

دانشگاه شاهرود
دانشکده مهندسی مکانیک

پایان نامه کارشناسی ارشد

گرایش ساخت و تولید

عنوان

ساخت لایه‌های نازک سرامیکی از جنس زیرکونیای پایدار شده توسط ایتریا به منظور
کاربرد در پیل‌های سوختی حالت جامد به روش ریخته‌گری نواری

نگارنده: حسن صالحی

استاد راهنمای اول: دکتر مجتبی قطعی

استاد راهنمای دوم: دکتر مهدی گردویی

زمستان ۱۳۹۳

تعهدنامه

اینجانب حسن صالحی دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته مهندسی مکانیک-ساخت و تولید دانشکده مهندسی مکانیک دانشگاه شاهرود نویسنده پایان نامه "ساخت لایه‌های نازک سرامیکی از جنس زیرکونیای پایدار شده توسط ایتریا به منظور کاربرد در پیل‌های سوختی حالت جامد به روش ریخته‌گری نواری" تحت راهنمایی دکتر مجتبی قطعی و دکتر مهدی گردویی متعهد می‌شوم

- 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 شاهرود می‌باشد و مقالات مستخرج با نام « دانشگاه 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 می‌گردد.
- 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 افزار ها 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.

تقدیم‌نامه

تقدیم به پیشگاه مقدس حضرت ولی عصر (عج)؛

تقدیم به استوارترین پشتوانه‌های تمام مراحل زندگی‌ام، پدر و مادرم؛

و تقدیم به همسرم که نشانه لطف الهی در زندگی من است.

تشکر و قدردانی

حمد و سپاس خداوند متعال را که نعمت سلامتی و توفیق تحصیل علم و دانش را به من عنایت فرمود.

از زحمات و مساعدت‌های بی‌شائبه و دلسوزانه‌ی اساتید بزرگوارم جناب آقای دکتر مجتبی قطعی و جناب آقای دکتر مهدی گردویی تشکر و قدردانی می‌کنم و سلامتی و توفیق روزافزونشان را ظلّ عنایات حضرت ولی‌عصر (عج) از خداوند متعال خواستارم.

همچنین از تمامی اساتید محترم دانشکده مهندسی مکانیک، به‌ویژه آقایان دکتر مهدی ایپک‌چی، دکتر هادی قادری، دکتر محسن نظری و دکتر مهدی قناد که از محضر پرفیض تدریسهشان بهره‌بردم تشکر می‌نمایم.

در پایان از سرپرست محترم آزمایشگاه تجزیه مواد، جناب آقای مهندس کبیریان و تمامی کسانی که مرا در اجرای این پایان‌نامه یاری نمودند، به‌خصوص دوستان عزیزم، آقایان مهندس محسن قربان و مهندس فرید سالاری صمیمانه سپاسگزارم.

چکیده

با توجه به محدودیت ذخایر سوخت فسیلی و افزایش روزافزون تقاضای آن، بحران انرژی در آینده یکی از بزرگ‌ترین معضلات بشر خواهد بود. یکی از مؤثرترین راهکارهای ارائه‌شده استفاده از سوخت پاکیزه هیدروژن و بهره‌گیری از پیل سوختی به عنوان مولد انرژی است. الکترولیت از اجزای مهم پیل سوختی است که غالباً توسط روش ریخته‌گری نواری تولید می‌شود. از مؤثرترین راه‌های افزایش بازده و کاهش هزینه توان تولیدی پیل‌های سوختی، کاهش ضخامت و در نتیجه افزایش رسانایی الکترولیت‌ها است. ماده اولیه مورد استفاده در ساخت الکترولیت‌ها، زیرکونیای پایدار شده توسط ایتریا است. در پژوهش‌های پیشین نشان داده شده است که کامپوزیت‌های 3YSZ/8YSZ هدایت یونی و استحکام مکانیکی بالایی از خود نشان می‌دهند. در این تحقیق ابتدا لایه‌های نازک الکترولیت‌های پایه زیرکونیا به روش ریخته‌گری نواری تولید شد و متغیرهای فرایند ساخت بهینه گردید. در مرحله دوم روش تزریق پلیمری جهت افزودن ایتریا به لایه‌های نازک 3YSZ به کار گرفته شد. در ادامه، خواص مکانیکی از قبیل سختی، مدول الاستیک و چقرمگی توسط روش میکرو ویکرز و آزمون نانو فرورفتگی مطالعه شده، مطالعات ریزساختاری توسط آزمون پراش پرتو ایکس و میکروسکوپ الکترونی روبشی انجام گردیده و هم‌چنین رسانایی الکتریکی توسط آزمون امپدانس الکتروشیمیایی ارزیابی شد. برای نمونه تزریق شده سختی $13/34 \text{GPa}$ ، سفتی تماس $157/3 \mu\text{N/nm}$ ، مدول یانگ 258GPa ، چقرمگی شکست $8/05 \text{MPa}\sqrt{\text{m}}$ با استفاده از رابطه گلدوس و $8/41 \text{MPa}\sqrt{\text{m}}$ با استفاده از رابطه بلندل بدست آمد. مطالعه خواص مکانیکی خانواده الکترولیت‌های پایه زیرکونیا نیز یکی از ویژگی‌های منحصربفرد این تحقیق است.

کلیدواژه‌ها: پیل سوختی اکسید جامد، لایه‌های نازک سرامیکی، ریخته‌گری نواری، تزریق پلیمر، خواص مکانیکی، رسانایی الکتریکی.

مقالات مستخرج از پایان نامه

- Mojtaba Ghatee, Hasan Salehi, "**Manufacturing of yttria stabilized zirconia based ceramic thin films by combining tape casting and impregnation to be used in solid oxide fuel cells**", 6th Iranian Fuel Cell Seminar, Tehran, Iran, 2013, March.
- Mojtaba Ghatee, Hasan Salehi, "**Electrical and mechanical properties of tetragonal/cubic composite thin films prepared by combination of aqueous tape casting and net shape methods**", Journal of Power Sources, (Under review).

فهرست عنوان‌ها

تقدیم‌نامه.....	ز.....
تشکر و قدردانی.....	ح.....
چکیده.....	ی.....
مقالات مستخرج از پایان‌نامه.....	ل.....
فهرست شکل‌ها.....	ف.....
فهرست جداول.....	ش.....
فهرست نشانه‌ها.....	ث.....
فصل ۱ مقدمه.....	۱.....
۱-۱ پیل سوختی	۱.....
۱-۱-۱ انواع پیل سوختی	۲.....
۱-۱-۱-۱ تاریخچه پیل سوختی	۴.....
۱-۱-۱-۳ وضعیت کنونی فناوری پیل سوختی در جهان	۶.....
۱-۱-۱-۴ معرفی زیرکونیای پایدار شده توسط ایتریا	۸.....
۱-۱-۱-۵ بهینه سازی خواص الکترولیت‌ها.....	۱۰.....
۱-۱-۲ ریخته‌گری نواری	۱۱.....
۱-۲-۱-۱ تاریخچه روش ریخته‌گری نواری	۱۱.....
۱-۲-۱-۲ معرفی روش ریخته‌گری نواری	۱۳.....
۱-۲-۱-۳ مواد مورد استفاده در ریخته‌گری نواری	۱۴.....
۱-۳-۱ مروری بر مطالعات پیشین	۲۱.....
۱-۴-۱ معرفی تحقیق حاضر	۲۶.....
فصل ۲ روش آزمایشگاهی.....	۲۹.....
۱-۲-۱ مواد اولیه	۲۹.....
۱-۲-۲ روش انجام آزمایش	۳۱.....

۳۱ ۱-۲-۲ آماده سازی دوغاب
۳۲ ۲-۲-۲ ساخت چسب
۳۳ ۳-۲-۲ هوا زدایی دوغاب
۳۴ ۴-۲-۲ روند انجام فرایند ریخته‌گری نواری
۳۵ ۵-۲-۲ خشک کردن نمونه‌ها
۳۶ ۶-۲-۲ خارج کردن مواد پلیمری
۳۸ ۷-۲-۲ تف‌جوشی
۳۹ ۸-۲-۲ ساخت نمونه کامپوزیتی به روش تلفیقی تزریق پلیمر-ریخته‌گری نواری
۴۰ ۹-۲-۲ روند یافتن ترکیب بهینه و روش اجرای مناسب فرایند ریخته‌گری نواری
۴۳ ۳-۲-۳ روش‌های ارزیابی خواص نمونه‌ها
۴۴ ۱-۳-۲ اندازه‌گیری ابعادی
۴۴ ۲-۳-۲ آزمون اندازه‌گیری چگالی
۴۶ ۳-۳-۲ آماده سازی نمونه‌ها جهت پالیش کردن
۴۸ ۴-۳-۲ آزمون میکرو ویکرز برای تعیین سختی و چقرمگی
۵۲ ۵-۳-۲ آزمون نانو فرورفتگی
۵۴ ۶-۳-۲ آزمون پراش اشعه ایکس (XRD)
۵۵ ۷-۳-۲ بررسی تصاویر ریزساختار با میکروسکوپ الکترونی روبشی
۵۶ ۸-۳-۲ اندازه گیری رسانایی الکتریکی
۵۹ فصل ۳ نتایج و بحث
۵۹ ۱-۳-۱ بهینه سازی دوغاب و روش ریخته‌گری نواری
۵۹ ۱-۱-۳ پایداری دوغاب
۶۰ ۲-۱-۳ درصد بهینه پودر
۶۱ ۳-۱-۳ مومسانی دوغاب
۶۲ ۴-۱-۳ درصد بهینه‌ی چسب
۶۳ ۵-۱-۳ اثر هوا زدایی
۶۴ ۶-۱-۳ بستر مناسب ریخته‌گری نواری
۶۴ ۲-۳-۲ بررسی عیوب ناشی از فرایند خشک شدن
۶۵ ۱-۲-۳ پیچش لبه‌های نوار
۶۵ ۲-۲-۳ پیچش کل بدنه
۶۶ ۳-۲-۳ ترک‌های مرکزی
۶۷ ۴-۲-۳ چروکیدگی
۶۸ ۵-۲-۳ ترک‌های سطحی

۷۰ ۶-۲-۳ پوست پرتقالی شدن
۷۱ ۷-۲-۳ ترکیب بهینه برای ساخت نوارهای بدون عیب
۷۴ ۳-۳ نتایج ارزیابی خواص نمونه‌ها
۷۴ ۱-۳-۳ خواص ابعادی
۷۵ ۲-۳-۳ نتایج بررسی چگالی
۷۵ ۳-۳-۳ بررسی نتایج آزمون پراش پرتو ایکس
۷۷ ۴-۳-۳ بررسی تصاویر آزمون SEM
۷۸ ۵-۳-۳ نتایج بررسی‌های ریز سختی سنجی
۸۱ ۶-۳-۳ نتایج آزمون نانو فرورفتگی
۸۳ ۷-۳-۳ نتایج اندازه‌گیری رسانایی الکتریکی
۸۵ فصل ۴ نتیجه‌گیری و پیشنهادهای ادامه کار
۸۵ ۱-۴ نتیجه‌گیری
۸۶ ۲-۴ پیشنهادهای ادامه‌ی کار
۸۷ منابع
۹۰ Abstract

فهرست شکل‌ها

- شکل ۱-۱- نمای شماتیک یک پیل سوختی [۱]. ۴
- شکل ۲-۱- طراحی‌های مختلف پیل سوختی اکسید جامد، الف) طراحی لوله‌ای، ب) طراحی صفحه‌ای [۳]. ۴
- شکل ۳-۱- تعداد ظرفیت نصب شده نیروگاه‌ها در جهان [۴]. ۸
- شکل ۴-۱- نمای شماتیک روش ریخته‌گری نواری [۸]. ۱۳
- شکل ۱-۲- پودر 3YSZ ۲۹
- شکل ۲-۲- دولاپیکس. ۳۰
- شکل ۳-۲- گلیسرین. ۳۰
- شکل ۴-۲- پلی‌وینیل الکل. ۳۰
- شکل ۵-۲- الف) ترازوی توزین، ب) دستگاه آسیاکاری. ۳۱
- شکل ۶-۲- همزن مغناطیسی. ۳۳
- شکل ۷-۲- الف) دوغاب حاوی حباب، ب) حفره‌های به جا مانده در نوار خام. ۳۳
- شکل ۸-۲- پمپ خلأ. ۳۴
- شکل ۹-۲- دستگاه دکتر بلید استفاده شده در این تحقیق. ۳۵
- شکل ۱۰-۲- محیط خشک شدن نوارهای ریخته شده. ۳۶
- شکل ۱۱-۲- نمونه‌های آماده شده جهت خارج کردن مواد پلیمری. ۳۶
- شکل ۱۲-۲- کوره خارج کردن مواد پلیمری (Paragon Industries, L.P.). ۳۷
- شکل ۱۳-۲- کوره تفجوشی (Azar Furnaces, Molybdenum Disilicide). ۳۹
- شکل ۱۴-۲- نمونه 5YSZ تفجوشی شده. ۳۹
- شکل ۱۵-۲- غوطه‌ور کردن نمونه‌ها در محلول نیترات ایتیریم. ۴۰

- شکل ۲-۱۶- قانون ارشمیدس [۳۴]..... ۴۵
- شکل ۲-۱۷- آزمون تعیین چگالی با استفاده از قانون ارشمیدس..... ۴۶
- شکل ۲-۱۸- نمونه مانت شده..... ۴۷
- شکل ۲-۱۹- دستگاه پولیش (METCO)..... ۴۸
- شکل ۲-۲۰- الف) اثر فرورونده، ب) دستگاه ریز سختی سنجی ویکرز..... ۴۹
- شکل ۲-۲۱- الف) ترک نیم‌سکه ب) ترک پالمکویست [۳۷]..... ۵۰
- شکل ۲-۲۲- الف) فرورونده برکویچ [۴۲] ب) سیستم تریبواسکوپ..... ۵۲
- شکل ۲-۲۳- نرم‌افزار تریبواسکوپ..... ۵۳
- شکل ۲-۲۴- الف) نمونه‌ی تحت آزمون، ب) دستگاه پراش اشعه ایکس..... ۵۵
- شکل ۲-۲۵- میکروسکوپ الکترونی روبشی..... ۵۶
- شکل ۳-۱- دوغاب پایدار..... ۶۰
- شکل ۳-۲- عیوب ناشی از کلوخه شدن شدید..... ۶۱
- شکل ۳-۳- نوار خام تولید شده با چسب نامرغوب..... ۶۳
- شکل ۳-۴- الف) قبل از هوا زدایی، ب) بعد از ۲ ساعت هوا زدایی، ج) بعد از ۶ ساعت هوا زدایی (د) نوار بدون حباب بعد از ۲۴ ساعت هوا زدایی..... ۶۳
- شکل ۳-۵- نوارهای تولید شده با لبه‌های پیچیده شده..... ۶۵
- شکل ۳-۶- نوار تولید شده با بدنه‌ی پیچیده شده..... ۶۶
- شکل ۳-۷- نوار خام دارای ترک مرکزی..... ۶۷
- شکل ۳-۸- نوار خام چروکیده..... ۶۸
- شکل ۳-۹- نوار دارای ترک‌های سطحی..... ۶۹
- شکل ۳-۱۰- نوار دارای تورفتگی‌های سطحی..... ۷۰
- شکل ۳-۱۱- نوار خام دارای عیب پوست پرتقالی..... ۷۱

- شکل ۳-۱۲- نوار خام بدون عیب. ۷۲.....
- شکل ۳-۱۳- تصویر ضخامت از مقطع نمونه، الف) قبل از تفجوشی، ب) بعد از تفجوشی. ۷۴.....
- شکل ۳-۱۴- دیاگرام‌های پراش پرتو ایکس نمونه‌های تفجوشی شده، الف) 3YSZ، ب) 5YSZ، ج) 8YSZ، د) نمونه مخلوط ه) نمونه ۱ بار تزریق شده، و) نمونه ۳ بار تزریق شده. ۷۶.....
- شکل ۳-۱۵- تصاویر SEM نمونه‌های تفجوشی شده، T: فاز تتراگونال، C: مکعبی؛ الف) 3YSZ، ب) 5YSZ، ج) 8YSZ، د) نمونه مخلوط، ه) نمونه تزریق شده. ۷۸.....
- شکل ۳-۱۶- تصاویر اثر فرورونده در آزمون میکرو ویکرز، الف) 3YSZ، ب) 5YSZ، ج) 8YSZ، د) 3YSZ/8YSZ مخلوط شده، ه) نمونه‌ی تزریق شده. ۷۹.....
- شکل ۳-۱۷- نحوه محاسبه طول ترک در نرم‌افزار هارش. ۸۰.....
- شکل ۳-۱۸- تصاویر اثر فرورونده‌ی برکویچ در آزمون نانو فرورفتگی، الف) 3YSZ، ب) 5YSZ، ج) 8YSZ، د) 3YSZ/8YSZ مخلوط شده، ه) نمونه‌ی تزریق شده. ۸۱.....
- شکل ۳-۱۹- نمودار منحنی نیرو و جابجایی برحسب زمان در نمونه 3YSZ. ۸۲.....
- شکل ۳-۲۰- نمودار بارگذاری و باربرداری. ۸۲.....
- شکل ۳-۲۱- نمودار توزیع رسانایی الکتریکی در دماهای مختلف، ♦: نمونه تزریق شده، ▲: نمونه 8YSZ. ۸۳.....

فهرست جداول

- جدول ۱-۱- مقایسه انواع پیل سوختی [۱]..... ۳
- جدول ۲-۱- سهم کشورهای جهان از نیروگاه‌های پیل سوختی [۴]..... ۸
- جدول ۳-۱- روند زمانی توسعه و به‌کارگیری فناوری ریخته‌گری نواری [۸]..... ۱۲
- جدول ۱-۲- خواص پودرهای استفاده شده..... ۲۹
- جدول ۲-۲- خواص Dolapix CE64 [۲۹]..... ۳۰
- جدول ۳-۲- خواص گلیسرین (Merck) [۳۰]..... ۳۰
- جدول ۴-۲- خواص پلی‌وینیل الکل (Merck) [۳۱]..... ۳۰
- جدول ۵-۲- آزمایش‌های انجام شده برای ساخت نمونه 3YSZ..... ۴۱
- جدول ۶-۲- آزمایش‌های انجام شده برای ساخت نمونه 8YSZ..... ۴۲
- جدول ۷-۲- آزمایش‌های انجام شده برای ساخت نمونه‌های 5YSZ، مخلوط 3YSZ/8YSZ و نمونه‌های تزریق شده..... ۴۳
- جدول ۱-۳- درصد وزنی بهینه‌ی پودر..... ۶۰
- جدول ۲-۳- درصد وزنی بهینه‌ی گلیسرین..... ۶۲
- جدول ۳-۳- درصد وزنی بهینه‌ی پلی‌وینیل الکل..... ۶۲
- جدول ۴-۳- ترکیب بهینه استفاده شده در روش ریخته‌گری نواری..... ۷۲
- جدول ۵-۳- نسبت "گلیسرین / PVA"..... ۷۳
- جدول ۶-۳- ضخامت نمونه‌ها برحسب میکرومتر در مراحل مختلف..... ۷۴
- جدول ۷-۳- نتایج بررسی چگالی..... ۷۵
- جدول ۸-۳- اندازه متوسط دانه‌ها..... ۷۷

جدول ۳-۹- مقادیر سختی نمونه‌ها در آزمون میکرو ویکرز. ۷۹

جدول ۳-۱۰- طول ترک در نمونه‌ها. ۸۰

جدول ۳-۱۱- نتایج چقرمگی شکست. ۸۱

جدول ۳-۱۲- نتایج آزمون نانو فرورفتگی. ۸۳

فهرست نشانه‌ها

P	نیروی وارده از فرورونده الماسی	B	نیروی شناوری
E	مدول یانگ	m_a	جرم ظاهری جسم
H	سختی ویکرز	m_p	جرم واقعی جسم
K_{IC}	چقرمگی شکست	m_f	جرم مایع جابجاشده
E_r	مدول یانگ کاهش یافته	ρ_p	چگالی جسم
E_i	مدول یانگ فرورونده الماسی	ρ_f	چگالی مایع
u_i	ضریب پواسون فرورونده الماسی	ρ_c	چگالی نمونه کامپوزیتی
ν	ضریب پواسون قطعه	ν_p	حجم جسم
d	فاصله صفحه‌های اتمی	ν_f	حجم مایع جابجاشده
I/I_0	شدت نسبی	a	نصف قطر اثر فرورونده
2θ	زاویه بین پرتو ورودی و پرتو ابتدایی	l	طول ترک از انتهای اثر فرورونده
		c	طول ترک از مرکز اثر فرورونده

فصل ۱ مقدمه

۱-۱ پیل سوختی

با توجه به کاهش منابع سوخت‌های فسیلی و آلودگی ناشی از مصرف این‌گونه سوخت‌ها، نیاز به منابع جدید انرژی و کنترل هوشمند آلودگی، نیازی حیاتی در جوامع امروز هستند. یکی از مؤثرترین راهکارهای ارائه‌شده، بهره‌گیری از پیل سوختی^۱ به عنوان مولد انرژی است. پیل‌های سوختی وسایلی الکتروشیمیایی هستند که انرژی شیمیایی را به انرژی الکتریکی تبدیل می‌کنند. مزیت پیل‌های سوختی نسبت به دیگر روش‌های مرسوم تولید انرژی، بازده بالا و آلودگی اندک آنهاست. با توجه به این موارد و گستردگی بازار تولید، ارزش تجاری این صنعت به بیش از چند صد بلیون دلار رسیده است. سوخت مورد استفاده در پیل‌های سوختی متنوع است و شامل هیدروژن، متانول، کربن و... می‌تواند باشد. هنگامی که سوخت مورد استفاده هیدروژن باشد، خروجی سیستم تنها انرژی و بخار آب است. این موتورها به عنوان موتورهایی با محصولات خروجی صفر مطرح می‌شوند که هیچ‌گونه آلودگی برای محیط زیست ایجاد نمی‌کنند [۱].

^۱ Fuel cell

هیدروژن یکی از عناصری است که در سطح زمین به وفور یافت می‌شود. این عنصر در طبیعت به صورت خالص وجود ندارد و آن را می‌توان توسط روش‌های مختلف از سایر عناصر به دست آورد. هیدروژن مهم‌ترین گزینه مطرح به عنوان منبع جدید انرژی است. این ماده در مقایسه با سایر سوخت‌ها می‌تواند با بازدهی بالاتر و احتراقی بسیار پاک به سایر اشکال انرژی تبدیل شود. امروزه استفاده از هیدروژن در صنایع مختلف به صورت یک نیاز ضروری تلقی می‌شود. در حال حاضر کشورهای مختلف در حال سرمایه‌گذاری در این بخش می‌باشند. تولید انرژی یکی از بزرگ‌ترین چالش‌های عصر آینده خواهد بود؛ از این رو استفاده از هیدروژن برای تولید برق نیز امری ضروری به نظر می‌رسد و در این راستا کشورهای مختلف برای تغییر سوخت انواع ژنراتورها و توربین‌ها به سوخت هیدروژنی در حال فعالیت می‌باشند. در حال حاضر بیش از ۹۰٪ از کل هیدروژن تولیدی در جهان از سوخت‌های فسیلی به دست می‌آید و بیشترین مصرف هیدروژن در صنایع نفت و پالایش است. از این مقدار تنها سهم کوچکی از هیدروژن تولیدی به عنوان یک منبع انرژی مورد استفاده قرار می‌گیرد. برای بهینه‌سازی و ایجاد تنوع در روش‌های تجاری تولید هیدروژن به تحقیقات بیشتری نیاز است. روش‌های پیشرفته‌ای جهت جداسازی مواد آلاینده لازم است تا قیمت هیدروژن تولیدی را کاهش داده و بازده را افزایش دهند [۲].

۱-۱-۱ انواع پیل سوختی

پیل‌های سوختی دارای انواع مختلفی می‌باشند که با توجه به دمای کارکرد و الکترولیت به کار رفته در آنها در دسته‌بندی‌های مختلفی قرار می‌گیرند. پیل‌های سوختی بر اساس دمای عملکرد، دارای دامنه دمایی از ۸۰ تا ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد می‌باشند. پیل‌های سوختی دمای پایین دارای حامل‌های یونی H^+ و یا OH^- هستند که وظیفه انتقال یون از میان الکترولیت و انتقال الکترون‌ها از طریق مدار خارجی را به عهده دارند. در پیل‌های سوختی دمای بالا مانند الکترولیت کربنات مذاب و الکترولیت اکسید جامد، جریان الکتریکی به ترتیب از طریق یون‌های CO_3^{2-} و O^{2-} انتقال می‌یابد. در پیل‌های سوختی اکسید جامد یا سرامیکی رسانش یون در الکترولیت معمولاً در دمای بین ۶۰۰ تا ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد انجام می‌شود.

جدول ۱-۱ انواع پیل سوختی، مشخصات و کاربردهای آنها را نشان می‌دهد.

جدول ۱-۱- مقایسه انواع پیل سوختی [۱].

محدوده توان تولیدی	بازده الکتریکی	سوخت	دمای کاری (°C)	یون عبوری	الکترولیت	نوع پیل سوختی
5 kW >	35-55%	H ₂ خالص	60-120	OH ⁻	KOH	پیل سوختی قلیایی ^۱
5-250 kW	35-45%	H ₂ خالص	50-100	H ⁺	Nafion	پیل سوختی پلیمری ^۲
200 kW	40%	H ₂ خالص	~120	H ⁺	فسفریک اسید	پیل سوختی فسفریک اسید ^۳
kW- MW 200	< 50%	H ₂ , CO, CH ₄	~650	CO ₃ ²⁻	لیتیم فسفات / کربنات فسفات	پیل سوختی کربنات مذاب ^۴
2kW- MW	< 50%	H ₂ , CO, CH ₄	-1000 700	O ²⁻	الکترولیت اکسید جامد (ایتریا، زیرکونیا)	پیل سوختی اکسید جامد ^۵

انواع مختلف پیل‌های سوختی دارای مکانیزم عملکرد یکسانی هستند. در آند، سوخت که معمولاً هیدروژن است به الکترون‌ها و پروتون‌ها اکسید می‌شود و در کاتد احیای اکسیژن صورت می‌گیرد. پروتون‌ها یا یون‌های اکسیدی از میان الکترولیت‌هایی که رسانایی یونی بالا و رسانایی الکترونیکی بسیار کمی دارند عبور کرده و در سمت کاتد ترکیب شده و در نتیجه توان الکتریکی و آب تولید می‌کنند [۱].

شکل ۱-۱ نمایی از یک پیل سوختی حالت جامد را نشان می‌دهد. به طور خلاصه هر پیل سوختی از ۳ قسمت اصلی تشکیل شده است:

- ۱- الکترولیت: که رسانای یون اکسیژن است،
- ۲- آند،
- ۳- کاتد.

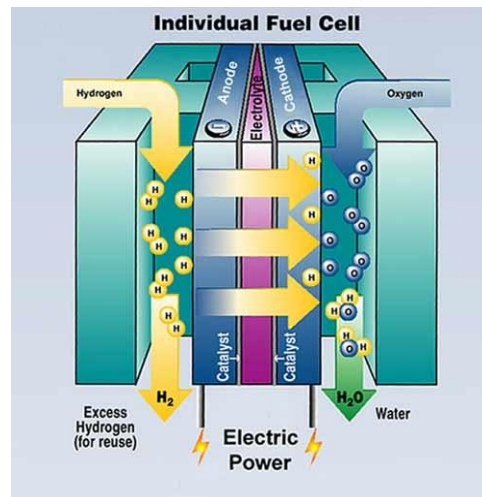
^۱ Alkaline FC

^۲ PEMFC

^۳ PAFC

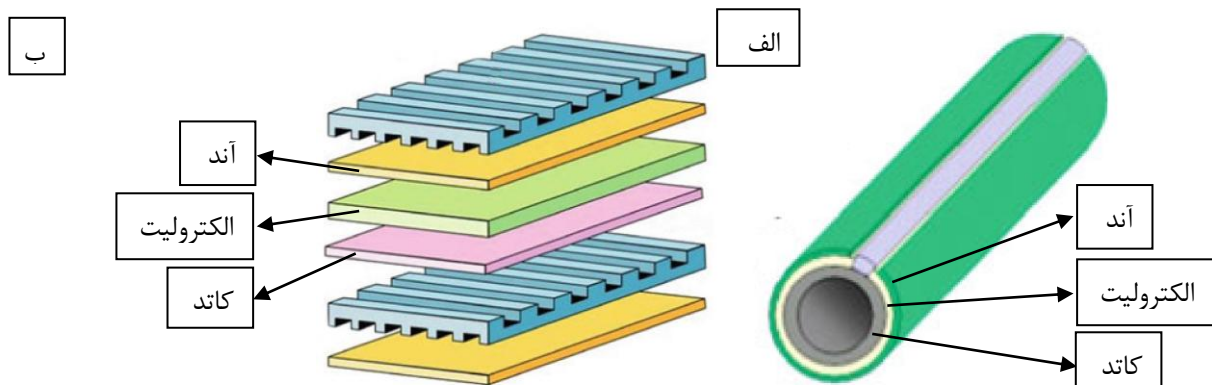
^۴ MCFC

^۵ SOFC



شکل ۱-۱- نمای شماتیک یک پیل سوختی [۱].

پیل سوختی اکسید جامد در دو نوع لوله‌ای (شکل ۱-۲-الف) و صفحه‌ای (شکل ۱-۲-ب) ساخته می‌شود. سهولت و هزینه کمتر ساخت به همراه بازده بالاتر از مزایای مدل صفحه‌ای نسبت به مدل لوله‌ای است [۳].



شکل ۱-۲- طراحی‌های مختلف پیل سوختی اکسید جامد، الف) طراحی لوله‌ای، ب) طراحی صفحه‌ای [۳].

۱-۱-۲ تاریخچه پیل سوختی

تحقیقات در زمینه پیل‌های سوختی در سال ۱۸۳۸ آغاز شده و با استفاده از زغال‌سنگ به عنوان سوخت ادامه یافت. این فناوری در دهه ۱۹۵۰ برای اولین بار در سفینه‌های فضایی به کار گرفته شد.

اولین پیل سوختی مطالعه شده توسط گرو و شون بین که «باتری‌های ولتایی گازی»^۱ نامیده شد، واکنش الکتروشیمیایی هیدروژن و اکسیژن را نشان داد [۱].

