

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشکده مهندسی مکانیک

رشته مهندسی مکانیک گرایش ساخت و تولید

پایان نامه کارشناسی ارشد

بررسی امکان ساخت لایه‌های نازک چگال سرامیکی از جنس زیرکونیا به روش

چاپ سه بعدی

نگارنده: علیرضا بدیهی نجف آبادی

استاد راهنما:

دکتر مجتبی قطعی

شهریور ۱۳۹۵



فرم شماره ۷: صورتجلسه نهایی دفاع از پایان نامه دوره کارشناسی ارشد

با تأییدات خداوند متعال و با استعانت از حضرت ولی عصر (عج) ارزیابی جلسه دفاع از پایان نامه کارشناسی ارشد آقای علیرضا بدیهی نجف آبادی به شماره دانشجویی ۹۲۰۳۲۰۴ رشته مهندسی مکانیک گرایش ساخت و تولید تحت عنوان بررسی امکان ساخت لایه‌های نازک چگال سرامیکی از جنس زیرکونیا به روش چاپ سه بعدی که در تاریخ ۱۳۹۵/۶/۱۷ با حضور هیأت محترم داوران در دانشگاه صنعتی شاهرود برگزار گردید به شرح ذیل اعلام می‌گردد:

قبول (با درجه بسیار ممتاز) (۱۸/۹۳) دفاع مجدد مردود

نوع تحقیق: نظری عملی

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

امضاء	مرتبه علمی	نام و نام خانوادگی	عضو هیأت داوران
	استادیار	دکتر مجتبی قطعی	۱- استادراهنمای اول
		_____	۲- استادراهنمای دوم
		_____	۳- استاد مشاور
	استادیار	دکتر مجید محمدی	۴- نماینده شورای تحصیلات تکمیلی
	استادیار	دکتر سید هادی قادری	۵- استاد ممتحن اول
	استادیار	دکتر مهدی گردویی	۶- استاد ممتحن دوم

نام و نام خانوادگی رئیس دانشکده: دکتر محمد محسن شاه مردان

تاریخ و امضاء و مهر دانشکده:



تقدیم به پیشگاه مقدس آقا امام زمان (عج)

تقدیم به شهیدان راه اسلام که با خون پاک خویش، درخت مقدس اسلام را سیراب نمودند

تقدیم به پدر و مادر مهربان، فداکار و دلسوزم

سپاس‌گزاری

پس از حمد و ارادت خاضعانه به درگاه خداوند بی همتا و درود بی پایان به وجود نورانی نبی مکرم صلی الله علیه و آله و به مصداق «من لم یشکر المخلوق لم یشکر الخالق»، سپاس از سه وجود مقدس را بر خود لازم می‌دانم:

آنان که ناتوان شدند تا ما به توانایی برسیم، موهایشان سپید شد تا ما روسفید شویم و عاشقانه سوختند تا گرمابخش وجود ما و روشنگر راهمان باشند...مادر، پدر و اساتید عزیز.

در راستای تحقق بخشیدن به اهداف پایان‌نامه، از حمایت‌های همه جانبه و دلسوزانه استاد راهنمای عزیز جناب آقای دکتر مجتبی قطعی صمیمانه سپاسگزارم. همچنین از دوستان عزیزم آقایان مهندس فرید سالاری و مهندس رحمت اله خرد که اینجانب را در انجام پایان‌نامه یاری نمودند، کمال تشکر را می‌نمایم.

تعهد نامه

اینجانب علیرضا بدیهی نجف آبادی دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته مهندسی مکانیک گرایش ساخت و تولید دانشکده مکانیک دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان نامه بررسی امکان ساخت لایه-های نازک چگال سرامیکی از جنس زیرکونیا به روش چاپ سه بعدی تحت راهنمایی دکتر مجتبی قطعی متعهد می شوم:

- تحقیقات در این پایان نامه توسط اینجانب انجام شده است و از صحت و اصالت برخوردار است.
- در استفاده از نتایج پژوهش های محققان دیگر به مرجع مورد استفاده استناد شده است.
- مطالب مندرج در پایان نامه تاکنون توسط خود یا فرد دیگری برای دریافت هیچ نوع مدرک یا امتیازی در هیچ جا ارائه نشده است.
- کلیه حقوق معنوی این اثر متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می باشد و مقالات مستخرج با نام «دانشگاه صنعتی شاهرود» و یا «Shahrood University of technology» به چاپ خواهد رسید.
- حقوق معنوی تمام افرادی که در به دست آمدن نتایج اصلی پایان نامه تأثیرگذار بوده اند در مقالات مستخرج از پایان نامه رعایت می گردد.
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه، در مواردی که از موجود زنده (یا بافت های آن ها) 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 شاهرود می باشد. این مطلب باید به نحو مقتضی در تولیدات علمی مربوطه ذکر شود. استفاده از اطلاعات و نتایج موجود در پایان نامه بدون ذکر مرجع مجاز نمی باشد.

چکیده

پیل‌های سوختی اکسید جامد وسایل الکتروشیمیایی برای تولید انرژی پاک هستند که انرژی شیمیایی را به انرژی الکتریکی تبدیل می‌کنند. مهم‌ترین چالش پیش رو برای تجاری سازی پیل‌های سوختی اکسید جامد، نیاز به دمای کارکرد بالا برای این پیل‌ها می‌باشد. یکی از راه‌های کاهش دمای کارکرد، کاهش ضخامت لایه الکتrolیت پیل سوختی می‌باشد. روش چاپ جوهرافشان که روشی نام آشنا برای چاپ داده‌های رایانه‌ای بر روی کاغذ به حساب می‌آید، امروزه به عنوان روشی کم هزینه و پربازده برای ساخت لایه‌های نازک سرامیکی شناخته شده است. در این پایان‌نامه، دوغاب‌های تهیه شده از پودر زیرکونیای پایدار شده با ایتریا برای چاپ لایه‌های نازک الکتrolیت بر روی زیرلایه‌های تخت گرافیتی مورد استفاده قرار گرفتند. به منظور بررسی قابلیت چاپ، خواص رئولوژی دوغاب‌ها شامل چگالی، کشش سطحی و گرانروی دوغاب‌ها اندازه‌گیری شد. برای جدا کردن لایه‌های الکتrolیت تهیه شده از زمینه گرافیتی، لایه‌ها در دمای 900°C پیش پخت شده و سپس اثر دما و زمان تف‌جوشی برای رسیدن به لایه‌های چگال و بدون نقص بررسی شد. ضخامت لایه‌ها به کمک میکروسکوپ نوری اندازه‌گیری شد که ضخامت متوسط $60\ \mu\text{m}$ را پس از حدود 400 بار چاپ نمایان ساخت. به منظور ارزیابی ریزساختار، آزمون‌های میکروسکوپ الکترونی روبشی و پراش پرتو ایکس بر روی نمونه‌ها انجام شد. سختی لایه‌ها نیز به کمک آزمون‌های میکروسختی سنجی و نانو فرورفتگی به دست آمد. نتایج این آزمون‌ها نشان داد که روش چاپ جوهرافشان می‌تواند به عنوان روشی قابل قبول برای تولید لایه‌های نازک الکتrolیت مورد استفاده قرار گیرد.

واژگان کلیدی: پیل سوختی اکسید جامد، چاپ جوهرافشان، زیرکونیای پایدار شده با ایتریا

فهرست عنوان‌ها

ک	فهرست شکل‌ها
س	فهرست جدول‌ها
ع	فهرست نشانه‌ها
۱	فصل ۱ مقدمه
۱-۱	۱-۱- معرفی پیل سوختی
۲-۱	۲-۱- جایگاه پیل سوختی
۳-۱	۳-۱- پیشینه تاریخی
۴-۱	۴-۱- عملکرد پیل سوختی
۵-۱	۵-۱- انواع پیل سوختی
۶-۱	۶-۱- پیل سوختی اکسید جامد
۷-۱	۷-۱- روش‌های ساخت لایه نازک الکترولیت
۸-۱	۸-۱- شکل‌دهی آزاد سه‌بعدی
۹-۱	۹-۱- روش چاپ جوهرافشان
۹-۱-۱	۹-۱-۱- پیشینه تاریخی چاپ جوهرافشان
۹-۱-۲	۹-۱-۲- اصول کلی فرآیند چاپ جوهرافشان
۹-۱-۳	۹-۱-۳- عوامل تأثیرگذار در فرآیند چاپ جوهرافشان
۹-۱-۴	۹-۱-۴- قابلیت چاپ جوهرافشان
۱۰-۱	۱۰-۱- مروری بر کارهای گذشته

۱۱-۱- معرفی پایان نامه حاضر..... ۴۱

فصل ۲ روش آزمایشگاهی..... ۴۳

۱-۲- آماده سازی دستگاه چاپ گر و کارتریج..... ۴۴

۲-۲- روش انجام آزمایش..... ۴۶

۱-۲-۲ آماده سازی دوغاب سرامیکی..... ۴۶

۲-۲-۲ اندازه گیری چگالی، کشش سطحی و گرانیوی دوغابها..... ۵۰

۲-۲-۳ روند انجام فرآیند چاپ جوهرافشان..... ۵۳

۲-۲-۴ فرآیند پخت و تفجوشی..... ۵۵

۲-۲-۵ آماده سازی نمونه ها برای انجام آزمایش..... ۵۷

۳-۲- اندازه گیری چگالی نمونه ها..... ۵۸

۴-۲- آزمون میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)..... ۵۸

۵-۲- آزمون پراش پرتو ایکس (XRD)..... ۵۹

۶-۲- آزمون سختی سنجی و نانو فرورفتگی (Nano indentation)..... ۵۹

فصل ۳ نتایج و بحث..... ۶۳

۱-۳- اثر اندازه پودر، پراکنده ساز و درصد وزنی مواد در پایداری دوغاب..... ۶۴

۲-۳- اثر تنظیم نبودن کشش سطحی و گرانیوی در فرآیند چاپ جوهرافشان..... ۷۲

۳-۳- بررسی قابلیت چاپ جوهرافشان دوغابها..... ۷۳

۴-۳- اثر دما و زمان تفجوشی بر اعوجاج نمونه ها..... ۷۵

۵-۳- بررسی ضخامت نمونه ها..... ۷۷

۶-۳- بررسی چگالی نمونه ها..... ۷۸

۷۸-۳-۷ نتایج آزمون میکروسکوپ الکترونی روبشی.....

۸۱-۳-۸ نتایج آزمون پراش پرتو ایکس.....

۸۲-۳-۹ نتایج آزمون سختی و نانو فرورفتگی.....

۸۶-۳-۱۰ بررسی لایه‌های مرکب آلومینا-زیرکونیا تهیه شده به روش چاپ جوهرافشان.....

۹۰-۳-۱۱ بررسی خواص مکانیکی لایه آلومینا تهیه شده به روش چاپ جوهرافشان.....

۹۳ فصل ۴ نتیجه‌گیری.....

۹۴-۴-۱ نتیجه‌گیری.....

۹۶-۴-۲ پیشنهاد ادامه کار.....

۹۷ منابع.....

فهرست شکل‌ها

- شکل ۱-۱. شماتیک پیل سوختی..... ۵
- شکل ۲-۱. طراحی لوله‌ای شکل پیل سوختی اکسید جامد [۱۵]..... ۹
- شکل ۳-۱. طراحی تخت پیل سوختی اکسید جامد [۱۵]..... ۹
- شکل ۴-۱. استخوان مجمله تولید شده توسط روش شکل‌دهی آزاد سه‌بعدی [۲۷]..... ۱۴
- شکل ۵-۱. پروانه موتور تولید شده از جنس آلومینا به روش چاپ جوهرافشان. کوچک‌ترین مقدار مدرج، ۱ mm است [۳۲]..... ۱۶
- شکل ۶-۱. دسته‌بندی انواع روش‌های چاپ جوهرافشان..... ۱۸
- شکل ۷-۱. شماتیک روش چاپ جوهرافشان پیوسته..... ۲۰
- شکل ۸-۱. طراحی ضربه‌ای، روش چاپ جوهرافشان پیزوالکتریک..... ۲۲
- شکل ۹-۱. طراحی فشاری، روش چاپ جوهرافشان پیزوالکتریک..... ۲۳
- شکل ۱۰-۱. طراحی خمشی، روش چاپ جوهرافشان پیزوالکتریک..... ۲۳
- شکل ۱۱-۱. طراحی برشی، روش چاپ جوهرافشان پیزوالکتریک..... ۲۴
- شکل ۱۲-۱. فرآیند تشکیل حباب و پرتاب قطره در روش چاپ جوهرافشان حرارتی..... ۲۵
- شکل ۱۳-۱. انواع طراحی المان حرارتی در روش چاپ جوهرافشان حرارتی..... ۲۶
- شکل ۱۴-۱. مقطعی از صفحه افشانک [۳۵]..... ۲۹
- شکل ۱۵-۱. انواع جوهر استفاده شده در چاپ‌گر جوهرافشان..... ۳۱
- شکل ۱۶-۱. تصویر گرفته شده توسط دوربین پرسرعت هنگام خارج شدن قطره از افشانک در سه زمان مختلف و تشکیل دنباله و قطره‌های دنباله‌ای [۳۳]..... ۳۲
- شکل ۱-۲. دستگاه چاپ‌گر اصلاح شده..... ۴۵
- شکل ۲-۲. تصویر کارتریج رنگی باز شده و نمای داخل آن..... ۴۵

