigation of electrical and mechanical properties of 3Y-TZP/Cubic zirconia solid electrolytes with composite structure prepared by near net shape forming," *Solid State Ionics*, vol. 180, pp. 904-909, 2009.

- [55] M. Ghatee, H. Salehi, "Manufacturing of yttria stabilized Zirconia based solid electrolyte thin films by combined Tape casting/Impregnation method " presented at the 6th Iranian Fuel Cell Seminar Tehran, 2013.
- [56] M. Ghatee, S. Dodangei, S. H. Ghaderi, "Evaluation of Mechanical Properties of Yttria Stabilized Zirconia Tubular Thin Films Prepared By Electrophoretic Deposition," presented at the UFGSMN 2013, Tehran, 2012.
- [57] C. A. Schuh, "Nanoindentation studies of materials," *Materials Today*, vol. 9, pp. 32-40, 2006.

Abstract

Solid oxide fuel cells (SOFC) are one of the most important devices producing clean energy. Zirconia based electrolytes due to its high chemical and thermal stability were considered as the most commercial using materials in SOFCs. From a geometry standpoint, the SOFC can be shaped into either tubular (cylindrical) or planar geometry. Gas seals are necessary to separate air from fuel along the perimeters of cathode-electrolyte-anode and cathode-interconnect-anode. Most advantage of tubular geometry over planar one is better gas sealing and less troublesome thermal stresses. Lowering the operating temperature of SOFCs from current 1000 °C to 600 °C range is a viable approach to commercialization of this technology. Towards this end, reduction of the thickness of electrolyte is desirable. Screen-printing technique is cost-effective and simple method to fabricate thin films with appropriate thickness. In this technique, YSZ powder was firstly mixed with organic vehicles in weight ratio of 3:2 to make printing inks. Then the ink was extruded through a screen onto the substrate by a squeegee. Finally printed electrolyte film was sintered at high temperature to densify the YSZ film. Important process parameters including the starting powder, printing paste composition, mesh count, printing substrate, snap off distance between screen and substrate, squeegee shape, printing time and sintering temperature. Screen printing method was used to fabricate flat electrolyte so far; and there is no report to fabricate tubular electrolyte with this technology yet. Considering special features of tubular geometry over flat one and the main characteristic of screen printing, aim of this study is to fabricate tubular thin film of 5YSZ electrolyte. In the beginning flat 5YSZ electrolyte fabricated on pure graphite substrate, then tubular electrolyte with 6mm diameter and 90 μm thickness was produced. Mechanical properties included hardness examined by Micro Vickers and Nano indentation tests, structural properties determined by SEM and XRD. Hardness obtained for 5YSZ flat electrolyte was 12.2 GPa and for tubular electrolyte was 12.9 GPa. Analyzed data considered as satisfying and proper.

Keywords: Mechanical properties, nano indentation, screen printing, solid electrolyte, solid oxide fuel cell, tubular electrolyte, tubular screen printing and YSZ.



Shahrood University
Department of Mechanical Engineering

Thesis for Master of Science in Mechanical Engineering

Title

Feasibility of preparation of zirconia based tubular electrolyte by screen printing method

Written by
Farid Salari

Supervisor
Dr. Modjtaba Ghatee

December 2014