با موفقیت پیل‌های سوختی که از هیدروژن به عنوان سوخت استفاده می‌کردند، توجه محققان به پیل‌های سوختی که از زغال‌سنگ به عنوان سوخت استفاده می‌کند، معطوف شد. به‌جای استفاده از زغال‌سنگ در نیروگاه برق بخار که یک فرایند کم بازده است؛ می‌توان از آن در پیل سوختی استفاده کرد تا به صورت مستقیم، در یک فرایند پاک و پربازده، الکتریسیته تولید نماید. جاکوز اولین بار ایده «زغال‌سنگ مستقیم»^۲ را مطرح کرد و آن را مولد الکتریسیته کربنی^۳ نامید. هاربر و برونر با استفاده از واکنش بین زغال‌سنگ و الکترولیت، به‌جای واکنش بین زغال‌سنگ و اکسیدکننده، پیل سوختی غیرمستقیم ساختند. مشکل اصلی این پیل‌ها تخریب الکترولیت بود زیرا در محصولات واکنش اکسیداسیون، دی‌اکسید کربن وجود داشت. بور و ارن برگ، ترکیبات هیدروکسید، کربنات، سیلیکات و بورات را به عنوان الکترولیت استفاده کردند. با توجه به اینکه کنترل الکترولیت کربنات مذاب دشوار بود، بور و پریس با استفاده از مخلوط زیرکونیا و ایتریا پیل سوختی دارای الکترولیت جامد ساختند [۱].

توسعه پیل سوختی اکسید جامد از اواخر دهه ۱۹۵۰ آغاز شد و در حال حاضر بالاترین دما را در میان انواع پیل سوختی دارد. محدوده دمای عملکرد این پیل ۷۰۰ - ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد است و به همین دلیل از انواع سوخت‌ها در آن می‌توان استفاده نمود. این پیل سوختی دو ساختار صفحه‌ای و لوله‌ای دارد و از الکترولیت جامد سرامیکی نازک در آن استفاده می‌شود. پیل اکسید جامد بازده بالای ۵۰٪ دارد. طول عمر این نوع پیل سوختی بیش از ۴۰۰۰۰ ساعت است. ترکیب این نوع پیل سوختی با یک توربین، بازده کلی را به ۷۰٪ افزایش می‌دهد. با توجه به دمای بالای کارکرد پیل سوختی اکسید جامد، کاربردهای نیروگاهی این نوع پیل سوختی بیشتر مدنظر است. دمای بالای کارکرد، یک سری مزایای ویژه را برای این نوع پیل سوختی به همراه می‌آورد. این مزایا عبارت‌اند از:

^۱ Gaseous voltaic batteries

^۲ Direct coal

^۳ Carbon electric generator

- ✓ تنوع در سوخت مورد استفاده،
 - ✓ امکان تبدیل مستقیم سوخت‌های هیدروکربنی بدون نیاز به مبدل سوخت داخلی^۱،
 - ✓ بازده بالا،
 - ✓ امکان به‌کارگیری در مولدهای توان برق و حرارت.
- دمای بالای کارکرد پیل سوختی اکسید جامد و نیاز به مواد گران‌قیمت، تنوع کاربرد آن را محدود می‌کند ولی از طرف دیگر با افزایش دمای کارکرد امکان تبدیل سوخت در داخل پیل سوختی میسر شده و امکان بهره‌برداری مؤثر از انرژی گرمایی تولید شده نیز به وجود می‌آید. با توجه به دمای بالای کارکرد پیل سوختی اکسید جامد، این نوع پیل سوختی در نیروگاه‌های بزرگ تولید برق و همچنین نیروگاه‌های سیکل ترکیبی مورد استفاده قرار می‌گیرد [۲].

۱-۱-۳ وضعیت کنونی فناوری پیل سوختی در جهان

با توجه به مزایای این فناوری، طرح استفاده از اتوبوس پیل سوختی، با حمایت سازمان ملل در بسیاری از کشورها نظیر چین، هند، برزیل، مصر و مکزیک در دست مطالعه یا اجراست و سرمایه‌گذاری عظیمی در جهت تحقیق و توسعه بر روی آن انجام گرفته و می‌گیرد. با مقایسه انواع فناوری‌ها نظیر اتوبوس پیل سوختی، اتوبوس گازسوز^۲ CNG و اتوبوس برقی، طرح اتوبوس پیل سوختی در کشورهای مختلف به لحاظ افزایش بازده، کاهش مصرف سوخت و کاهش هزینه تعمیرات و نگهداری، به عنوان برترین گزینه انتخاب گردیده است [۴].

به منظور تحقیق و توسعه در زمینه خودروهای با نیروی محرکه پیل سوختی، خودروسازان بزرگ دنیا اقدام به سرمایه‌گذاری‌های کلان و تدوین برنامه‌های درازمدت و عقد قرارداد همکاری با یکدیگر نموده‌اند. به عنوان نمونه شرکت دایملر کرایسلر^۴ به منظور توسعه خودروهای پیل سوختی با شرکت بالارد^۵ قرارداد همکاری بسته است. در این همکاری مشترک، پیل سوختی مورد نیاز این شرکت را

^۱ Internal Reformer

^۲ Compressed Natural Gas.

^۳ Liquefied Natural Gas.

^۴ Daimler Chrysler.

^۵ Ballard.

بالارد تأمین می کند. دایملر کرایسلر از سال ۱۹۹۴ آزمون های جاده ای خود را بر روی نسل اول خودروهای با نیروی محرکه پیل سوختی آغاز کرده و تاکنون نسل های مختلف خودروهای پیل سوختی را با انواع توان ها آزمایش کرده است. این خودروها تحت عنوان کلی « نیکار^۱ » معرفی شده اند. طبق اعلام مدیریت این شرکت، اولین نمونه تولید انبوه خودروی پیل سوختی برای عرضه به بازار در سال ۲۰۰۴ میلادی آماده و به بازار فرستاده شده است [۴].

حجم فعالیت و سرمایه گذاری کلان در کشورهای صنعتی بر توسعه صنعت پیل سوختی، وضع قوانین سخت زیست محیطی، تخصیص یارانه برای انرژی های نو و سرعت بخشیدن به ایجاد زیرساخت های سوخت هیدروژن و متانول، پایان پذیری منابع نفتی، افزایش دمای کره زمین و رشد جمعیت، همگی دال بر حتمی بودن جایگزینی فناوری پیل سوختی و کاهش گرایش به سمت موتورهای درون سوز است. بسیاری از سازندگان نیروگاه ها، سیستم پیل سوختی را جهت نصب در نیروگاه های آینده برنامه ریزی کرده اند. پیل سوختی در آینده نزدیک منبع تأمین نیرو برای مناطق حساسی نظیر بانک ها، مراکز معاملات سهام، بیمارستان ها و مراکز سامانه های کامپیوتری خواهد بود و به عنوان پشتیبان برای شبکه های محلی به کار برده خواهد شد. می توان گفت که فناوری پیل سوختی در آینده ای نه چندان دور سه بخش حمل و نقل، نیروگاه ها و مولدهای قابل حمل را متحول خواهد نمود و متناسب با آن شرکت های نفتی را به منظور تأمین سوخت مورد نیاز آن به تحرک وادار خواهد کرد [۴].

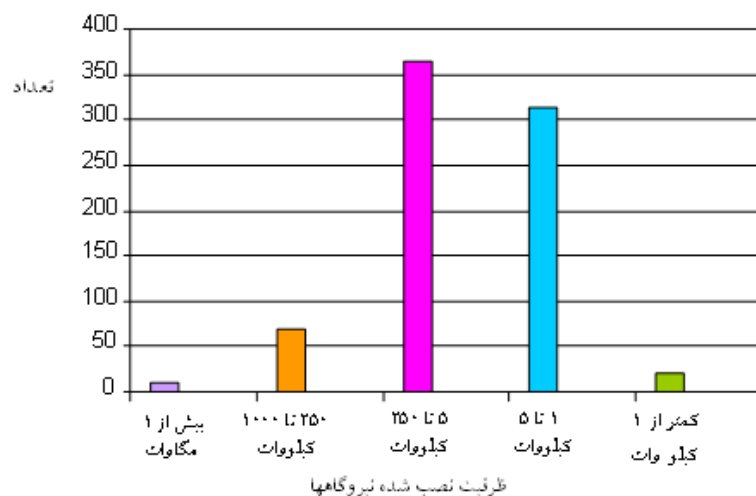
تاکنون بیش از ۲ میلیارد دلار صرف توسعه و تجاری شدن خودروی پیل سوختی گردیده است. امروزه، مؤسسات بزرگ صنعتی و شرکت های کوچک دارای فناوری های بالا سعی در بهینه سازی کارایی این سیستم و کاهش قیمت ها دارند. تحقق این امر نیاز به زمان دارد و انتظار می رود این فناوری بتواند به اهداف اقتصادی لازم برای موفقیت تجاری دست یابد. توانمندی های پیل سوختی به عنوان یک منبع انرژی قابل اطمینان و هیدروژن به عنوان سوختی که می توان آن را از منابع تجدیدپذیر یا تجدید ناپذیر به دست آورد، سبب شده تا پیل سوختی از ارزش استراتژیک فوق العاده برخوردار گردد. رقابت بین المللی شدیدی در زمینه پیل سوختی ایجاد شده است. کشوری که قادر به طراحی و تولید صنعتی فناوری پیل سوختی باشد، دانش فنی مولدهای انرژی نسل بعد را در دست

^۱ NECAR.

خواهد داشت. در جدول ۱-۲ سهم کشورهای جهان در نیروگاه‌های پیل سوختی نشان داده شده است. همچنین شکل ۱-۳ تعداد ظرفیت‌های نصب‌شده نیروگاه‌ها در جهان را نشان می‌دهد [۴].

جدول ۱-۲- سهم کشورهای جهان از نیروگاه‌های پیل سوختی [۴].

کشور محل نصب	تعداد	کشور محل نصب	تعداد	کشور محل نصب	تعداد	کشور محل نصب	تعداد
امریکا	۳۸۰	کره جنوبی	۹	نیوزیلند	۳	چین	۱
کانادا	۲۱	سوئیس	۹	روسیه	۲	ایسلند	۱
انگلیس	۲۰	اسپانیا	۸	هند	۲	نروژ	۱
آلمان	۱۵	سوئد	۷	فنلاند	۲	پرتغال	۱
فرانسه	۱۵	آفریقای جنوبی	۶	دانمارک	۲	اسلواکی	۱
ایتالیا	۱۴	استرالیا	۶	بلژیک	۲	لوکزامبورگ	۱
هلند	۱۳	برزیل	۵	قطب جنوب	۱	پورتوریکو	۱
ژاپن	۱۳	اتریش	۵	باهاماس	۱	ترکیه	۱



شکل ۱-۳- تعداد ظرفیت نصب شده نیروگاه‌ها در جهان [۴].

۱-۱-۴ معرفی زیرکونیای پایدار شده توسط ایتریا

در حال حاضر بیشتر الکترولیت‌های مورد استفاده در پیل‌های اکسید جامد از جنس زیرکونیای پایدار شده با ایتریاست. اگرچه سایر مواد اکسیدی نیز رسانای یونی دارند؛ فراوانی زیاد، پایداری شیمیایی،

غیر سمی بودن و صرفه‌ی اقتصادی از ویژگی‌های منحصر به فرد این ماده است که استفاده از آن را در الکترولیت‌ها گسترش داده است. در برابر این ویژگی‌ها، ضریب انبساط حرارتی بالا، مشکلات موجود در ایجاد اتصال در این ماده و مشکلات مربوط به آب‌بندی این ماده، محدودیت‌هایی است که در استفاده از آن وجود دارد. در سال ۱۹۷۰ تولید سالانه این ماده اندک و قیمت آن نیز بالا بوده است. به هرحال ورود سنسورهای زیرکونیایی به منظور کنترل گاز خروجی از آگزوز ماشین‌ها در دهه‌ی ۱۹۷۰، موجب شد تا میزان تولید این ماده افزایش یافته و به طبع آن قیمت آن نیز تنزل یافت. ذخیره‌های فراوانی از این ماده در استرالیا، آفریقا، آسیا و آمریکا وجود دارد. این ماده معمولاً به صورت مینرال سیلیکاتی وجود دارد. سیلیکات زیرکونیوم را زیرکن می‌نامند. یک پودر زیرکونیای مناسب برای کاربردهای الکترولیتی باید کمتر از ۰٫۱٪ وزنی سیلیس داشته باشد؛ زیرا سیلیس تمایل دارد راه‌های یونی و الکترونی را در سیستم‌های پیل سوختی مسدود کند. در حال حاضر، ایتريا یک پایدارکننده متداول است [۲].

زیرکونیا می‌تواند سه ساختار شبکه‌ای مونوکلینیک، تتراگونال و مکعبی داشته باشد. زیرکونیای مونوکلینیک یعنی $m\text{-ZrO}_2$ در دمای اتاق پایدار است. فاز مکعبی که به صورت $c\text{-ZrO}_2$ نشان داده می‌شود، در دماهای بالا پایدار است و فاز تتراگونال یعنی $t\text{-ZrO}_2$ حالت گذار بین دو فاز $m\text{-ZrO}_2$ و $c\text{-ZrO}_2$ است. با حرارت دادن تغییر فازهای مونوکلینیک به تتراگونال و تتراگونال به مکعبی، به ترتیب در دماهای 1170°C و 2370°C رخ می‌دهند. این تغییر فازها از طریق سرد کردن برگشت‌پذیر هستند. افزودن ایتريا، ساختارهای تتراگونال و مکعبی را که در دماهای بالا پایدار است، در دماهای پایین پایدار می‌کند. افزودن ۳ درصد مولی ایتريا به زیرکونیا فاز تتراگونال و افزودن ۸ درصد مولی ایتريا به زیرکونیا فاز مکعبی را در دمای اتاق پایدار می‌کند. این مواد به ترتیب 3YSZ و 8YSZ خوانده می‌شوند. هم‌چنین 5YSZ که زیرکونیای پایدار شده با ۵ درصد مولی ایتريا است دارای ترکیبی از فازهای تتراگونال و مکعبی است [۵].

با افزودن ایتريا، کاتیون‌های Y^{3+} به جای Zr^{4+} در شبکه‌بندی کریستال می‌نشینند و از آنجاکه کاتیون‌های Y^{3+} ظرفیت شیمیایی کمتری از Zr^{4+} دارند، فضاهای خالی در شبکه اکسیژن ایجاد می‌کنند. این فضاهای خالی، قابلیت جابجایی دارند؛ در نتیجه هدایت یون اکسیژن را ممکن می‌سازند. افزودن ۸ درصد مولی ایتريا، بالاترین رسانایی یونی را نشان می‌دهد [۶].

در درصد‌های کمتر از ۸ درصد مولی ایتریا، با افزایش درصد ایتریا، رسانایی یونی افزایش می‌یابد. این افزایش رسانایی یونی، از طریق افزایش مقدار فضاهای خالی اکسیژن ایجاد می‌شود. در هنگامی که ۳ درصد فضای خالی وجود دارد، که متناظر با افزودن ۷ درصد مولی ایتریا است، در بین عیوب، برهم‌کنش‌های الکترواستاتیک رخ می‌دهد. در ۸ درصد مولی ایتریا، یک تعادل بین افزایش فضاهای خالی اکسیژن و افزایش برهم‌کنش‌های الکترواستاتیک بین عیوب به وجود می‌آید. در درصد‌های بالاتر ایتریا، برهم‌کنش بین عیوب مانع حرکت یون‌های اکسیژن شده و کاهش تدریجی رسانایی یونی را در پی دارد [۶].

۱-۱-۵ بهینه سازی خواص الکترولیت‌ها

هم‌اکنون تلاش‌های گسترده‌ای در جهت بهبود کارکرد الکترولیت‌ها به منظور افزایش رسانایی، مقاومت مکانیکی، طول عمر، و کاهش هزینه‌ها در حال انجام است. به‌علاوه باید به این موارد، مطالعات در مورد بهبود خواص آند و کاتد را نیز اضافه کرد [۱]. یکی از راه‌های مؤثر کاهش هزینه توان تولیدی، کاهش دمای کارکرد پیل‌های سوختی است. در این مورد دو راهکار اصلی وجود دارد:

- افزایش رسانایی الکترولیت‌ها،
 - کاهش ضخامت الکترولیت‌های موجود و تهیه فیلم‌های نازک [۷].
- پیل‌های سوختی اکسید جامدی که الکترولیت^۱ YSZ دارند، در دمای 950°C – 1000°C کار می‌کنند. در این دما Sr- or Ca-doped LaMnO_3 و Ni/YSZ به ترتیب به عنوان کاتد و آند استفاده می‌شوند. کاهش دمای کاری از دمای 950°C – 1000°C به 750°C – 850°C باعث می‌شود که بتوان از مواد ارزان‌تر به عنوان ارتباط دهنده بین سل‌ها استفاده کرد. به‌علاوه کاهش دما باعث می‌شود استهلاک اجزای پیل سوختی کاهش یافته، طول عمر آنها افزایش یابد. در دمای پایین YSZ هدایت یونی کمتری دارد و بازده فرایند را کاهش می‌دهد. رفع این عیب از طریق کاهش ضخامت و بالابردن استحکام مکانیکی

^۱ Yttria stabilized Zirconia

میسر می‌شود؛ از این رو باید تدبیری اندیشید تا هدایت یونی و استحکام مکانیکی الکتروولت را افزایش داد [۱].

در بعضی مدل‌های خاص از پیل‌های سوختی صفحه‌ای، پیل‌هایی با ضخامت ۲۵۰-۵۰ میکرومتر و توان $21/8 \text{ W/cm}$ در دمای 800°C تولید شده است. ساخت لایه‌لایه پیل‌های سوختی صفحه‌ای از طریق روش‌های ساده‌ای نظیر ریخته‌گری نواری^۱ (که به صورت معمول در ساخت لایه‌های نازک سرامیکی به کار می‌رود) امکان‌پذیر است. روش ریخته‌گری نواری قابلیت تولید ارزان و تجاری پیل‌های سوختی را فراهم آورده است. هم‌اکنون شرکت‌های زیادی در کشورهای پیشرفته در حال تحقیق در زمینه تهیه پیل‌های سوختی ارزان قیمت به کمک روش ریخته‌گری نواری می‌باشند. هدف از این تحقیقات کاهش قیمت محصولات تولیدی و کاهش دمای کارکرد این پیل‌ها است [۱].

۲-۱ ریخته‌گری نواری

۱-۲-۱ تاریخچه روش ریخته‌گری نواری

پس از جنگ جهانی دوم و با شکل‌گیری روش‌های مدرن تولید سرامیک، ریخته‌گری نواری به عنوان روشی ساده و کارآمد جهت تولید لایه‌های نازک سرامیکی مطرح شد. گلن هووات^۲ اولین مقالات را در توصیف این روش چاپ کرد؛ بدین جهت وی را پدر ریخته‌گری نواری می‌نامند. ریخته‌گری نواری که معادل لاتین آن "Tape Casting" است با نام‌های "doctor blading" و "knife coating" نیز شناخته می‌شود. هنگامی که دوغاب بر روی سطح حامل پهن می‌شود، Doctor تیغه‌ای است که دوغاب اضافی را از روی سطح حامل مواد در حال حرکت برمی‌دارد و ضخامت نوار تر را تعیین می‌کند. امتیازنامه‌ی هووات اولین سند رسمی استفاده از این روش در ساخت مواد سرامیکی است. شکل‌دهی اجزای تخت، نازک و با سطوح بزرگ فلزی یا سرامیکی مهم‌ترین ویژگی روش ریخته‌گری نواری است. از آنجاکه ورق‌های نازک سرامیکی در دو جهت x و y بزرگ بوده و در جهت z نازک هستند، اساساً ساختاری دو بعدی دارند [۸].

^۱ Tape casting

^۲ Glenn Howatt

در سال‌های اخیر پیشرفت‌هایی در سیستم‌های ریخته‌گری نواری پایه آبی به وجود آمده است، با وجود این، در اغلب فرایندهای ریخته‌گری نواری از حلال‌های غیرآبی استفاده می‌شود. هووات از سطح حامل گچی متخلخل به عنوان سطح ریخته‌گری نواری استفاده کرد و آب یکی از محیط‌های مایعی بود که او بکار برد. در ریخته‌گری مدرن، سطح حامل گچی با سطح حامل غیر جاذب جایگزین شده است. در دهه ۱۹۵۰ شرکت امریکن لاوا^۱ ایجاد شد و سطح حامل پلیمری متحرک را به عنوان سطح حامل ریخته‌گری معرفی نمود. استفاده از سطح حامل متحرک، نقطه‌ی عطفی در ریخته‌گری نواری بود؛ زیرا برای اولین بار فرایند به صورت پیوسته اجرا شده و نوارهای خشک شده‌ی تفجوشی نشده را جهت فرایندهای بعدی بر روی حامل پلیمری رول می‌پیچیدند. به‌مرور اصلاحات زیادی در فرمولاسیون دوغاب و طراحی تجهیزات ایجاد شد؛ اما فرایند اصلی بسیار شبیه ایده‌ی اولیه باقی ماند. جدول ۱-۲ خلاصه‌ای از مهم‌ترین پیشرفت‌هایی را که از ابتدای به وجود آمدن ریخته‌گری نواری در سال ۱۹۴۷ رخ داده است، نشان می‌دهد [۸].

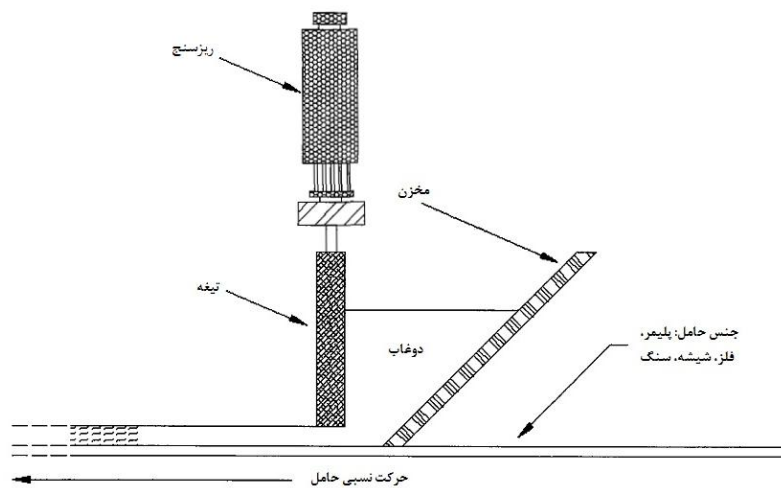
جدول ۱-۳- روند زمانی توسعه و به‌کارگیری فناوری ریخته‌گری نواری [۸].

تاریخ	شرح
۱۹۴۳-۱۹۴۵	اولین کارگاه و اولین ماشین ریخته‌گری نواری در آزمایشگاه مانموث سیگنال ^۲ طراحی و ساخته شد.
۱۹۴۷	اولین مقاله چاپ‌شده درباره‌ی ساخت لایه‌های نازک سرامیکی [۹].
۱۹۴۷	اولین کارخانه تولید خازن‌ها توسط ریخته‌گری نواری تأسیس شد.
۱۹۵۲	اولین امتیازنامه تحت عنوان "روش تولید صفحات سرامیکی کاملاً عایق دی‌الکتریک" بنام هووات
۱۹۶۱	اولین نمونه از مجموعه سرامیکی چندلایه تولیدشده با استفاده از مواد اولیه ریخته‌گری نواری شده [۱۰].
۱۹۶۷	اولین نمونه از فیلم‌های نازک آلومینای تولیدشده توسط ریخته‌گری نواری [۱۱].
۱۹۶۷	IBM گزارشی از ساخت مجموعه چندلایه‌ی سرامیکی با استفاده از روش ریخته‌گری نواری در کاربردهای کامپیوتری ارائه کرد.
۱۹۷۸	اولین مقاله درباره‌ی روش ریخته‌گری نواری [۱۲].
۱۹۸۰-۱۹۹۰	مقالات متعدد پیرامون بهبود فرایند در این دهه منتشر شد. فناوری فرایند در این دوره رشد کرد. کاربردهای جدیدی از فرایند مانند ساخت غشاهای نازک پیل سوختی کشف شد.

^۱ American Lava^۲ Monmouth Signal

۲-۲-۱ معرفی روش ریخته‌گری نواری

شکل ۴-۱ نمای شماتیکی از اصول اساسی فرایند ریخته‌گری نواری را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود فرایند از تیغه‌ی^۱ قابل تنظیم، ریزسنج^۲ تنظیم‌کننده‌ی ارتفاع تیغه، سطح حامل متحرک و در بعضی موارد ناحیه‌ی خشک‌کننده تشکیل می‌شود. ظاهر فرایند ساده است اما طراحی تیغه و دستگاه‌های ریخته‌گری، و ترکیب درست اجزای مورد استفاده در فرایند که فرایند با آنها درست کار کند؛ ساده نیست [۸].



شکل ۴-۱- نمای شماتیک روش ریخته‌گری نواری [۸].

در یک فرایند ریخته‌گری نواری معمولی، دوغاب در مخزن پشت تیغه ریخته می‌شود و سطح حاملی که مواد بر روی آن پهن می‌شوند، حرکت می‌کند. فاصله‌ی بین تیغه و سطح حامل به عنوان ضخامت^۳ تر نواری که پهن می‌شود تعریف می‌شود. متغیرهای مهم دیگر فرایند، عمق مخزن، سرعت حرکت حامل، ویسکوزیته‌ی دوغاب و شکل تیغه هستند. [۸].

^۱ Doctor blade

^۲ Micrometer

^۳ wet thickness

۱-۲-۳ مواد مورد استفاده در ریخته‌گری نواری

پودر^۱

مهم‌ترین ماده مورد استفاده در فرایند ریخته‌گری نواری پودر است. بعد از خارج کردن مواد افزوده شده جهت اجرای فرایند ریخته‌گری نواری از قطعه و انعقاد نهایی آن، پودر تنها بخشی است که باقی می‌ماند و تعیین‌کننده‌ی خواص محصول نهایی است. اجزای دیگر در فرمول‌بندی مانند حلال، پلاستی‌سایزر و چسب برای تسهیل ایجاد شکل و چگالی حجمی^۲ تر^۲ مطلوب در قطعه‌ی شکل داده شده است. اساساً فرایند ریخته‌گری نواری برای ساخت و نگهداشتن ذرات پودر به شکل دلخواه است تا بعد از تف‌جوشی^۳، قطعه‌ی نهایی اندازه، شکل و خواص مطلوب را به دست آورد. در موارد متعدد، پودر یکی از اجزایی است که مهندسیین کمترین کنترل را بر خواص آن دارند؛ بنابراین به‌گونه‌ای انتخاب می‌شود که خواص خاص محصول نهایی را فراهم کند. [۸].

در هر فرایند تولید از جمله ریخته‌گری نواری نیاز است تا ماده‌ی اولیه به‌خوبی مشخصه‌یابی شود. پارامترهای مهم کنترل پودرها عبارت‌اند از: اندازه متوسط ذرات و توزیع اندازه‌ها، مساحت سطح ویژه پودر و مقدار ناخالصی. [۸].

حلال^۴

ریخته‌گری نواری فرایند شکل‌دهی سیال است. شکل‌دهی پودر به ورق‌های دو بعدی مستلزم آن است که پودر مانند یک سیال رفتار کند. برای رسیدن به چنین درجه‌ای از شکل‌پذیری، پودر را در یک مایع معلق می‌کنیم. این مایع، حلال نامیده می‌شود. حلال جهت توزیع یکنواخت اجزای دیگر در سراسر دوغاب نیز استفاده می‌شود تا مخلوطی همگن بسازد. اجزای دیگر که باید توزیع شوند شامل چسب، پلاستی‌سایزر، پراکنده‌ساز و کاتالیست‌ها می‌شوند. آب، اتانول^۵، متانول^۱، تولوئن^۲، متیل اتیل کتون^۳، زیلنز^۴ و تری کلرواتیلن^۵ برخی از حلال‌های مورد استفاده در ریخته‌گری نواری هستند [۸].

^۱ Powder

^۲ Green (unfired) bulk density

^۳ Sintering

^۴ Solvent, vehicle or base

^۵ Ethanol

این مواد از آن رو حلال نامیده می‌شوند که باید عناصر سازنده‌ی دوغاب را در خود حل کنند. حل کردن عناصر سازنده دوغاب، توزیع یکنواخت ذرات پودر و دیگر افزودنی‌ها، تبخیر سریع، عدم وارد کردن آسیب‌های جانی به افراد و عدم آسیب‌رسانی به محیط زیست مهم‌ترین وظایف حلال هستند. انتخاب یک حلال، تا حد زیادی، توسط افزودنی‌های انتخاب شده‌ی دیگر محدود می‌شود. زمانی که دستور تهیه‌ی یک دوغاب طرح ریزی می‌شود، ابتدا پودر انتخاب می‌شود، سپس چسب و در مرحله بعد حلالی که بتواند چسب را در خود حل کند انتخاب می‌شود. معمولاً بیش از یک ماده به عنوان حلال استفاده می‌شود تا گستره‌ی وسیعی از مواد مورد نیاز را در خود حل کند. استفاده از چند حلال در یک دوغاب ریخته‌گری مزایای بسیاری دارد؛ از این رو در ریخته‌گری نواری با حلال ارگانیک، سیستم‌های دو یا چند حلالی معمول است. مزیت اصلی استفاده از چند حلال، افزایش توانایی حل کردن عناصر سازنده‌ی دوغاب است. کنترل بهتر سرعت خشک شدن، کنترل رئولوژیکی، هزینه و ایمنی از مزایای دیگر استفاده از چند حلال هستند [۸].

سرعت خشک شدن یک نوار ریخته شده، عامل تعیین‌کننده‌ی سرعت ریخته‌گری است. سرعت ریخته‌گری دوغابی که در ۱۰ دقیقه خشک می‌شود دو برابر دوغابی است که در ۲۰ دقیقه خشک می‌شود. دلیل اصلی تردید بعضی از کارخانه‌ها در تغییر سیستم ریخته‌گری نواری از حلال ارگانیک به حلال آبی، کاهش سرعت خشک شدن و در نتیجه کاهش ظرفیت تولید است. حلال‌های ارگانیک ذکر شده سریع‌تر از آب تبخیر می‌شود. از آنجا که سرعت خشک شدن به سرعت تولید گره خورده است، ممکن است به نظر برسد بهتر است فرآیند حلال انتخاب شود و تا آنجا که می‌توان آن را سریع تبخیر نمود؛ با این حال اشکالات این انتخاب بیشتر از منافع آن است. برای مثال، می‌توان سیستم تک حلاله‌ای از متیل اتیل کتون (MEK) را در نظر گرفت. هنگامی که MEK سریع خشک می‌شود، سرعت تولید را بالا می‌برد اما خطر خشک شدن قبل از موعد را نیز افزایش می‌دهد که می‌تواند باعث ایجاد ظاهر پوسته‌ای در سطح دوغاب مخزن شود. ایجاد پوسته خشک در حین فرایند ریخته‌گری نواری اجتناب ناپذیر است [۸].