- شکل ۲-۳. صفحه افشانک واقع در انتهای کارتریج. (الف) تصویر کامل صفحه افشانک، (ب) تصویر قسمتی از صفحه افشانک در زیر میکروسکوپ نوری با بزرگ‌نمایی ۴۰۰ برابر..... ۴۶
- شکل ۲-۴. بعضی تجهیزات مورد استفاده در آزمایش: الف. ترازوی دیجیتال، ب. اولتراسونیک، ج. همزن مغناطیس..... ۴۹
- شکل ۲-۵. دستگاه ویسکومتر..... ۵۲
- شکل ۲-۶. نمای شماتیک اندازه‌گیری کشش سطحی به روش صفحه ویلهلمی [۶۲]..... ۵۳
- شکل ۲-۷. نمونه قرار گرفته بر روی صفحه داغ برای خشک شدن و خارج شدن حلال..... ۵۵
- شکل ۲-۸. کوره پیش پخت..... ۵۶
- شکل ۲-۹. کوره تفجوشی..... ۵۶
- شکل ۲-۱۰. الف. شماتیک منحنی نیرو-جابجایی در آزمون نانو فرورفتگی، ب. حرکت فروشونده در داخل نمونه (P_{max} : بیشینه نیروی اعمالی، h_{max} : بیشینه عمق نفوذ، h_c : عمق تماس، h_f : عمق نهایی، S : سفتی باربرداری) [۵۸]..... ۶۰
- شکل ۲-۱۱. فرورونده برکوویچ [۱۶]..... ۶۱
- شکل ۳-۱. نمونه چاپ موفق از دوغاب آلومینا پس از ۳۰۰ بار چاپ..... ۶۶
- شکل ۳-۲. نمونه چاپ موفق از دوغاب 3YSZ پس از ۴۰۰ بار چاپ..... ۶۶
- شکل ۳-۳. نمونه یک چاپ ناموفق حاصل ۵ بار چاپ..... ۶۷
- شکل ۳-۴. بهبود در وضعیت چاپ با استفاده از آسیاب سیاره‌ای، حاصل ۲۰ بار چاپ..... ۶۷
- شکل ۳-۵. نمونه یک دوغاب ناپایدار..... ۶۸
- شکل ۳-۶. ازدحام پودرها هنگامی که اندازه پودرها به ۲۵٪ اندازه اولیه کاهش پیدا می‌کند: الف. بدون وجود پراکنده‌ساز، ب. در حضور پراکنده‌ساز [۵۹]..... ۶۹
- شکل ۳-۷. دوغاب حاصل از آزمایش شماره ۸. الف. دوغاب تازه تهیه شده، ب. دو هفته پس از تهیه دوغاب..... ۷۰
- شکل ۳-۸. تصویر SEM از پودر اولیه مورد استفاده در تهیه دوغاب..... ۷۱

- شکل ۳-۹. انباشته شدن دوغاب بر روی صفحه افشانک به علت کم بودن گرانیوی و یا تنظیم نبودن کشش سطحی.....۷۲
- شکل ۳-۱۰. وجود ریزقطره‌ها بر روی سطح نمونه به علت کشش سطحی کم.....۷۳
- شکل ۳-۱۱. اثر کشش سطحی خیلی کم بر کیفیت نمونه.....۷۳
- شکل ۳-۱۲. گرانیوی دوغاب‌ها و محلول‌های پایه.....۷۴
- شکل ۳-۱۳. تفجوشی نمونه‌ها در دمای 1320°C . الف. نمونه تهیه شده از دوغاب شماره ۸، ب. نمونه تهیه شده از دوغاب شماره ۹.....۷۶
- شکل ۳-۱۴. اثر زمان تفجوشی در دمای ثابت 1280°C بر روی نمونه‌های حاصل از دوغاب شماره ۸.....۷۶
- شکل ۳-۱۵. نمونه سالم به دست آمده از دوغاب شماره ۸ در دمای تفجوشی 1200°C و زمان $1/5\text{ h}$۷۷
- شکل ۳-۱۶. تصویر SEM از نمونه سالم تهیه شده از دوغاب شماره ۹ با بزرگنمایی ۶۰۰۰ برابر.....۷۹
- شکل ۳-۱۷. تصویر SEM از نمونه سالم تهیه شده از دوغاب شماره ۹ با بزرگنمایی ۲۰۰۰۰ برابر.....۸۰
- شکل ۳-۱۸. تصویر SEM از نمونه سالم تهیه شده از دوغاب شماره ۹ با بزرگنمایی ۵۰۰۰۰ برابر.....۸۱
- شکل ۳-۱۹. تصویر XRD نمونه 3YSZ تفجوشی شده.....۸۲
- شکل ۳-۲۰. منحنی‌های نیرو بر حسب جابجایی نمونه 3YSZ (Triboscope@3.5PL).....۸۳
- شکل ۳-۲۱. تصویر سطح نمونه پخت شده در دمای 1600°C در زیر میکروسکوپ نوری.....۸۵
- شکل ۳-۲۲. تصویر AFM مربوط به زبری سطح نمونه 3YSZ.....۸۶
- شکل ۳-۲۳. تصویر SEM از سطح ماده مرکب AL_2O_3 (۸۵٪)-3YSZ (۱۵٪) با بزرگنمایی ۱۰۰۰ برابر.....۸۷
- شکل ۳-۲۴. تصویر SEM از سطح ماده مرکب AL_2O_3 (۸۵٪)-3YSZ (۱۵٪) با بزرگنمایی ۲۵۰۰ برابر.....۸۸
- شکل ۳-۲۵. تصویر SEM از سطح ماده مرکب AL_2O_3 (۹۵٪)-3YSZ (۵٪) با بزرگنمایی ۱۰۰۰ برابر.....۸۸

۸۹.....

شکل ۳-۲۶. تصویر SEM از سطح ماده مرکب AL_2O_3 (۹۵٪) - 3YSZ (۵٪) با بزرگنمایی ۲۵۰۰ برابر

۹۰.....

شکل ۳-۲۷. تصویر SEM از سطح نمونه آلومینا..... ۹۲.....

فهرست جدول‌ها

- جدول ۱-۱. مقایسه انواع پیل سوختی..... ۷
- جدول ۲-۱. مزایا و معایب بعضی روش‌های معمول ساخت لایه نازک الکترولیت..... ۱۲
- جدول ۱-۲. تعدادی از آزمایش‌های انجام شده و مواد استفاده شده..... ۴۸
- جدول ۲-۲. خواص فیزیکی و شیمیایی پودر ۳YSZ-۴۰ nm [۵۴]..... ۵۰
- جدول ۳-۲. خواص ایزوپروپانول در دمای 20°C [۶۰, ۵۵, ۶۱]..... ۵۰
- جدول ۴-۲. خواص تریپینئول آلفا در دمای 20°C [۵۳, ۵۶, ۶۱]..... ۵۰
- جدول ۱-۳. تعدادی از آزمایش‌های انجام شده و نتایج آن..... ۶۵
- جدول ۲-۳. خواص رئولوژی دوغاب‌های تهیه شده..... ۷۵
- جدول ۳-۳. مقایسه سختی نمونه‌های ۳YSZ در دما و زمان مختلف..... ۸۵
- جدول ۴-۳. میزان سختی نمونه‌های آلومینای خالص و مواد مرکب..... ۹۲

فهرست نشانه‌ها

a	مشخصه طول
h_c	عمق تماس
h_f	عمق نهایی
h_{max}	بیشینه عمق نفوذ
L	طول
Oh	عدد اونسرج
P_{max}	بیشینه نیروی اعمالی
Re	عدد رینالدز
S	سفتی باربرداری
t	زمان
T	دما
v	سرعت خروج قطره
We	عدد وبر
Z	عدد زد
η	گرانروی
ρ	چگالی
σ	کشش سطحی
τ	تنش برشی
$\dot{\gamma}$	نرخ برش

فصل ۱ مقدمه

در این فصل، ابتدا به معرفی پیل سوختی، پیشینه تاریخی، انواع پیل‌های سوختی و تشریح پیل سوختی اکسید جامد پرداخته می‌شود. در ادامه، روش‌های ساخت لایه‌های نازک پیل سوختی اکسید جامد به‌طور مختصر بیان می‌شوند و سپس روش‌های چاپ سه‌بعدی به‌طور کامل تشریح می‌شوند. در پایان فصل نیز، مروری بر کارهای گذشته و معرفی پایان‌نامه حاضر صورت می‌گیرد.

۱-۱- معرفی پیل سوختی

پیشرفت جوامع بشری و به‌خصوص تمدن کنونی همیشه با افزایش مصرف انرژی همراه بوده است. عمده انرژی مورد نیاز بشر از زمان انقلاب صنعتی توسط سوخت‌های فسیلی تأمین شده است، به‌طوری که نزدیک به ۷۰٪ انرژی‌هایی که امروزه استفاده می‌شوند از احتراق سوخت‌های فسیلی به‌دست می‌آیند. هرچند که در احتراق کامل هیدروکربن‌ها، تنها فراورده‌های جانبی آب و کربن دی‌اکسید است ولی در عمل موادی مانند کربن مونو اکسید (گاز سمی)، اکسیدهای نیتروژن (عامل بیشتر آلودگی‌های شهری) و هیدروکربن‌های ناخواسته مضر تولید می‌شوند. هم‌چنین گازهای گلخانه‌ای مانند کربن مونو اکسید، عامل اصلی افزایش دمای سطح زمین و تغییرات جوی هستند که زندگی میلیون‌ها انسان را در سراسر جهان تهدید می‌کنند. بنابراین، روند کاهش ذخایر سوخت‌های فسیلی و اهمیت بقای نسل بشر ایجاب می‌کند تا برای تأمین انرژی به دنبال روش‌های کارآمد برای تولید انرژی‌های تجدیدپذیر و سازگار با محیط زیست باشیم [۱-۳].

پیل‌های سوختی^۱، یکی از جدیدترین فناوری‌های الکتروشیمیایی برای تولید انرژی‌های تجدیدپذیر هستند که با تبدیل انرژی شیمیایی به انرژی الکتریکی، به عنوان جایگزین مناسبی برای سوخت‌های فسیلی در نظر گرفته می‌شوند. یک مجموعه پیل سوختی ضمن عدم ایجاد سر و صدا، قابلیت تولید بازده بالایی دارد و آلودگی زیست محیطی بسیار اندکی ایجاد می‌کند؛ به‌طوری که قابلیت انتشار

^۱ Fuel Cells

اکسیدهای نیتروژن را نسبت به سوخت‌های فسیلی تا ۹۰٪ کاهش می‌دهد [۱-۳].

۱-۲- جایگاه پیل سوختی

پیل‌های سوختی قادر هستند تا محدوده توانی وسیع بین کمتر از ۱ کیلووات (برای استفاده در وسایل سبک قابل حمل و نقل) تا چندین مگاوات (برای استفاده در نیروگاه‌های برق) را تولید کنند. امروزه بیش از ۲۵۰۰ ایستگاه تولید انرژی از طریق پیل سوختی در بیمارستان‌ها، ساختمان‌های اداری و نیروگاه‌های تولید برق در سراسر جهان به کار گرفته شده‌اند. در بخش حمل و نقل، پیل‌های سوختی جدی‌ترین مدعی برای رقابت با موتورهای احتراق داخلی به حساب می‌آیند زیرا این سوخت‌ها به علت عدم نیاز به احتراق، مصرف انرژی اولیه و انتشار گاز کربن دی‌اکسید را کاهش می‌دهند. هزینه‌های تولید بالا و دشواری‌های شارژ مجدد پیل سوختی، امکان تجاری سازی این فناوری را برای وسایل سبک قابل حمل و نقل با مشکل مواجه کرده است. با این حال تلاش‌های زیادی در راستای قابلیت استفاده از پیل سوختی در این وسایل صورت گرفته است. به عنوان مثال، در سال ۲۰۰۵ شرکت سامسونگ از یک نمونه باتری قابل حمل لپ‌تاپ که با فناوری پیل سوختی ساخته شده بود، پرده برداشت که این لپ‌تاپ حدود ۱۵ ساعت بدون وقفه کارکرد داشت [۴, ۵].

۱-۳- پیشینه تاریخی

پیل‌های سوختی، پیشینه تاریخی بیش از ۱۵۰ سال دارند. در اوایل سال ۱۸۳۹ میلادی یک دانشمند سوئیسی به نام چونبین^۱، امکان‌پذیری تولید الکتریسیته را از ترکیب هیدروژن با اکسیژن مطرح کرد. یک ماه بعد، دانشمند انگلیسی به نام رابرت گرو^۲، یافته‌های آزمایشگاهی خود را از ولتاژ ایجاد شده در

^۱ Schoenbein

^۲ Robert Grove

حین ترکیب اکسیژن با هیدروژن در حضور پلاتین ارائه کرد. در اواخر قرن ۱۹، نرنست^۱ دانشمند آلمانی، از یک ماده سرامیکی شامل ۸۵٪ ZrO_2 و ۱۵٪ Y_2O_3 به عنوان الکترولیت جامد استفاده کرد که می‌توان از آن به عنوان آغاز فعالیت پیل‌های سوختی اکسید جامد^۲ یاد کرد. مفهوم دقیق پیل سوختی اکسید جامد در سال ۱۹۳۷ توسط باور^۳ و پریس^۴ نشان داده شد که از سرامیک‌های زیرکونیا، اکسید آهن و کک به ترتیب به عنوان الکترولیت، کاتد و آند استفاده کردند. با این وجود، مطالعه عمیق‌تر بر روی پیل‌های سوختی اکسید جامد از سال ۱۹۴۳ توسط واگنر^۵ انجام شد که از وجود حفره‌های اکسیژن در سرامیک‌هایی مانند ZrO_2 خبر داد و رسانایی الکتریکی مشاهده شده در لایه الکترولیت را به حرکت این حفره‌ها نسبت داد. از آن زمان تا اوایل دهه ۶۰، پیشرفت چشم‌گیری در پیل‌های سوختی اکسید جامد حاصل نشد تا این‌که ویسبارت^۶ و روکا^۷ در سال ۱۹۶۲ در شرکت وستینگ‌هاوس توانستند اولین پیل سوختی اکسید جامد را با طراحی انباره‌ای^۸ عرضه کنند [۲، ۵، ۶].

۱-۴- عملکرد پیل سوختی

نمای شماتیک یک نمونه پیل سوختی در شکل ۱-۱ نشان داده شده است. هر مجموعه پیل سوختی دارای سه قسمت اصلی شامل الکترود آند، الکترود کاتد و یک غشای الکترولیت در بین این دو الکترود می‌باشد. اصول کارکرد پیل سوختی به این صورت است که اکسیژن از یک سمت پیل (کاتد) و هیدروژن

^۱ Nernst

^۲ Solid Oxide Fuel Cells (SOFCs)

^۳ Baur

^۴ Preis

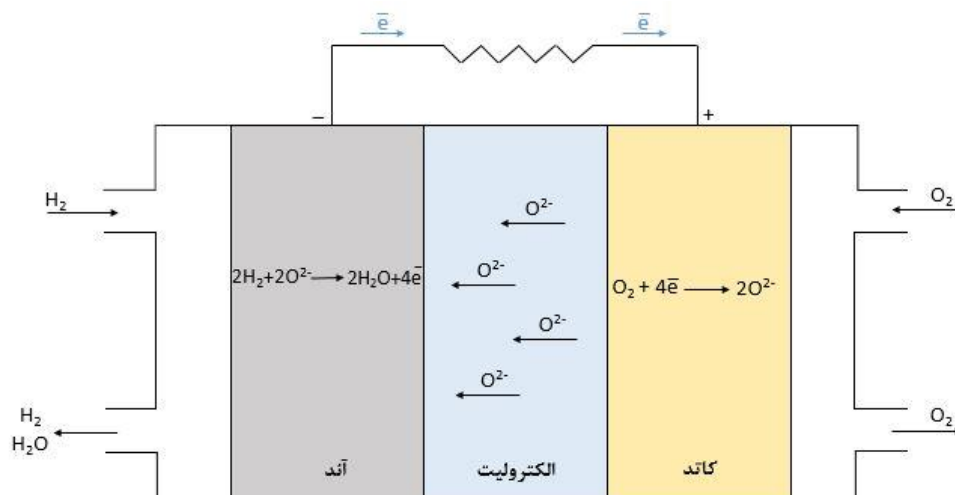
^۵ Wagner

^۶ Weissbart

^۷ Ruka

^۸ Stack design

از سمت دیگر (آند) وارد مجموعه می‌شوند. در دمای کارکرد مناسب پیل سوختی، الکتروولیت مانند رسانای یونی عمل می‌کند و باعث می‌شود یون‌های باردار موجود در یک الکتروود از طریق الکتروولیت به سمت الکتروود دیگر حرکت کنند. نمونه واکنش‌هایی که در یک پیل سوختی انجام می‌شود در شکل ۱-۱ نشان داده شده است. لایه الکتروولیت باید رسانای یون ولی نارسنای الکترون باشد. با ورود یون‌های باردار به الکتروود مقابل، واکنش صورت گرفته باعث آزاد شدن الکترون می‌شود که می‌توان از یک رسانای الکتریکی برای استخراج الکترون‌های آزاد شده بهره گرفت. در پایان این فرآیند، تنها فرآورده‌های جانبی آب و گرما تولید می‌شود. [۷، ۸].



شکل ۱-۱. شماتیک پیل سوختی

۱-۵- انواع پیل سوختی

معمول‌ترین طبقه‌بندی پیل‌های سوختی بر اساس نوع الکترولیت استفاده شده در پیل انجام می‌گیرد؛ هرچند که بر اساس موارد دیگری مانند دمای کارکرد نیز این طبقه‌بندی انجام می‌شود. مهم‌ترین انواع پیل سوختی شامل پیل‌های سوختی پلیمری^۱، قلیایی^۲، اسید فسفریک^۳، کربنات مذاب^۴ و اکسید جامد هستند. دمای کارکرد پیل سوختی، نقش مهمی در تعیین نوع سوخت استفاده شده دارد. به این ترتیب که پیل‌های سوختی با دمای کارکرد پایین فقط به سوخت هیدروژن محدود می‌شوند، در حالی که در پیل‌های سوختی با دمای کارکرد بالا می‌توان از گازهای CO و CH₄ به عنوان سوخت نیز استفاده کرد. در این حالت تنها فراورده جانبی پیل سوختی آب و گرما نخواهد بود و کربن دی‌اکسید نیز تولید می‌شود. هر نوع پیل سوختی، مزایا و معایب مربوط به خود را دارد که با توجه به این مزایا و معایب، کاربرد آنها تعیین می‌شود. به عنوان مثال پیل‌های سوختی پلیمری به‌طور رایج در اتومبیل‌ها مورد استفاده قرار گرفته است و پیل‌های سوختی اسید فسفریک در وسایل پزشکی، صنعتی و تجاری کاربرد دارند. در جدول ۱-۱، برخی از مشخصه‌های انواع پیل سوختی بیان شده است [۹، ۱۰].

^۱ Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell (PEMFC)

^۲ Alkaline Fuel Cell (AFC)

^۳ Phosphoric Acid Fuel Cell (PAFC)

^۴ Molten Carbonate Fuel Cell (MCFC)

جدول ۱-۱. مقایسه انواع پیل سوختی

نوع پیل سوختی	نوع الکترولیت	دمای کارکرد (°C)	مزایا	معایب
PEMFC	پلیمرهای اسیدی	۶۰-۱۲۰	خوردگی کم، زمان راه-اندازی سریع	محدودیت نوع سوخت، نیاز به فلزات نجیب
AFC	پتاسیم هیدروکسید	۱۰۰-۲۵۰	عدم نیاز به فلزات نجیب	محدودیت نوع سوخت
PAFC	فسفریک اسید	۱۰۰-۲۲۰	سهولت تجاری سازی، قابلیت اطمینان بالا	محدودیت نوع سوخت، آسیب جدی در صورت نشت الکترولیت
MCFC	کربنات مذاب	۶۰۰-۷۰۰	عدم نیاز به فلزات نجیب، بازده بالا	هزینه‌های بالا، زمان راه‌اندازی آهسته
SOFC	اکسید جامد	۶۰۰-۱۰۰۰	آلودگی زیست محیطی کم، بازده بالا	هزینه‌های بالا، زمان راه‌اندازی آهسته

۱-۶- پیل سوختی اکسید جامد

به‌طور کلی پیل‌های سوختی اکسید جامد در مقیاس کوچک، قابل کاربرد در صنایع نظامی، وسایل حمل و نقل و لوازم خانگی می‌باشند و در مقیاس بزرگ می‌توانند در نیروگاه‌های مولد انرژی استفاده شوند.

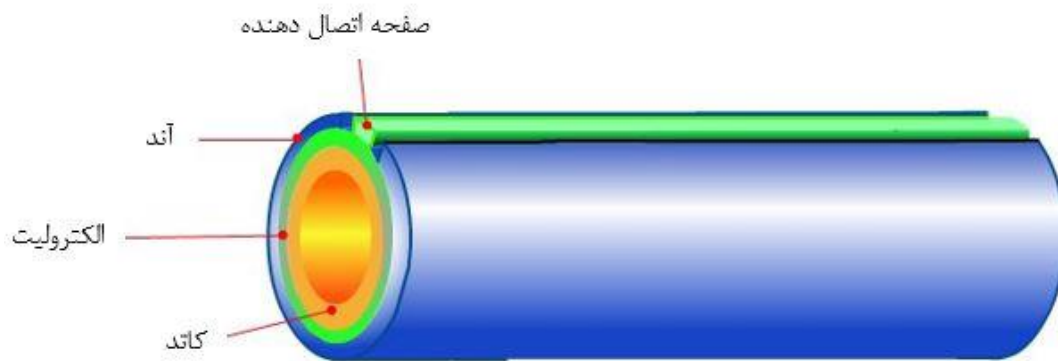
در پیل‌های سوختی اکسید جامد، تمام اجزاء در حالت جامد قرار دارند. جامد بودن اجزای این نوع پیل سوختی باعث می‌شود که هیچ محدودیتی در شکل پیل وجود نداشته باشد و بتوان بر اساس نوع کاربرد

و یا وجود محدودیت‌ها، نوع طراحی را عوض کرد. در مقایسه با انواع پیل سوختی، این نوع پیل سازگاری بیشتری با محیط دارد و آلودگی زیست محیطی کمتری ایجاد می‌کند. پیل سوختی اکسید جامد بازده بالای ۵۰٪ دارد. دمای کارکرد این پیل سوختی حدود $600-1000^{\circ}\text{C}$ است که این دمای بالا، مزایا و معایبی را به همراه دارد. همان‌طور که در بخش قبل بیان شد، دمای کارکرد بالا باعث می‌شود تا بتوان از سوخت‌های غیر از هیدروژن در پیل‌های سوختی اکسید جامد استفاده کرد. همچنین امکان استفاده از گرمای تولید شده در نیروگاه‌ها را فراهم می‌آورد که در این صورت بازده این پیل‌ها به ۷۰٪ افزایش می‌یابد. اما دمای بالا باعث ایجاد موانعی نیز می‌شود که از جمله آنها افزایش زمان راه‌اندازی، خوردگی اجزای پیل، ناپایداری حرارتی و افزایش هزینه می‌باشد [۹، ۱۱-۱۳].

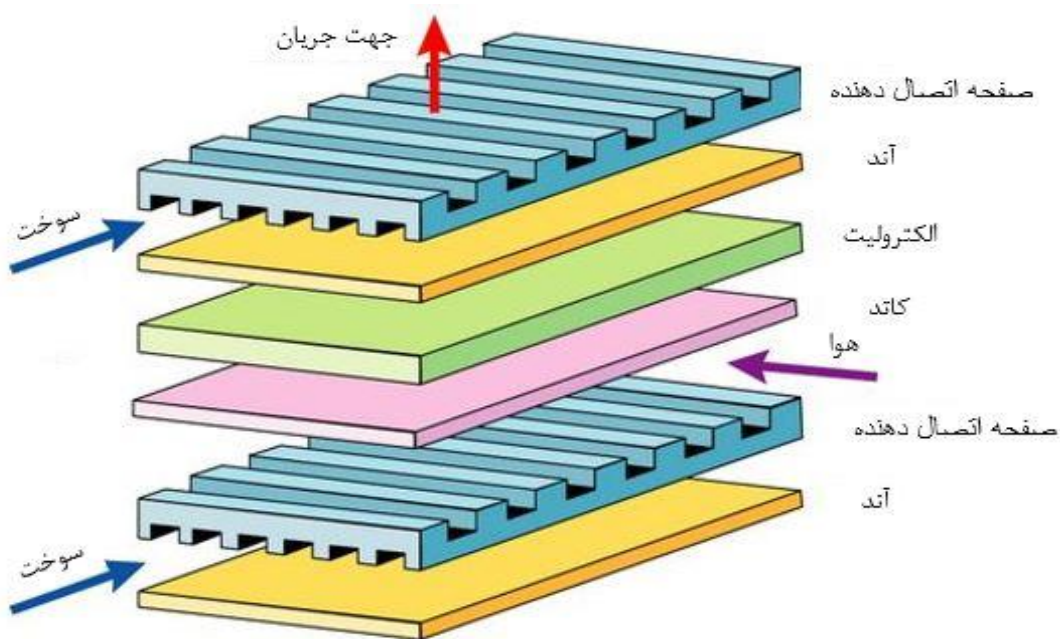
در حالت کلی، یک سلول از پیل سوختی قابلیت تولید ولتاژ بین $0.9-0.5\text{V}$ را دارد. برای تولید ولتاژ کافی از پیل سوختی، پیل‌ها به صورت انباره تولید می‌شوند. یک انباره شامل چندین سلول پیل سوختی است که در کنار هم چیده شده و ترکیب آنها ولتاژ کل را تعیین می‌کند. دو نوع طراحی متداول برای انباره‌ها وجود دارد که شامل طراحی لوله‌ای^۱ (شکل ۱-۲) و طراحی تخت^۲ (شکل ۱-۳) می‌باشد. طراحی نوع لوله‌ای نسبت به طراحی تخت، آب‌بندی راحت‌تری دارد. در مقابل، طراحی نوع تخت دارای مزایایی از جمله سادگی ساخت و چگالی توان بالاتر نسبت به طراحی لوله‌ای است. در انباره، هر سلول شامل کاتد، الکترولیت و آند به کمک صفحات اتصال میانی به سلول دیگر متصل می‌شود. طراحی این صفحات به گونه‌ای است که اجازه ورود جریان اکسیژن و هیدروژن را می‌دهند و باید رسانایی الکتریکی بالایی داشته باشند [۱۱، ۱۳، ۱۴].

^۱ Tubular design

^۲ Planar design



شکل ۱-۲. طراحی لوله‌ای شکل پیل سوختی اکسید جامد [۱۵]



شکل ۱-۳. طراحی تخت پیل سوختی اکسید جامد [۱۵]

با توجه به این که هر قسمت از ساختار پیل سوختی وظایف متفاوتی را انجام می‌دهد، مواد استفاده شده در هر یک از آنها و در نتیجه ویژگی‌های آنها نیز با یکدیگر متفاوت است؛ هرچند که همه مواد باید با هم سازگاری شیمیایی داشته باشند و جهت جلوگیری از ایجاد ترک نیز انبساط حرارتی مشابه داشته باشند. الکتروده‌های آند و کاتد باید جهت انتقال گاز به مکان‌های واکنش به اندازه کافی متخلخل باشند، از نظر شیمیایی پایدار باشند و هدایت الکتریکی مناسب داشته باشند. همچنین، لایه الکترولیت باید

جهت جلوگیری از اختلاط گاز در هنگام واکنش چگال باشد، از نظر شیمیایی پایدار باشد و هدایت یونی مناسب داشته باشد [۸, ۱۳].

بر اساس پژوهش‌های صورت گرفته، تاکنون مواد مختلفی در ساخت لایه الکترولیت پیل سوختی اکسید جامد به کار گرفته شده است. بعضی از این مواد شامل موارد زیر هستند [۱۳, ۱۶]:

- اکسید سریم دوپ شده با ساماریم^۱ (SDC)

- اکسید سریم دوپ شده با گادولینیم^۲ (GDC)

- سریم دوپ شده با کلسیم^۳ (CDC)

- اکسید بیسموت ایتیریم^۴ (BYO)

به جز موارد بالا، مواد دیگری نیز در ساخت لایه الکترولیت پیل سوختی اکسید جامد به کار گرفته می‌شوند، اما مهم‌ترین و معمول‌ترین این مواد زیرکونیای پایدار شده با ایتیریا^۵ (YSZ) می‌باشد که به علت هدایت یونی بالا، مقاومت مکانیکی خوب و هزینه کم مورد توجه قرار گرفته است. در آرایش کریستالی زیرکونیا (ZrO_2) برای هر یون زیرکونیم دو یون اکسید وجود دارد، در حالی که در آرایش کریستالی ایتیریا (Y_2O_3) برای هر یون ایتیریم تنها ۱/۵ یون اکسید وجود دارد. بنابراین اضافه کردن Y_2O_3 به ZrO_2 باعث ایجاد حفره‌های اکسیژن در ساختار YSZ می‌شود. این حفره‌های اکسیژن، عامل انتقال یون‌های اکسیدی از سمت کاتد به سمت آند (هدایت یونی) خواهند بود [۱۳, ۱۷].

یکی از چالش‌های مهم پیش روی تجاری سازی پیل‌های سوختی اکسید جامد، نیاز به دمای بالا می‌باشد که بعضی از مشکلات استفاده از دمای بالا نیز در ابتدای این بخش بیان شد. در پیل‌های سوختی اکسید

^۱ Cerium oxide Doped with Samarium

^۲ Cerium oxide Doped with Gadolinium

^۳ Cerium oxide Doped with Calcium

^۴ Bismuth Yttrium Oxide

^۵ Yttria-Stabilized Zirconia

جامد، رسانایی یونی الکترولیت تابع دمای کارکرد پیل سوختی است. بنابراین استفاده از دماهای متوسط در پیل‌های با ضخامت الکترولیت زیاد، باعث کاهش رسانایی یونی الکترولیت و در نتیجه کاهش توان خروجی می‌شود. یکی از روش‌های کارآمد برای حفظ توان خروجی زیاد در دماهای متوسط، کاهش مقاومت اهمی الکترولیت است. به دلیل این که مقاومت اهمی الکترولیت نیز خود تابعی از ضخامت لایه الکترولیت است، ساده‌ترین راه برای کاهش مقاومت اهمی و در نتیجه کاهش دمای کارکرد پیل سوختی، کاهش ضخامت لایه الکترولیت است [۱۸]. به عنوان نمونه، کو و همکاران [۱۹]، با ساخت لایه‌های الکترولیت از جنس زیرکونیا با ضخامت کمتر از ۱۰ nm، دمای کارکرد پیل سوختی اکسید جامد را تا کمتر از ۴۵۰ °C کاهش دادند. از نظر تولید نیز، لایه‌های نازک‌تر به معنای استفاده از مواد کمتر و ساخت سریع‌تر می‌باشد [۲۰].