^۱ Methanol

^۲ Toluene

^۳ Methyl ethyl ketone

^۴ Xylenes

^۵ 1,1,1 trichloroethylene

سیستم‌های کاملاً آبی در سالیان اخیر مورد تحقیق فراوان قرار گرفته‌اند. مهم‌ترین معایب سیستم‌های آبی عدم توانایی در حل کردن کامل چسب‌های مختلف و مناسب است. بنابراین در سیستم‌های آبی مهم‌ترین مشکل پیدا کردن چسب مناسب است، از سوی دیگر حلال‌های آبی کمترین آسیب جانی را وارد می‌کنند [۸].

حلال مورد استفاده در عملیات ریخته‌گری نواری نباید پودر را تحت تأثیر قرار دهد. در کل حلال‌های آلی و آب در طیف وسیعی از ذرات پودر تأثیر مخربی ندارند. هرچند موارد استثنا وجود دارد. به عنوان مثال آلومینیوم نیترات در محلول‌های آبی فعل و انفعالاتی ایجاد می‌کند که تهیه لایه‌های نازک از آن را در سیستم‌های آبی مشکل می‌سازد. هنگام انتخاب نهایی، عامل مهم انتخاب حلال از بین چند گزینه، هزینه است [۸].

پراکنده‌ساز^۱

پراکنده‌ساز ماده افزودنی است که به سیستم اضافه می‌شود تا ذرات را از هم جدا نگه دارد. وظایف پراکنده‌ساز در دوغاب عبارت‌اند از:

۱. جدا کردن و جدا نگهداشتن ذرات از یکدیگر تا چسب بتواند هرکدام از ذرات را کاملاً پوشش دهد،
۲. بالا بردن مقدار ذرات جامد در سوسپانسیون پودر جهت حفظ چگالی متوسط بعد از افزودن چسب،
۳. کاهش مقدار حلال در سوسپانسیون پودر به منظور کاهش هزینه‌های مالی مربوط به حلال،
۴. کاهش مقدار حلال در سوسپانسیون به منظور بالا بردن سرعت خشک شدن و کاهش انقباض،
۵. کاهش آلودگی در مرحله خارج کردن مواد افزوده شده از نوار خام و قبل از عملیات تف جوشی.

^۱ Dispersant

زمانی که پودرها در نزدیکی هم قرار داشته باشند تمایل دارند تشکیل کلوخه^۱ دهند. نیروی جاذبه و نیروی چسبندگی به وسیله‌ی نیروی واندروالس^۲ به این امر کمک می‌کند. در یک سوسپانسیون مایع ذرات، خصوصاً زمانی که ذرات پودر میل کمی به تر شوندگی دارند، کلوخه‌ها جهت کاهش انرژی کلی سوسپانسیون از طریق کاهش سطح تماسی جامد-مایع، ایجاد می‌شوند. در طول سالیان متمادی مواد زیادی جهت جدا نگه داشتن ذرات از یکدیگر ساخته شده‌اند که پراکنده‌ساز نامیده می‌شوند. دوغاب پایدار، فاز پیوسته‌ای دارد که همه‌ی ذرات پودر را کاملاً احاطه کرده است و ذرات کاملاً در آن پراکنده شده‌اند. چنین دوغابی ویسکوزیته‌ی کمتری در مقابل دوغاب بدون پراکنده‌ساز دارد. پراکنده‌ساز عمل جداسازی ذرات را با استفاده از دو روش مانع استریک^۳ و دافعه یونی^۴ انجام می‌دهد. دافعه یونی اصطلاحی است که برای توصیف باردار کردن سطوح ذرات استفاده می‌شود، به طوری که ذرات از طریق دافعه الکتریکی یکدیگر را دفع می‌کنند. مانع استریک نیز به جداسازی ذرات از طریق پوشش دهی سطح ذرات و ایجاد مانع فیزیکی اطلاق می‌شود که مانع از چسبیدن سطوح ذرات به یکدیگر می‌شود [۸].

به صورت خلاصه می‌توان گفت که پراکنده‌ساز اولین عامل افزودنی به دوغاب است. چسب‌های پلیمری گاهی به عنوان پراکنده‌ساز قوی نیز عمل می‌کنند. در بعضی موارد مشاهده شده است که اثر چسب در پراکنده‌سازی ذرات از پراکنده‌ساز اولیه بسیار قوی‌تر است [۸].

آسیا

آسیاهای مختلفی به منظور پراکنده‌سازی ذرات سرامیکی مورد استفاده قرار می‌گیرند که در بسیاری از موارد محفظه مورد استفاده از جنس پلی‌آمید است. آسیاکاری مکانیکی علاوه بر پراکنده‌سازی ذرات باعث مخلوط شدن اجزاء موجود در سیستم شده و ترکیب همگن‌تری را فراهم می‌کند. وجود حالت اغتشاش در دوغاب حین آسیاکاری به پراکنده شدن بیشتر ذرات و شکستن کلوخه‌ها کمک می‌کند. [۸]

^۱ Flocc

^۲ Van der Waals forces

^۳ Steric hindrance

^۴ Ionic repulsion

چسب^۱

چسب مهم‌ترین ماده‌ی افزودنی فرایند است. چسب شبکه‌ای پلیمری ایجاد می‌کند که کل نمونه را جهت فرایند شکل دادن در کنار هم نگه می‌دارد. در واقع، نوار تر سرامیک، زمینه‌ای پلیمری است که مقدار زیادی سرامیک در آن تزریق شده‌اند [۸].

چسب مهم‌ترین اثر را بر خواص نوار تر دارد. خواصی از قبیل استحکام، انعطاف‌پذیری، مومسانی^۲، قابلیت ورقه ورقه شدن^۳، دوام، چقرمگی و همواری^۴ نوار تر تحت تاثیر نوع چسب مورد استفاده هستند. عوامل مهم انتخاب چسب، حلالیت، چگالی، هزینه، استحکام، اتمسفر پخت پودر، دمای خروج چسب و نوع محصولات جانبی هستند [۸].

برای ساخت نوار تر سرامیکی مناسب، در طول سال‌ها، چسب‌های متفاوت زیادی استفاده شده‌اند. اغلب این چسب‌ها در قالب دو خانواده تقسیم می‌شوند. خانواده‌ی پلی‌وینیل‌ها^۵ و خانواده‌ی پلی‌اکریلات‌ها^۶. هر کدام از این‌ها نقاط ضعف و قوت خاص خود را دارا می‌باشند. تفاوت اصلی آنها در خواص فرایند خروج چسب و باقیمانده‌ی فرایند مذکور در اتمسفرهای متفاوت است. در کل، تنها خاصیتی که همه‌ی چسب‌ها در آن مشترک‌اند، قابلیت تولید فیلم نازک است [۸].

پلی‌وینیل کلرات^۷ که به اختصار PVC خوانده می‌شود، معروف‌ترین چسب خانواده پلی‌وینیل‌ها است. در اغلب صنایع غذایی و نساجی از پلی‌وینیل الکل^۸ یا همان PVA استفاده می‌شود. هر دوی این چسب‌ها در ساخت نوارهای سرامیکی نیز کاربرد دارند؛ اما پرکاربردترین چسبی که در ریخته‌گری نواری استفاده می‌شود پلی‌وینیل بوتیرال^۹ است که تحت عنوان PVB شناخته می‌شود. از آنجاکه PVA در آب حل می‌شود، تمایل زیادی به استفاده از این چسب‌ها در مقابل چسب‌های ارگانیکی که قابل اشتعال هستند وجود دارد. پلاستی‌سایزرهای بسیاری برای PVB وجود دارد اما برای PVA و PVC پلاستی‌سایزرهای معدودی گزارش شده است [۸].

^۱ Binder

^۲ Plasticity

^۳ Laminatability

^۴ Smoothness

^۵ Polyvinyls

^۶ Polyacrylates

^۷ Polyvinyl chloride or PVC

^۸ Polyvinyl alcohol or PVA

^۹ Polyvinyl butyral

چسب‌های اکریلات نیز به صورت گسترده در ریخته‌گری نواری استفاده می‌شوند. هزینه، پسماند با آلودگی کمتر در اتمسفر طبیعی یا احیا کننده، استحکام و قابلیت انحلال از مزایای استفاده از این چسب‌ها است. بعضی از این مزایا با مزایای چسب‌های پلی‌وینیل یکسان هستند، اما این دو در مکانیزم تجزیه با یکدیگر تفاوت دارند. چسب‌های پلی‌وینیل می‌سوزند و اکسید می‌شوند، در حالی که پلیمرهای اکریلات در فرایند تجزیه از حالت شبکه‌ای خود خارج شده و تبخیر می‌شوند. این مکانیزم تجزیه، خارج کردن چسب را در محیط احیا کننده تسهیل می‌کند؛ زیرا خاکستر و پسماند کربنی کمتری باقی می‌گذارد. برای پودرهایی مثل کاربرد سیلیسیم و پودرهای فلزی که اتمسفر احیا کننده نیاز دارند، اغلب چسب‌های اکریلات استفاده می‌شود [۸].

چسب‌های فراوان دیگری نیز استفاده می‌شوند اما این دو گروه بیشتر گزارش شده‌اند. همان‌طور که قبلاً ذکر شد انتخاب چسب مهم‌ترین مرحله طرح‌ریزی یک دوغاب ریخته‌گری نواری است. از آنجا که انتخاب حلال توسط عواملی چون واکنش‌پذیری پودر، سلامتی، ایمنی و محدودیت‌های محیط زیستی محدود می‌شود؛ قابلیت انحلال چسب در حلال یک مسئله مهم تلقی می‌شود. از سوی دیگر، انتخاب اتمسفر تفجوشی نیز توسط پودر و سایر عناصری که در طول فرایند استفاده می‌شوند محدود می‌شود؛ از این رو تجزیه‌ی عاری از آلودگی چسب نیز مسئله‌ی مهم دیگری است که باید حین انتخاب چسب مدنظر قرار گیرد. دو عامل مهم دیگر در انتخاب نوع چسب، چقرمگی و استحکام هستند که به خاطر جابجایی‌های بعدی از اهمیت بالایی برخوردارند. همان‌طور که در ابتدای این بخش اشاره شد نوع چسب مورد استفاده بر چقرمگی و استحکام نوار خام تأثیرگذار است [۸].

پلاستی‌سایزر^۱

اغلب دوغاب‌های ریخته‌گری نواری حداقل یک افزودنی تحت عنوان «پلاستی‌سایزر» دارند. این عنوان به هر ماده‌ای که بتواند انعطاف‌پذیری نوار را افزایش دهد، اطلاق می‌شود. اگر پلاستی‌سایزر استفاده نشود، اغلب چسب‌های پلیمری، ورق‌ی نسبتاً مستحکم، سفت و شکننده می‌سازند. نقش پلاستی‌سایزر این است که انعطاف‌پذیری لازم را به نوار بدهد تا در حین شکل‌دهی ترک برداشته و آسیب نبیند. پلاستی‌سایزرها نیز مانند دیگر اجزا هیچ واکنش شیمیایی با سایر اجزا نمی‌دهند. پلاستی‌سایزرها به

^۱ Plasticizer

دودسته‌ی کلی تقسیم می‌شوند. دسته‌ی اول دمای T_g را اصلاح کرده، زنجیره‌های پلیمری بین ذرات را نرم می‌کنند و کمک می‌کنند تا زنجیره‌های پلیمری راحت‌تر کشیده شوند. نوع دوم پلاستی‌سایزرها از طریق روان‌کاری سطوح بین ذرات پودر، حرکت زنجیره‌های پلیمری را آسان‌تر کرده، انعطاف‌پذیری لازم را در نوار ایجاد می‌کنند [۸].

پلاستی‌سایزرها نوع I از طریق کوتاه کردن طول زنجیره‌های پلیمری و حل کردن جزئی آنها، دمای T_g را اصلاح کرده، نوار را در دمای خاص انعطاف‌پذیرتر می‌کنند. با پایین آمدن دمای T_g زنجیره‌های پلیمری بدون شکسته شدن، راحت‌تر کشیده شده و بازآرایی می‌شوند. افزودن مقدار زیاد پلاستی‌سایزر نوع I استحکام تسلیم نوار را کاهش داده، چسبندگی نوار به سطح حامل را افزایش می‌دهد. از پلاستی‌سایزهای نوع I می‌توان پروپیلن کربنات^۱، دی‌اکتیل فتالات^۲ و بوتیل بنزیل فتالات^۳ را نام برد [۸].

پلاستی‌سایزهای نوع II نه‌تنها از طریق روان‌کاری حرکت زنجیره‌های پلیمری را در نوار خشک تسهیل می‌کنند، بلکه از ایجاد اتصال عرضی^۴ بین زنجیره‌ها نیز جلوگیری می‌کنند. افزایش قابلیت تحرک زنجیره‌ها، کرنش شکست را افزایش داده، استحکام تسلیم نوار را کاهش می‌دهد. این امر به جلوگیری از ایجاد ترک در حین خشک شدن در نوارهای تر ضخیم‌تر کمک می‌کند. سطح زیرین نوار توسط سطح حامل مقید شده و حلال از سطح بالایی نوار تبخیر می‌شود؛ در نتیجه تنش‌های داخلی باعث به وجود آمدن عیب پیچش^۵، ترک و جدا شدن زودهنگام ورق از سطح حامل می‌شود. پلاستی‌سایزر نوع II قابلیت تسلیم شدن تحت تنش‌های ناشی از خشک شدن را در نوارهایی تا ضخامت ۰/۰۱۵ اینچ ایجاد می‌کند. همچنین اثر روان‌کاری پلاستی‌سایزر نوع II به جریان دوغاب زیر تیغه کمک می‌کند و از به وجود آمدن رگه و شیار در نوار تر جلوگیری می‌کند. استفاده از این پلاستی‌سایزها در فرمول‌بندی دوغاب، جدا شدن نوار تر از سطح زیرین را بهبود می‌بخشد؛ زیرا به عنوان لایه‌ی جداکننده در قسمت زیرین نوار قرار گرفته و سطح مشترک نوار و سطح ریخته‌گری زیرین را که می‌تواند از جنس پلیمر، استیل، شیشه یا گرانیت باشد را روان‌کاری می‌کند. این امر در

^۱ Propylene carbonate

^۲ Dioctyl phthalate

^۳ Butyl benzyl phthalate

^۴ Cross-linking

^۵ Curling

تولید محصولات تک لایه مفید است؛ اما مانع فرایند لایه‌گذاری در تولید محصولات چندلایه می‌شود [۸].

استفاده بیش از اندازه از پلاستی‌سایزر نوع II نوار را غیرقابل استفاده می‌کند؛ زیرا استحکام تسلیم نوار کمتر از تنش‌های کششی ناشی از نیروی وزن و تنش‌های به وجود آمده در حین جابجا کردن نوار تولیدی می‌شود [۸].

۳-۱ مروری بر مطالعات پیشین

تحقیقاتی که تاکنون پیرامون پیل‌های سوختی انجام شده است در بخش‌های قبلی مورد بحث قرار گرفته است. اکنون به بررسی مطالعاتی که تاکنون توسط محققان در زمینه بهبود کارایی الکترولیت‌های پیل سوختی صورت گرفته است پرداخته می‌شود. در ابتدا مطالعاتی که به ساخت الکترولیت‌های YSZ توسط روش ریخته‌گری نواری و بهینه‌سازی این روش می‌پردازند، ارائه می‌شود. سیجکوز و همکارانش [۱۳]، ساخت الکترولیت‌های YSZ را توسط روش ریخته‌گری نواری مورد مطالعه قرار دادند. در این روش از آب به عنوان حلال و از یک چسب ژلاتینی^۱ استفاده کردند. درصد پودر را در دوغاب ۶۰ درصد گزارش کردند و با این شرایط خواص رئولوژیکی مناسبی را مشاهده کردند. در ادامه لایه‌های تری با ضخامت‌های بین ۵۰ تا ۴۰۰ میکرومتر ساختند و پس از تفجوشی الکترولیت‌های بی‌عیب و کاملاً چگال به دست آوردند.

هان و همکارانش [۱۴]، بر روی پایدارسازی دانه‌ها و اندازه دانه YSZ در فرایند ریخته‌گری نواری مطالعاتی انجام دادند. به منظور بهبود کارایی و بالا بردن چگالی الکترولیت‌های نازک، اندازه‌دانه‌ی YSZ باید ریز باشد. هرچه اندازه دانه کوچک‌تر شود ضخامت ناحیه‌ی بین‌دانه‌ای^۲ به‌سرعت کاهش می‌یابد. تا جایی که در نهایت تنها ۱ تا ۳ لایه‌ی اتمی در ناحیه‌ی بین‌دانه‌ای می‌ماند. این ناحیه‌ی بین‌دانه‌ای، محل تجمع ناخالصی‌هایی است که مانع انتقال یون اکسیژن می‌شوند. دانه‌های YSZ مکعبی، در حین فرایند تفجوشی، به راحتی رشد می‌کنند. از این رو مین فنگ هان و همکارانش با

^۱ Gelatine Binder

^۲ Intergranular region

کنترل فرایند تفجوشی، الکترولیت‌های جامد YSZ را با محدوده اندازه دانه‌ی بین ۰/۱ تا ۱۵ میکرومتر ساختند.

تیماکول و همکارانش [۱۵]، الکترولیت‌های پیل سوختی حالت جامد را، به روش ریخته‌گری نواری آبی ساخته، سیستم‌های الکترولیتی YSZ با درصدهای متغیر ایتریا از ۳ تا ۵ درصد مولی را مطالعه کردند. برای حصول بالاترین هدایت الکتریکی و حداکثر چگالی ($< 99/07$ درصد چگالی تئوری)، دما و زمان تفجوشی را به ترتیب دمای 1450°C و زمان ۴ ساعت، گزارش کردند. در نتایج XRD، نمونه‌های الکترولیت، ساختار تک فاز مکعبی را برای ۸-۱۰ درصد مولی YSZ و فاز تتراگونال را برای ۳ درصد مولی YSZ مشاهده کردند. تصاویر SEM حاکی از آن بودند که هرچه دمای تفجوشی افزایش یابد، اکثر نمونه‌ها چگالی بیشتری داشته، خلل و فرج کاهش یافته‌اند، حال آن که در بعضی نمونه‌ها در نتیجه رشد دانه‌ها چگالی کاهش یافته است. بالاترین هدایت الکتریکی را برای 8YSZ، پس از ۴ ساعت تفجوشی در دمای 1450°C ، به میزان $30/11 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ در دمای 650°C به دست آوردند. مقادیر استحکام خمشی برای نوارهای الکترولیت تفجوشی شده $100-180 \text{ MPa}$ برای 8YSZ و $400-680 \text{ MPa}$ برای 3YSZ به دست آوردند.

آلبانو و همکارش [۱۶]، لایه‌های الکترولیتی YSZ را توسط روش ریخته‌گری نواری و با استفاده از پلی‌وینیل الکل به عنوان چسب و گلیسرین^۱ به عنوان پلاستی‌سایزر تولید نمودند. آنها خواص رئولوژیکی دوغاب را بر اساس درصدهای مختلف اجزای دوغاب مورد مطالعه قرار داده و اثر ترکیب دوغاب بر خواص لایه‌های خام و تفجوشی شده را بررسی کردند. آنها هم‌چنین نشان دادند که بهترین انعطاف‌پذیری در نسبت " گلیسرین/پلی‌وینیل الکل " با مقدار ۰/۷ مشاهده می‌شود.

گنزalez و همکارانش [۱۷]، خواص رئولوژیکی دوغاب‌های آبی مورد استفاده در روش ریخته‌گری نواری را مورد مطالعه قرار دادند. آنها از طریق کنترل غلظت پراکنده‌ساز، مقدار pH و زمان آسیاکاری؛ ویسکوزیته‌ی دوغاب را بهینه‌سازی کرده و خواص الکتریکی نوارهای تفجوشی‌شده را مورد مطالعه قرار دادند.

^۱ Glycerine.

در ادامه مطالعاتی مورد بررسی قرار می‌گیرند که با ترکیب روش ریخته‌گری نواری با سایر روش‌ها، ساخت کامپوزیت با استفاده از مواد مختلف و استفاده از دیگر روش‌های ساخت الکترولیت‌ها سعی در بهینه‌سازی خواص مکانیکی و الکتریکی الکترولیت‌ها دارند.

لی و همکارانش [۱۸]، توسط ترکیب روش‌های ریخته‌گری همزمان^۱ و پخت همزمان^۲، الکترولیت‌های YSZ نازک با زیرلایه آندی Ni-YSZ را در ابعاد ۶۵mm در ۶۵mm با موفقیت ساختند. پیل ساخته شده کاملاً تخت و عاری از هرگونه تاب و ترک و ورقه ورقه شدگی بود. این امر به طور قابل ملاحظه‌ای قابلیت تولید را افزایش داده و هزینه‌های ساخت را کاهش می‌دهد. با استفاده از الکترولیت‌هایی با ضخامت ۱۰ میکرومتر مقدار ولتاژ جریان باز^۳ پیل را ۱/۳ ولت به دست آوردند که به مقادیر تئوری نزدیک است.

وانگ و همکارانش [۱۹]، ضمن ارائه روشی جدید برای ساخت پیل‌های سوختی با زیرلایه آندی، تحت عنوان ریخته‌گری نواری آبی چندلایه، روی تأثیر نسبت‌های مختلف پودرهای YSZ بر روی تختی سطوح وسیع پیل‌های با زیرلایه آندی و فیلم‌های الکترولیتی مطالعاتی انجام دادند. بدین منظور یک لایه YSZ چگال را با زیر لایه NiO-YSZ اتصال داده و بعد از آزمایش، هیچ اثری از ترک و ورقه ورقه شدن مشاهده نکردند. با استفاده از H₂ به عنوان سوخت و هوا به عنوان اکسنده در دمای ۸۰۰°C، حداکثر چگالی توان پیل به مقدار ۰/۸ Wcm⁻² رسیده و مقاومت مخصوص سطحی به مقدار ۰/۷۹ Ωcm² کاهش یافت.

کپدیولا و همکارانش [۲۰]، با استفاده از ترکیب روش‌های ریخته‌گری دوغابی، چندلایه‌نشانی^۴ و تف‌جوشی، لایه‌های سرامیکی YSZ را با چگالی بالا ساختند و خواص ساختاری اصلی لایه‌های تر و تف‌جوشی‌شده‌ی YSZ تولید شده توسط روش‌های مختلفی مانند چندلایه‌نشانی، ریخته‌گری نواری، ریخته‌گری تحت خلأ^۵، فشار تک‌محوره^۶، قالب‌گیری تزریقی^۷ و اکستروژن^۸ را با یکدیگر مقایسه کردند.

^۱ Co-tape casting

^۲ Co-firing

^۳ Open Current Voltage

^۴ Multi-folding lamination

^۵ Vacuum casting

^۶ Uniaxial pressing

^۷ Injection moulding

^۸ Extrusion

روش چندلایه‌نشانی که توسط آنها معرفی شد اجازه می‌دهد که نمونه‌هایی با چگالی تر و تف‌جوشی شده‌ی بالاتری نسبت به لایه‌های تولیدشده توسط ریخته‌گری نواری ساده تولید شود. آنها همچنین با کنترل پارامترهای دما و زمان گرمادهی، رشد دانه‌ها و چگالی نمونه‌ها را بهبود بخشیدند. زینگ و همکارانش [۲۱]، الکترولیت‌های YSZ را توسط روش فشردن خشک^۱ روی زیرلایه‌ی آندی تولید کردند. در ادامه پیل سوختی اکسید جامدی را با استفاده از لایه الکترولیت مذکور ساخته و راه‌اندازی کردند. در دمای ۸۰۰°C، ولتاژ مدار را ۱/۰۶V و حداکثر چگالی توان را ۰/۷۹Wcm⁻² گزارش کردند.

لی و همکارانش [۲۲]، روش لایه‌نشانی عمودی^۲ را جهت ساخت فیلم‌های نازک با چگالی بالا از YSZ برای کاربرد در SOFC ها معرفی کردند. آنها عنوان کردند که هرچه غلظت پراکنده‌ساز YSZ و زمان رسوب‌گیری افزایش یابد، ضخامت فیلم‌های YSZ افزایش می‌یابد. فیلمی چگال از YSZ را با ۵ مرتبه تکرار رسوب‌گیری با استفاده از ۲/۵ درصد وزنی پراکنده‌ساز YSZ با موفقیت آماده کرده، سپس توسط آزمایش‌های الکتروشیمیایی روی SOFC متشکل از الکترولیت فیلم فوق نشان دادند که در دمای ۷۰۰°C، ولتاژ مدار باز ۱/۰۷V و در دمای ۸۰۰°C، حداکثر چگالی توان ۰/۴Wcm⁻² است.

موری و همکاران [۲۳]، الکترولیت‌های کامپوزیتی 8YSZ و آلومینا را ساخته و خواص الکتریکی و مکانیکی لایه‌های مذکور را بر اساس درصد وزنی آلومینا مورد مطالعه قرار دادند. آنها از طریق آسیاکاری پودرهای 8YSZ و آلومینا را مخلوط کرده، قرص‌های کامپوزیتی را از طریق فشار ایزواستاتیک^۳ ۲۰۰MPa ساختند. در نهایت بالاترین استحکام خمشی ۳ نقطه را با افزودن ۲۰wt.% آلومینا در دمای ۱۰۰۰°C مقدار ۳۲۰MPa و هدایت الکتریکی آن را ۰/۱ S/cm گزارش کردند.

لیو و همکارانش [۲۴]، ریزساختار و خواص مکانیکی سرامیک‌های 8Y-FSZ^۴ را که BaTiO₃ به آن افزوده شده را مطالعه کردند. آنها برای نمونه‌ای با ۵wt.% BaTiO₃ که در دمای ۱۴۷۵°C به مدت ۳ ساعت تف‌جوشی شده بود، مقدار چقرمگی شکست را ۶/۰۱MPa√m به دست آوردند.

^۱ Dry Pressing.

^۲ Vertical Deposition

^۳ Isostatic Pressure.

^۴ 8 mol% yttria – Fully Stabilized Zirconia.

گریل [۲۵]، روش تزریق پلیمر را برای ساخت سرامیک‌های کامپوزیتی معرفی کرد. در این روش از طریق افزودن فاز مایع به یک نمونه متخلخل، کامپوزیت چگال ساخته می‌شود. وی همچنین مزایا، قابلیت‌ها و محدودیت‌های این روش را مورد بحث و بررسی قرار داد.

قطعی و همکارانش [۲۶]، الکترولیت‌های کامپوزیتی 3YSZ/8YSZ را با ۱۰، ۲۵ و ۳۵ درصد وزنی ساختند. همه رده‌های کامپوزیت، پایداری ساختاری مناسبی را حین تفجوشی نشان دادند. حضور ذرات 3YSZ مانع رشد دانه‌های فاز مکعبی شده و فاز مکعبی حاصله اندازه دانه‌ی کوچک‌تری نسبت به 8YSZ خالص نشان داد. همچنین مشاهده کردند که افزودن ذره‌های 3YSZ به زمینه‌ی 8YSZ رسانایی الکتریکی را کاهش می‌دهد و پایین‌ترین رسانایی الکتریکی را برای نمونه با ۳۵ درصد وزنی 3YSZ به دست آوردند. الکترولیت‌های کامپوزیتی، مقدار کمتر انرژی فعال‌سازی رسانایی الکتریکی را در مقابل 8YSZ خالص نشان دادند. آن‌ها همچنین مشاهده کردند، با افزودن 3YSZ مشارکت مرزدانه‌های الکترولیت‌های کامپوزیتی در رسانایی مجموع کاهش می‌یابد. کاهش مشارکت مرزدانه‌ها^۱ در رسانایی مجموع همراه با مقدار کمتر انرژی فعال‌سازی رسانایی الکتریکی می‌تواند در طراحی الکترولیت‌های جامد با کارایی بهتر و دماهای کاری پایین‌تر، مفید واقع شود.

سوسیو و همکارانش [۲۷]، ریخته‌گری نواری پایه آبی را به منظور ساخت کامپوزیت‌های 3YSZ/8YSZ جهت استفاده در پیل‌های سوختی حالت جامد مطالعه کردند. تحلیل‌های XRD، ساختار تک‌فازی مکعبی را برای 8YSZ خالص و نمونه‌های کامپوزیتی 3YSZ+8YSZ با ۷۵٪، 8YSZ نشان دادند. 3YSZ خالص و نمونه‌های کامپوزیتی 3YSZ + 8YSZ با ۷۵٪، 3YSZ، به ترتیب حضور فازهای مونوکلینیک و تتراگونال را نشان دادند. اندازه‌گیری‌های امپدانس اعمال شده روی نمونه‌های کامپوزیتی نشان دادند که رسانایی یونی این نمونه‌ها نسبت به مواد خالص اصلاح شده است. آن‌ها رسانایی یونی بالا در دماهای بالاتر را به ساختار مکعبی نسبت دادند.

^۱ Grain boundary contribution

۴-۱ معرفی تحقیق حاضر

با توجه به مطالب بیان شده در قسمت‌های گذشته هدف از اجرای این تحقیق دو جنبه ارائه شده در زیر می‌باشد:

۱. ساخت لایه‌های نازک انواع الکترولیت‌های پایه زیرکونیا به روش ریخته‌گری نواری و بررسی خواص مکانیکی آنها.

۲. بررسی کارایی لایه‌های نازک کامپوزیتی تهیه شده به روش تلفیقی ریخته‌گری نواری-تزریق پلیمری.

در روش تلفیقی ریخته‌گری نواری-تزریق پلیمری، لایه‌های نازک 3YSZ که توسط روش ریخته‌گری نواری ساخته شده‌اند، پس از اینکه تحت عملیات خارج کردن مواد پلیمری قرار گرفته و به صورت متخلخل درآمدند، در محلول نیترات ایتريم غوطه‌ور می‌شوند تا نیترات ایتريم، خلل و فرج را پر کنند. در مرحله‌ی بعد عملیات تجزیه نیترات صورت می‌گیرد تا نیترات از نمونه خارج شده و ایتريا در آن باقی بماند. مزیت استفاده از این روش در مقایسه با مخلوط کردن ساده‌ی پودرهای 3YSZ و 8YSZ که توسط سوسیو و همکاران [۲۷] انجام شده است، در توزیع یکنواخت‌تر فازها در روش تزریق پلیمر است. توزیع یکنواخت فازها اثرات مفیدی بر خواص مکانیکی و الکتريکی لایه‌های نازک سرامیکی دارد.

در ادامه خواص مکانیکی و الکتريکی لایه‌های کامپوزیتی ساخته شده توسط این روش مورد بررسی قرار گرفته و نتایج با خواص مکانیکی و الکتريکی الکترولیت‌های خانواده YSZ و نمونه‌ای که سوسیو و همکارانش از طریق مخلوط کردن ساده‌ی پودرهای 3YSZ و 8YSZ ساخته‌اند مقایسه می‌شود. تاکنون مطالعه‌ی جامعی در مورد خواص مکانیکی خانواده YSZ صورت نگرفته است؛ از این رو مطالعه و مقایسه‌ی این خواص در خانواده YSZ از جنبه‌های نوآوری تحقیق حاضر است. از دیگر مطالعات صورت گرفته در این تحقیق، بررسی و بهینه‌سازی پارامترهای روش ریخته‌گری نواری در ساخت الکترولیت‌های خانواده YSZ است. این پارامترها شامل درصد بهینه‌ی مواد مورد استفاده در فرایند ریخته‌گری نواری مانند درصد پودر، حلال، پراکنده‌ساز، چسب و پلاستی‌سایزر؛ زمان بهینه‌ی اجرای مراحل مختلف روش ریخته‌گری نواری، نحوه‌ی هوازدايي، دما و زمان تف‌جوشي، دما، زمان و تعداد دفعات غوطه‌ور شدن نمونه‌ها در محلول نیترات ایتريم می‌شود.

فصل دوم این پایان‌نامه به معرفی مواد اولیه مورد استفاده، روش آزمایشگاهی به کار رفته، نحوه خشک کردن، پخت و تفجوشی نمونه‌ها و معرفی آزمون‌های انجام شده بر نمونه‌ها اختصاص دارد. فصل سوم نیز گزارشی از نتایج مشاهده شده در آزمون‌ها را ارائه می‌کند. در نهایت نتیجه‌گیری و پیشنهادهای ادامه کار در فصل چهار آمده است.

فصل ۲ روش آزمایشگاهی

این فصل به مرور مواد اولیه‌ی استفاده‌شده، روش آزمایشگاهی به کار رفته و روش‌های ارزیابی خواص نمونه‌ها می‌پردازد.

۱-۲ مواد اولیه

در این تحقیق از ۳ نوع پودر 3YSZ، پودر 5YSZ و پودر 8YSZ محصول شرکت توسو^۱ استفاده شد. جدول ۱-۲ خواص مهم بعضی از این پودرها را به‌اختصار نشان می‌دهد.

جدول ۱-۲- خواص پودرهای استفاده شده.



مشخصه	3YSZ [28]	5YSZ[28]	8YSZ [28]
شکل ظاهری	پودر سفید	پودر سفید	پودر سفید
مساحت سطح ویژه (m ² /g)	۱۶±۳	۷/۴	۷±۲
چگالی (g/cm ³)	۶/۰۵	۵/۸۵	۵/۹
عدد سختی (HV 10)	۱۲۵۰	۱۲۵۰	۱۲۵۰
استحکام خمشی در دمای اتاق (MPa)	۱۲۰۰	۱۰۰۰	۳۰۰

شکل ۱-۲- پودر 3YSZ

^۱ Tosoh.

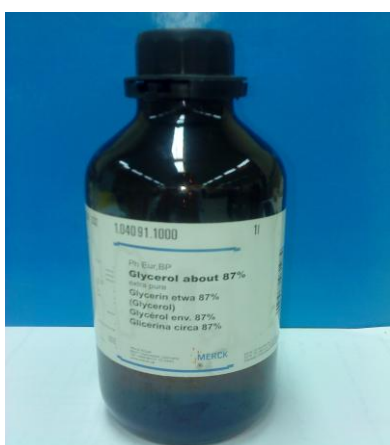
حلال مورد استفاده آب مقطر است. هم‌چنین از آمونیوم پلی‌اکریلات با نام تجاری دولاپیکس^۱ به عنوان پراکنده‌ساز، آمونیاک جهت تنظیم pH دوغاب، گلیسرین به عنوان پلاستی‌سایزر و پلی‌وینیل الکل به عنوان چسب استفاده شد. جداول ۲-۲، ۲-۳ و ۲-۴ خواص این مواد را نشان می‌دهد.



شکل ۲-۲- دولاپیکس.

جدول ۲-۲- خواص Dolapix CE64 [۲۹].

مشخصه	مقدار
شکل ظاهری	مایع زردرنگ
قابلیت انحلال	قابل حل در آب
چگالی در دمای ۲۰°C (g/cm ³)	۱/۲
pH	۷



شکل ۳-۲- گلیسرین.

جدول ۲-۳- خواص گلی‌سری‌ن (Merck) [۳۰].

مشخصه	مقدار
شکل ظاهری	مایع بی‌رنگ
جرم مولی (g/mol)	۹۲/۱
چگالی (g/cm ³)	۱/۲۳ - ۱/۲۱۹
درصد خلوص	۸۷
pH	۵
دمای جوش (°C)	۲۹۰



شکل ۴-۲- پلی‌وینیل الکل.

جدول ۲-۴- خواص پلی‌وی‌نی‌ل الکل (Merck) [۳۱].

مشخصه	مقدار
شکل ظاهری	پودر سفید
چگالی (g/cm ³)	۱/۳
دمای ذوب (°C)	۲۰۰

^۱ Dolapix CE 64 (Zschimmer & Schwarz).

علاوه بر این از یک محفظه‌ی پلی‌آمیدی و گلوله‌های سرامیکی از جنس زیرکونیا جهت دوغاب‌سازی بهره گرفته شد.

۲-۲ روش انجام آزمایش

۱-۲-۲ آماده سازی دوغاب

ابتدا مواد موردنیاز، به نسبت مناسب روی ترازوی با دقت هزارم میلی‌گرم، که در شکل ۲-۵-الف نشان داده شده است، توزین می‌شود؛ سپس آب مقطر، پراکنده‌ساز و آمونیاک را به همراه گلوله‌های سرامیکی در ظرف پلی‌آمید ریخته؛ روی دستگاه آسیاکاری، که در شکل ۲-۵-ب قابل مشاهده است، به مدت ۱۰ دقیقه مخلوط می‌گردد.



شکل ۲-۵ - الف) ترازوی توزین، ب) دستگاه آسیاکاری.

در ادامه کسری از پودر موردنیاز افزوده می‌شود. افزودن تدریجی پودر از تشکیل کلوخه جلوگیری کرده و به مخلوط شدن بهتر آن کمک می‌کند؛ به‌علاوه اضافه نمودن حداکثر مقدار پودر را به دوغاب میسر می‌سازد. در هر مرحله پس از افزودن پودر به مدت ۲ ساعت و با سرعت ۲۰ دور بر دقیقه و پس از افزودن قسمت نهایی پودر، به مدت ۱۴ ساعت آسیا صورت می‌گیرد. در این مدت، گلوله‌های سرامیکی کلوخه‌های موجود را خرد کرده و پراکنده‌ساز روی سطوح ذرات را کاملاً می‌پوشاند تا از دو طریق مانع استریک و دافعه یونی، ذرات را از هم جدا نگه‌داشته، دوغابی پایدار تولید نماید.

در مرحله بعد گلیسرین که نقش پلاستی‌سایزر را ایفا می‌کند به دوغاب اضافه می‌شود و ۲۰ ساعت با سرعت ۷ دور بر دقیقه آسیا می‌شود. سرعت و زمان آسیا در این مرحله و مرحله‌ی بعد که افزودن چسب است نقش کلیدی در کیفیت دوغاب دارد؛ زیرا هرگونه تخطی از این مقادیر باعث تشکیل حباب در دوغاب می‌گردد. گلیسرین از طریق روان‌کاری حرکت زنجیره‌های پلیمری را در دوغاب تسهیل نموده؛ باعث افزایش کرنش شکست و کاهش استحکام تسلیم دوغاب می‌گردد. در نتیجه از ایجاد ترک‌های حین خشک شدن جلوگیری می‌کند. علاوه بر این استفاده از آن به جدا شدن نوار تر از سطح زیرین کمک می‌کند [۸].

در نهایت مقدار مناسبی چسب به دوغاب افزوده و به مدت ۱۴ ساعت با سرعت ۵ دور بر دقیقه آسیا می‌گردد. چنانچه چسب استفاده‌شده به‌خوبی حل‌نشده و کاملاً یکدست نباشد باعث ایجاد کلوخه در دوغاب می‌گردد.

۲-۲-۲ ساخت چسب

برای تولید چسب مقدار ۲۵۰ میلی‌لیتر آب مقطر را درون بشر ریخته و بر روی همزن مغناطیسی، که در شکل ۲-۶ مشاهده می‌شود، تا دمای 85°C حرارت داده می‌شود. سپس پلی‌وینیل الکل در مقادیر کم یعنی ۰/۵ تا ۱ گرم به آب اضافه می‌شود تا کاملاً حل گردیده و از تشکیل کلوخه جلوگیری شود. در حین اضافه کردن چسب، دمای محلول کنترل می‌شود تا از 85°C پایین نیاید. برای انتقال بهتر حرارت، بشر توسط ورق آلومینیومی پوشانده می‌شود. این کار از یک‌سو سرعت حل شدن را افزایش می‌دهد و از سوی دیگر به انتقال یکنواخت حرارت کمک می‌کند. انتقال غیریکنواخت حرارت و هم‌چنین حرارت زیاد باعث چسبیدن پلی‌وینیل الکل به ته بشر می‌شود. گذاشتن درپوش بر روی بشر از تبخیر حلال و ایجاد فیلم نازک از پلی‌وینیل الکل، روی سطح جلوگیری کرده مانع جذب ناخالصی از محیط می‌شود. تشکیل فیلم نازک روی سطح به‌شدت از دقت عملیات کم می‌کند. چسبی که در این مطالعه ساخته و مورد استفاده قرار گرفت دارای غلظت ۱۵wt.% است؛ یعنی ۱۰۰ گرم از چسب مذکور حاوی ۱۵ گرم پلی‌وینیل الکل است. پس از اینکه چسب به غلظت مناسب رسید، از یک صافی عبور داده شده و در ظرف دربسته‌ای نگهداری می‌گردد. محلول ساخته‌شده دارای حباب است، بنابراین باید آن را مدتی درون ظرف دربسته نگهداشت تا حباب، روی سطح محلول آمده و از آن

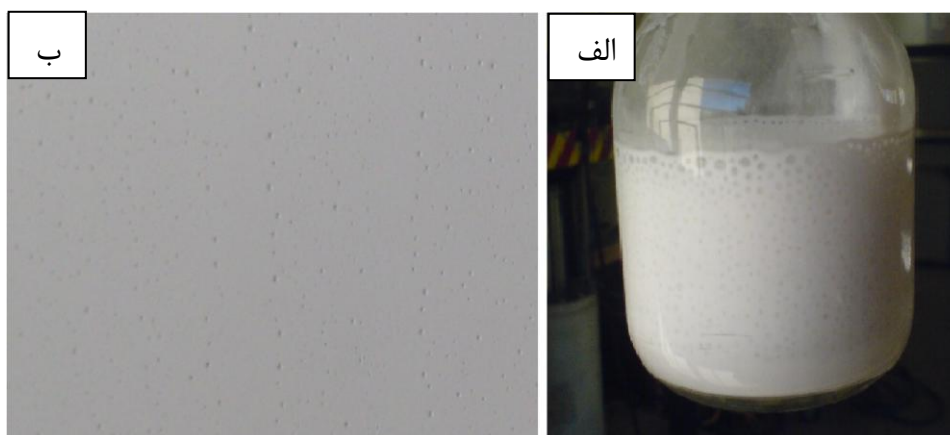
خارج شود. ذکر این نکته ضروری است که محلول پلی‌وینیل الکل در حین نگهداری دچار رسوب می‌شود و باید قبل از استفاده در حرارت مناسب هم زده شود.



شکل ۲-۶- همزن مغناطیسی.

۳-۲-۲ هوا زدایی دوغاب

با وجود رعایت تمامی نکات لازم، دوغاب ساخته‌شده حاوی مقداری حباب است. شکل ۲-۷ دوغاب و نوار خام تولیدی حاوی حباب را نشان می‌دهد.



شکل ۲-۷- الف) دوغاب حاوی حباب، ب) حفره‌های به جا مانده در نوار خام.

برای خارج کردن حباب از دوغاب عملیات هوازدایی^۱ در دو مرحله انجام می‌شود. در مرحله اول پس از خارج کردن گلوله‌ها عملیات آسیاکاری به مدت ۲۴ ساعت و با سرعت ۲ دور بر دقیقه ادامه می‌یابد. کسر بزرگی از حباب‌ها در این مرحله از بین می‌روند. در مواردی که همچنان حباب وجود داشته باشد، فشار خلأ در حدود ۷۰۰ mmHg لازم است تا به مدت چند دقیقه هوای اضافی از درون دوغاب خارج شود. در این حین، چرخاندن یک پره درون دوغاب سرعت عمل را بالا می‌برد [۸]. بدین منظور عملیات هوازدایی توسط پمپ خلأ، که در شکل ۲-۸ قابل مشاهده است، از طریق مکش هوای داخل ظرف دوغاب انجام می‌گیرد. در هر مرحله برای بررسی اثر فرایند هوازدایی، مقداری از دوغاب تحت عملیات ریخته‌گری نواری قرار گرفته و تعدادی نمونه ساخته می‌شود.



شکل ۲-۸- پمپ خلأ.

۲-۲-۴ روند انجام فرایند ریخته‌گری نواری

دوغاب بدون حباب، سپس تحت عملیات ریخته‌گری نواری قرار می‌گیرد. نمونه‌ی آزمایشگاهی دستگاه دکتر بلید که در شکل ۲-۹ مشاهده می‌شود دارای تیغه‌ای است که ارتفاع آن توسط ریزسنج کنترل می‌شود. ارتفاع تیغه تعیین‌کننده‌ی ارتفاع نوار تر است. در این مطالعه شیشه به عنوان سطح حامل انتخاب گردید. استفاده از شیشه تأثیر مناسبی روی کیفیت سطح لایه‌های تولیدشده دارد؛ همچنین جدا شدن آسان‌تر لایه‌ها از سطح را امکان‌پذیر ساخته و از بروز عیوبی مانند ریلی شدن نوار خام

^۱De-Airing

جلوگیری می‌کند. جهت جلوگیری از ورود هرگونه آلودگی، قبل از انجام فرایند ریخته‌گری سطح شیشه توسط آب مقطر شستشو می‌شود. توانایی جدا شدن لایه‌های تر بدون عیب، یکی از مهم‌ترین چالش‌های اجرای این فرایند است. از این رو اثر لایه‌ی زیرین بر روی توانایی جدا شدن نوار تر از طریق فراهم کردن ۳ بستر مورد بررسی قرار گرفت. بدین منظور تعدادی نمونه بر روی شیشه‌هایی که توسط افشانه‌ی سیلیکون و گلیسیرین پوشش داده شده و تعدادی نیز بر روی شیشه ریخته‌گری می‌شود.



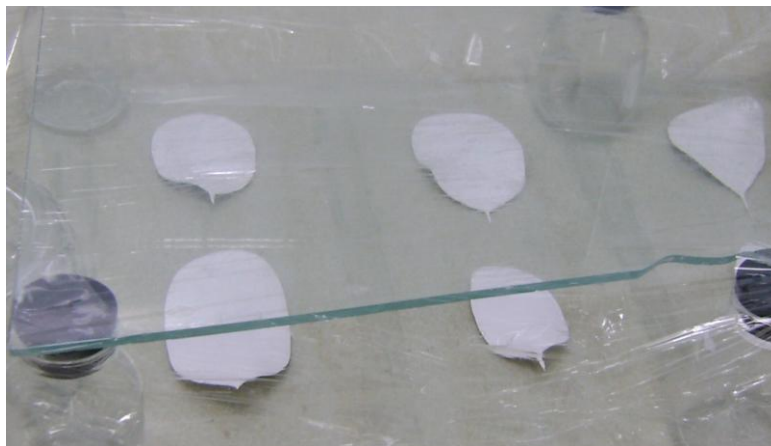
شکل ۲-۹- دستگاه دکتر بلید استفاده شده در این تحقیق.

برای اجرای فرایند، ابتدا مقداری دوغاب روی سطح شیشه ریخته و سپس دستگاه از روی آن عبور داده می‌شود. برای ساخت لایه‌های نازک با ضخامت‌های مختلف، ارتفاع تیغه توسط ریزسنج تنظیم می‌شود. از این طریق اثر مقدار ضخامت روی توانایی جدا شدن نوار تر و همچنین بروز عیوب ریخته‌گری نواری مورد مطالعه قرار می‌گیرد.

۲-۲-۵ خشک کردن نمونه‌ها

در ادامه روی نوارهای ریخته‌شده توسط لایه‌ای از سلفون پوشانده می‌شود تا علاوه بر محافظت در برابر آلودگی، خشک شدن تدریجی و یکنواخت دوغاب پهن شده را میسر سازد. مقدار زمان خشک شدن نمونه‌ها بسته به ضخامت لایه‌ی ریخته‌شده بین ۲۴ تا ۴۸ ساعت متغیر خواهد بود. در این مدت

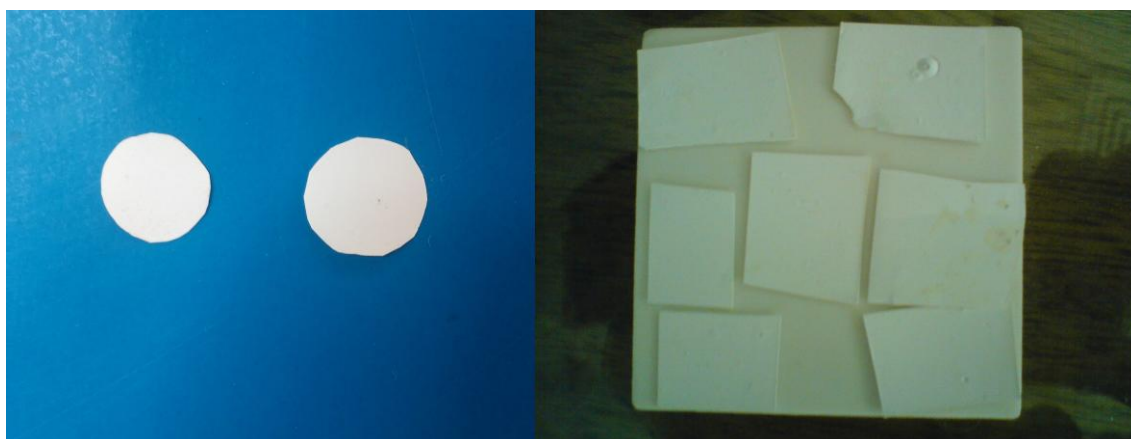
حلال به سطح نوار آمده و تبخیر می‌شود. نمایی از محیط خشک شدن نمونه‌ها در شکل ۲-۱۰ قابل مشاهده است.



شکل ۲-۱۰- محیط خشک شدن نوارهای ریخته شده.

۲-۲-۶ خارج کردن مواد پلیمری^۱

نوارهای تر جدا شده در ابعاد مناسب بریده شده و آماده عملیات خارج کردن مواد پلیمری در کوره می‌شود. شکل ۲-۱۱ نمونه‌های آماده شده را نشان می‌دهد. هم‌چنین بعضی از نمونه‌ها جهت انجام فرایند تزریق پلیمری انتخاب می‌شوند که در بخش‌های بعد به تفصیل مورد بحث قرار خواهد گرفت.



شکل ۲-۱۱- نمونه‌های آماده شده جهت خارج کردن مواد پلیمری.

^۱ De-Binding

عملیات خارج کردن مواد پلیمری جهت خروج مواد پلیمری است که برای سهولت ریخته‌گری به پودر اضافه شده بودند. مواد پلیمری جزء مصرف شدنی فرایند هستند و باید قبل از تفجوشی از نمونه خارج شوند. هرگونه ناکامی در حذف این مواد قبل از عملیات تفجوشی می‌تواند منجر به ایجاد اعوجاج، ترک و آلودگی در محصول نهایی شود. حذف مواد پلیمری باید به گونه‌ای انجام شود که هیچ‌گونه گسیختگی و جدایش در پیکره‌ی ذرات پودری قطعه ایجاد نکند؛ از این‌رو عملیاتی بسیار دقیق و حساس است. از سوی دیگر این عملیات باید به گونه‌ای انجام شود که قطعه استحکام کافی را به منظور حفظ شکل و انجام عملیات تفجوشی داشته باشد.

برای این منظور نمونه‌ها را در کوره چیده؛ با سرعت $111^{\circ}\text{C}/\text{h}$ به دمای 600°C رسانده و سپس به مدت ۲ ساعت در این دما نگهداری می‌شود و در نهایت در داخل کوره به آرامی سرد می‌شود تا به دمای محیط برسد. نیرویی که در این مرحله ذرات پودر را در کنار هم نگه می‌دارد نیروی حاصل از تماس سطحی ذرات با یکدیگر است. شکل ۲-۱۲ کوره‌ی خارج کردن مواد پلیمری و نحوه‌ی چیدمان نمونه‌ها در کوره را نشان می‌دهد.



شکل ۲-۱۲- کوره خارج کردن مواد پلیمری (Paragon Industries, L.P.).

۲-۲-۷ تفجوشی^۱

از آنجایی که قطعه‌های که مواد پلیمری آن خارج شده، متخلخل است، بسیار ظریف و شکننده است؛ از این رو تحت عملیات تفجوشی قرار می‌گیرد. به منظور حفظ شکل و جلوگیری از ایجاد تغییرات ابعادی در فرایند تفجوشی، دما و زمان نگهداری در دمای تفجوشی باید به دقت تعیین و مورد کنترل قرار گیرد. قطعه نهایی پس از تفجوشی می‌تواند تا ۹۷ درصد چگالی تئوری را داشته باشد. فرایند تفجوشی در چند مرحله انجام می‌گیرد. ابتدا پیوند اولیه‌ای بین ذرات به وجود می‌آید. بیشترین تغییر در میزان استحکام، در این مرحله رخ می‌دهد، ولی انقباضی در ساختار اتفاق نمی‌افتد. در این حالت در نقاطی که ذرات در تماس کامل با یکدیگر هستند گلوگاهی بین دو ذره به وجود می‌آید. سپس شعاع انحنا گلوگاه تشکیل شده بین ذرات شروع به افزایش می‌کند. در مرحله بعد در اثر انجام مکانیزم‌های نفوذی حفره‌ها از حالت مرتبط به حفره‌های منفرد تبدیل می‌شوند. حفره‌ها با شکل‌های مختلف دارای انرژی‌های متفاوتی هستند که این موضوع به دلیل سطح ویژه متفاوت آنهاست. در این میان حفره‌های کروی به دلیل سطح حداقلی خود دارای کمترین انرژی می‌باشند. در این مرحله در اثر کاهش انرژی سطحی، شکل حفره‌ها از حالت غیرمنظم به حالت گرد تبدیل می‌شود. در ادامه حفره‌ها شروع به از بین رفتن می‌کنند؛ به این صورت که حفره‌های بزرگ به قیمت از بین رفتن حفره‌های کوچک‌تر، بزرگ‌تر شده و تعداد زیاد حفره‌های ریز و پراکنده، به تعداد کم حفره‌های درشت تبدیل می‌شوند. این موضوع به دلیل تمایل ماده به کم کردن انرژی خود از طریق کاهش سطح حفره‌های باقی‌مانده است [۳۲].

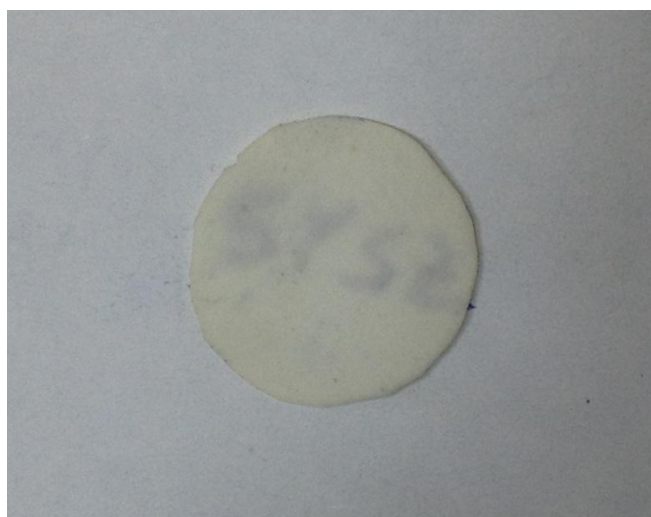
برای انجام عملیات تفجوشی، نمونه‌ها داخل کوره‌ی مربوطه که در شکل ۲-۱۳ نشان داده شده است چیده شده و سپس با سرعت 282°C/h حرارت داده می‌شود. نمونه‌ها در دمای 1450°C به مدت ۲ ساعت نگهداشته شده و در نهایت در داخل کوره تا دمای محیط سرد می‌شوند.

^۱ Sintering



شکل ۲-۱۳- کوره تفجوشی (Azar Furnaces, Molybdenum Disilicide).

شکل ۲-۱۴ نمونه تولیدشده از پودر 5YSZ را نشان می‌دهد. شفافیت نمونه بیانگر ضخامت کم آن است.



شکل ۲-۱۴- نمونه 5YSZ تفجوشی شده.

۲-۲-۸ ساخت نمونه کامپوزیتی به روش تلفیقی تزریق پلیمر-ریخته‌گری نواری همان‌طور که در فصل اول بیان شد یکی از اهداف این تحقیق، ارائه روشی ساده، کم‌هزینه و کارآمد جهت ساخت لایه‌های کامپوزیتی 3YSZ/8YSZ است. برای این منظور لایه‌های 3YSZ توسط روش ریخته‌گری نواری تولید گردیده، مواد پلیمری آن زدوده شده و به صورت متخلخل درمی‌آیند. در این مرحله لایه‌های مذکور آماده‌ی اجرای فرایند تزریق پلیمر هستند. فرایند تزریق پلیمر باید قبل از

تف جوشی انجام شود؛ زیرا پس از تفجوشی علاوه بر اینکه چگالی قطعه به چگالی تئوری نزدیک شده و حجم حفره‌ها به شدت کاهش می‌یابد؛ ارتباط حفره‌ها با یکدیگر و با سطح خارجی قطعه قطع شده و به صورت حفره‌های منفرد درمی‌آیند؛ در نتیجه قابلیت نفوذ فاز ثانویه از بین می‌رود. ابتدا محلول نیترات ایتريم ساخته شد. برای این منظور ۱۰ گرم ایتريا در ۱۵۰CC نیتريك اسيد ريخته و حرارت داده می‌شود تا حجم کل محلول به ۲۰CC کاهش یابد. سپس همان‌طور که در شکل ۲-۱۵ مشاهده می‌شود لایه‌های 3YSZ در محلول نیترات ایتريم غوطه‌ور می‌شوند تا نیترات ایتريم تمام خلل و فرج لایه‌های متخلخل را پرکند. این آزمایش توسط محلول نیترات ایتريم که حاوی ۱۰ گرم ایتريا در ۳۰CC و ۵۰CC است نیز تکرار می‌شود تا اثر غلظت محلول نیترات ایتريم بر کارایی فرایند مورد مطالعه قرار گیرد. در این مرحله نمونه‌ها در هوای آزاد خشک شده و در کوره قرار داده می‌شود. برنامه کوره مشابه برنامه خارج کردن مواد پلیمری است؛ بدین‌صورت که ابتدا با سرعت ۱۱۱°C/h حرارت داده می‌شود تا به دمای ۶۰۰°C برسد و ۲ ساعت در دمای مذکور نگهداشته شده و در نهایت در داخل کوره سرد می‌شود تا به دمای محیط برسد. در نتیجه نیترات تجزیه‌شده و از نمونه خارج می‌شود و ایتريا در خلل و فرج باقی می‌ماند. در ادامه از طریق تکرار عملیات تزریق نیترات ایتريم و تجزیه نیترات، درصد ایتريا و ترکیب فازها کنترل گردید.



شکل ۲-۱۵- غوطه‌ور کردن نمونه‌ها در محلول نیترات ایتريم.

۲-۲-۹ روند یافتن ترکیب بهینه و روش اجرای مناسب فرایند ریخته‌گری نواری

در جدول خلاصه‌ای از آزمایش‌های انجام‌شده، ترکیبات مختلف به کار رفته، سرعت‌ها و زمان آسیاکاری و نتیجه‌ی آزمایش آمده است. در نام‌گذاری آزمایش‌ها عبارت **Z3****، **Z8****، **Z5****، **M***** و **I***** به ترتیب بیانگر آزمایش‌های صورت گرفته برای ساخت نمونه‌های 3YSZ، 8YSZ،

5YSZ، نمونه مخلوط و نمونه تزریق شده هستند. برای محاسبه‌ی درصد واقعی آب، مقدار آب موجود در چسب نیز محاسبه گردیده است. در آزمایش‌ها از چسب ۱۵ درصد استفاده شد. چسب مذکور دارای ۱۵ درصد پودر پلی‌وینیل الکل و ۸۵ درصد آب است. همانند مطالعات صورت گرفته‌ی پیشین [۲۲، ۲۷]، مقدار سایر افزودنی‌ها برحسب وزن پودر بیان شده است. جهت بهینه‌سازی فرایند و ساخت نمونه‌ی بدون عیب پارامترهای مختلفی چون ترکیب اجزای سازنده، مدت زمان و سرعت آسیاکاری در مراحل مختلف، شرایط هوازدایی و نحوه‌ی خشک کردن نمونه‌ها و بستر ریخته‌گری نواری مورد مطالعه قرار گرفت.

جدول ۲-۵، ۲-۶ و ۲-۷ خلاصه‌ای از ترکیب‌های سازنده‌ی دوغاب و شرایط اجرای فرایند ریخته‌گری نواری را بیان می‌کنند.