۱-۷- روش‌های ساخت لایه نازک الکترولیت

تاکنون روش‌های بسیاری برای ساخت لایه‌های نازک الکترولیت در پیل سوختی اکسید جامد استفاده شده است. بعضی از این روش‌ها شامل لایه‌نشانی بخار شیمیایی^۱، چاپ توری^۲، ریخته‌گری نواری^۳، لایه‌نشانی الکتروفورتیک^۴، پوشش‌دهی سل-ژل^۵ و پوشش‌دهی افشانشی^۶ می‌باشند. روش‌هایی مانند لایه‌نشانی بخار شیمیایی با وجود امکان تولید لایه‌های بسیار نازک، به آهستگی انجام می‌گیرند و مقرون به صرفه نیستند. روش‌هایی مانند چاپ توری و ریخته‌گری نواری به آسانی در دسترس و ارزان قیمت

^۱ Chemical Vapor Deposition (CVD)

^۲ Screen Printing

^۳ Tape Casting

^۴ Electrophoretic Deposition

^۵ Sol-gel Coating

^۶ Spray Coating

هستند اما تهیه لایه‌هایی با ضخامت کمتر از $10 \mu\text{m}$ ، انجام این فرآیندها را با مشکل مواجه می‌کند. روش پوشش‌دهی افشانشی از نظر اقتصادی مقرون به صرفه و مناسب برای ساخت لایه‌های نازک می‌باشد اما نیاز به عملیات حرارتی پیچیده باعث ایجاد تغییرات ابعادی و در نتیجه مشکلاتی مانند ایجاد ترک و پوسته پوسته شدن لایه ایجاد شده خواهد شد. تعدادی از روش‌های معمول ساخت لایه نازک الکترولیت و مزایا و معایب آنها در جدول ۲-۱ نشان داده شده است [۸، ۱۸، ۲۱].

جدول ۲-۱. مزایا و معایب بعضی روش‌های معمول ساخت لایه نازک الکترولیت

روش ساخت	مزایا	معایب
لایه‌نشانی بخار شیمیایی	مناسب برای پوشش‌دهی سرامیک‌ها، امکان ساخت لایه‌های بسیار نازک	سرعت پایین فرآیند، هزینه بالا، پوشش غیریکنواخت
چاپ توری	سادگی، هزینه پایین	پوشش غیریکنواخت، عدم امکان ساخت لایه‌های بسیار نازک
لایه‌نشانی الکتروفوریتیک	سادگی، هزینه پایین، قابلیت تولید اشکال پیچیده	امکان ترک خوردن پوشش، عدم امکان ساخت لایه‌های بسیار نازک
پوشش‌دهی افشانشی	سادگی، هزینه پایین، امکان ساخت لایه‌های بسیار نازک	امکان ترک خوردن

روش چاپ جوهرافشان^۱ که به عنوان روشی آشنا برای چاپ داده‌های رایانه‌ای بر روی کاغذ شناخته شده است، در چند سال گذشته به یک روش شکل‌دهی آزاد سه‌بعدی^۲ برای ساخت لایه‌های نازک پیل سوختی اکسید جامد تبدیل شده است. هم‌چنین این روش در صنایعی مانند الکترونیک، پزشکی و انرژی‌های نو نیز کاربردهای گسترده پیدا کرده است [۲۲-۲۴].

^۱ Inkjet Printing (IJP)

^۲ Solid Free Forming (SFF)

۱-۸- شکل‌دهی آزاد سه‌بعدی

روش‌های شکل‌دهی آزاد سه‌بعدی، روش‌هایی هستند که بدون نیاز به ابزارها و قالب‌های مرسوم قادر به تولید اجسام سه‌بعدی هستند که این روش‌ها با نام نمونه‌سازی سریع^۱ یا روش ساخت افزایشی^۲ نیز شناخته می‌شوند. بسیاری از روش‌های ساخت اجسام که تاکنون استفاده شده‌اند، روش‌های ساخت کاهش‌دهی هستند. به این صورت که هندسه مشخصی از یک قطعه را با حذف قسمت‌هایی از آن قطعه به محصول مورد نظر پایانی می‌رسانند. مثال‌های آشکاری از این روش‌ها، تراش کاری و فرز کاری می‌باشند که در حال حاضر نیز روش‌های پرکاربردی در صنعت به حساب می‌آیند. در مقابل، روش‌های شکل‌دهی آزاد سه‌بعدی به عنوان روش‌های ساخت افزایشی شناخته شده‌اند که با ایجاد لایه به لایه مواد جامد بر اساس یک طراحی رایانه‌ای^۳ منجر به ساخت محصول پایانی می‌شوند. این روش‌ها از اواخر دهه ۱۹۸۰ در آمریکا تجاری سازی شد و سپس در بازارهای جهانی مورد توجه قرار گرفت. این روش‌ها ارزان قیمت، سریع و پرکاربرد هستند که می‌توان مهم‌ترین کاربردهای آنها را ساخت نمونه اولیه برای قالب‌گیری در ریخته‌گری، ساخت قالب‌های تزریق و قالب‌های ریخته‌گری و ساخت قطعات پیچیده سه‌بعدی صنعتی و پزشکی معرفی کرد. به‌طور کلی، روند ساخت یک قطعه با استفاده از روش‌های نمونه‌سازی سریع به این گونه است که ابتدا یک نمونه سه‌بعدی به کمک طراحی رایانه‌ای ایجاد می‌شود. نمونه سه‌بعدی با کمک نرم‌افزار به لایه‌های مجزای دوجزای تبدیل می‌شود. سپس با استفاده از فرآیند مورد نظر، هر یک از این لایه‌ها بر روی یک‌دیگر ساخته می‌شوند تا شکل محصول نهایی به‌دست آید. در پایان، عملیات مورد نیاز (مانند پرداخت) بر روی قطعه انجام می‌شود [۲۵، ۲۶]. در شکل ۱-۴، نمونه استخوان جمجمه تولید شده توسط یکی از روش‌های شکل‌دهی آزاد سه‌بعدی نشان داده شده است.

^۱ Rapid Prototyping (RP)

^۲ Additive Manufacturing (AM)

^۳ Computer Aided Design (CAD)



شکل ۱-۴. استخوان جمجمه تولید شده توسط روش شکل‌دهی آزاد سه‌بعدی [۲۷]

بر اساس بررسی صورت گرفته در سال ۱۹۹۹، حدود ۴۰ روش شکل‌دهی آزاد سه‌بعدی وجود دارد که بعضی از این روش‌ها تجاری سازی شده و بعضی هنوز در مرحله مطالعه و تحقیق قرار دارند. تعدادی از مهم‌ترین این روش‌ها به‌طور مختصر شامل موارد زیر بیان شده‌اند [۲۶، ۲۷]:

- پخت لیزری انتخابی^۱: در این روش، یک لایه پودر بر روی یک سطح قرار می‌گیرد و تابش پرتو لیزر بر روی پودرها منجر به جوش خوردن ذرات پودر به هم و در نتیجه استحکام لایه اولیه می‌شود. لایه‌های بعدی نیز به همین ترتیب بر روی یک‌دیگر ایجاد می‌شوند تا محصول پایانی به‌دست آید.
- حکاکی به کمک نور^۲: در این روش، پلیمرهای مایع حساس به نور با مواد مورد نظر ترکیب شده و با تابش پرتو لیزر، پلیمرها از حالت مایع به حالت جامد تغییر می‌کنند و باعث استحکام

^۱ Selective Laser Sintering (SLS)

^۲ Stereo Lithography (SLA)

لایه اولیه می‌شوند. لایه‌های بعدی نیز به همین صورت تشکیل می‌شوند تا محصول پایانی به دست آید. بعد از آن با کمک حرارت، پلیمرها را خارج می‌کنند.

- مدل‌سازی با رسوب رشته‌های ذوب شده^۱: در این روش، رشته‌هایی از مواد مورد نظر به داخل افشانک‌های^۲ دستگاه وارد شده و در آن‌جا با گرم شدن افشانک‌ها، این رشته‌ها ذوب می‌شوند و با حرکت دستگاه در جهت افقی و عمودی، مواد ذوب شده لایه‌های مورد نظر را روی سطح تشکیل می‌دهند. این روند تا رسیدن به محصول پایانی ادامه می‌یابد.
- چاپ سه‌بعدی^۳: در این روش، ابتدا یک لایه پودر از ماده مورد نظر بر روی یک سطح قرار می‌گیرد و سپس محلول چسب از طریق افشانک‌های روی دستگاه برای ایجاد استحکام بر روی پودر پاشیده می‌شود و به این ترتیب سایر لایه‌ها بر روی هم تشکیل می‌شوند تا محصول پایانی به دست آید. این روش نسبت به سایر روش‌های شکل‌دهی آزاد سه‌بعدی ارزان‌تر، سریع‌تر و دارای محدودیت‌های کمتری در انتخاب مواد اولیه می‌باشد.

در سال‌های اخیر، روش چاپ جوهرافشان با قابلیت ایجاد قطعه‌های سه‌بعدی از دوغاب تهیه شده از مواد مختلف، به عنوان نوعی روش چاپ سه‌بعدی شناخته شده است. در مقایسه با دیگر روش‌های شکل‌دهی آزاد سه‌بعدی، این روش توانایی تولید قطعاتی با ضخامت کمتر از $10 \mu\text{m}$ را دارا می‌باشد، در صورتی که سایر روش‌ها قادر به تولید ضخامت‌های کمتر از $150 \mu\text{m}$ نیستند. سادگی فرآیند، نیاز به تجهیزات ساده و ارزان قیمت، اتلاف کم مواد، چگالی تر^۴ بالا نسبت به سایر روش‌های شکل‌دهی آزاد سه‌بعدی و قابلیت کنترل ترکیب برای تولید مواد مرکب^۵ از ویژگی‌های بارز این روش به حساب می‌آیند

^۱ Fused Deposition Modelling (FDM)

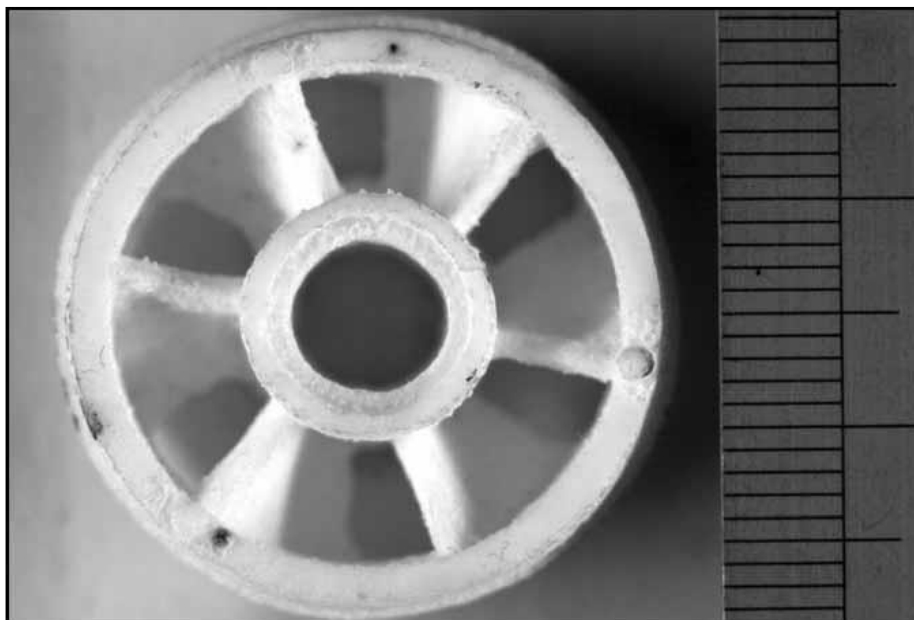
^۲ Nozzles

^۳ Three-Dimensional Printing (3D Printing)

^۴ Green density

^۵ Composite

[۲۵, ۲۸-۳۱]. شکل ۱-۵، یک نمونه پروانه موتور تولید شده از جنس آلومینا را به روش چاپ جوهرافشان نشان می‌دهد.



شکل ۱-۵. پروانه موتور تولید شده از جنس آلومینا به روش چاپ جوهرافشان. کوچک‌ترین مقدار مدرج، ۱ mm است [۳۲].

۱-۹-۱- روش چاپ جوهرافشان

۱-۹-۱-۱ پیشینه تاریخی چاپ جوهرافشان

روش چاپ جوهرافشان دارای پیشینه تاریخی به نسبت طولانی می‌باشد. در سال ۱۸۷۸، مفهوم پرتاب قطره‌های مایع توسط رایلی^۱ مطرح شد. پس از آن، کلونین^۲ دانشمند قرن ۱۹، با استفاده از نیروی الکترواستاتیکی موفق به هدایت قطره‌های مایع در یک جهت مستقیم شد. با این حال، بدون کمک ابزار و برنامه‌نویسی مناسب برای هدایت دقیق قطره، چاپ جوهرافشان تا دهه ۱۹۵۰ بدون استفاده ماند تا این که شرکت زیمنس از این روش برای چاپ داده‌های خروجی دستگاه استفاده کرد. پیشرفت اصلی در

^۱ Rayleigh

^۲ Kelvin

این زمینه، بین سال‌های ۱۹۸۰-۱۹۶۰ اتفاق افتاد که از این روش برای نمایش داده‌های رایانه‌ای بر روی کاغذ استفاده شد و با پیشرفت دانش ساخت، کاهش هزینه و کاهش اندازه چاپ‌گرها همراه بود. در اوایل دهه ۱۹۶۰، سویت^۱ از دانشگاه استنفورد اصول عملکرد فرآیند چاپ جوهرافشان پیوسته^۲ را تشریح کرد. در اواخر دهه ۱۹۷۰ نیز، شرکت IBM^۳ استفاده از این روش را برای چاپ داده‌های رایانه‌ای آغاز کرد. هم‌چنین روش قطره به هنگام نیاز^۴ در همین دهه مطرح شد. زولتان^۵ و همکاران در سال ۱۹۷۴، با اعمال جریان الکتریکی به یک قطعه پیزوالکتریک موفق به خارج کردن قطره از افشانک شدند. در سال ۱۹۷۹، شرکت کانن^۶ روش ایجاد قطره با استفاده از تشکیل حباب در اثر حرارت را اختراع کرد و نام آن را چاپ جوهرافشان حبابی^۷ نامید. تنها اندکی پس از آن، شرکت هیولت-پاکارد^۸ به صورت مستقل روشی مشابه با کانن ارائه دادند که آن را چاپ جوهرافشان حرارتی^۹ نامیدند [۳۳، ۳۲].