جدول ۲-۵- آزمایش‌های انجام شده برای ساخت نمونه 3YSZ.

شرح	Z310 (3YSZ)	Z320 (3YSZ)	Z330 (3YSZ)	Z340 (3YSZ)	Z350 (3YSZ)	Z360 (3YSZ)	Z370 (3YSZ)
آب (%wt.)	۴۶/۳	۴۶/۳	۴۸/۶	۵۳/۳	۴۳/۲	۴۵/۸	۴۷
پودر (%wt.)	۵۳/۷	۵۳/۷	۵۱/۴	۴۶/۷	۵۶/۸	۵۴/۲	۵۳
پراکنده‌ساز (**%wt.)	۰/۵۷	۰/۶۸	۰/۹۷	۰/۵۴	۰/۷۶	۰/۹	۰/۸۶
آمونیاک (**%wt.)	-	-	-	۱/۷	۰/۶	۰/۹	۱/۷
آسیاکاری (ساعت)	۲	۲۴	۱۳	۱۳	۷	۱۶	۱۳
پلاستی‌سایزر (**%wt.)	۱۱	۹	۱۰	-	۹/۵	۹/۳	۱۱
آسیاکاری (ساعت)	۲	۲/۵	۲	-	۲	۳	۳
چسب (**%wt.)	۷	۵	۵/۳۳	-	۴/۷۵	۵/۶	۶/۵
آسیاکاری (ساعت)	۶	۶	۶	-	۲	۲	۲
هوازدایی	-	-	●●	-	-	-	-

*: درصد وزنی کلی، **: درصد وزنی برحسب وزن پودر، ●●: هوازدایی توسط پمپ خلأ.

جدول ۲-۶- آزمایش‌های انجام شده برای ساخت نمونه 8YSZ.

شرح	Z810 (8YSZ)	Z820 (8YSZ)	Z830 (8YSZ)	Z840 (8YSZ)	Z850 (8YSZ)	Z860 (8YSZ)	Z870 (8YSZ)
آب (%wt.)	۴۵	۵۱/۳	۵۰/۶	۴۹/۸	۴۷/۲	۴۸	۴۰/۷
پودر (%wt.)	۵۵	۴۸/۷	۴۹/۴	۵۰/۲	۵۲/۸	۵۲	۵۹/۳
پراکنده‌ساز (**%wt.)	۰/۶۲	۰/۵۶	۰/۶۱	۰/۶۷	۰/۶	۰/۶۴	۰/۵۲
آمونیاک (**%wt.)	۱/۵	۰/۸	۰/۹	۱/۱	۱/۲	۱	۰/۸
آسیاکاری (ساعت)	۱۴	۱۳	۱۳	۱۳	۱۴	۳۰	۲۲
پلاستی‌سایزر (**%wt.)	۱۱/۹	۱۲/۲	۱۲	۱۱/۳	۱۲/۵	۱۳/۵	۱۱
آسیاکاری (ساعت)	۳	۳/۵	۳	۲	۳	۳۳	۲۴
چسب (**%wt.)	۵/۴	۷/۱	۶/۸	۷/۱	۶/۸	۷/۲	۷/۲
آسیاکاری (ساعت)	۱/۵	۳	۳	۱/۵	۸	۲۰	۱۴
هوازدایی	●●	●	●	-	●	●	-

*: درصد وزنی کلی، **: درصد وزنی بر حسب وزن پودر، ●: هوازدایی از طریق آسیاکاری بدون

گلوله و با سرعت ۲ دور بر دقیقه، ●●: هوازدایی توسط پمپ خلأ.

جدول ۲-۷- آزمایش‌های انجام شده برای ساخت نمونه‌های 5YSZ، مخلوط 3YSZ/8YSZ و نمونه‌های تزریق شده.

شرح	Z500 (5YSZ)	M110 (3YSZ/8YSZ)	M120 (3YSZ/8YSZ)	M130 (3YSZ/8YSZ)	M140 (3YSZ/8YSZ)	I110 ◆	I120 ◆◆	I130 ◆◆◆
آب (%wt.)	۳۷/۲	۴۹	۴۱/۳	۴۷	۴۰/۴	۴۲/۲	۴۱/۶	۴۱/۲
پودر (%wt.)	۶۲/۸	۵۱	۵۸/۷	۵۳	۵۹/۶	۵۷/۸	۵۸/۴	۵۸/۸
پراکنده‌ساز (**%wt.)	۰/۵۶	۰/۵۶	۰/۶	۰/۵۴	۰/۶۳	۰/۵	۰/۵	۰/۶۷
آمونیاک (**%wt.)	۰/۵	۰/۹	۰/۶	۰/۷	۰/۹	۰/۸	۰/۸	۰/۷
آسیاکاری (ساعت)	۱۲	۱۲	۱۲	۱۲	۱۶	۲۴	۱۲	۱۴
پلاستی‌سایزر (**%wt.)	۱۲/۱	۱۲/۱	۱۱/۹	۱۲/۱	۱۳	۱۱	۱۱/۶۶	۱۱
آسیاکاری (ساعت)	۲۴	۸	۱۴	۱۴	۱۴	۲۰	۱۳	۱۳
چسب (**%wt.)	۶/۸	۷/۱	۷/۱	۷/۵	۷/۹	۷	۶/۷	۷
آسیاکاری (ساعت)	۱۲	۲	۱۰	۱۰	۱۰	۲۴	۹	۱۰
هوازدايي	-	●	●	●	●	-	●	-

*: درصد وزنی کلی، **: درصد وزنی برحسب وزن پودر، ●: هوازدايي از طریق آسیاکاری بدون گلوله و با سرعت ۲ دور بر دقیقه، ◆: این آزمایش برای آماده کردن نمونه 3YSZ جهت انجام فرایند تزریق پلیمر انجام شد، اما نمونه‌ها کلوخه و ترک داشتند و قابل استفاده نبودند، ◆◆: پس از آماده نمودن نمونه‌های 3YSZ، یک‌مرتب‌ه فرایند تزریق پلیمر به مدت ۵ دقیقه اجرا شد، ◆◆◆: پس از آماده نمودن نمونه‌های 3YSZ، ۳ مرتبه فرایند تزریق پلیمر، هرکدام به مدت ۵ دقیقه بر روی نمونه‌ها اجرا شد.

۲-۳ روش‌های ارزیابی خواص نمونه‌ها

این بخش به معرفی روش‌های ارزیابی خواص نمونه‌ها و همچنین روش انجام فرایندهای مانیت کردن^۱ و پولیش کردن^۲ که برای آماده‌سازی نمونه‌ها در برخی آزمون‌ها اجرا شده است؛ می‌پردازد.

^۱ Mounting.

^۲ Polishing.

۲-۳-۱ اندازه‌گیری ابعادی

اندازه‌گیری ابعادی نمونه‌ها توسط ریزسنج ساخته‌شده توسط شرکت اینسایز^۱ انجام شده است [۳۳].

۲-۳-۲ آزمون اندازه‌گیری چگالی

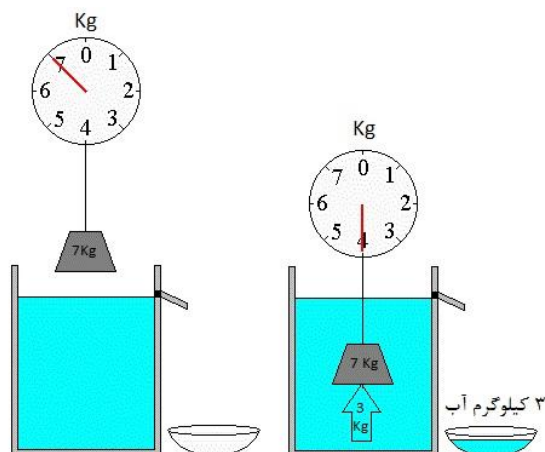
چگالی^۲ بیانگر آن است که جرم ماده تا چه حد متراکم شده است و با علامت ρ نشان داده می‌شود. در اندازه‌گیری چگالی جامدات و مایعات، معمولاً جرم را برحسب گرم (gr) یا کیلوگرم (kg) و حجم را برحسب سانتیمتر مکعب (cm^3) یا مترمکعب (m^3) بیان می‌کنند؛ در نتیجه چگالی را برحسب واحدهای کیلوگرم بر مترمکعب (Kg/m^3) یا گرم بر سانتیمتر مکعب (gr/cm^3) می‌سنجند. برای اندازه‌گیری چگالی یک جسم باید هم جرم جسم (m) و هم حجم (V) آن اندازه‌گیری شود. جرم جسم را می‌توان به‌آسانی توسط ترازو مشخص کرد. برای اندازه‌گیری حجم راه‌های مختلفی وجود دارد. در صورتی که شکل هندسی ماده منظم باشد از قوانین هندسی برای یافتن حجم استفاده می‌شود و در مواردی که جسم دارای شکل هندسی نامنظم است، قانون ارشمیدس^۳ برای محاسبه‌ی چگالی چاره‌ساز است.

بر اساس قانون ارشمیدس هر جسمی که در سیالی قرار گیرد به‌اندازه‌ی 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 غوطه‌ور قرار گیرد به مقدار حجم خود آب را جابجا می‌کند. به نیروی وزن این مقدار آب جابجا شده نیروی ارشمیدس یا نیروی شناوری گویند (B) که همیشه رو به بالاست [۳۴]. شکل ۲-۱۶ این اصل را نشان می‌دهد.

^۱ Insize.

^۲ Density.

^۳ Archimedes' Principle.



شکل ۲-۱۶- قانون ارشمیدس [۳۴].

اگر جرم ظاهری جسم غوطه‌ور شده را با m_a ، جرم جسم را با m_p ، جرم مایع جابجا شده را با m_f ، چگالی جسم را با ρ_p ، چگالی مایع را با ρ_f ، حجم جسم را با v_p و حجم مایع جابجا شده را با v_f نشان دهیم داریم:

$$m_a = m_p - m_f \quad (1-2)$$

$$\frac{\rho_p}{\rho_f} = \frac{m_p / v_p}{m_f / v_f} \quad (2-2)$$

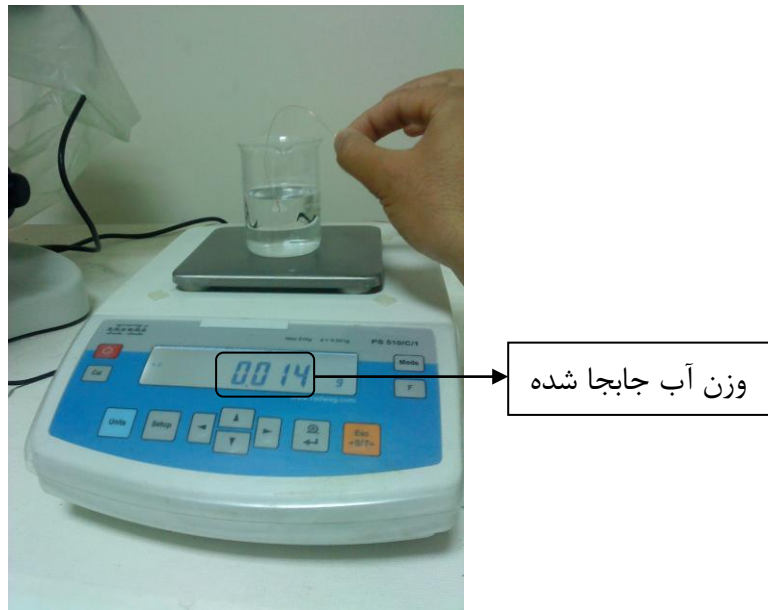
حجم قطعه برابر حجم سیال جابجا شده است. اگر سیال استفاده شده آب باشد، از آنجا که چگالی آن برابر 1 gr/cm^3 است؛ عبارت فوق به صورت زیر خلاصه می‌شود.

$$\rho_p = \frac{m_p}{m_f} \quad (3-2)$$

و درنهایت با قرار دادن رابطه‌ی (۱-۲) در رابطه‌ی (۳-۲) داریم:

$$\rho_p = \frac{m_p}{m_p - m_a} \quad (4-2)$$

بنابراین با داشتن وزن جسم و وزن آب جابجا شده می‌توان چگالی جسم را محاسبه نمود. برای این منظور ابتدا وزن قطعه توسط ترازو اندازه‌گیری می‌شود؛ سپس ظرف حاوی آب مقطر را بر روی ترازو قرار داده، ترازو صفر می‌شود تا از این طریق بتوان به طور مستقیم وزن آب جابجا شده را محاسبه نمود. در مرحله‌ی بعد با استفاده از یک سیم مسی نازک، قطعه در آب غوطه‌ور شده و عدد ترازو خوانده می‌شود. وزن سیم استفاده شده قابل صرف‌نظر کردن است. شکل ۲-۱۷ نحوه‌ی استفاده از قانون ارشمیدس برای محاسبه‌ی چگالی نمونه‌ها را نشان می‌دهد.



شکل ۲-۱۷-آزمون تعیین چگالی با استفاده از قانون ارشمیدس.

چگالی تئوری نمونه‌های خالص در مشخصات پودر استفاده‌شده آمده است. چگالی تئوری نمونه‌های کامپوزیت مخلوط شده و تزریق شده نیز با استفاده از قانون مخلوط‌ها محاسبه گردید [۲۷].

$$\rho_c = \sum_{i=1}^N v_i \rho_i \quad (۵-۲)$$

در عبارت فوق ρ_c چگالی نمونه‌ی کامپوزیتی، v_i کسر حجمی جزء i ، ρ_i چگالی جزء i است. در نهایت چگالی تئوری نمونه‌ها با نتایج چگالی حاصل از قانون ارشمیدس مقایسه گردیده است.

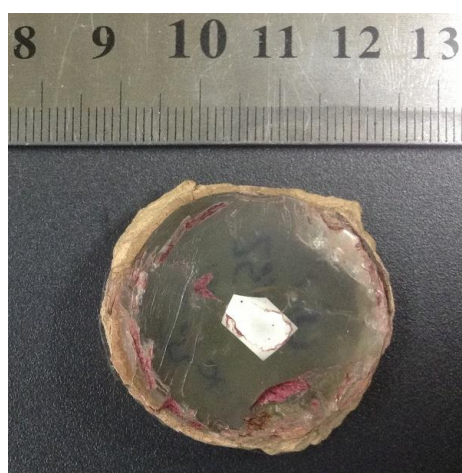
۲-۳-۳ آماده سازی نمونه‌ها جهت پالیش کردن

برای انجام آزمون‌هایی مانند آزمون اندازه‌گیری سختی، باید سطح نمونه، صافی سطح مناسبی داشته و در جای خود ثابت شده باشد. هرگونه تخطی از صافی سطح مورد نیاز، دقت نتایج را به شدت کاهش می‌دهد. یکی از راه‌های ثابت کردن نمونه‌ها مانت کردن است. مانت کردن از طریق قرار دادن نمونه در ماده‌ای پلیمری انجام می‌شود. در این مطالعه از مخلوط دو ماده‌ی رزین^۱ و سخت‌کننده^۲ با نسبت ۱ به ۰/۴۵ استفاده شد. برای این منظور ابتدا نمونه در قالب مناسبی قرار داده می‌شود و بدنه‌ی داخلی

^۱ Resin.

^۲ Hardener.

قالب توسط گریس چرب می‌شود تا قطعه‌ی مانت شده از آن به‌آسانی خارج شود. سپس مقدار مناسبی از هر دو جزء توزین و در ظرف‌های جداگانه و به صورت همزمان بر روی گرماساز^۱ به مدت ۲۰ دقیقه در دمای ۵۰ تا ۱۰۰°C حرارت داده می‌شود. در مرحله‌ی بعد دو جزء با یکدیگر مخلوط و هم زده می‌شود تا عملیات بسپارش^۲ صورت پذیرد. به محض مشاهده‌ی حباب در مخلوط، آن را سریعاً در قالب ریخته و بسته به حرارت مخلوط بین ۲ دقیقه تا ۱۰ ساعت طول می‌کشد تا رزین کاملاً سفت شود. سپس قطعه‌ی مانت شده از قالب خارج و آماده‌ی پولیش‌کاری می‌شود. شکل ۲-۱۸ قطعه‌ی مانت شده را نشان می‌دهد.



شکل ۲-۱۸- نمونه مانت شده.

برای رسیدن به صافی سطح موردنیاز، ابتدا نمونه‌ها با سمباده‌های^۳ شماره‌ی ۱۲۰، ۴۰۰، ۶۰۰، ۱۰۰۰ و ۲۰۰۰ سمباده می‌شود. درنهایت برای تکمیل فرایند پولیش‌کاری^۴، سطح نمونه توسط خمیر ۳-۴ میکرون و سپس توسط خمیر ۵/۰-۱ میکرون پولیش می‌شود. شکل ۲-۱۹ دستگاه پولیش را نشان می‌دهد.

^۱ Heater.

^۲ Polymerization.

^۳ Sandpaper.

^۴ Polishing.



شکل ۲-۱۹- دستگاه پولیش (METCO).

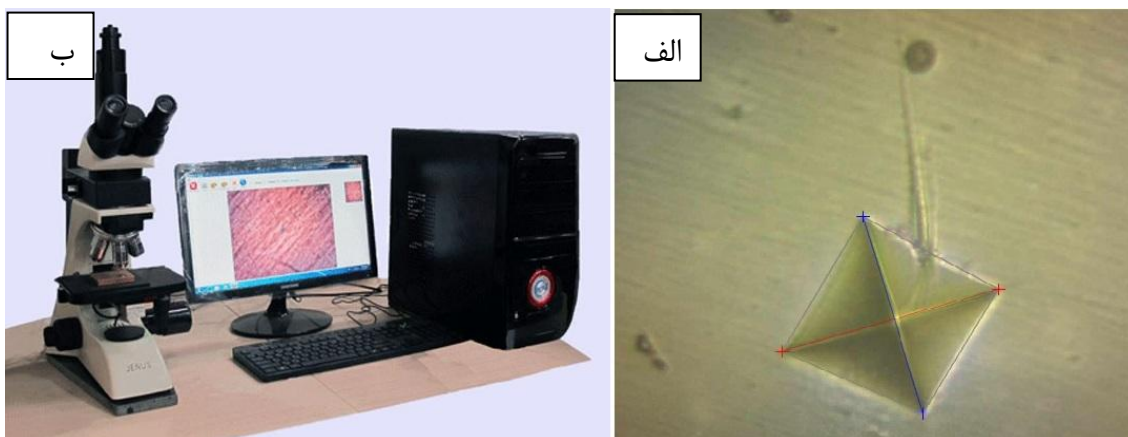
۲-۳-۴ آزمون میکرو ویکرز^۱ برای تعیین سختی و چقرمگی

آزمون میکروسختی ویکرز، از متداول‌ترین آزمون‌های ریزسختی‌سنجی است. اصول روش آزمایش میکرو ویکرز مانند آزمون ویکرز استاندارد است؛ با این تفاوت که به جای نیروی فرورونده چند کیلوگرمی، نیروها در حد گرم هستند. این آزمون‌ها روی میکروسکوپ‌های نوری، که برای این کار طراحی شده‌اند، انجام می‌شوند. فرورونده‌ی هرم الماسی کوچک روی اسکوپ مخصوص جاسازی شده است. مشاهده قطعه از زیر میکروسکوپ با بزرگ‌نمایی ۲۰۰ تا ۲۰۰۰ برابر، امکان متمرکز کردن عدسی روی دانه‌های مجزای ماده و فروکردن هرم الماسی با نیروی کم، در آن نقطه را فراهم می‌سازد. نیروی مورد استفاده بین ۱۰ تا ۱۰۰۰ گرم است. پس از آن قطر اثر مربع شکل فرورفتگی به دقت اندازه‌گیری و طبق روش آزمون ویکرز، سختی محاسبه می‌شود. استاندارد مورد استفاده در این آزمون ASTM E384 است. نمونه باید قبل از انجام آزمون مانت و پولیش شود. عملیات مانت کردن باید به گونه‌ای انجام پذیرد که قطعه در داخل مانت کاملاً ثابت شده و در اثر نیروی فرورونده حرکت نکند؛ همچنین سطح نمونه باید کاملاً عمود بر محور فرورونده (با رواداری $\pm 1^\circ$ درجه) باشد. آزمون در دمای محیط و در محدوده‌ی ۱۸ تا ۲۵°C انجام می‌شود.

برای انجام آزمون ریزسختی‌سنجی از دستگاه میکرو ویکرز شرکت کوپاپژوهش^۱ استفاده شد. دستگاه مذکور شامل یک میکروسکوپ نوری است که دارای ۳ اسکوپ نوری و یک فرورونده‌ی ویکرز است؛ و

^۱ Micro-Vickers.

به یک رایانه متصل است. نرم افزار هارش^۲ ارائه شده در این رایانه امکان تنظیم پارامترهای آزمون، اجرای آزمون و مشاهده و تحلیل نتایج آن را میسر می سازد. این دستگاه علاوه بر مقدار سختی، قطر اثر و عمق نفوذ فرورونده را نیز گزارش می کند. همچنین توسط نرم افزار هارش اندازه گیری طول ترک نیز امکان پذیر است. آزمون توسط نیروی ۱ کیلوگرمی و به مدت ۱۰ ثانیه بر روی نمونه ها انجام شد. سپس نرم افزار هارش با استفاده از قطر اثر فرورونده سختی نمونه را بر حسب Hv محاسبه می نماید. همچنین برای محاسبه ی چقرمگی، طول ترک ایجاد شده نیز توسط نرم افزار مذکور اندازه گیری شد. شکل ۲-۲۰ دستگاه ریزسختی سنجی و اثر فرورونده ی این دستگاه را نشان می دهد.



شکل ۲-۲۰- الف) اثر فرورونده، ب) دستگاه ریز سختی سنجی ویکرز.

تاکنون روش های گوناگونی برای محاسبه ی چقرمگی شکست سرامیک ها ابداع شده است؛ اما روشی که در چند دهه ی اخیر مورد توجه محققان قرار گرفته است استفاده از اثر فرورونده در تعیین چقرمگی شکست است. در این روش ترک های کوچک سطحی با شکل و اندازه ی کنترل شده توسط یک فرورونده تحریک شده و مجموعه ای از ترک های ناشی از اثر فرورونده در نمونه ایجاد می شود. در نهایت با استفاده از شکل شناسی^۳ این ترک ها، چقرمگی شکست نمونه ها تعیین می شود. ظهور این ایده که تعیین چقرمگی شکست در مواد ترد با استفاده از روش بررسی اثر فرورونده ها امکان پذیر است، توسط پالمکویست [۳۵] در سال ۱۹۵۷ شکل گرفت. او پی برد که با ایجاد یک فرورفتگی در سطح مواد ترد،

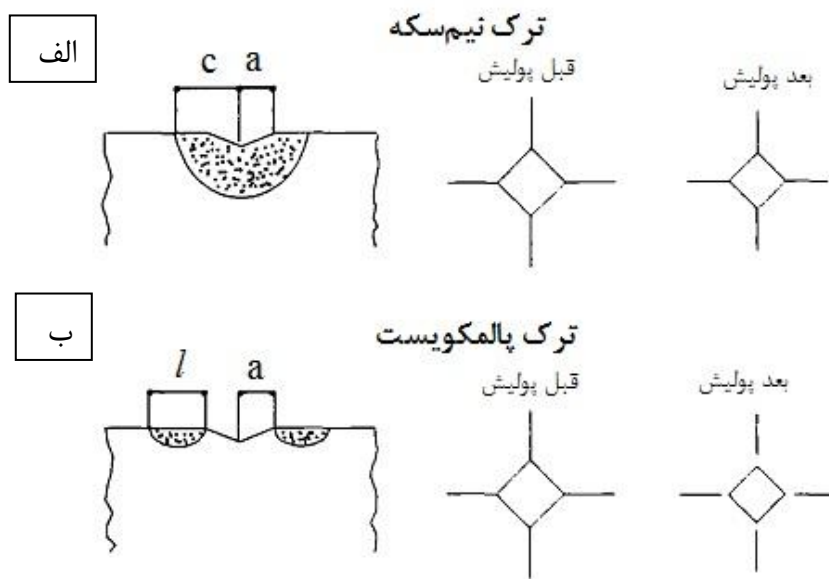
^۱ Koopa Pazhoohesh.

^۲ Haresh 4.2.4.

^۳ Morphology.

ترک‌هایی در اطراف نوک قسمت فرورفته ایجاد می‌شود که به کمک آن می‌توان چقرمگی شکست مواد ترد را محاسبه نمود.

پالمکوئیست در مطالعه دیگر خود [۳۶] توانست با استفاده از الماس سختی‌سنجی ویکرز، ارتباطی بین متغیرهای چقرمگی شکست و پارامترهای قابل اندازه‌گیری پیدا کند. ترک‌های ایجاد شده در اطراف اثر فرورونده به دو مدل نیم‌سکه‌ای و پالمکوئیست تقسیم می‌شود. در مدل نیم‌سکه‌ای^۱ طول ترک از قسمت مرکز اثر فرورونده و به شکل شعاعی محاسبه می‌شود؛ اما در مدل پالمکوئیست طول ترک از قسمت نوک انتهای اثر فرورونده در نظر گرفته می‌شود. شکل ۲-۲۱ این دو نوع ترک را نشان می‌دهد.



شکل ۲-۲۱-الف) ترک نیم‌سکه (ب) ترک پالمکوئیست [۳۷].

در شکل بالا a نصف قطر اثر فرورونده، l طول ترک از انتهای اثر فرورونده و c مجموع a و l است. مقدار c/a بیانگر نوع سیستم ترک است. بات و همکارانش [۳۸] عدد $2/5$ را برای c/a پیشنهاد دادند؛ بدین صورت که اگر $c/a > 2/5$ باشد، مدل نیم‌سکه و اگر $c/a < 2/5$ باشد، مدل پالمکوئیست در نظر گرفته می‌شود.

انستیس و همکارانش [۳۹] به مطالعه‌ی روش‌های ارزیابی چقرمگی شکست با استفاده از فرورونده‌ی نوک‌تیز پرداختند و رابطه‌ی زیر را ارائه کردند که برای مدل نیم‌سکه به کار می‌رود:

$$K_{1c} = 0.016 * \left(\frac{E}{H}\right)^{1/2} * \left(\frac{P}{C^{3/2}}\right) \quad (۶-۲)$$

^۱ Half-penny.

که در آن c طول ترک از انتهای اثر فرورونده، P نیروی وارده از فرورونده الماسی بر حسب نیوتن، E مدول یانگ^۱ بر حسب GPa و H مقدار سختی ویکرز بر حسب GPa و K_{IC} بر حسب $\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$ است. بلندل [۴۰] بر روی اثر تنش‌های داخلی بر خواص مکانیکی در سرامیک‌های چند دانه تحقیقاتی انجام داد و رابطه‌ای را ارائه کرد که در هر دو حالت ترک‌های پالمکویست و نیم‌سکه قابل استفاده است.

$$K_{IC} = \frac{0.055 * H * a^{1/2}}{\phi} * \left(\frac{E * \phi}{H}\right)^{0.4} * \log_{10}\left(\frac{8.4 * C}{a}\right) \quad (7-2)$$

معمولاً در رابطه‌ی فوق ϕ برابر ۲٫۷ در نظر گرفته می‌شود.

گلندوس و همکارانش [۳۷] مطالعه‌ای بر روی چقرمگی زیرکونیای دارای فاز تتراگونال^۲ (3YSZ) انجام دادند و با استفاده از معادلات مختلف فرورفتگی^۳، مقدار چقرمگی را محاسبه نمودند. مشاهدات آنها نشان داد که همه‌ی ترک‌ها از نوع پالمکویست است. آنها همچنین دو رابطه (۷-۲) و (۸-۲) را برای محاسبه‌ی چقرمگی معرفی کردند و با نتایج مطالعات قبلی و نتایج حاصل از آزمون SENB^۴ مقایسه کردند. آزمون SENB چقرمگی شکست را برای 3YSZ عدد $۸/۸۰ \text{MPa}\sqrt{\text{m}}$ نشان داد و آنها با استفاده از رابطه‌ی (۷-۲) عدد $۸/۷۹ \text{MPa}\sqrt{\text{m}}$ و با استفاده از رابطه (۸-۲) عدد $۸/۷۵ \text{MPa}\sqrt{\text{m}}$ به دست آوردند.

$$K_{IC} = 0.0295H^{0.6}E^{0.4}a^{1.04}l^{-0.54} \quad (7-2)$$

در رابطه‌ی فوق ترک از نوع پالمکویست است.

$$K_{IC} = 0.065H^{0.6}E^{0.4}a^{1.6}c^{-1.10} \quad (8-2)$$

در رابطه‌ی فوق طول ترک بر اساس مدل نیم‌سکه محاسبه می‌شود.

در تحقیق حاضر، در روابط فوق مقدار H ، a ، l و c از نتایج آزمون ریزسختی‌سنجی ویکرز و E از نتایج آزمون نانو فرورفتگی^۵ به دست آمده است.

^۱ Young's modulus.

^۲ Tetragonal Zirconia Polycrystalline.

^۳ Indentation.

^۴ Single Edge Notched Beam.

^۵ Nano-Indentation.

۲-۳-۵ آزمون نانو فرورفتگی

آزمون نانو فرورفتگی از مهم‌ترین روش‌های اندازه‌گیری خواص مکانیکی مواد در زمینه‌هایی از قبیل نانوکامپوزیت‌ها، فلزات، سرامیک‌ها، پلیمرها و کاربردهای پزشکی است. اصلی‌ترین کاربرد این آزمون یافتن مقدار سختی و مدول یانگ در مواد خصوصاً لایه‌های نازک است. آزمون به این صورت انجام می‌شود که نوک فرورونده در تماس با سطح ماده قرار گرفته و در اثر اعمال نیرو در جسم فرو می‌رود و سپس به آرامی باربرداری می‌شود. نیروهای مورد استفاده معمولاً در محدوده میلی‌نیوتن و دقت ۱ نانونیوتن گزارش می‌شود. عمق نفوذ در محدوده میکرون و دقت آن 0.0002 میکرومتر گزارش می‌شود. بسته به شرایط آزمون و جنس ماده از فرورونده‌های مختلفی استفاده می‌شود، اما معروف‌ترین آنها فرورونده‌ی برکویچ^۱ نام دارد. فرورونده‌ی برکویچ یک هرم سه وجهی با نیم زاویه‌ی $65/35^\circ$ است. اخیراً میکروسکوپ نیروی اتمی^۲ (AFM) به دلیل داشتن پربوی بسیار تیزتر از دستگاه‌های نانو فرورفتگی معمول، کاربرد گسترده‌ای در این زمینه پیدا کرده است. از مزایای مهم پروب AFM، امکان ایجاد تصویر همزمان با اجرای آزمون است. در نهایت نتایج آزمون به صورت نمودار نیرو برحسب جابجایی گزارش می‌شود [۴۱].