اولین استفاده صنعتی از روش چاپ جوهرافشان توسط ساچس^{۱۰} و همکاران در سال ۱۹۹۲ انجام شد که محلولی از چسب تهیه شده را با این روش بر روی لایه‌ای از پودر سرامیکی چاپ کردند و قطعه نهایی به صورت لایه‌های متوالی قرار گرفته بر روی هم، ساخته شد. اولین چاپ دوغاب سرامیکی یا فلزی توسط این روش نیز توسط اونس^{۱۱} و همکاران در سال ۱۹۹۷ انجام شد [۳۴].

^۱ Sweet

^۲ Continuous inkjet printing

^۳ International Business Machines

^۴ Drop On Demand (DOD)

^۵ Zoltan

^۶ Cannon

^۷ Bubble Jet Printing

^۸ Hewlett-Packard (HP)

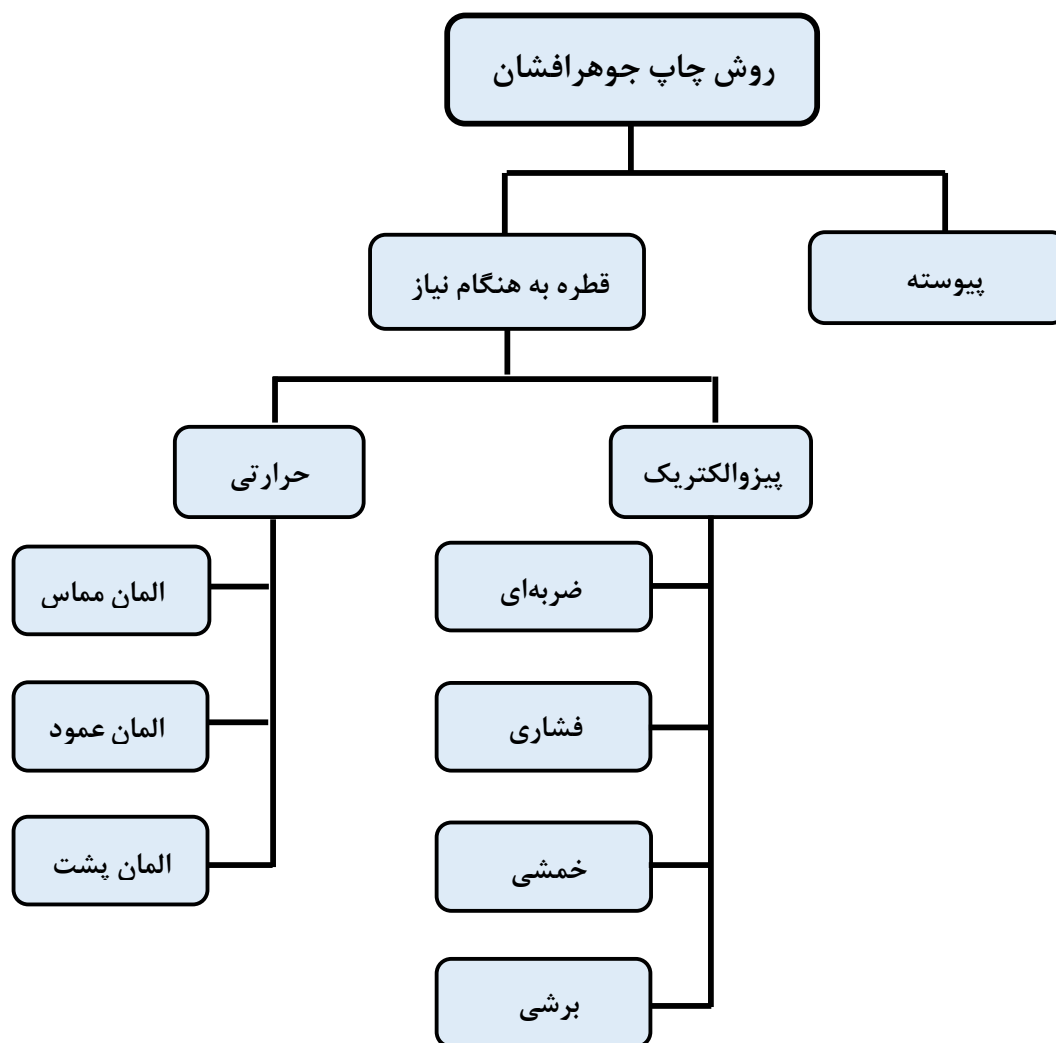
^۹ Thermal Inkjet Printing

^{۱۰} Sachs

^{۱۱} Evans

۱-۹-۲ اصول کلی فرآیند چاپ جوهرافشان

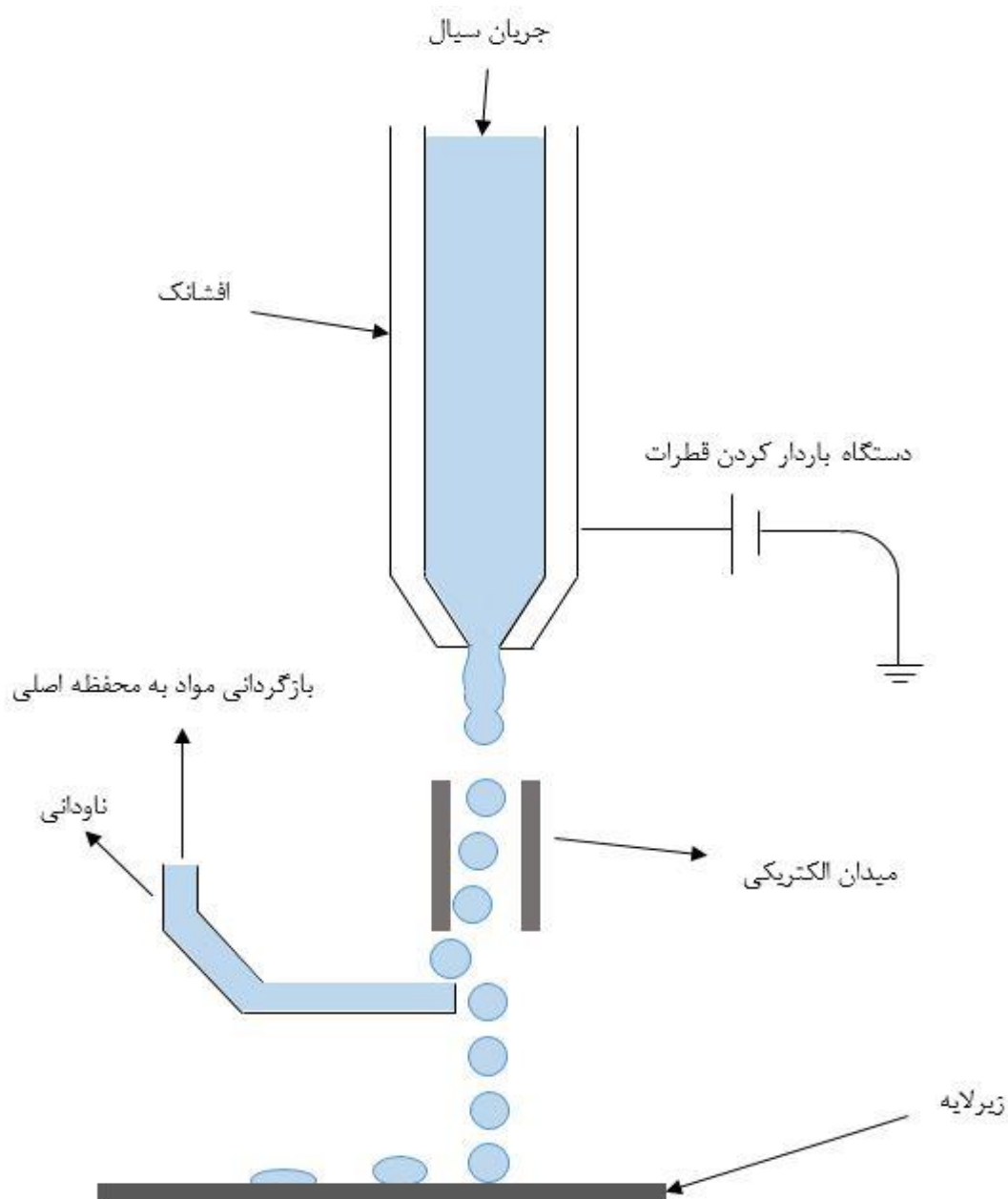
به طور کلی، روش چاپ جوهرافشان به دو گروه پیوسته و قطره به هنگام نیاز تقسیم می‌شود. شکل ۶-۱ یک دسته‌بندی رایج از این روش را نشان می‌دهد [۳۰، ۳۵-۳۷].



شکل ۶-۱. دسته‌بندی انواع روش‌های چاپ جوهرافشان

شکل ۷-۱، نمای شماتیک روش چاپ جوهرافشان پیوسته را نشان می‌دهد. در روش چاپ جوهرافشان پیوسته، با استفاده از یک نیروی فشارنده، جریان مایع پیوسته داخل افشانک به قطره‌هایی با اندازه و فاصله برابر تجزیه می‌شود. تعدادی از این قطره‌ها در هنگام خروج از افشانک باردار می‌شوند. در ادامه، قطره‌ها از داخل یک میدان الکتریکی به سمت محل مورد نظر (زیرلایه) حرکت می‌کنند. تنها قطره‌های

بدون بار عمل چاپ را انجام می‌دهند، بنابراین قطره‌هایی که برای چاپ مورد نیاز نیست (مثلاً هنگامی که بین دو کلمه، یک فاصله استفاده شود) توسط این میدان الکتریکی منحرف شده و به داخل یک ناودانی می‌ریزند تا برای استفاده مجدد، به داخل محفظه اصلی مایع منتقل شوند. سایر قطره‌ها از میدان الکتریکی عبور کرده و عمل چاپ را انجام می‌دهند. به‌طور معمول، اندازه قطره‌ها در این روش اندکی بزرگ‌تر از دهانه افشانک می‌باشند. در این روش، حتی هنگامی که هیچ فرآیند چاپی صورت نگیرد، همواره جریان پیوسته قطره‌ها تشکیل می‌شود و بنابراین امکان آلودگی سیال در مدت فرآیند وجود دارد. هم‌چنین سیال باید رسانایی الکتریکی داشته باشد تا قابل باردار شدن باشد. هزینه بالای فرآیند، کنترل سخت فرآیند و دقت کمتر از دیگر معایب این روش نسبت به روش قطره به هنگام نیاز است. با این حال به علت سرعت بالاتر این روش نسبت به روش قطره به هنگام نیاز، این روش کاربرد وسیعی در صنعت کدگذاری و برچسب‌زنی محصولات پیدا کرده است [۳۰، ۳۳، ۳۵-۳۷].



شکل ۱-۷. شماتیک روش چاپ جوهرافشان پیوسته

روش‌های قطره به هنگام نیاز همان‌طور که از نام آنها مشخص است، تنها در هنگام نیاز و به مقدار مورد نیاز قطره خارج می‌کنند. حجم قطره‌های خارج شده در یک بار چاپ جوهرافشان $2-32 \text{ pL}$ است. این روش‌ها نسبت به روش پیوسته دقت بالاتری دارند، اتلاف مواد کمتری دارند و محدودیت‌های کمتری بر روی خصوصیات جوهر وجود دارد. اندازه قطره‌های تولید شده با این روش‌ها ضمن کوچک‌تر بودن نسبت به روش پیوسته، تا حدود زیادی هم‌اندازه با دهانه افشانک می‌باشند [۳۳، ۳۶، ۳۷]. این

روش‌ها از ساز و کار خلأ استفاده می‌کنند؛ به این معنی که جوهر در سرچاپ^۱ در معرض فشار منفی قرار دارد. این فشار منفی می‌تواند در اثر خاصیت موینگی در سرچاپ یا توسط یک اسفنج موجود در مخزن کارتریج جوهر ایجاد شود. سرچاپ شامل تعدادی افشانک است که بر روی صفحه افشانک^۲ واقع شده‌اند. هر یک از این افشانک‌ها با حفره‌هایی در تماس هستند که از جوهر پر شده است. حفره‌ها نیز با مخزن اصلی کارتریج جوهر در تماس هستند. این حفره‌ها بر اثر اعمال ضربه (شوک) ناشی از ولتاژ راه‌اندازی می‌شوند و پس از تخلیه، دوباره بر اثر خاصیت موینگی پر می‌شوند. وجود کشش سطحی جوهر و خلأ در افشانک باعث می‌شود که جوهر نتواند بدون اعمال ولتاژ، از افشانک خارج شود. برای خروج قطره از افشانک، نیاز به یک موج ناگهانی شامل مقدار مشخصی انرژی می‌باشد. این انرژی برای غلبه بر خلأ در افشانک‌ها و همچنین غلبه بر گرانش و کشش سطحی سیال نیاز است [۳۳، ۳۵]. روش‌های قطره به هنگام نیاز به دو گروه اصلی پیزوالکتریک و حرارتی تقسیم می‌شوند؛ هرچند که روش‌های دیگری مانند روش الکترومغناطیسی^۳ نیز وجود دارند که هنوز در حال توسعه هستند.