ابتدا نمونه‌ها مانع و پولیش می‌شود و سپس با استفاده از سیستم تریبواسکوپ^۳ (Hysitron.Inc.USA) که دارای فرورونده‌ی برکویچ و میکروسکوپ نیروی اتمی است؛ تحت آزمون قرار می‌گیرد. شکل ۲-۲۲ سیستم تریبواسکوپ و فرورونده‌ی برکویچ را نشان می‌دهد.



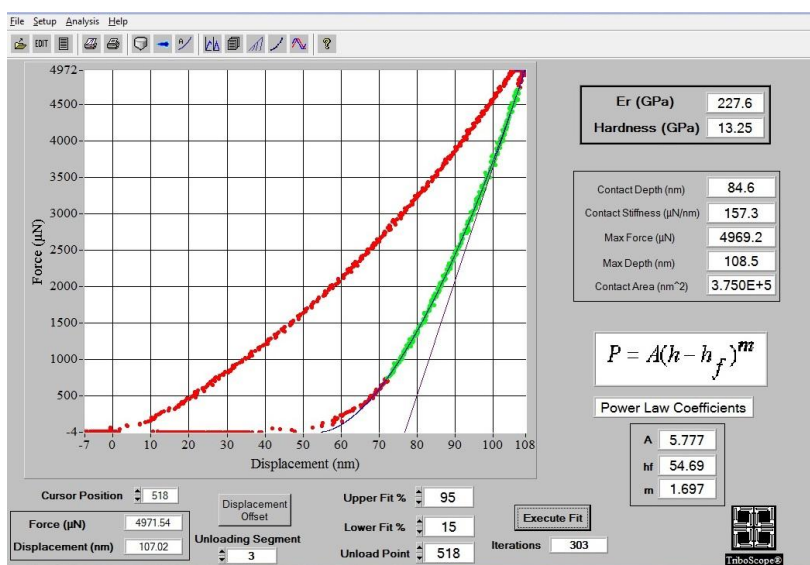
شکل ۲-۲۲- الف) فرورونده برکویچ [۴۲] ب) سیستم تریبواسکوپ.

^۱ Berkovich.

^۲ Atomic Force Microscope.

^۳ TriboScope.

همراه این مجموعه دو نرم‌افزار تریبواسکوپ^۱ و نانواسکوپ^۲ ارائه شده است. با استفاده از نرم‌افزار تریبواسکوپ، اطلاعاتی از قبیل نمودار نیرو برحسب جابجایی، عدد سختی (H) برحسب گیگاپاسکال، عدد مدول کاهش یافته^۳ (E_r) برحسب گیگاپاسکال و سفتی تماس^۴ برحسب μN/nm قابل استخراج است. شکل ۲-۲۳ نمایی از این نرم‌افزار و نمودار بارگذاری و باربرداری را نشان می‌دهد. سفتی تماس به عنوان شیب نیمه بالایی منحنی باربرداری که در شکل زیر با رنگ سبز مشخص شده تعریف می‌شود.



شکل ۲-۲۳- نرم‌افزار تریبواسکوپ.

فار و همکارانش [۴۳] رابطه‌ای بین مدول الاستیک نمونه، مدول الاستیک فرورونده و مدول الاستیک کاهش یافته ارائه کردند که با استفاده از آن می‌توان مدول الاستیک را برحسب مدول کاهش یافته محاسبه نمود.

$$\frac{1}{E_r} = \frac{(1 - \nu^2)}{E} + \frac{(1 - \nu_i^2)}{E_i} \quad (۹-۲)$$

در رابطه‌ی فوق اندیس i بیانگر خواص فرورونده است. برای یک فرورونده‌ی الماسی E_i برابر ۱۱۴۰ GPa و ν_i برابر ۰/۰۷ است. ν برای پودرهای زیرکونیا عدد ۰/۳ در نظر گرفته می‌شود [۴۴].

^۱ TriboScope® 3.5PL

^۲ NanoScopeIII

^۳ Reduced Modulus.

^۴ Contact Stiffness.

با استفاده از نرم‌افزار نانواسکوپ می‌توان مقطع نمونه و اثر فرورونده در آن را مشاهده نمود.

۲-۳-۶ آزمون پراش اشعه 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) است. با دست داشتن ارقام مربوط به d که با دست کم سه رقم پس از اعشار ارائه می‌شود، می‌توان با مراجعه به جدول‌های 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 برحسب آنگستروم است و با استفاده از رابطه براگ^۲ به دست می‌آید. امروزه دستگاه‌های پراش پرتو ایکس، مقدارهای d و 2θ را ارائه می‌کنند و احتیاجی به محاسبه و اندازه‌گیری آنها 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، معمول‌ترین روش، مقایسه اطلاعات به دست آمده در جدول‌های موجود با اطلاعات داده‌شده در کارت مربوط به آن ماده است. برای هر ترکیب شیمیایی یا کانی با ساختار بلوری مشخص، یک کارت استاندارد وجود دارد. این کارت‌ها PDF^۳ یا JCPD نامیده می‌شوند [۴۵].

امروزه استفاده از نرم‌افزارهای کامپیوتری، فرآیند مقایسه d ها و شناسایی فازی را سرعت بخشیده‌اند. بیشتر دستگاه‌ها، به قسمت جستجو مجهز بوده و با وارد کردن d های اندازه‌گیری شده، نوع فازها را می‌توان مشخص کرد. یکی از مهم‌ترین نرم‌افزارهای موجود در این زمینه Xpert Highscore Plus است [۴۶].

آنالیز فازی لایه‌های سرامیکی تفجوشی شده توسط دستگاه پراش اشعه ایکس مدل XMD300 ساخت شرکت یونیسانتیس^۴ آلمان ($\text{Cu K}\alpha 1 = 1.5406 \text{ \AA}$) در محدوده زاویه‌ی 20° تا 90° ، برحسب 2θ ، انجام شده (شکل ۲-۲۴)؛ و داده‌های به دست آمده توسط نرم‌افزار

^۱ X-Ray Powder Diffraction.

^۲ Bragg's Law.

^۳ Powder diffraction File.

^۴ Unisantis.

Xpert Highscore Plus تحلیل شده‌اند و برای دقت بیشتر فازیابی نمونه‌ها با مقایسه‌ی الگوی پراش آنها با مطالعات قبلی صورت گرفته است.



شکل ۲-۲۴-الف) نمونه‌ی تحت آزمون، ب) دستگاه پراش اشعه ایکس.

۲-۳-۷ بررسی تصاویر ریزساختار با میکروسکوپ الکترونی روبشی^۱

میکروسکوپ‌های الکترونی روبشی (SEM) معمولاً در خلأ کار می‌کنند. پس از ایجاد خلأ با انجام عملیات روبش توسط پرتو الکترونی بر روی سطح نمونه، از سطح نمونه تصویری بر روی صفحه نمایشگر مشاهده می‌گردد. با تغییر ابزار ثبت پرتو می‌توان تصاویری با اطلاعات مختلف از سطح نمونه مثل تصاویری از پستی و بلندی سطح یا تصاویری از توزیع فازها در سطح روبش به دست آورد. دامنه بزرگنمایی SEM های ابتدایی در حدود ۱۰ تا ۱۰۰ هزار برابر بود؛ اما با پیشرفت فناوری و ساخت چشمه‌های الکترونی جدید، امروزه گستره پنج تا پانصد هزار برابر نیز امکان‌پذیر گشته است. توان تفکیک SEM که وابسته به طول موج پرتو به کاررفته در آن است، از حدود ۵ به ۰/۷ نانومتر کاهش پیدا کرده است. از دیگر مزایای میکروسکوپ الکترونی روبشی عمق میدان تصاویر آن است. این ویژگی کمک می‌کند که سطح ناهموار نمونه یا به عبارت دیگر، توپوگرافی آن بررسی شود. در شرایط یکسان بزرگنمایی و تفکیک‌پذیری، عمق میدان تصویر به دست آمده از SEM، حدود ۳۰۰ برابر عمق میدان یک تصویر به دست آمده از میکروسکوپ نوری است [۴۷].

^۱ Scanning Electron Microscopy.

دستگاه مورد استفاده جهت بررسی نمونه‌ها در این پژوهش، ساخت شرکت زیس^۱ آلمان بوده که در شکل ۲-۲۵ نمایی از آن را می‌توان مشاهده نمود.



شکل ۲-۲۵- میکروسکوپ الکترونی روبشی.

۲-۳-۸ اندازه‌گیری رسانایی الکتریکی

در این پژوهش از روش طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی^۲ برای بررسی خواص الکتریکی نمونه‌های تزریق شده استفاده گردید. برای این منظور دستگاه هولت پکارد^۳ مدل 4192A به کار گرفته شد. در روش مذکور ابتدا ولتاژی سینوسی با فرکانس‌های مختلف در طیف 1Hz-13MHz به نمونه اعمال می‌شود و سپس ولتاژ حاصل توسط دستگاه اندازه‌گیری می‌شود. نتایج این روش اندازه‌گیری به صورت مقاومت ظاهری در برابر مقاومت حقیقی ارائه می‌شود. از آنجا که فرایندهای مختلف فعال در رسانایی کل ماده شامل مقاومت الکتروند، مقاومت مرزدانه‌ها و مقاومت دانه‌ها هر کدام دارای یک فرکانس تشدید خاص می‌باشند، با اعمال طیف وسیعی از فرکانس، سهم هر کدام از

^۱ ZEISS.

^۲ Electrochemical Impedance Spectroscopy.

^۳ Hewlett Packard 4192A.

مقاومت‌ها در رسانایی کل مشخص می‌شود. بنابراین با استفاده از این روش می‌توان سهم مقاومت الکتروود، مرزدانه و دانه‌ها را به صورت جداگانه در رسانایی کل مشخص نمود و از این‌رو در مطالعات خواص الکتریکی بسیار اهمیت دارد. برای این امر از خمیر پلاتین به عنوان الکتروود استفاده گردید و اندازه‌گیری در طیف دمایی $300-800^{\circ}\text{C}$ صورت گرفت. در نهایت داده‌ها به وسیله نرم‌افزار Z-view بررسی گردید.

فصل ۳ نتایج و بحث

این فصل گزارشی از مشاهدات صورت گرفته در ساخت نمونه‌ها، متغیرهای بهینه‌ی ساخت و نتایج آزمون‌های انجام شده بر روی نمونه‌ها را ارائه می‌کند.

۳-۱ بهینه‌سازی دوغاب و روش ریخته‌گری نواری

در ابتدا روش ساخت دوغاب بهینه و پایدار و در ادامه روند مناسب اجرای روش ریخته‌گری نواری و اثر پارامترهای مختلف بر لایه‌های نازک تولید شده بیان می‌شود.

۳-۱-۱ پایداری دوغاب

دوغاب پایدار دوغابی است که ذرات پودر در حلال پراکنده شده و پراکنده‌ساز، سطح ذرات پودر را کاملاً پوشانده باشد. آمونیوم پلی‌اکریلات به عنوان پراکنده‌ساز استفاده شد و از آمونیاک برای تنظیم pH جهت بهبود عملکرد آمونیوم پلی‌اکریلات بهره گرفته شد. مقدار بهینه‌ی پراکنده‌ساز به مقدار ۰/۵ تا ۰/۶ درصدوزنی پودر و همچنین افزودن ۰/۹ درصدوزنی پودر، آمونیاک پایداری و یکنواختی دوغاب را نشان داد. شکل ۳-۱ دوغاب پایدار را پس از ۲۴ ساعت نشان می‌دهد.



شکل ۳-۱- دوغاب پایدار.

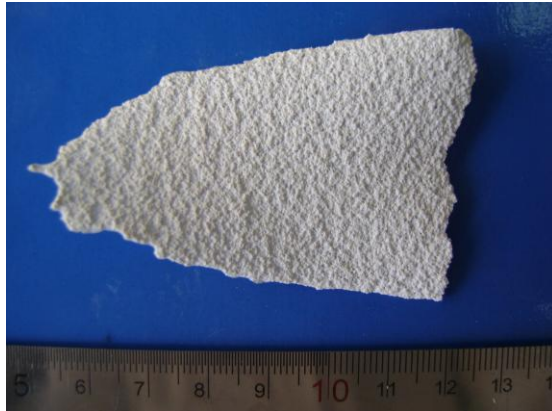
۳-۱-۲ درصد بهینه پودر

با افزایش درصد ذرات پودر، سیال کمتری جهت حرکت دادن ذرات بر روی یکدیگر وجود دارد و در نتیجه ویسکوزیته‌ی دوغاب افزایش می‌یابد. همچنین بر هم‌کنش و احتمال برخورد ذرات با یکدیگر افزایش می‌یابد و دوغاب مقاومت بیشتری در مقابل نیروی برشی از خود نشان می‌دهد. افزایش درصد پودر از مقدار بهینه، احتمال برخورد ذرات و عدم پوشیده شدن ذرات پودر توسط حلال را افزایش می‌دهد و موجب تشکیل کلوخه در دوغاب می‌گردد. از سوی دیگر کاهش درصد پودر نیز ویسکوزیته دوغاب را کاهش داده، موجب افزایش حجم حفره‌هایی می‌شود که پس از خارج کردن مواد پلیمری در زمینه‌ی نمونه وجود دارد؛ در نتیجه شبکه‌ی ذرات پودر در نمونه‌ی یادشده به شدت ضعیف و شکننده می‌شود [۸]. این امر به شدت از استحکام نمونه‌ی خام کاسته، بر روی استحکام نمونه‌ی تف‌جوشی شده نیز تأثیر منفی دارد. جدول ۳-۱ درصد وزنی بهینه‌ی پودر در ساخت نمونه‌های مختلف را که با انجام آزمایش‌های متعدد به دست آمده‌اند، گزارش می‌کند.

جدول ۳-۱- درصد وزنی بهینه‌ی پودر.

درصد بهینه	نوع نمونه
۵۳/۷	3YSZ
۶۲/۸	5YSZ
۵۹/۳	8YSZ
۵۹/۶	مخلوط‌شده 3YSZ/8YSZ
۵۸/۸	نمونه‌ی تزریق شده

از سوی دیگر اندازه ریز ذرات پودر، تمایل به تشکیل کلوخه را افزایش می‌دهد. شکل ۳-۲ نوار خامی را نشان می‌دهد که دارای عیوب ناشی از کلوخه شدن شدید است.



شکل ۳-۲- عیوب ناشی از کلوخه شدن شدید.

۳-۱-۳ مومسانی^۱ دوغاب

مومسانی دوغاب از طریق افزودن گلیسیرین به آن تأمین شد. افزودن بیش از حد گلیسیرین موجب تاب خوردن نوار خام و تشکیل حباب در دوغاب می‌شود. همچنین افزودن گلیسیرین از بروز عیوبی نظیر پیچش کامل نوار^۲، پیچش لبه‌ها^۳، پیچش معکوس لبه‌ها^۴، موج شدن^۵، ترک مرکزی^۶، ترک‌های پاکلاغی^۷، ریلی شدن نوار^۸، ترک‌های سطحی^۹، پوست پرتقالی شدن^{۱۰} سطح نوار و تاب برداشتن نوار^{۱۱} جلوگیری می‌کند؛ که در بخش‌های بعدی به تفصیل در مورد آنها بحث خواهد شد. گلیسیرین از طریق تقویت و توسعه‌ی تغییر شکل پلاستیک در تمام بدنه‌ی نوار در حال خشک شدن، به آزاد شدن تنش‌های حین خشک شدن کمک می‌کند. درصد وزنی بهینه‌ی گلیسیرین در ساخت نوارهای

^۱ Plasticity.

^۲ Full Body Curling.

^۳ Edge Curling.

^۴ Reverse Curling.

^۵ Gull Wing.

^۶ Center Cracking.

^۷ Crow's Foot Cracking.

^۸ Rails.

^۹ Mud Flat Cracking.

^{۱۰} Orange Peel.

^{۱۱} Warping.

خام که پس از آزمایش‌های مختلف به دست آمده و بر اساس وزن پودر محاسبه شده است در جدول ۲-۳ آمده است.

جدول ۲-۳- درصد وزنی بهی‌نه‌ی گلی‌سی‌ری‌ن.

نوع نمونه	درصد بهینه
3YSZ	۱۱
5YSZ	۱۲/۱
8YSZ	۱۱
3YSZ/8YSZ مخلوط شده	۱۳
نمونه‌ی تزریق شده	۱۱

۳-۱-۴ درصد بهینه‌ی چسب

همان‌طور که در بخش‌های پیشین اشاره شد، چسب مهم‌ترین ماده‌ی افزودنی فرایند است که قالبی پلیمری برای نگهداشتن ذرات پودر در کنار یکدیگر ایجاد می‌کند و از این طریق امکان شکل‌پذیری دوغاب را میسر می‌سازد. از سوی دیگر استفاده از چسب با مقدار مناسب در از بین بردن عیوبی نظیر ترک‌های مرکزی، ترک‌های پاکلاغی، ترک‌های سطحی، پوست پرتقالی شدن و تاب برداشتن مؤثر است. هم‌چنین آلبانو و همکارش [۱۶] نشان دادند که با افزایش درصد وزنی چسب از ۵ تا ۷ درصد استحکام کششی نوار تف‌جوشی شده افزایش می‌یابد. درصد مناسب پلی‌وینیل الکل که در این تحقیق به عنوان چسب استفاده شده و بر اساس وزن پودر محاسبه شده است پس از آزمایش‌های مختلف مشخص شده و برای نمونه‌های مختلف در جدول ۳-۳ بیان شده است.

جدول ۳-۳- درصد وزنی بهی‌نه‌ی پلی‌وی‌نی‌ل‌الکل.

نوع نمونه	درصد بهینه
3YSZ	۷
5YSZ	۶/۸
8YSZ	۷/۲
3YSZ/8YSZ مخلوط شده	۷/۹
نمونه‌ی تزریق شده	۷

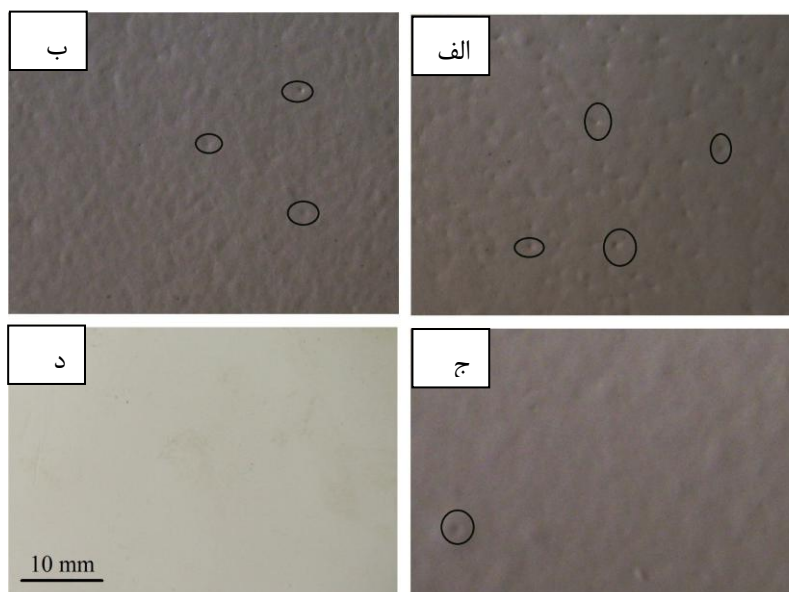
همچنین در صورتی که چسب تهیه شده کاملاً حل نشده باشد و یا در اثر گذشت زمان رسوب کرده باشد کلوخه‌هایی را در نوار خام ایجاد می‌نماید که آن را غیر قابل استفاده می‌نماید. شکل ۳-۳ نواری را که با چسب نامرغوب تهیه شده است نشان می‌دهد.



شکل ۳-۳- نوار خام تولید شده با چسب نامرغوب.

۳-۱-۵ اثر هوا زدایی

عملیات هوازدایی به منظور خارج کردن حباب از دوغاب انجام شد. برای این منظور پس از طی مراحل مختلف هوازدایی، در هر مرحله یک نوار ساخته و هوازدایی ادامه داده شد. شکل ۳-۴ نوار خام تولیدشده در هر مرحله و کاهش تعداد حفره‌های به‌جامانده از حباب‌ها را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود حفره‌های درشت در نمونه‌ی بدون هوازدایی (شکل ۳-۴-الف) به حفره‌های ریزتر (شکل ۳-۴-ب و ۳-۴-ج) تبدیل شده و درنهایت نمونه‌ی بدون حباب (شکل ۳-۴-د) به دست آمده است.



شکل ۳-۴-الف) قبل از هوا زدایی، ب) بعد از ۲ ساعت هوا زدایی، ج) بعد از ۶ ساعت هوا زدایی د) نوار بدون حباب بعد از ۲۴ ساعت هوا زدایی.

۳-۱-۶ بستر مناسب ریخته‌گری نواری

دوغاب تهیه‌شده بر روی ۳ بستر شیشه، شیشه‌ی پوشانده شده توسط افشانه‌ی سیلیکون و شیشه‌ی پوشانده شده توسط گلیسیرین ریخته‌گری شد تا از این طریق بستر مناسبی که نوار خشک به راحتی و به صورت کاملاً تخت و بدون عیب از آن جدا می‌شود مشخص شود. در نهایت مشاهده شد که در اکثر موارد گلیسیرین جدا شدن بدون عیب و کاملاً تخت نوار را ممکن ساخت.

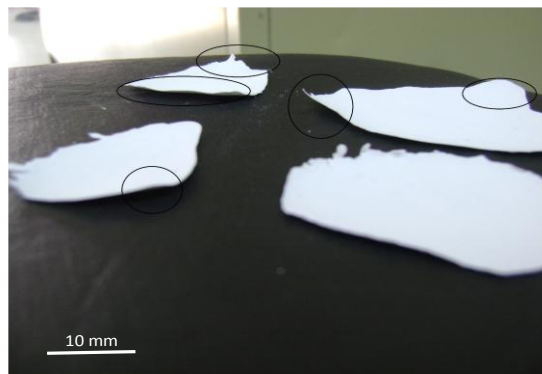
۳-۲ بررسی عیوب ناشی از فرایند خشک شدن

خشک شدن نوار و خروج حلال از دوغاب پدید می‌آید؛ زیرا اکثر عیوب لایه‌های ساخته‌شده در فرایند ریخته‌گری نواری به رفتار خشک شدن دوغاب مربوط است. در ریخته‌گری نواری، فرایند خشک شدن یک طرفه است و حلال از سطح بالایی از نوار خارج می‌شود. این عمل در دو مرحله انجام می‌شود. در مرحله‌ی اول حلال از لایه‌های زیرین به سطح تبخیر، نفوذ می‌کند و در مرحله‌ی دوم حلال از سطح نوار تبخیر می‌شود. عوامل تنظیم‌کننده‌ی نرخ نفوذ حلال در بدنه‌ی نوار شامل تغییرات غلظت چسب، تغییرات اندازه ذرات، تنظیم دمای نوار تر و توانایی نگهداشتن یک مسیر باز تا سطح نوار می‌شود. عوامل مؤثر در تبخیر حلال نیز شامل نوع حلال و فراریت اجزای حلال، غلظت بخار حلال، دمای هوای موضعی و دمای حلال است [۸].

با خروج حلال حجم نوار تر تولیدی به شدت کم می‌شود. این تغییر حجم در جهت ضخامت صورت می‌گیرد و باعث افزایش چگالی و تغییر جهت‌دهی شبکه پلیمر می‌شود. در ضخامت‌های کم، نوار ریخته‌شده، حین تغییر حجم رفتاری دو بعدی دارد و سطح بالا مانند سطح پایین از طول و عرض مقید است؛ اما وقتی ضخامت زیاد می‌شود نوار رفتار سه بعدی از خود بروز می‌دهد و درحالی‌که سطح پایینی از طول و عرض مقید است، سطح بالایی انقباض طولی و عرضی دارد؛ در نتیجه سطح بالا از سطح پایین کوچک‌تر می‌شود و تحت تنش‌های مخرب قرار می‌گیرد. در مجموع تغییر حجم و تغییر جهت‌دهی شبکه‌ی پلیمر باعث به وجود آمدن عیوبی در نوار خام می‌شود که به صورت جداگانه مورد بحث قرار می‌گیرد [۸].

۳-۲-۱ پیچش لبه‌های نوار

همان‌طور که اشاره شد تغییر حجم نوار در طول فرایند خشک شدن، از طریق انقباض لایه‌های مختلف نوار در نتیجه‌ی تنش‌های حین خشک‌شدن صورت می‌گیرد. انقباض لایه‌ی نامقید بالایی نسبت به لایه مقید پایینی، که در تماس با سطح حامل است، بیشتر است. این امر در بعضی موارد باعث می‌شود لبه‌های نوار، که نازک‌تر و سبک‌تر هستند، راحت‌تر بلند شده و کمی پیچیده شود [۸]. شکل ۳-۵ نوارهای خام تولیدشده با عیب مذکور را نشان می‌دهد.



شکل ۳-۵- نوارهای تولید شده با لبه‌های پیچیده شده.

افزودن گلیسیرین از طریق رشد تغییر فرم پلاستیکی در کل نوار به‌جای پیچش لبه‌ها به جلوگیری از بروز این عیب کمک می‌کند. در فرایند تولید پیوسته، رول کردن نوارها جهت انبار نمودن نوار نیز پیچش لبه‌ها را کاهش می‌دهد. دمیدن هوای گرم نیز می‌تواند مفید باشد [۸].

۳-۲-۲ پیچش کل بدنه

با ادامه انقباض سطح بالایی، کل بدنه دچار پیچش می‌شود. شکل ۳-۶ نوار خامی که دچار پیچش کل بدنه شده است را نشان می‌دهد. عواملی که باعث بروز پیچش کل بدنه می‌شوند عبارت‌اند از:

- نیروی چسبندگی بالای بین ذرات پودر و همچنین نیروی چسبندگی بالای نوار به سطح حامل. این دونیرو تقریباً برابرند؛
- در سطح بالایی، تنش‌های انقباضی بالا در جهت عرضی ریخته‌گری وجود داشته باشد؛

- نیروی چسبندگی بالای چسب به سطح حامل [۸].



شکل ۳-۶- نوار تولید شده با بدنه‌ی پیچیده شده.

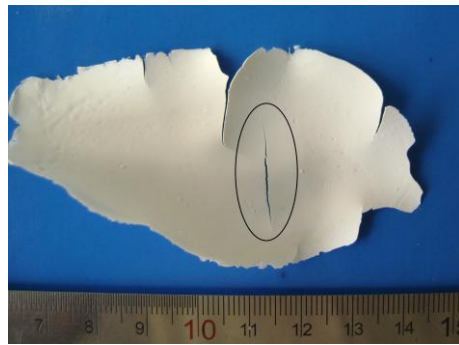
راه‌حل‌های این مشکل عبارتند از:

- افزودن گلیسرین؛
- دمیدن هوای گرم؛
- کند کردن تبخیر حلال از سطح از طریق افزودن تاخیردهنده‌ی تبخیر و یا پوشاندن سطح؛ این عمل ادامه‌ی نفوذ و حرکت حلال از سطوح پایین تا سطح تبخیر را میسر می‌سازد؛
- نرم کردن سطح بالایی و گسترش تغییر فرم پلاستیک از طریق حرارت دادن تشعشعی در حین خشک‌شدن نوار تر.

۳-۲-۳ ترک‌های مرکزی

وقتی چسبندگی بین ذرات ضعیف‌تر از چسبندگی به سطح حامل باشد؛ نوار از طریق ترک خوردن امکان انقباض‌های عرضی بیشتری پیدا می‌کند. اگر دوغاب ریخته‌شده کاملاً یکنواخت و همگن باشد ترک در مرکز نوار ایجاد می‌شود. وجود رگه، شیار، حباب و کلوخه، یکنواختی و همگنی نوار را از بین برده و ترک‌های چندگانه به وجود می‌آورد. این ترک‌ها در نقاط معیوب جوانه زده، رشد کرده و به یکدیگر متصل می‌شوند [۸].

نوار خام دارای ترک مرکزی در شکل ۳-۷ نشان داده شده است.



شکل ۳-۷- نوار خام دارای ترک مرکزی.

راه حل:

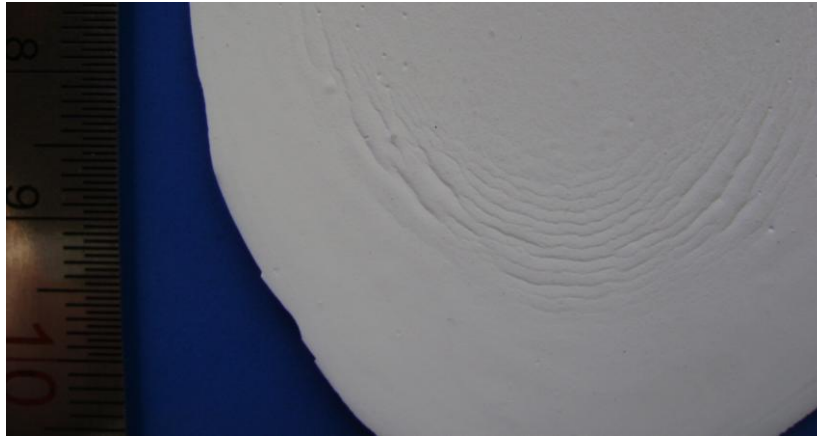
- اگر تمامی ترک‌ها از نقاط خاص یا عیوب مشخصی شروع شده باشند، با بهینه‌سازی فرایند از طریق حذف عیوبی نظیر کلوخه‌ها می‌توان ترک‌ها را مرتفع نمود؛
- افزودن گلیسرین؛
- مؤثرترین راه افزودن چسب است. چسب از طریق بالا بردن چسبندگی بین ذرات و افزایش توانایی ذخیره‌ی تنش در نوار در حال خشک شدن از وقوع ترک‌ها جلوگیری می‌کند.

۳-۲-۴ چروکیدگی^۱

از متداول‌ترین عیوب ریخته‌گری نواری است که بیشتر در ضخامت‌های بالای $50\ \mu\text{m}$ مشاهده می‌شود. عیوب قبلی در نوارهایی رخ می‌دهد که به صورت کاملاً یکنواخت خشک می‌شوند و در تمامی آنها غلظت حلال در همه‌جا یکسان است؛ اما این یکنواختی غلظت حلال در نوار در حال خشک شدن، غیرممکن است. بعضی عیوب روش ریخته‌گری نواری و از جمله چروکیدگی، در شرایطی رخ می‌دهند که تفاوت فاحشی در نرخ خشک شدن سطح بالایی و پایینی وجود داشته باشد. سطح زیرین نوارهای دارای این عیب، صاف و تخت و سطح بالایی آن چروکیده است [۸].

تصویری از نوار چروکیده در شکل ۳-۸ نمایش داده شده است.

^۱ Wrinkling



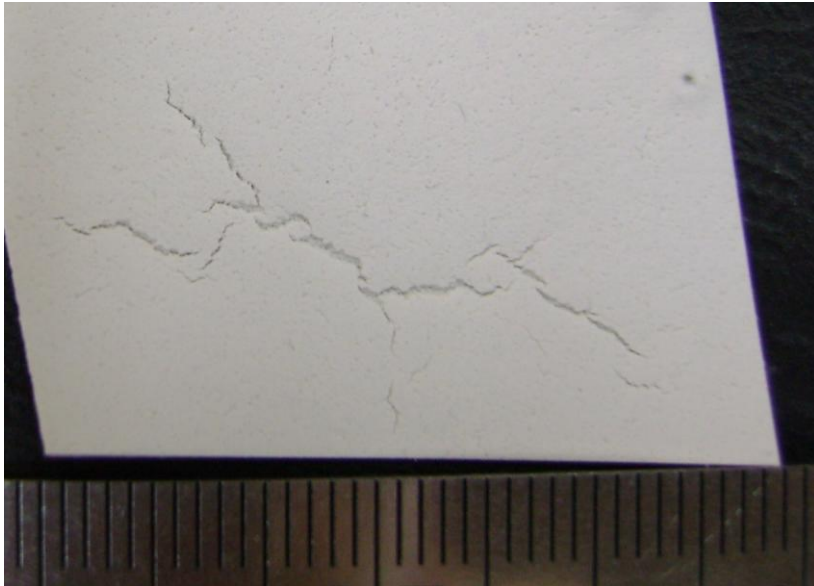
شکل ۳-۸- نوار خام چروکیده.

چروکیدگی زمانی رخ می‌دهد که تبخیر از لایه‌ی فوقانی با سرعت خیلی بیشتری نسبت به نفوذ حلال از لایه‌های زیرین به لایه‌های بالاتر انجام پذیرد. در نتیجه یک لایه‌ی خشک بسیار نازک در سطح نوار به وجود می‌آید. هنگامی که حلال به سمت سطح بالایی مهاجرت می‌کند، لایه‌ی پوسته منبسط شده و از طول و عرض افزایش می‌یابد. انرژی لازم برای بلند کردن قسمت کوچکی از لایه، کمتر از انرژی لازم برای بلند کردن کل لایه است، از این رو افزایش سطح و انبساط نوار، تنها در نقاط خاصی روی می‌دهد و در موارد شدیدتر کل نوار دچار چروکیدگی می‌شود. این عیب اغلب اوقات در نزدیکی ورودی و خروجی هوا رخ می‌دهد. در این نقاط، جریان هوای سریع نه تنها غلظت بخار را کاهش می‌دهد، بلکه فشار هوا را نیز کم می‌کند و از این طریق تبخیر را تسریع می‌نماید. کاهش سرعت جریان هوا، پوشاندن سطح نوار تر، کاهش دما و جلوگیری از جریان هوای محدود شده با سرعت بالا، سرعت تبخیر را کاهش داده و از تشکیل ناحیه‌ی خالی از حلال در سطح فوقانی و بروز چروکیدگی جلوگیری می‌کند [۸].

۳-۲-۵ ترک‌های سطحی

نوارهای دارای این عیب، ظاهری شبیه گل خشک شده یا بستر دریاچه‌ی خشک‌شده دارند که شامل ترک‌های سطحی است که به صورت تصادفی در سطح نوار قرار گرفته و جزیره‌های کوچکی ساخته‌اند. تفاوت ترک‌های این عیب با سایر ترک‌ها در عمق آنهاست. در این عیب ترک‌ها در تمام طول ضخامت

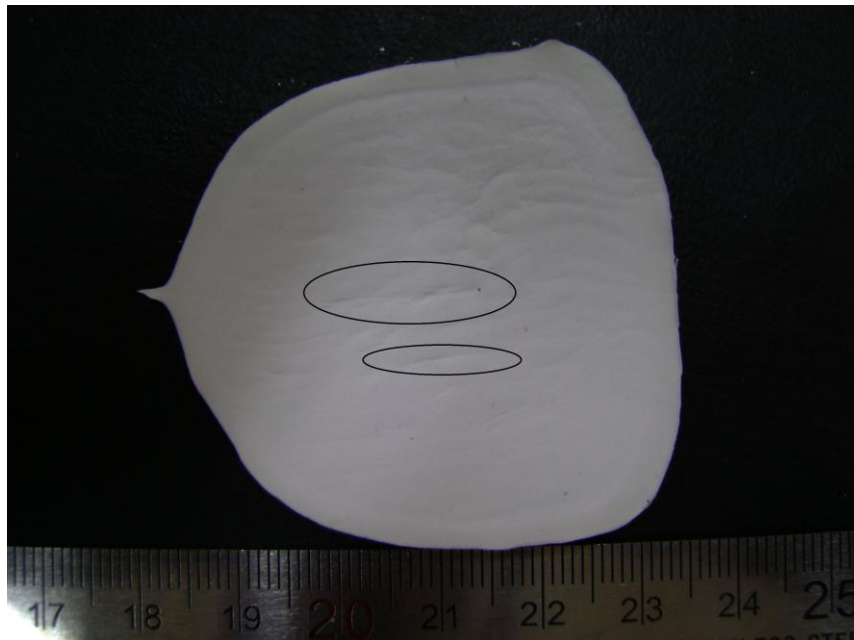
رشد نمی‌کنند و به صورت سطحی هستند [۸]. تصویری از نوار خام دارای این عیب در شکل ۳-۹ نمایش داده شده است.



شکل ۳-۹- نوار دارای ترک‌های سطحی.

این عیب نیز ناشی از پدیده‌ی خشک‌شدن دولایه‌ای است. لایه‌ی بالایی سریع‌تر خشک‌شده و با توجه به رفتار شیشه‌ای پلیمر، تنش‌های کششی با شدت بیشتری در تمام سطح خشک‌شده‌ی نوار پخش می‌شود و زمینه را برای بروز ترک‌های سطحی فراهم می‌کند. هنگامی که شیشه از دمای T_g سردتر می‌شود، به آرامی از حالت مایع به جامد تبدیل می‌شود. هرچه سرعت سرد شدن بیشتر باشد، شیشه‌ی بزرگ‌تر با چگالی کمتر تولید می‌کند و برعکس. در نوار سرامیکی نیز سطح بالایی که سریع‌تر خشک شده، کم‌چگال‌تر است؛ درحالی که لایه‌های پایینی که به آرامی خشک شده‌اند، بیشتر منقبض شده و چگالی بالاتری دارند. انقباض بیشتر لایه‌های پایینی، لایه‌های بالایی را تحت تنش کششی قرار می‌دهد. سطح پایینی مقید است؛ در نتیجه سطح بالایی برای آزاد کردن تنش‌های کششی، ناگزیر به ترک خوردن است. پس از ترک خوردن لایه‌ی بالایی، لایه‌های پایینی جزیره‌های ایجاد شده در سطح را کنار هم نگه می‌دارند و نوار به صورت پیوسته باقی می‌ماند [۸].

در بعضی موارد فقط کمی رنگ رفتگی و تغییرات جزئی ضخامت در اطراف خطوط چاک خورده مشاهده می‌شود (شکل ۳-۱۰)؛ اما در سایر موارد ترک‌های قابل اندازه‌گیری در سطح نوار ایجاد می‌شود (شکل ۳-۹).



شکل ۳-۱۰- نوار دارای تورفتگی‌های سطحی.

پوشاندن سطح و افزودن چسب، گلیسیرین و تاخیردهنده‌ی تبخیر در از بین بردن این عیب مؤثر است. گلیسیرین از طریق تقویت تغییر فرم پلاستیک، مکانیزم‌های آزادسازی تنش را در سطح فوقانی تقویت کرده و از چاک خوردن سطح جلوگیری می‌کند. پوشاندن سطح و افزودن تاخیردهنده‌ی تبخیر نیز با جلوگیری و یا کند کردن تشکیل پوسته در سطح، سرعت خشک شدن را در سطح کاهش داده و لایه‌ی فوقانی را چگال تر و کم حجم تر می‌سازد؛ در نتیجه اختلاف چگالی بین لایه‌های پایینی و بالایی کاهش یافته، تنش‌های کششی در سطح از بین می‌روند.

۳-۲-۶ پوست پرتقالی شدن

نوارهای دارای این عیب دارای تخلخل و حفره‌های بسیار زیادی در سطح نوار هستند. این حفره‌ها اثرات مجراهایی هستند که از تبخیر حلال به جا مانده‌اند و ظاهر نوار را شبیه پوست پرتقال می‌سازند.

این عیب در مواردی که دمای محیط خشک شدن زیاد باشد بیش تر مشاهده می شود. مکانیزم های تشکیل این عیب مشابه عیوب چروکیدگی و ترک های سطحی است و راه حل برطرف کردن آن نیز مشابه عیوب یاد شده است. به علاوه کنترل دمای محیط نیز می تواند در برطرف کردن این عیب مؤثر باشد [۸].

تصویری از نوار دارای این عیب در شکل ۳-۱۱ نمایش داده شده است.



شکل ۳-۱۱- نوار خام دارای عیب پوست پرتقالی.

۳-۲-۷ ترکیب بهینه برای ساخت نوارهای بدون عیب

به طور خلاصه و با رعایت نکاتی که بیان شد، پس از آزمایش های متعدد، ترکیب بهینه برای ساخت نوارهای بدون عیب به دست آمد. بدیهی است که بسته به نوع پودر مورد استفاده، این مقادیر با یکدیگر متفاوت است. جدول ۳-۴ این مقادیر را گزارش می کند.

جدول ۳-۴- ترکیب بهینه استفاده شده در روش ریخته‌گری نواری.

شرح	3YSZ	5YSZ	8YSZ	3YSZ/8YSZ مخلوط شده	نمونه‌ی تزریق شده
آب (%wt.)	۴۶/۳	۳۷/۲	۴۰/۷	۴۰/۴	۴۱/۲
پودر (%wt.)	۵۳/۷	۶۲/۸	۵۹/۳	۵۹/۶	۵۸/۸
پراکنده‌ساز (%wt.)*	۰/۵۷	۰/۵۶	۰/۵۲	۰/۶۳	۰/۶۷
آمونیاک (%wt.)*	-	۰/۵	۰/۸	۰/۹	۰/۷
آسیاکاری (ساعت)	۲	۱۲	۲۲	۱۶	۱۴
پلاستی‌سایزر (%wt.)*	۱۱	۱۲/۱	۱۱	۱۳	۱۱
آسیاکاری (ساعت)	۲	۲۴	۲۴	۱۴	۱۳
چسب (%wt.)*	۷	۶/۸	۷/۲	۷/۹	۷
آسیاکاری (ساعت)	۶	۱۲	۱۴	۱۰	۱۰

* %wt. بر اساس وزن پودر محاسبه شده است.

با استفاده از ترکیب بهینه، نمونه‌ی بدون عیب ساخته شد. شکل ۳-۱۲ نوار خام بدون عیب را نشان می‌دهد.



شکل ۳-۱۲- نوار خام بدون عیب.

برای ساخت نمونه‌ی بدون عیب نسبت "پلاستی سائزر/چسب" در نظر گرفته می‌شود. آلبانو و همکارش نشان دادند که بهترین انعطاف‌پذیری در نسبت "گلیسیرین/پلی‌وینیل الکل" با مقدار ۰/۷ مشاهده می‌شود [۱۶]. مقادیر نسبت فوق برای ساخت نمونه‌های بدون عیب، تخت و دارای استحکام مناسب در تحقیق حاضر در جدول ۳-۵ آمده است.

جدول ۳-۵- نسبت "گلیسیرین/PVA".

نسبت بهینه	نوع نمونه
۰/۶۴	3YSZ
۰/۵۶	5YSZ
۰/۶۵	8YSZ
۰/۶۱	مخلوط‌شده 3YSZ/8YSZ
۰/۶۴	نمونه‌ی تزریق شده

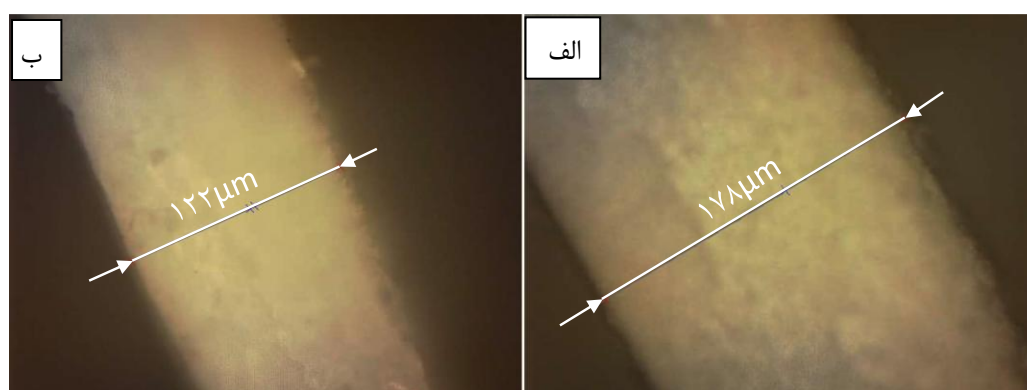
۳-۳ نتایج ارزیابی خواص نمونه‌ها

۳-۳-۱ خواص ابعادی

جدول ۳-۶ ضخامت نمونه‌ها را در مراحل مختلف تولید و شکل ۳-۱۳ نحوه‌ی اندازه‌گیری ضخامت نمونه‌ها توسط میکروسکوپ نوری را نشان می‌دهند. در بعضی موارد برای ارزیابی اثر ضخامت نمونه‌ها بر کیفیت نوار تولیدی، نوار با ضخامت‌های مختلف ساخته شد و مشاهده شد که نوارهای ضخیم‌تر با تاب‌خوردگی کمتر و تختی بیشتر از سطح جدا شده و نوارهای نازک‌تر پس از جدا شدن تمایل به تاب‌خوردن دارند.

جدول ۳-۶- ضخامت نمونه‌ها بر حسب می‌کرومتر در مراحل مختلف.

نوع نمونه	قبل از خروج چسب	بعد از خروج چسب	بعد از تف‌جوشی
3YSZ	۳۷۰	۳۰۰	۲۴۰-۱۹۰
5YSZ	۵۲۰-۴۸۰-۱۵۰*	۱۰۰*	۶۰
8YSZ	۴۰۰	۳۱۰	۳۴۰
3YSZ/8YSZ مخلوط‌شده	۴۲۰	۳۴۰	۲۶۰
نمونه‌ی تزریق شده	۳۹۰-۱۸۰	۳۲۰-۱۴۵	۳۴۰-۱۴۰



شکل ۳-۱۳- تصویر ضخامت از مقطع نمونه، الف) قبل از تف‌جوشی، ب) بعد از تف‌جوشی.

۳-۳-۲ نتایج بررسی چگالی

چگالی تئوری نمونه‌ها از کاتالوگ شرکت سازنده پودر و چگالی نهایی با استفاده از روش ارشمیدس به دست آمده است. با مقایسه‌ی دو چگالی فوق چگالی نسبی نمونه‌ها نیز محاسبه و گزارش شده است.

جدول ۳-۷، چگالی تئوری، چگالی نهایی و چگالی نسبی نمونه‌ها را نشان می‌دهد.

جدول ۳-۷- نتایج بررسی چگالی.

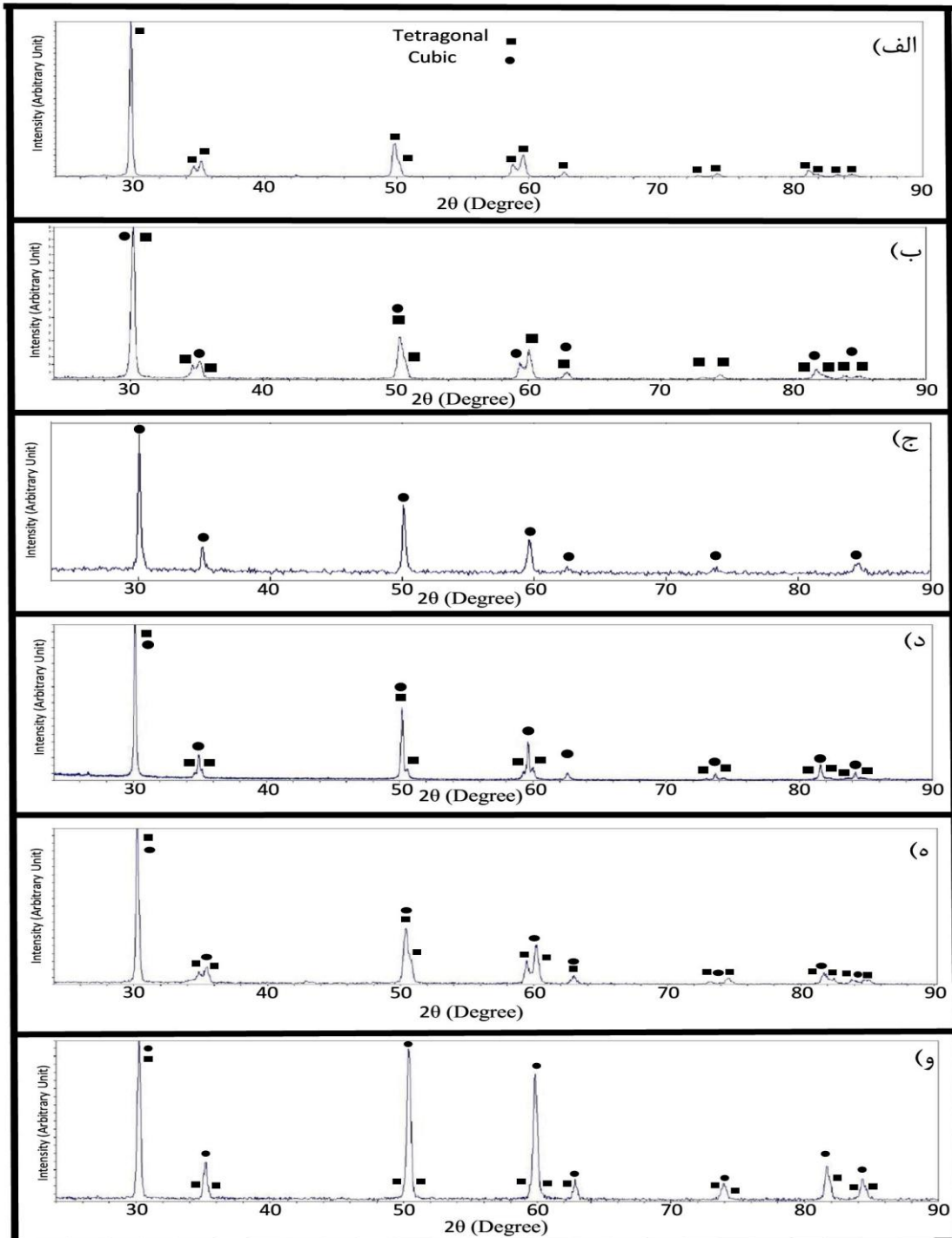
نمونه‌ی تزریق شده	3YSZ/8YSZ مخلوط‌شده	8YSZ	5YSZ	3YSZ	
۶	۵/۹۵	۵/۹	۵/۸۵	۶/۰۵	چگالی تئوری (gr/cm ³)
۵/۹	۵/۸	۵/۷	۵/۸	۵/۷	چگالی نهایی (gr/cm ³)
۹۸/۷	۹۷/۵	۹۶/۶	۹۹	۹۴/۲	چگالی نسبی (%)

چگالی نسبی نمونه‌ی 5YSZ به علت کیفیت بالای پودر مربوطه و اندازه ذرات بسیار ریز آن است. همان‌طور که مشاهده می‌شود چگالی نسبی نمونه‌ی مخلوط شده در مقایسه با چگالی نسبی نمونه‌های خالص 3YSZ و 8YSZ مقدار بالاتری داشته، چگالی نمونه‌ی تزریق شده نیز از نمونه‌ی مخلوط شده بالاتر است؛ دلیل این پدیده را می‌توان در پخش شدن یکنواخت فاز ثانویه در فاز زمینه‌ی 3YSZ در نمونه تزریق شده جستجو کرد. هم‌چنین چگالی نسبی در نمونه‌ی مخلوط‌شده ۹۷/۵ درصد است که در مقایسه با نمونه‌ی مخلوطی که سوسیو و همکارانش [۲۷] ساختند و چگالی نسبی را ۹۴ درصد به دست آوردند مقدار بالاتری را نشان می‌دهد. چگالی نسبی نمونه 8YSZ نیز در مقایسه با نمونه‌ای که گنزالز و همکاران [۱۷] ساخته‌اند و چگالی نسبی را ۹۴/۴ به دست آوردند، بالاتر است. دلیل این امر بالاتر بودن دمای تف‌جوشی است. تیماکول و همکارانش [۱۵] نشان دادند که بالا بردن دمای تف‌جوشی از ۱۴۰۰ تا ۱۴۵۰°C چگالی نمونه‌ها را افزایش می‌دهد.

۳-۳-۳ بررسی نتایج آزمون پراش پرتو ایکس

نتایج آزمون پراش پرتو ایکس در شکل ۳-۱۴ نمایش داده شده‌اند. انتظار می‌رود نمونه‌ی 3YSZ دارای فاز تتراگونال، نمونه‌ی 5YSZ، نمونه‌ی مخلوط شده و نمونه‌ی تزریق شده دارای ترکیبی از

فازهای تتراگونال و مکعبی و نمونه‌ی 8YSZ دارای فاز مکعبی باشد. برای یافتن پیک‌ها و فازهایی به نتایج نرم‌افزاری اکتفا نکرده و از مطالعات پیشین [۲۶، ۴۸، ۴۹] برای فازبندی بهره گرفته شد.



شکل ۳-۱۴- دیاگرام‌های پراش پرتو ایکس نمونه‌های تف‌جوشی شده، (الف) 3YSZ، (ب) 5YSZ، (ج) 8YSZ، (د) نمونه مخلوط (ه) نمونه ابار تزریق شده، (و) نمونه ۳ بار تزریق شده.

هدف این تحقیق ساخت نمونه‌ای است که دارای خواص مناسب مکانیکی و الکتریکی در کنار هم باشد؛ برای این منظور باید ترکیبی از فاز تتراگونال با استحکام مکانیکی مناسب و فاز مکعبی با هدایت یونی بالا در نمونه‌ی تزریق شده موجود باشد. همان‌طور که مشاهده می‌شود نمونه‌ی 3YSZ کاملاً دارای فاز تتراگونال است؛ با ۱ بار اجرای فرایند تزریق پلیمر، فاز مکعبی در کنار فاز تتراگونال تشکیل شده و با اجرای تعداد دفعات بیشتر فرایند تزریق پلیمر، پیک‌های فاز مکعبی در ازای حذف پیک‌های فاز تتراگونال رشد کرده‌اند.

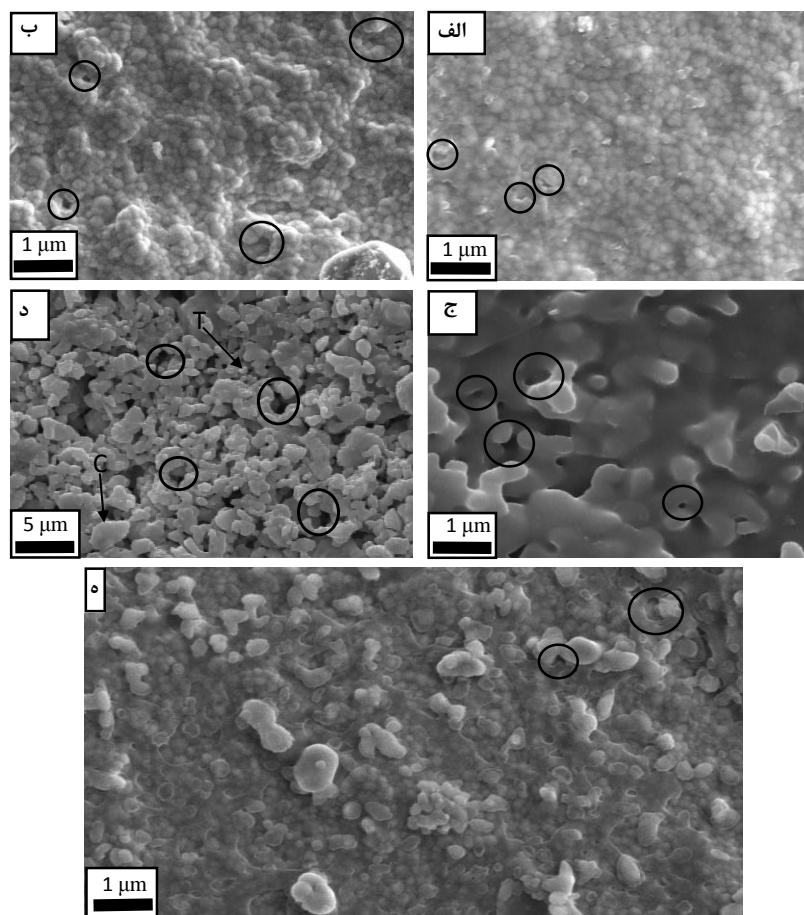
۳-۳-۴ بررسی تصاویر آزمون SEM

ریزساختار نوارهای تفجوشی شده در تصاویر SEM که در شکل ۳-۱۵ آمده است، قابل مشاهده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود نمونه‌های 3YSZ، 5YSZ و نمونه‌ی تزریق شده در مقایسه با نمونه‌های 8YSZ و مخلوط، دارای حفره‌ها و تخلخل‌های کمتری هستند؛ این نتیجه با محاسبات چگالی قابل قیاس است. نمونه 3YSZ دارای دانه‌بندی ریز است که نشان‌دهنده‌ی فاز تتراگونال است؛ درحالی‌که نمونه‌ی 8YSZ دانه‌بندی درشت و فاز مکعبی را نشان می‌دهد. چنانچه در شکل مشاهده می‌شود نمونه‌های 5YSZ، مخلوط و تزریق شده ترکیبی از دانه‌های ریز و درشت که به ترتیب بیانگر فازهای تتراگونال و مکعبی هستند را نشان می‌دهند. جدول ۳-۸ نیز مقدار متوسط اندازه دانه‌ها را که با استفاده از تصاویر SEM محاسبه شده‌اند را نشان می‌دهد.

جدول ۳-۸- اندازه متوسط دانه‌ها

نمونه‌ی تزریق شده	3YSZ/8YSZ مخلوط شده		8YSZ	5YSZ	3YSZ
	تتراگونال	مکعبی	تتراگونال	مکعبی	تتراگونال
۳/۸	۰/۴۵	۵/۲	۰/۵	۴/۱	۴/۵
					۰/۳
					۰/۴

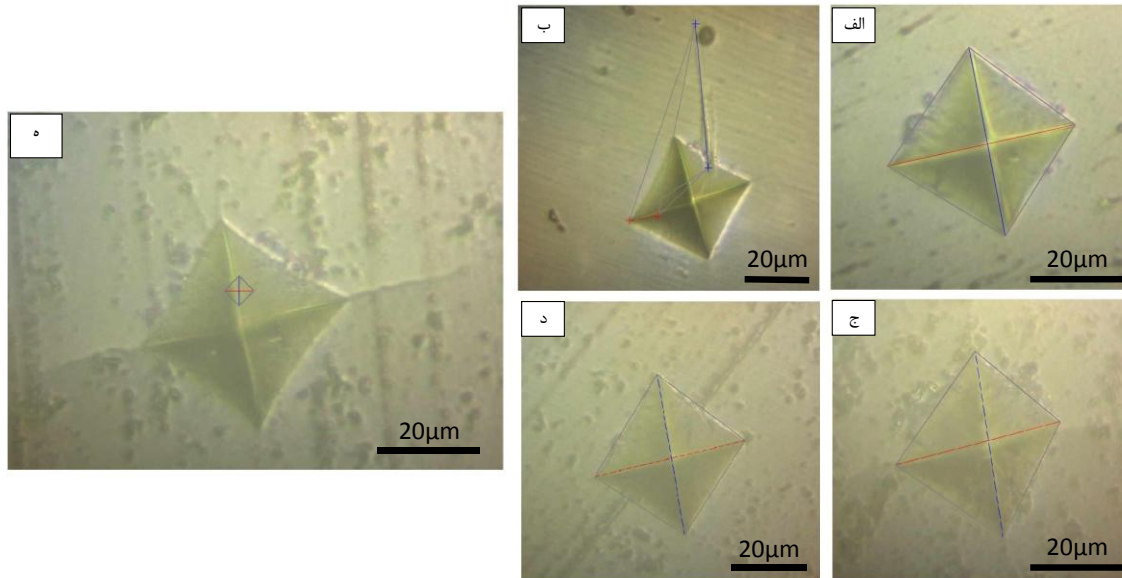
اندازه متوسط دانه (μm)



شکل ۳-۱۵- تصاویر SEM نمونه‌های تفجوشی شده، T: فاز تتراگونال، C: مکعبی؛ الف) 3YSZ، ب) 5YSZ، ج) 8YSZ، د) نمونه مخلوط، ه) نمونه تزریق شده.

۳-۳-۵ نتایج بررسی‌های ریزسختی سنجی

شکل ۳-۱۶ اثر فرورونده را برای نمونه‌های مختلف نشان می‌دهد. با تحلیل اثر فرورونده مقادیر سختی به دست آمد.