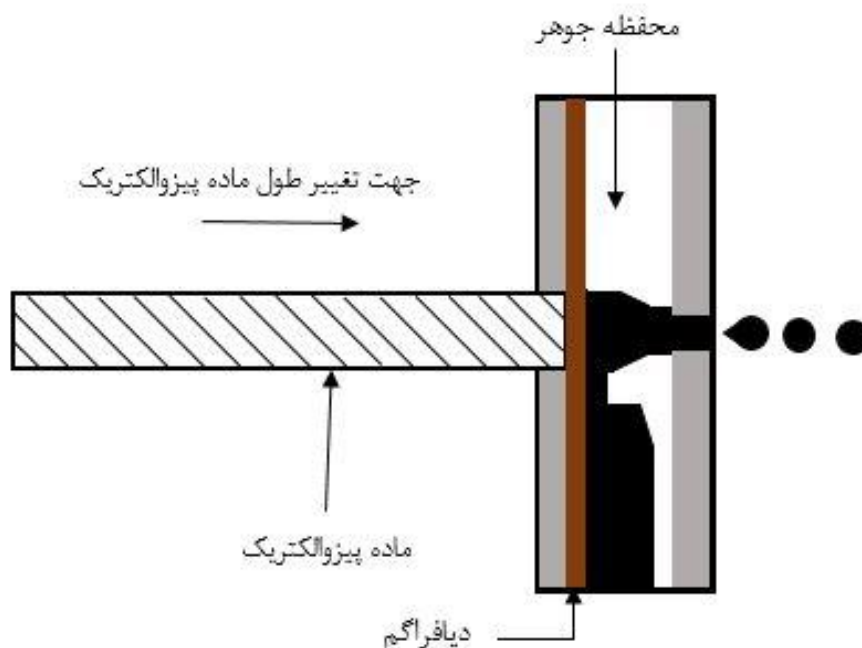
روش پیزوالکتریک، از اثر پیزوالکتریک برای تولید قطره استفاده می‌کند. هنگامی که یک ولتاژ به ماده پیزوالکتریک اعمال می‌شود، این ماده بر اساس میزان ولتاژ به کار رفته تغییر شکل می‌دهد. تغییر شکل ایجاد شده باعث تولید فشار در محفظه جوهر و در نتیجه خروج جوهر از افشانک می‌شود. خروج قطره در این روش بر اساس چهار نوع طراحی متفاوت انجام می‌گیرد. در طراحی ضربه‌ای^۴، یک میله پیزوالکتریک بر اثر اعمال ولتاژ منبسط شده و باعث خروج قطره می‌شود. در عمل، یک دیافراگم نازک بین محرک پیزوالکتریک و جوهر قرار می‌گیرد تا از ایجاد هرگونه واکنش مضر بین جوهر و ماده پیزوالکتریک جلوگیری کند [۳۶]. در شکل ۱-۸، نمای شماتیک این نوع طراحی نشان داده شده است.

^۱ Print head

^۲ Nozzle plate

^۳ Electromagnetic

^۴ Push-mode design

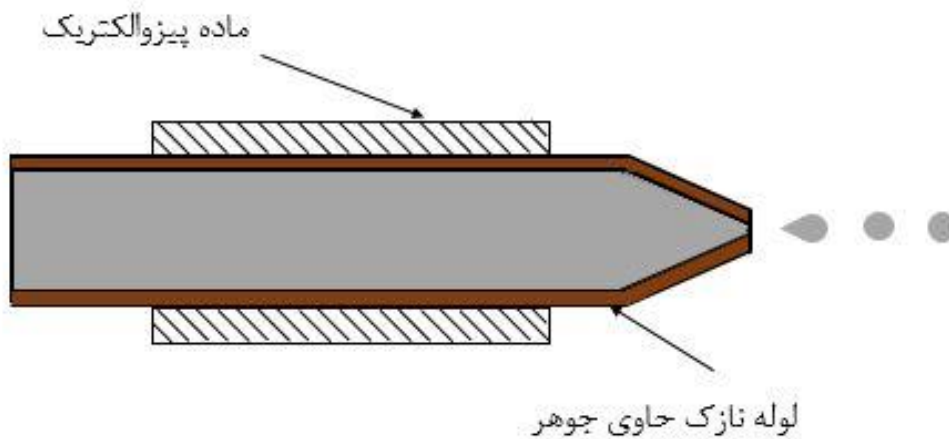


شکل ۱-۸. طراحی ضربه‌ای، روش چاپ جوهرافشان پیزوالکتریک

در نوع طراحی فشاری^۱، یک ماده پیزوالکتریک بر روی یک لوله نازک که در انتهای آن نازل قرار گرفته، چفت می‌شود. جنس این لوله می‌تواند تفلون، پلی اتیلن ترفتالات^۲ و یا حتی شیشه باشد. با اعمال ولتاژ، عنصر پیزوالکتریک به سمت داخل منبسط می‌شود. بر اثر این انبساط، لوله نازک و جوهر درون آن فشرده شده و منجر به خروج قطره می‌شود [۳۶]. نمای شماتیک این طراحی در شکل ۱-۹ نشان داده شده است.

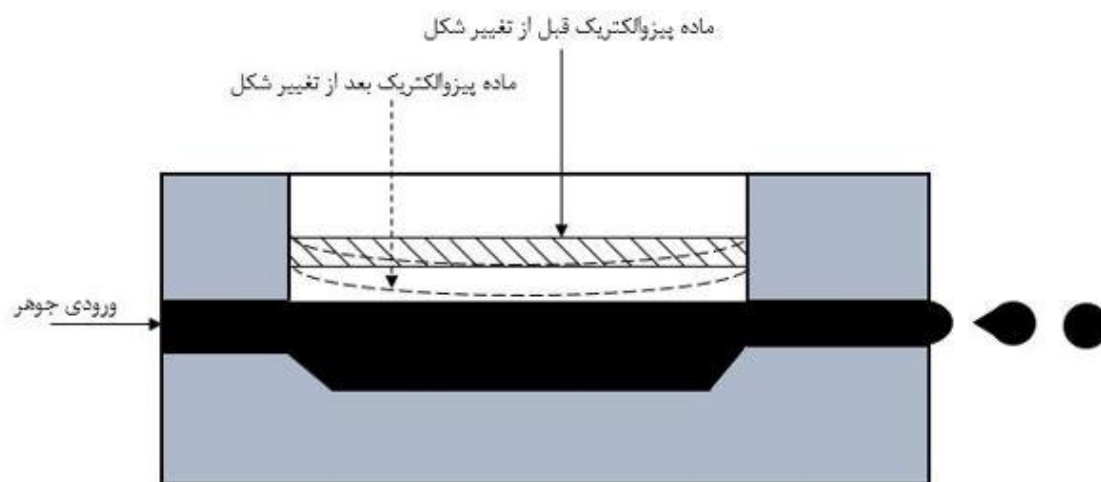
^۱ Squeeze-mode design

^۲ polyethyleneterephthalate



شکل ۱-۹. طراحی فشاری، روش چاپ جوهرافشان پیزوالکتریک

در نوع طراحی خمشی^۱، خمش صفحه پس از اعمال ولتاژ اتفاق می‌افتد که باعث خروج قطره از افشانک می‌شود [۳۶]. در شکل ۱-۱۰، نمای شماتیک این فرآیند نشان داده شده است.



شکل ۱-۱۰. طراحی خمشی، روش چاپ جوهرافشان پیزوالکتریک

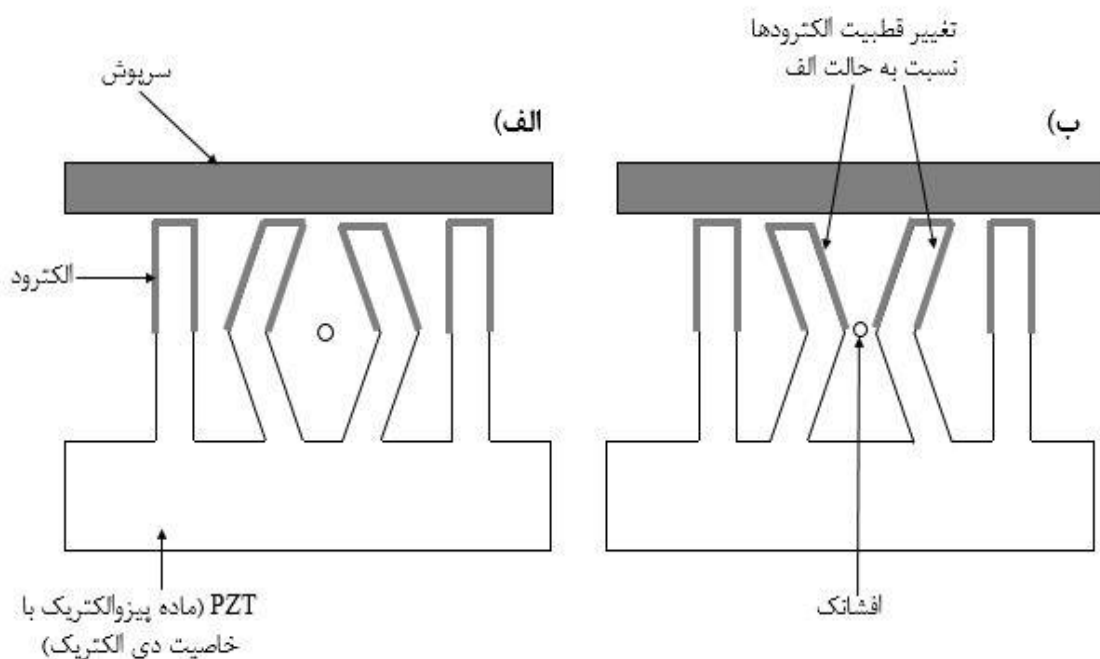
در نوع طراحی برشی^۲، یک میدان الکتریکی عمود بر صفحات پیزوالکتریک طراحی می‌شود. با اعمال ولتاژ، تغییر قطبیت الکترودها باعث دور و نزدیک شدن صفحات از هم شده و در نتیجه تغییر شکل برشی صفحات پیزوالکتریک باعث تغییر حجم حفره‌های جوهر و خروج قطره می‌شود. در این حالت

^۱ Bend-mode design

^۲ Shear-mode design

تمام محفظه‌های جوهر به‌طور هم‌زمان نمی‌توانند عمل چاپ را انجام دهند [۳۶]. در شکل ۱-۱۱، نمای شماتیک این نوع طراحی نشان داده شده است.

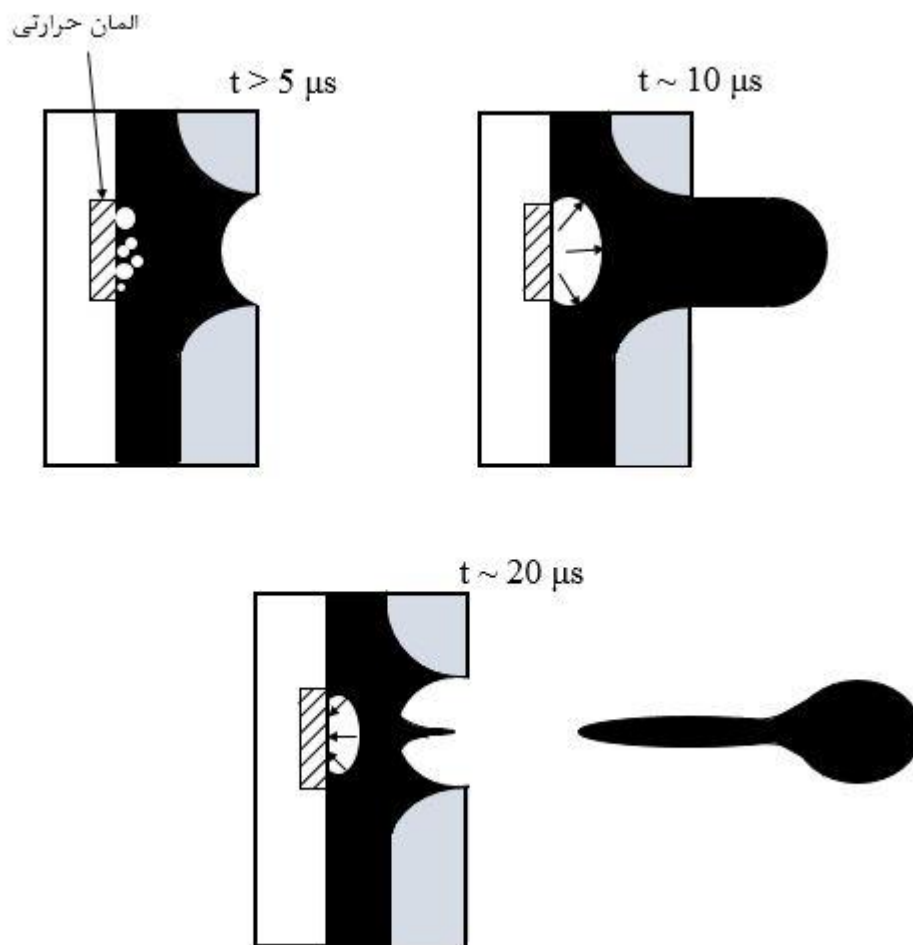
در همه این طراحی‌ها، جابجایی عنصر پیزوالکتریک بسیار کم است؛ به‌طوری که در طراحی خمشی، جابجایی این نوع عنصر حدود $0.1 \mu\text{m}$ است [۳۰].



شکل ۱-۱۱. طراحی برشی، روش چاپ جوهرافشان پیزوالکتریک

در روش چاپ جوهرافشان حرارتی، با عبور جریان از یک المان حرارتی قرار گرفته در نزدیک افشانک، دمای موضعی المان به بیش از 300°C افزایش می‌یابد. در نتیجه این دما، جوهر در تماس فوری با المان داغ یک حباب بخار تشکیل می‌دهد که باعث اعمال نیرو به جوهر و به سمت خارج از افشانک می‌شود. پس از حذف جریان، انتقال حرارت سریع باعث ترکیدن حباب می‌شود و هم‌زمان با تجزیه حباب، قطره جوهر به سمت بیرون پرتاب می‌شود [۳۳، ۳۵، ۳۸]. تمام فرآیند تشکیل و تجزیه حباب در کمتر از $20 \mu\text{s}$ اتفاق می‌افتد. هم‌چنین زمان پر شدن مجدد حفره‌های جوهر، بسته به هندسه حفره و خصوصیت‌های جوهر $200-80 \mu\text{s}$ می‌باشد [۳۸، ۳۹]. شکل ۱-۱۲، فرآیند تشکیل حباب و پرتاب

قطره را در روش چاپ جوهرافشان حرارتی به صورت شماتیک نشان می‌دهد.



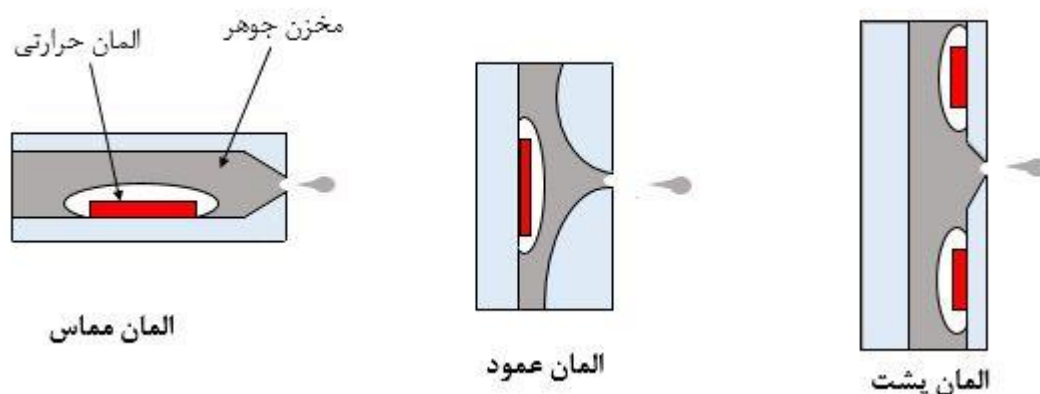
شکل ۱-۱۲. فرآیند تشکیل حباب و پرتاب قطره در روش چاپ جوهرافشان حرارتی

المان‌های حرارتی، لایه‌های نازکی با ضخامت 100 nm می‌باشند. در اولین سرچاپ ساخته شده توسط شرکت HP، این المان‌ها دارای ابعاد $100\text{ }\mu\text{m} \times 100\text{ }\mu\text{m}$ بود؛ در حالی که امروزه ابعاد این المان‌ها تا 1% ابعاد قبلی کاهش یافته‌اند. جنس المان‌ها به‌طور معمول از آلیاژهای آلومینیوم تانتالیوم^۱ و یا بورید هافنیوم^۲ می‌باشد. اگر ذرات موجود در جوهر بر روی این المان‌ها ته‌نشین شوند، دیگر امکان تشکیل حباب وجود نداشته و این موضوع، یکی از علت‌های از کار افتادن سرچاپ محسوب می‌شود [۳۵]. در

^۱ Tantalum aluminum

^۲ Hafnium boride

چاپ‌گرهای حرارتی سه نوع چیدمان برای المان‌های حرارتی وجود دارد که بر اساس این چیدمان‌ها، دسته‌بندی این روش انجام می‌شود. در طراحی المان مماس^۱، قطره‌ها مماس بر سطح المان‌های حرارتی از افشانک خارج می‌شوند. در طراحی المان عمود^۲، افشانک‌ها موازی با المان‌های حرارتی قرار دارند و بنابراین قطره‌ها عمود بر سطح المان حرارتی از افشانک خارج می‌شوند. طراحی المان پشت^۳، شامل المان‌های حرارتی بر روی صفحه افشانک است. در این طراحی، قطره‌ها عمود بر سطح المان‌های حرارتی و در جهت مخالف تشکیل حباب خارج می‌شوند. شکل ۱-۱۳، این سه نوع طراحی را نشان می‌دهد. رایج‌ترین طراحی به کار رفته در چاپ‌گرهای حرارتی روش المان عمود است، زیرا در این طراحی امکان چیدمان تعداد بیشتر افشانک وجود دارد. شرکت HP از جمله استفاده‌کنندگان این نوع طراحی است [۳۵].



شکل ۱-۱۳. انواع طراحی المان حرارتی در روش چاپ جوهرافشان حرارتی

در چاپ‌گرهای جوهرافشان حرارتی به علت ایجاد دمای بالا برای خارج کردن قطره، احتمال تغییر خواص مواد بر اثر دمای بالا وجود دارد و به همین دلیل جوهر استفاده شده در این چاپ‌گرها باید با تغییرات دمایی سازگار باشد. بنابراین چاپ‌گرهای پیژوالکتریک از نظر انتخاب مواد قابل چاپ، سازگاری

^۱ Edge shooter

^۲ Side shooter یا Roof shooter

^۳ Back shooter

بیشتری با انواع جوهرها و محلول‌ها دارند. هم‌چنین چاپ‌گرهای حرارتی عمر محدودتری نسبت به نوع پیزوالکتریک دارند. بر همین اساس، چاپ‌گرهای پیزوالکتریک پرکاربردتر و صنعتی‌تر از چاپ‌گرهای حرارتی هستند و تاکنون نیز بیشتر پژوهش‌های صورت گرفته توسط محققان جهت ساخت قطعه‌های سه‌بعدی، بر روی چاپ‌گرهای پیزوالکتریک بوده است. از سوی دیگر، چاپ‌گرهای پیزوالکتریک برای قرار دادن محرک‌های پیزوالکتریک به فضای طراحی بیشتری نیاز دارند و از این نظر، چاپ‌گرهای حرارتی برای کاهش فضای طراحی مناسب‌ترند. هم‌چنین، چاپ‌گرهای حرارتی قیمت کمتری نسبت به چاپ‌گرهای پیزوالکتریک دارند. بزرگ‌ترین مزیت چاپ‌گرهای حرارتی نسبت به نوع پیزوالکتریک این است که محتویات جامد موجود در محلول چاپ می‌تواند بالا باشد که باعث کاهش تعداد دفعه‌های چاپ برای ساخت قطعه‌های سه‌بعدی شده و در نتیجه باعث افزایش بازده این روش می‌شود [۱۸، ۳۵، ۳۷، ۴۰].

۱-۹-۳ عوامل تأثیرگذار در فرآیند چاپ جوهرافشان

به‌طور کلی، عوامل تأثیرگذار در فرآیند چاپ جوهرافشان شامل دو گروه اصلی یعنی عوامل مربوط به دستگاه و عوامل مربوط به دوغاب می‌باشند.

عوامل مربوط به دستگاه، خود شامل کارت‌تریچ و بسامد^۱ پرتاب قطره می‌باشد. هر کارت‌تریچ در سرچاپ خود شامل یک صفحه افشانک است که بر روی این صفحه، تعدادی افشانک وجود دارد. این صفحه، به‌طور معمول یک صفحه نازک فلزی از جنس نیکل است که با روش شکل‌دهی الکتریکی^۲ ساخته شده است. هرچند که جنس‌های دیگر مانند پلی‌آمید^۳ نیز به‌کار می‌رود که با روش سایش لیزر^۴ ساخته

^۱ Frequency

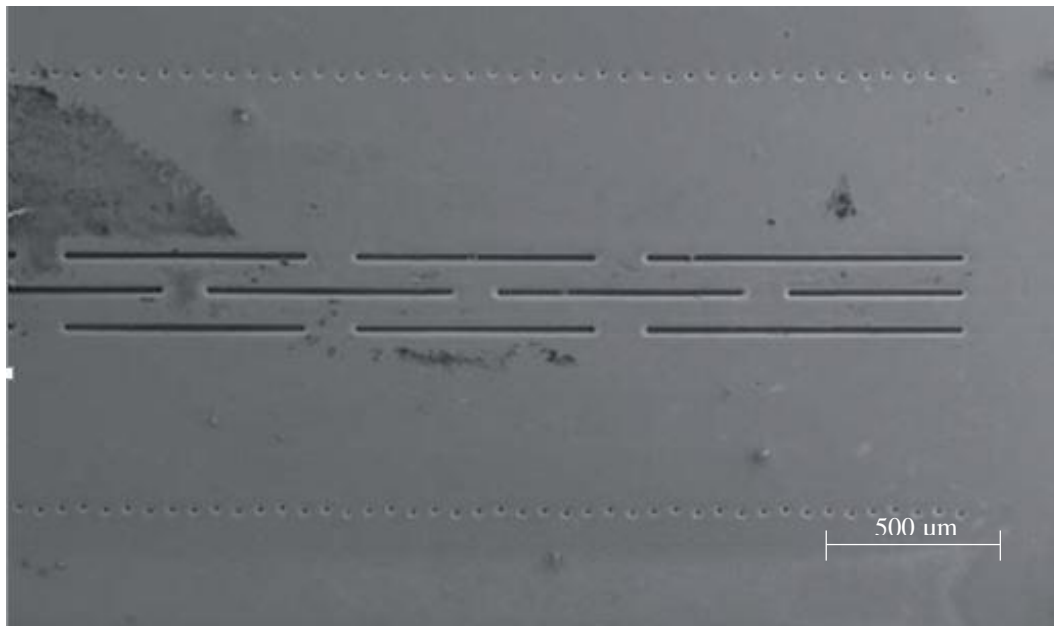
^۲ Electro forming

^۳ Polyimide

^۴ Laser ablation

می‌شود [۳۰]. افزایش تعداد افشانک باعث سریع‌تر شدن عملکرد چاپ‌گر و ایجاد وضوح^۱ بهتر در تصویر می‌شود [۳۲]. شکل ۱-۱۴، مقطعی از صفحه افشانک را با دو ردیف افشانک نشان می‌دهد. هر ردیف افشانک به یک مخزن رنگ اختصاص دارد. به عنوان مثال، کارتریج رنگی با سه مخزن رنگ اصلی قرمز، زرد و آبی دارای سه ردیف افشانک خواهد بود. مزیت استفاده از چندین مخزن در کارتریج این است که می‌توان دوغاب‌های مجزا را از مخزن‌های مجزا به صورت هم‌زمان چاپ کرد. بنابراین می‌توان ترکیب و ریز ساختار ماده را از یک نقطه به نقطه دیگر عوض و کنترل کرد [۲۸]. همان‌طور که در شکل ۱-۱۴ دیده می‌شود، آرایش افشانک‌ها به صورت خطی نیست بلکه با آرایش زیگزاگی در کنار هم قرار گرفته‌اند. اگر این افشانک‌ها به‌طور هم‌زمان راه‌اندازی شوند، مقدار آمپر بسیار زیادی برای دستگاه نیاز است که امکان‌پذیر نیست. بنابراین افشانک‌ها در چند دسته و در فاصله زمانی بسیار کوتاه این دسته‌ها نسبت به هم راه‌اندازی می‌شوند تا فاصله‌های چاپ نشده توسط افشانک‌های دیگر در مسیر چاپ را با عمل چاپ جبران کنند و به این ترتیب می‌توان علاوه بر ایجاد آمپر کمتر به بیشترین وضوح تصویر دست یافت. علاوه بر این، قرار گرفتن افشانک‌ها به صورت زیگزاگی باعث می‌شود تا با کاهش فاصله طولی بین مرکز افشانک‌های مجاور، بتوان تعداد افشانک بیشتری را در یک ردیف قرار داد [۳۰، ۳۵]. اندازه افشانک‌ها در روش‌های قطره به هنگام نیاز حدود $150\text{--}200\ \mu\text{m}$ می‌باشد. هرچه این اندازه کوچک‌تر باشد، وضوح بالاتری در تصاویر ایجاد می‌شود [۳۲]. هم‌چنین شیارهای طولانی بین هر ردیف افشانک دیده می‌شود که برای جداسازی رنگ‌ها و جلوگیری از اختلاط رنگ‌ها استفاده می‌شود. در پشت این شیارها، پدهای حساسی وجود دارد که جوهر اضافی روی صفحه افشانک را جذب می‌کنند [۳۵].

^۱ Resolution



شکل ۱-۱۴. مقطعی از صفحه افشانک [۳۵]

یکی از مشکلات روش‌های جوهرافشان و به‌خصوص روش جوهرافشان حرارتی، مسدود شدن دهانه افشانک‌ها هنگام فرآیند چاپ می‌باشد. یکی از علت‌های این پدیده، کلوخه‌های تشکیل شده در دوغاب است. مهم‌ترین اقدام لازم برای جلوگیری از مسدود شدن افشانک‌ها این است که نسبت بزرگ‌ترین اندازه کلوخه موجود در دوغاب به دهانه افشانک، کمتر از ۲٪ باشد [۲۱، ۲۹، ۳۷]. بسیاری از سازندگان چاپ‌گرها، برای اطمینان از تنظیم این نسبت، یک توری^۱ داخل کارت‌تریج قرار می‌دهند تا جوهر داخل مخزن کارت‌تریج برای رسیدن به افشانک‌ها از این توری عبور کند [۳۰، ۳۴]. در چاپ‌گرهای حرارتی، هر مخزن کارت‌تریج شامل یک اسفنج از جنس پلی‌اورتان^۲ می‌باشد که آغشته به جوهر است. این اسفنج ضمن ایجاد فشار ثابت بر روی افشانک‌ها، با جذب جوهر باعث ایجاد فشار منفی شده و بنابراین از نشستی جوهر به خارج از افشانک‌ها جلوگیری می‌کند [۴۱].

دیگر عامل مهم مربوط به دستگاه چاپ‌گر، بسامد خروجی قطره می‌باشد. افزایش بسامد خروجی قطره

^۱ Filter

^۲ Polyurethane

باعث افزایش سرعت چاپ و افزایش اندازه قطره می‌شود. بسامد خروجی قطره‌ها در روش‌های قطره به هنگام نیاز بین ۲۰-۱ kHz می‌باشد. برای چاپ‌گرهای حرارتی این مقدار حدود ۲/۵ kHz و ثابت است. در چاپ‌گرهای پیزوالکتریک به آسانی می‌توان با تغییر بسامد، اندازه و سرعت قطره را کنترل کرد [۲۹]. [۳۳, ۳۲]. از طرفی نیز با توجه به گسسته بودن فرکانس، سرعت و اندازه قطره‌های متوالی یکسان نیست. هم‌چنین سرعت قطره‌ها می‌تواند در اثر مقاومت هوا تغییر کند و بنابراین قطره‌های کوچک‌تر، سرعت کمتر دارند [۳۵].

دسته دوم از عوامل تأثیرگذار در فرآیند چاپ جوهرافشان، عوامل مربوط به دوغاب و یا جوهر چاپ هستند. در واقع مهم‌ترین مرحله برای انجام یک چاپ موفق، تهیه دوغاب پایدار با خواص فیزیکی و شیمیایی مناسب است. به‌طور معمول، جوهرهای اصلی استفاده شده در چاپ‌گرها دارای حلال، رنگ‌دانه، پراکنده‌ساز و مرطوب‌کننده^۱ می‌باشند. رنگ‌دانه‌ها یا به صورت کامل در حلال حل می‌شوند که به آن امولسیون^۲ می‌گویند و یا در حلال پراکنده می‌شوند که سوسپانسیون^۳ نامیده می‌شوند [۴۲]. شکل ۱-۱۵، شماتیک این دو نوع جوهر را نشان می‌دهد. مقدار رنگ‌دانه در این جوهرها حدود ۸-۲٪ از کل محلول است و اندازه دانه‌های آنها حدود ۴۰۰-۱۰۰ nm می‌باشد [۳۲, ۴۲, ۴۳]. همان‌طور که پیش‌تر اشاره شد، مسدود شدن دهانه افشانک‌ها، یکی از علت‌های توقف فرآیند است. به این دلیل لازم است اندازه اولیه کلوخه‌ها و در نتیجه دانه‌های پودر کمتر از ۲٪ اندازه دهانه افشانک باشد و پودر مورد نظر توزیع اندازه باریک^۴ داشته باشد. پراکندگی پودر در محلول نیز باید به خوبی صورت گیرد تا از ایجاد کلوخه و ته‌نشینی زود هنگام سوسپانسیون جلوگیری شود. هم‌چنین ممکن است سرعت تبخیر زیاد جوهر بر روی صفحه افشانک باعث خشک شدن مواد در دهانه افشانک شده و آن را مسدود کند. به

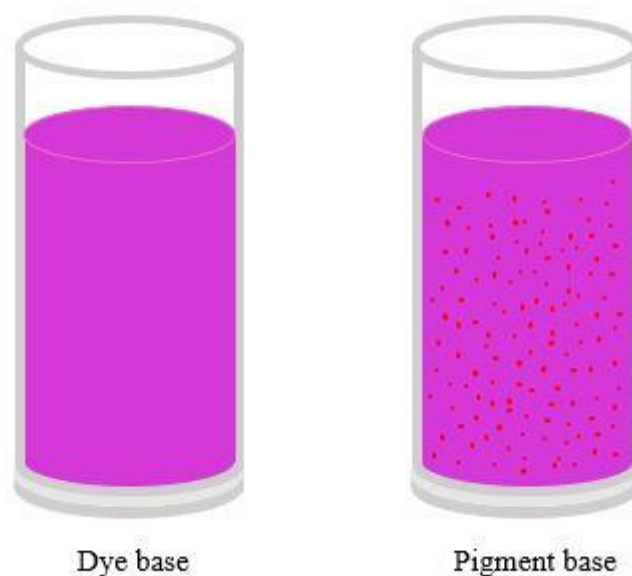
^۱ Humectant

^۲ Dye base

^۳ Pigment base

^۴ Narrow particle size distribution

همین علت لازم است تا برای تأمین رطوبت در دهانه افشانک و جلوگیری از خشک شدن سریع جوهر، از مرطوب کننده در ترکیب جوهر استفاده شود [۳۲]. هرچند که در جوهرهای سوسپانسیون، مسدود شدن افشانک‌ها بیشتر از امولسیون اتفاق می‌افتد ولی کیفیت و استحکام چاپ به دلیل وجود پودرهای غیر قابل حل در محلول بالاتر است [۴۴]. به دنبال هدف این پایان‌نامه، در ادامه بحث منظور از جوهر، سوسپانسیون جامد در مایع است.