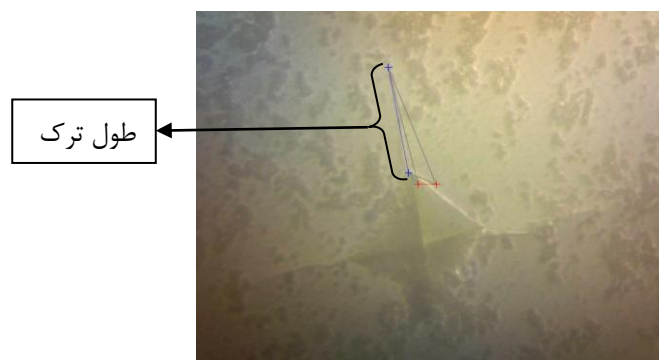
شکل ۳-۱۶- تصاویر اثر فرورونده در آزمون میکرو ویکرز، الف) 3YSZ، ب) 5YSZ، ج) 8YSZ، د) 3YSZ/8YSZ مخلوط شده، ه) نمونه‌ی تزریق شده.

آزمون میکرو ویکرز برای هر نمونه ۵ بار تکرار شد تا از تکرار پذیری داده‌ها اطمینان حاصل شود. در نهایت میانگین داده‌های مذکور محاسبه و در جدول ۳-۹ گزارش شده است.

جدول ۳-۹- مقادیر سختی نمونه‌ها در آزمون میکرو ویکرز.

نمونه‌ی تزریق شده	3YSZ/8YSZ مخلوط شده	8YSZ	5YSZ	3YSZ	شرح
۱۱/۹۷	۱۱/۵۵	۱۰/۶۱	۱۲/۶۹	۱۲/۸۵	میانگین سختی (GPa)

شکل ۳-۱۷ نحوه‌ی اندازه‌گیری طول ترک در نمونه‌ها را نشان می‌دهد که برای محاسبه‌ی چقرمگی توسط نرم‌افزار هارش اندازه‌گیری شده است. مقادیر طول ترک در نمونه‌ها به همراه مقادیر نسبت c/a ، که برای مشخص کردن نوع ترک محاسبه شده، در جدول ۳-۱۰ آمده است. در نهایت مشخص گردید که همه‌ی ترک‌ها از نوع پالمکویست است.



شکل ۳-۱۷- نحوه محاسبه طول ترک در نرم افزار هارش.

جدول ۳-۱۰- طول ترک در نمونه‌ها.

نمونه‌ی تزریق شده	مخلوط شده 3YSZ/8YSZ	8YSZ	5YSZ	3YSZ	طول ترک (μm)	
۲۱/۸	بدون ترک	۱۸/۹	۱۸/۶	بدون ترک	a	
۵۰/۱۴	بدون ترک	۵۰/۱	۴۱/۱	بدون ترک	c	
۲/۳	-	۲/۶۵	۲/۲	-	c/a	

با استفاده از مدول یانگ، سختی و طول ترک‌های مشاهده شده در آزمون میکرو ویکرز، چقرمگی شکست نمونه‌ها محاسبه شد. از آنجا که مدل ترک‌ها از نوع پالمکویست است، از رابطه‌ای که گلندوس و همکارانش برای محاسبه‌ی چقرمگی در ترک‌های پالمکویست ارائه کردند، و رابطه‌ای که بلندل برای هر دو نوع ترک ارائه کرد، بهره گرفته شد.

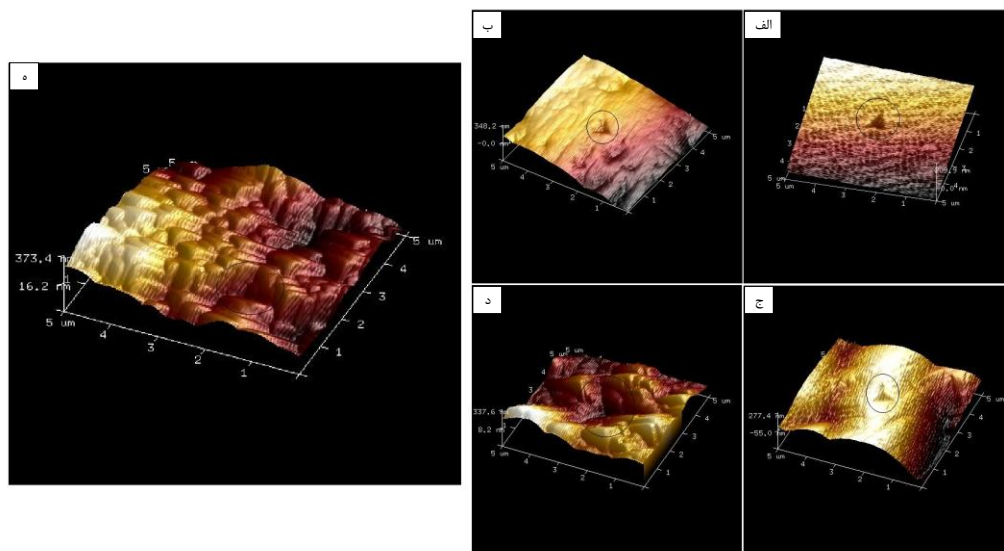
در نمونه‌های 3YSZ و مخلوط ترکی مشاهده نشد؛ به همین خاطر چقرمگی شکست نمونه 3YSZ به مقداری که گلندوس و همکارانش با استفاده از رابطه‌ی خود به دست آوردند ($۸/۷۵ \text{MPa}\sqrt{\text{m}}$) استناد شده است. آنها هم‌چنین چقرمگی شکست نمونه 3YSZ را با استفاده از آزمون SENB عدد $۸/۸۰ \text{MPa}\sqrt{\text{m}}$ به دست آوردند. برای محاسبه‌ی چقرمگی شکست نمونه‌ی مخلوط نیز از قانون مخلوط‌ها بهره گرفته شد. جدول ۳-۱۱ مقایسه‌ای بین نتایج حاصل از روابط گلندوس و بلندل را نمایش می‌دهد. لیو و همکارانش [۲۴] چقرمگی شکست کامپوزیت‌های سرامیکی 8Y-FSZ را که BaTiO_3 به آن افزوده بودند را $۶/۰۱ \text{MPa}\sqrt{\text{m}}$ به دست آوردند. همان‌طور که در جدول ۳-۱۱ مشاهده می‌شود مقادیر چقرمگی شکست نمونه‌ی تزریق شده با استفاده از هر دو رابطه‌ی گلندوس و بلندل مقادیر بالاتری را در مقایسه با نمونه کامپوزیتی که لیو و همکارانش ساخته‌اند، نشان می‌دهد.

جدول ۱۱-۳- نتایج چقرمگی شکست.

نمونه‌ی تزریق شده	8YSZ	5YSZ	3YSZ	رابطه گلدوس [۳۷]	چقرمگی شکست (MPa√m)
۸/۰۵	۳/۲۹	۲/۸۵	[۳۷] ۸,۷۵	رابطه گلدوس [۳۷]	
۸/۴۱	۶/۰۴	۴/۱۲	-	رابطه بلندل [۴۰]	

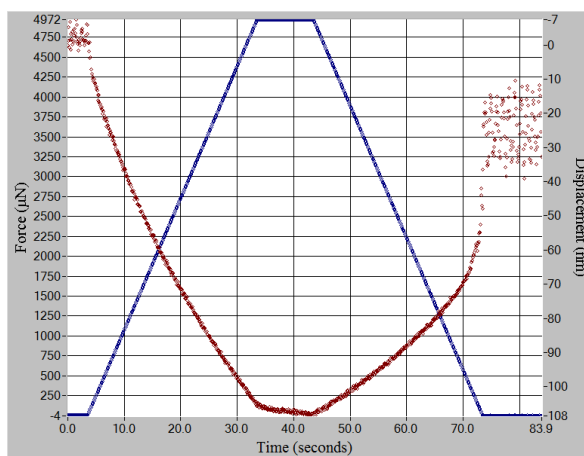
۳-۳-۶ نتایج آزمون نانو فرورفتگی

آزمون نانو فرورفتگی برای هر کدام از نمونه‌ها ۵ بار انجام شد. شکل ۳-۱۸ تصاویر AFM را از مقطع نمونه‌ها نشان می‌دهد.



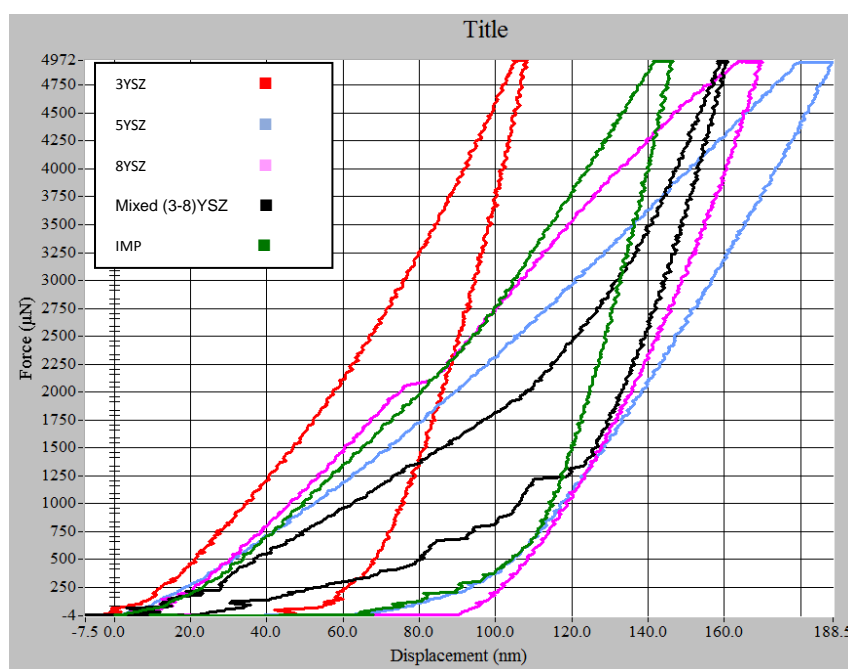
شکل ۳-۱۸- تصاویر اثر فرورونده‌ی برکوبچ در آزمون نانو فرورفتگی، الف) 3YSZ، ب) 5YSZ، ج) 8YSZ، د) 3YSZ/8YSZ مخلوط شده، ه) نمونه‌ی تزریق شده.

نمودار منحنی نیرو و جابجایی برحسب زمان در شکل ۳-۱۹ آمده است. بارگذاری به مدت ۳۰ ثانیه انجام شده تا نیرو به مقدار تقریبی ۵۰۰۰ میکرو نیوتن برسد؛ سپس ۱۰ ثانیه در نیروی مذکور نگهداشته شده و در نهایت باربرداری به مدت ۳۰ ثانیه انجام شده است. از آنجا که منحنی جابجایی به صورت خط مستقیم نیست نمی‌توان مقدار ثابتی را به عنوان سرعت متوسط عمق نفوذ ذکر کرد.



شکل ۳-۱۹- نمودار منحنی نیرو و جابجایی برحسب زمان در نمونه 3YSZ.

شکل ۳-۲۰ نمودار بارگذاری و باربرداری را به صورت نیرو برحسب عمق نفوذ فروبرنده نشان می‌دهد. در یک نیروی برابر، عمق نفوذ کمتر به معنای سختی بیشتر است.



شکل ۳-۲۰- نمودار بارگذاری و باربرداری.

جدول ۳-۱۲ مقادیر سختی، سفتی تماس و مدول یانگ به دست آمده از این آزمون را نشان می‌دهد. مدول یانگ با استفاده از عدد مدول کاهش یافته، که از داده‌های به دست آمده از نرم افزار تریبو اسکوپ است، و رابطه (۲-۹) محاسبه شده است. مدول یانگ استاندارد نمونه‌های YSZ حدود ۲۰۰ GPa

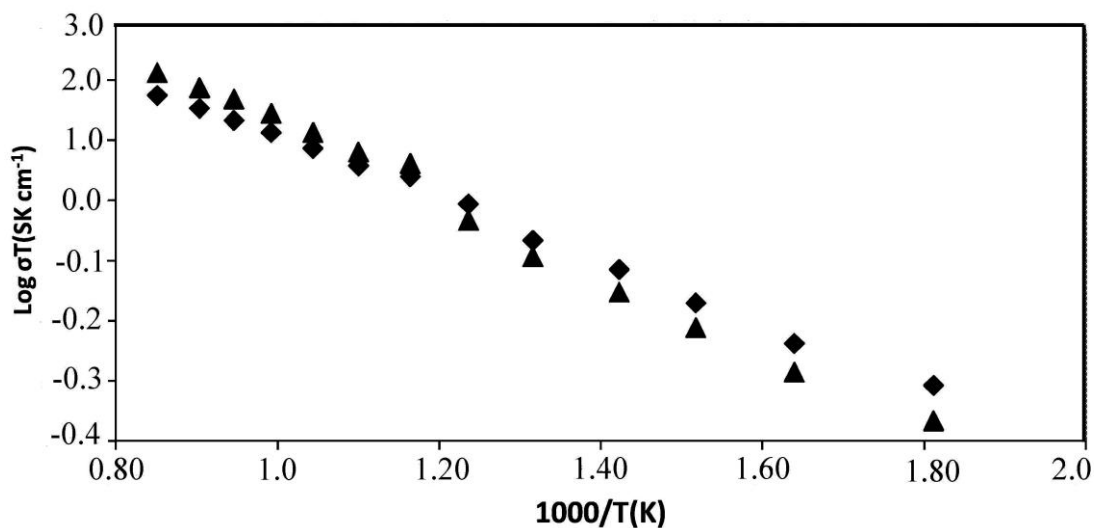
است؛ که به جز نمونه‌ی 5YSZ و 8YSZ در سایر نمونه‌ها و به خصوص در نمونه‌ی تزریق شده این مقدار به دست آمده است.

جدول ۳-۱۲- نتایج آزمون نانو فرورفتگی.

نمونه‌ی تزریق شده	3YSZ/8YSZ مخلوط‌شده	8YSZ	5YSZ	3YSZ	
۱۳/۳۴	۱۱/۴۵	۱۲/۰۳	۱۱/۷۸	۱۳/۲۵	سختی (GPa)
۱۶۲/۵	۱۳۳/۳	۱۱۱/۸	۶۴/۳	۱۵۷/۳	سفتی تماس ($\mu\text{N/mm}$)
۲۷۱	۱۹۴	۱۶۲	۸۷	۲۵۸	مدول یانگ (GPa)

۳-۷ نتایج اندازه‌گیری رسانایی الکتریکی

شکل ۳-۲۱ نتایج رسانایی الکتریکی نمونه تزریق شده را در مقایسه با نمونه 8YSZ در دماهای مختلف نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود در دماهای پایین رسانایی نمونه ۳ بار تزریق شده بالاتر است. این امر به خاطر بالا بودن رسانایی مرزخانه در نمونه تزریق شده است [۲۷].



شکل ۳-۲۱- نمودار توزیع رسانایی الکتریکی در دماهای مختلف، ◆: نمونه تزریق شده، ▲: نمونه 8YSZ.

مقاومت در برابر حمل یونها در مرز دانه‌ها به عنوان اثر انسداد مرز دانه‌ای^۱ شناخته می‌شود. رسانایی مرز دانه کمتر از ۰/۰۱ رسانایی داخل دانه است. هرچقدر کسر حجمی مرز دانه‌ها در یک نمونه بیشتر باشد، رسانایی کل کاهش می‌یابد. انسداد مرز دانه‌ای در اثر دو عامل از بین رفتن فضاهای خالی اکسیژن در مرز دانه‌ها و حضور ناخالصی‌ها در این ناحیه اتفاق می‌افتد؛ اما اثر از بین رفتن فضاهای خالی اکسیژن بیشتر است [۵۰]. رسانایی یونی بالای نمونه تزریق شده، در دمای پایین در نتیجه کاهش مقاومت مرز دانه‌ای است [۲۷].

^۱ Grain boundary blocking effect.

فصل ۴ نتیجه گیری و پیشنهادهای ادامه کار

۴-۱ نتیجه گیری

با اجرای این تحقیق نتایج زیر به اختصار به دست آمده‌اند.

۱. در این تحقیق لایه‌های نازک سرامیکی از جنس YSZ توسط روش تلفیقی ریخته‌گری نواری-تزریق پلیمری با موفقیت ساخته شد. در کنار این امر، لایه‌های الکترولیتی خانواده YSZ به همراه نوار کامپوزیتی مخلوط پودرهای 3YSZ و 8YSZ توسط روش ریخته‌گری نواری تولید گردید،
۲. برای نمونه‌های مختلف درصد وزنی بهینه پراکنده‌ساز ۰/۵ درصد وزنی پودر، درصد وزنی بهینه‌ی پلاستی‌سایزر ۱۱ تا ۱۳ درصد وزنی پودر و درصد وزنی بهینه‌ی چسب ۶/۸ تا ۷/۹ درصد وزنی پودر است،
۳. خواص مکانیکی نمونه‌ی تزریق شده از قبیل سختی، سفتی تماس، مدول الاستیک و چقرمگی شکست، در مقابل نمونه‌ی مخلوط مقادیر بهتری دارد. این امر به خاطر توزیع یکنواخت فاز ثانویه در فاز زمینه است که در تصاویر SEM مشاهده شد،

۴. برای نمونه تزریق شده سختی $13/34 \text{ GPa}$ ، سفتی تماس $157/3 \mu\text{N/nm}$ ، مدول یانگ 258 GPa ، چقرمگی شکست $8/05 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ با استفاده از رابطه گلدوس و $8/41 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ با استفاده از رابطه بلندل به دست آمد،

۵. یک جنبه منحصر به فرد این تحقیق، مطالعه و مقایسه خواص مکانیکی و ریزساختار الکترولیت‌های خانواده YSZ است؛ از این رو مشاهده شد که لایه‌ی الکترولیتی 3YSZ، سختی، سفتی تماس، مدول یانگ و چقرمگی شکست بالاتری در مقایسه با لایه‌های الکترولیتی 5YSZ و 8YSZ دارند،

۶. نمونه‌های کامپوزیتی ساخته شده به روش تلفیقی ریخته‌گری نواری-تزریق پلیمری در دماهای پایین، رسانایی الکتریکی بالاتری را نسبت به الکترولیت‌های 8YSZ ارائه می‌کنند،

۷. با توجه به خواص مکانیکی خوب لایه‌های کامپوزیتی ساخته شده به روش تلفیقی ریخته‌گری نواری - تزریق پلیمری و رسانایی الکتریکی بالا در مقایسه با الکترولیت‌های 8YSZ در دماهای پایین، می‌توان از آن به عنوان الکترولیت در پیل سوختی اکسید جامد استفاده نمود.

۲-۴ پیشنهادهای ادامه‌ی کار

اقداماتی که برای ادامه‌ی این مطالعه در تحقیقات بعدی پیشنهاد می‌شود عبارت‌اند از:

۱. طراحی و اجرای آزمون مناسب برای سنجش استحکام نمونه‌ها،
۲. ساخت نوارهای چندلایه توسط روش ریخته‌گری نواری به منظور ساخت تک پیل سوختی،
۳. انجام عملیات تزریق پلیمر با استفاده از اسکاندیا که رسانایی الکتریکی بالاتری در مقایسه با ایتریا دارد،
۴. ساخت الکترولیت‌های گرد به روش تلفیقی ریخته‌گری نواری - تزریق پلیمری.

منابع

1. G. Hoogers, *Fuel cell technology handbook*: CRC press, 2002.
2. S. Singhal, *High-temperature Solid Oxide Fuel Cells: Fundamentals, Design and Applications*: Elsevier, 2003.
3. M. Aparicio, A. Jitianu, and L. C. Klein, *Sol-Gel Processing for Conventional and Alternative Energy*: Springer, 2012.
4. R. E. O. o. Iran. Available: <http://www.sun.org.ir/fa/hydrogen/fuelcell/status>
5. J. Fergus, R. Hui, X. Li, D. P. Wilkinson, and J. Zhang, *Solid oxide fuel cells: materials properties and performance*: CRC press, 2008.
6. J. W. Fergus, "Electrolytes for solid oxide fuel cells," *Journal of Power Sources*, vol. 162, pp. 30-40, 2006.
7. P. Knauth and H. L. Tuller, "Solid - State Ionics: Roots, Status, and Future Prospects," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 85, pp. 1654-1680, 2002.
8. R. E. Mistler and E. R. Twiname, *Tape casting: theory and practice*: Journal of the American Ceramic Society, 2000.
9. G. Howatt, R. Breckenridge, and J. Brownlow, "Fabrication of thin ceramic sheets for capacitors," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 30, pp. 237-242, 1947.
10. H. Stetson and B. Schwartz, "Laminates, New Approach to Ceramic Metal Manufacture: Part 1: Basic Process," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 40, 1961.
11. H. W. Stetson and W. J. Gyurk, "Development of Two Micro-inch (CLA) As-Fired Alumina Substrates," in *Journal of the American Ceramic Society*, 1967, p. 387.
12. R. Mistler, D. Shanefield, and R. Runk, "Tape casting of ceramics: Ceramic Fabrication Before Firing ,ed: GY Onoda and LL Hench," pp. 411-448, 1978.
13. F. Snijkers, A. De Wilde, S. Mullens, and J. Luyten, "Aqueous tape casting of yttria stabilised zirconia using natural product binder," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 24, pp. 1107-1110, 2004.
14. M. Han, X. Tang, H. Yin, and S. Peng, "Fabrication, microstructure and properties of a YSZ electrolyte for SOFCs," *Journal of Power Sources*, vol. 165, pp. 757-763, 2007.
15. P. Timakul, S. Jinawath, and P. Aungkavattana, "Fabrication of electrolyte materials for solid oxide fuel cells by tape-casting," *Ceramics International*, vol. 34, pp. 867-871, 2008.
16. M. P. Albano and L. B. Garrido, "Aqueous tape casting of yttria stabilized zirconia," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 420, pp. 171-178, 2006.
17. R. Fernández-González, T. Molina, S. Savvin, R. Moreno, A. Makradi, and P. Núñez, "Fabrication and electrical characterization of several YSZ tapes for SOFC applications," *Ceramics International*, vol. 40, pp. 14253-14259, 2014.
18. S .Le, K. N. Sun, N. Zhang, X. Zhu, H. Sun, Y. X. Yuan, *et al.*, "Fabrication and evaluation of anode and thin Y₂O₃-stabilized ZrO₂film by co-tape casting and co-firing technique," *Journal of Power Sources*, vol. 195, pp. 2644-2648, 2010.

19. C. Wang, L. Luo, Y. Wu, B. Hou, and L. Sun, "A novel multilayer aqueous tape casting method for anode-supported planar solid oxide fuel cell," *Materials Letters*, vol. 65, pp. 2251-2253, 2011.
20. X. Capdevila, J. Folch, A. Calleja, J. Llorens, M. Segarra, F. Espiell, *et al.*, "High-density YSZ tapes fabricated via the multi-folding lamination process," *Ceramics International*, vol. 35, pp. 1219-1226, 2009.
21. X. Xin, Z. Lü, X. Huang, X. Sha, Y. Zhang, K. Chen, *et al.*, "Solid oxide fuel cells with dense yttria-stabilized zirconia electrolyte membranes fabricated by a dry pressing process," *Journal of power sources*, vol. 160, pp. 1221-1224, 2006.
22. J. Li, N. Zhang, K. Sun, W. Sun, and W. Li, "A facile and environment-friendly method to fabricate thin electrolyte films for solid oxide fuel cells," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 509, pp. 5388-5393, 2011.
23. M. Mori, T. Abe, H. Itoh, O. Yamamoto, Y. Takeda, and T. Kawahara, "Cubic-stabilized zirconia and alumina composites as electrolytes in planar type solid oxide fuel cells," *Solid State Ionics*, vol. 74, pp. 157-164, 1994.
24. X. Liu and X. Chen, "Microstructures and mechanical properties of 8Y-FSZ ceramics with BaTiO₃ additive," *Ceramics international*, vol. 30, pp. 2269-2275, 2004.
25. P. Greil, "Near net shape manufacturing of ceramics," *Materials chemistry and physics*, vol. 61, pp. 64-68, 1999.
26. 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.
27. C. Suci, H. Tikkanen, I. Wærnhus, F. Goga, and E. Dorolti, "Water-based tape-casting of SOFC composite 3YSZ/8YSZ electrolytes and ionic conductivity of their pellets," *Ceramics International*, vol. 38, pp. 357-365, 2012.
28. TOSOH. Available: <http://www.tosoh.com/our-products/advanced-materials/zirconia-powders>
29. Z. Schwarz. Available: http://www.zschimmer-schwarz.com/DOLAPIX_CE_64/simon/zschimmer-schwarz/media/site/downloads/merkblatt/1_K_K_ENG_4494_00_2_100.pdf
30. Merck-turkey. Available: http://www.merckmillipore.com/turkey/chemicals/glycerol/MDA_CHEM-818709/english/p_uuid
31. Merck-germany. Available: http://www.merckmillipore.com/germany/chemicals/polyvinylalkohol-teilhydrolysiert/MDA_CHEM-843868/p_Xkyb.s1LSXUAAAEW8OefVhTI?WFSimpleSearch_NameOrID=poly+vinyl+alkohol&BackButtonText=search+results
32. M. N. Rahaman, *Sintering of ceramics*: CRC press Boca Raton., 2008.
33. INSIZE. Available: <http://www.insize.ir/products/tools/micrometer/01%20double%20display%20electronic%20outside%20micrometer.php>
34. Wikipedia. *Archimedes' principle*. Available: http://en.wikipedia.org/wiki/Archimedes%27_principle
35. S. Palmqvist, "Indentation hardness and fracture toughness in single crystal," *Jernkontorets Ann*, vol. 141, pp. 300-306, 1957.

36. S. Palmqvist, "Energy causing cracks at corners of vickers indentations as measure of toughness of hard metals," *Archiv fuer das Eisenhuettenwes*, vol. 33, pp. 629-634, 1962.
 37. J. Glandus, T. Rouxel, and Q. Tai, "Study of the Y-TZP toughness by an indentation method," *Ceramics International*, vol. 17, pp. 129-135, 1991.
 38. M. Bhat, B. Kaur, R. Kumar, K. Bamzai, P. Kotru, and B. Wanklyn, "Effect of ion irradiation on dielectric and mechanical characteristics of ErFeO₃ single crystals," *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 234, pp. 494-508, 2005.
 39. G. Anstis, P. Chantikul, B. R. Lawn, and D. Marshall, "A critical evaluation of indentation techniques for measuring fracture toughness: I, direct crack measurements," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 64, pp. 533-538, 1981.
 40. J. E. Blendell, "The Origins of Internal Stresses in Polycrystalline Al₂O₃ and Their Effects on Mechanical Properties", Ph.D. Thesis., Massachusetts Institute of Technology, 1979.
 41. F. Yang and J. C.-M. Li, *Micro and nano mechanical testing of materials and devices*: Springer, 2008.
 42. U. o. Nebraska-Lincoln. Available: <http://bm3.unl.edu/hysitron-nanoindenter#details>
 43. G. Pharr, W. Oliver, and F. Brotzen, "On the generality of the relationship among contact stiffness, contact area, and elastic modulus during indentation," *Journal of Materials Research*, vol. 7, pp. 613-617, 1992.
 44. A. Selçuk and A. Atkinson, "Strength and Toughness of Tape - Cast Yttria - Stabilized Zirconia," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 83, pp. 2029-2035, 2000.
۴۵. ف. گ. فرد، روش های شناسایی و آنالیز مواد انتشارات دانشگاه علم و صنعت، ۱۳۸۳.
۴۶. ص. منافی، س. بدیعی و م. جعفریان، آشنایی با آنالیز فازی نانومواد با استفاده از نرم افزار *X'Pert HighScore*: دانشگاه آزاد اسلامی واحد شاهرود، ۱۳۹۱.
۴۷. م. کرباسی، میکروسکوپ الکترونی روبشی و کاربردهای آن در علوم مختلف و فناوری نانو: مرکز انتشارات جهاد دانشگاهی واحد صنعتی اصفهان، ۱۳۸۸.
48. U. Schulz, H.-T. Lin, J. Salem, and D. Zhu, *Advanced Ceramic Coatings and Interfaces II: Ceramic Engineering and Science Proceedings, Volume 28*: John Wiley & Sons, 2008.
 49. Y.-Y. Chen and W.-C. J. Wei, "Processing and characterization of ultra-thin yttria-stabilized zirconia (YSZ) electrolytic films for SOFC," *Solid State Ionics*, vol. 177, pp. 351-357, 2006.
 50. M. C. Martin and M. L. Mecartney, "Grain boundary ionic conductivity of yttrium stabilized zirconia as a function of silica content and grain size," *Solid State Ionics*, vol. 161, pp. 67-79, 2003.

Abstract

Limited resources of fossil fuels and the increasing demand of energy would result in an energy crisis as the greatest worldwide problem in the near future. Using non-pollutant hydrogen fuel within a fuel cell is one of the most effective methods for energy generation. Electrolyte is an important part of a fuel cell which is mostly produced by tape casting method. Decreasing the thickness of electrolyte (i.e. increasing conductivity) is one of the most effective methods to increase efficiency and decrease the production cost of fuel cells. The raw material which is often used in manufacturing of electrolytes is yttria stabilized zirconia. It is shown from the previous researches that 3YSZ/8YSZ composites have high ionic conductivity and mechanical strength simultaneously. In this thesis, thin layers of zirconia based solid electrolytes are produced by tape casting technique and process parameters were optimized. In the second step, Adding yttria to thin layers of 3YSZ was performed by means of net shape forming. Consequently, the mechanical properties such as hardness, elastic modulus, and fracture toughness were investigated by Micro-Vickers and Nano-Indentation methods. Micro Structure considerations were done by XRD and SEM tests. Electrical Conductivity was evaluated by Electrochemical Impedance Spectroscopy. Net shape formed sample had hardness of 13.34GPa, contact stiffness of 157.3 μ N/nm, Young's modulus of 258GPa, fracture toughness of 8.05MPa \sqrt{m} using Glandus equation and 8.41MPa \sqrt{m} using Blendell equation. Furthermore, Study of mechanical properties of zirconia based electrolytes is one of unique aspects of this research.

Keywords: Solid oxide Fuel cell, Ceramic thin layers, Tape Casting, Net Shape Forming.



Shahrood University
Department of Mechanical Engineering

Thesis for Master of Science
In
Mechanical Engineering

**Manufacturing of yttria stabilized zirconia based ceramic thin films by
tape casting method to be used in solid oxide fuel cells**

Written by
Hassan Salihi

1st Supervisor
Dr. Mojtaba Ghatee

2nd Supervisor
Dr. Mahdi Gerdooei

January 2015