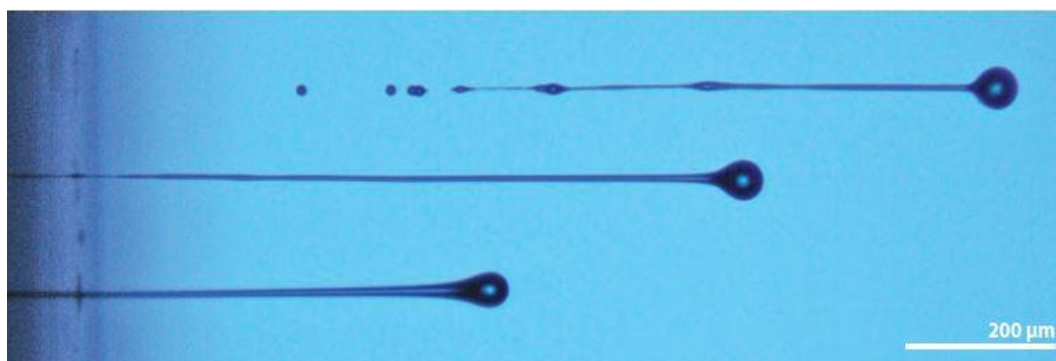


شکل ۱-۱۵. انواع جوهر استفاده شده در چاپ‌گر جوهرافشان

برای دستیابی به کیفیت چاپ بالا لازم است که شکل قطره‌های برخورد کننده به زیرلایه، یکنواخت باشند. هر قطره شامل یک دنباله نازک در پشت سر خود می‌باشد که تجزیه دنباله در بعضی مواقع ممکن است باعث ایجاد قطره‌های دنباله‌ای^۱ در پشت قطره اصلی شود. قطره‌های دنباله‌ای، قطره‌های ریزی هستند که به صورت دنباله پشت سر هم در پشت قطره اصلی تشکیل می‌شوند. شکل ۱-۱۶، وجود دنباله و قطره‌های دنباله‌ای را در پشت قطره اصلی نشان می‌دهد. بیشتر این قطره‌ها به سرعت عقب ماندگی را جبران می‌کنند و قبل از تماس با زیرلایه، با قطره اصلی آمیخته می‌شوند که در این

^۱ Satellite

صورت وجود آنها بی تأثیر است. اگر در هنگام برخورد با زیرلایه، این دنباله‌ها هنوز وجود داشته باشند، باعث ایجاد شکل غیر یکنواخت قطره‌ها و در نتیجه ایجاد ردپایی غیر معمول می‌شوند و اثر منفی روی کیفیت چاپ می‌گذارند. برای جبران عقب ماندگی دنباله‌ها لازم است فاصله مناسب بین افشانک‌ها و زیرلایه وجود داشته باشد. این فاصله برای چاپ‌گرهای قطره به هنگام نیاز، ۱-۳ mm می‌باشد. هرچه این مقدار بیشتر انتخاب شود، احتمال این که قطره بر اثر مقاومت هوا منحرف شود بیشتر می‌شود و در نتیجه کیفیت چاپ کاهش می‌یابد [۳۳، ۳۶، ۴۱]. هم‌چنین، این امکان وجود دارد که مقدار کمی از این دنباله از قطره جدا شده و روی صفحه افشانک تجمع یابد. جوهرهای اضافی که به این صورت نزدیک به افشانک‌ها انباشته می‌شوند، در ادامه با قطره‌های جوهر خارج شده تماس پیدا می‌کنند و باعث تغییر مسیر قطره‌ها می‌شوند که اثر منفی بر روی کیفیت چاپ می‌گذارد. ممکن است که این جوهر انباشته، مسیر پیوسته‌ای بین جوهر داخل افشانک و جوهر روی صفحه افشانک ایجاد کند و امکان نشستی جوهر را فراهم کند. حالت ممکن دیگر این است که این جوهرهای انباشته با مسدود کردن افشانک‌ها، مانع خروج قطره شوند [۴۵].



شکل ۱-۱۶. تصویر گرفته شده توسط دوربین پرسرعت هنگام خارج شدن قطره از افشانک در سه زمان مختلف و تشکیل دنباله و قطره‌های دنباله‌ای [۳۳]

گرانروی جوهر قابل استفاده در چاپ‌گرها باید مقدار مشخصی داشته باشد. این مقدار باید به اندازه کافی کم باشد تا اجازه دهد حفره‌های مخصوص جوهر در زمان مناسب پر شوند و بتوان در نرخ برش مورد نظر، سیالیت مناسب ایجاد کرد. نرخ برش در واقع سرعت حرکت دو لایه مجازی سیال نسبت به هم

می‌باشد و در چاپ‌گرهای جوهرافشان قطره به هنگام نیاز، این مقدار $10^5 - 500$ می‌باشد. کم بودن بیش از اندازه گرانیوی باعث تشکیل قطره‌های دنباله‌ای می‌شود. مقدار مناسب گرانیوی برای چاپ‌گرهای نوع پیزوالکتریک $1-20$ cP و برای چاپ‌گرهای نوع حرارتی $30-4$ cP می‌باشد. هم‌چنین افزایش حجم مواد جامد موجود در محلول باعث افزایش گرانیوی می‌شود که با توجه به بالاتر بودن محدوده گرانیوی چاپ‌گرهای حرارتی نسبت به چاپ‌گرهای پیزوالکتریک، این پدیده توجیه کننده توانایی چاپ‌گرهای حرارتی برای استفاده از محلول‌های با غلظت بالا است [۳۲، ۳۴، ۳۷، ۴۳].

کشش سطحی جوهر باید به اندازه کافی کم باشد تا قطره‌ها بتوانند بر روی زیرلایه گسترده شده و یک لایه پیوسته تشکیل دهند. کشش سطحی خیلی کم باعث می‌شود که قطره‌ها به صورت ناخواسته از افشانک‌ها خارج شوند و در حین چاپ بر روی زیرلایه بیفتند. کشش سطحی بیش از حد باعث تشکیل قطره‌های دنباله‌ای می‌شود. مقدار مناسب کشش سطحی برای چاپ‌گرهای قطره به هنگام نیاز $20-70$ dynes/cm می‌باشد [۳۷، ۴۳].

برای دستیابی به چاپ مطلوب، چگالی جوهر باید نزدیک به 1 g/cm^3 باشد. افزایش چگالی باعث کاهش سرعت خروج قطره می‌شود [۳۰، ۳۳، ۳۷].

۱-۹-۴ قابلیت چاپ جوهرافشان

به منظور ارزیابی قابلیت چاپ جوهرافشان، مجموعه‌ای از اعداد بدون بعد استفاده می‌شوند که می‌توانند خروج قطره را به صورت موفق تضمین کنند. این اعداد شامل عدد وبر^۱، رینولدز^۲، اونسرج^۳ و زد^۴ می‌باشند و به صورت زیر تعریف می‌شوند [۲۹، ۳۳، ۳۴، ۵۷]:

^۱ Weber (We)

^۲ Reynolds (Re)

^۳ Ohnesorge (Oh)

^۴ Z

$$We = \frac{v^2 \rho a}{\sigma} \quad (1-1)$$

$$Re = \frac{v \rho a}{\eta} \quad (2-1)$$

$$Oh = \frac{\sqrt{We}}{Re} = \frac{\eta}{\sqrt{\sigma \rho a}} \quad (3-1)$$

$$Z = \frac{1}{Oh} \quad (4-1)$$

در روابط بالا V سرعت خروج قطره، ρ چگالی دوغاب، σ کشش سطحی دوغاب، η گرانیوی دوغاب و a مشخصه طول است که به طور معمول به عنوان قطر افشانکها در نظر گرفته می شود.

از میان اعداد بیان شده، عدد Z به طور معمول شرط لازم و کافی را برای چاپ موفق بیان می کند. مطالعات اولیه بر روی قابلیت چاپ جوهرافشان و تولید قطره پایدار در سال ۱۹۸۴ توسط فروم^۱ انجام شد که $Z > 2$ را پیشنهاد داد. ریس^۲ و همکاران در سال ۲۰۰۰ با استفاده از شبیه سازی عددی مقدار $10 < Z < 1$ را برای تشکیل قطره های پایدار پیشنهاد دادند. در سال ۲۰۰۹، این مقدار پیشنهادی توسط جانگ^۳ و همکاران با استفاده از شبیه سازی عددی، $4 < Z < 14$ بیان شد. هرچقدر مقدار Z کمتر باشد نشان دهنده این است که مقدار گرانیوی زیاد می باشد که باعث جلوگیری از خروج قطره می شود. هرچقدر مقدار Z زیاد باشد، قطره های دنباله ای بیشتری تشکیل می شود که باعث ایجاد اثر نامطلوب بر کیفیت سطح خواهد شد [۲۹، ۳۳، ۵۱].

معادله های ۱-۱ تا ۴-۱ می توانند به صورت نمودار ترسیم شوند و بازه مقادیر قابل قبول را مشخص کنند.

برای توضیحات بیشتر در مورد قابلیت چاپ جوهرافشان می توانید به مراجع ۲۹، ۳۳، ۳۴ و ۵۷ مراجعه کنید.

^۱ Fromm

^۲ Reis

^۳ Jang

۱-۱- مروری بر کارهای گذشته

تاکنون تحقیقات کمی در زمینه استفاده از روش چاپ جوهرافشان برای تهیه لایه‌های نازک از جنس سرامیک و به‌خصوص سرامیک‌های مورد استفاده در پیل‌های سوختی اکسید جامد انجام شده است. از جمله این تحقیقات می‌توان به موارد زیر اشاره کرد.

مت و همکاران [۴۶] موفق شدند با استفاده از یک چاپ‌گر نوع پیزوالکتریک، مواد تابعی^۱ از جنس آلومینا-زیرکونیای پایدار شده (3mol% Y₂O₃) تهیه کنند. در این تحقیق، دو نوع دوغاب جداگانه شامل دوغاب آلومینا و دوغاب زیرکونیا با کسر حجمی ۰/۰۲۵ از هر یک تهیه شد. برای اطمینان از عدم وجود کلوخه در دوغاب‌ها، پس از ۱۲ ساعت آسیاب کاری، این دوغاب‌ها از یک توری ۵۰ μm عبور داده شد و هر یک داخل مخزن جداگانه چاپ‌گر ریخته شد. اندازه پودرهای استفاده شده زیرکونیا ۱۰۰-۲۰۰ nm و برای آلومینا ۳۰۰-۵۰۰ nm گزارش شد. برای تولید هر قطعه، ۱۲۰۰ بار فرآیند چاپ انجام شد که لایه‌های اول شامل زیرکونیای خالص و لایه‌های پایانی آلومینای خالص بود و ضخامت محصول پایانی حدود ۴۰۰ μm به‌دست آمد. تعدادی از نمونه‌ها در دمای ۱۴۵۰ °C و تعدادی دیگر در دمای ۱۶۰۰ °C پخت شدند. نتایج آزمون میکروسکوپ الکترونی روبشی^۲ نشان داد که در هر دو دمای پخت، رشد دانه برای هر دو جنس آلومینا و زیرکونیای خالص وجود داشت. تخلخل نیز در لایه‌هایی با بیش از ۷۰٪ حجمی آلومینا قابل مشاهده بود. نمونه‌های پخت شده در دمای ۱۴۵۰ °C دارای اندکی اعوجاج بودند و هیچ ترکی در آنها مشاهده نشد در حالی که نمونه‌های پخت شده در دمای ۱۶۰۰ °C اعوجاج زیادی داشتند و دارای ترک‌هایی نزدیک به لایه زیرکونیای خالص بودند. این ترک‌ها و اعوجاج‌ها به تفاوت در دمای پخت آلومینا و زیرکونیا و هم‌چنین به تفاوت انقباض در قسمت‌های مختلف قطعه نسبت داده شد.

^۱ Functionally Graded Material (FGM)

^۲ Scanning Electron Microscopy (SEM)

تونی و همکاران [۴۷] با استفاده از چاپ‌گر پیزوالکتریک، لایه الکترولیت از جنس GDC بر روی زیرلایه متخلخل کاتد ایجاد کردند. در این تحقیق، لایه‌های الکترولیت به شکل‌های مختلف دایره‌ای، مشبک چهار وجهی و مشبک شش وجهی ساخته و سپس در دمای 1300°C پخت شد. نتایج ریزساختار برای تعداد ۵ بار چاپ، تعداد حفره‌های زیادی را در لایه الکترولیت نمایان ساخت. با افزایش تعداد چاپ به ۱۰ بار، حفره‌های موجود در الکترولیت تا میزان زیادی کاهش یافت. این فرآیند برای تعداد ۲۰ بار چاپ تکرار شد و یک لایه یکنواخت و بدون حفره با ضخامت $12\ \mu\text{m}$ تولید شد.

یانگ و همکاران [۴۸] از یک چاپ‌گر پیزوالکتریک برای تهیه لایه‌های نازک الکترولیت و آند استفاده کردند. دوغاب استفاده شده در این تحقیق برای ساخت الکترولیت، شامل پودر 8YSZ با اندازه ذرات $400\ \text{nm}$ و با غلظت پودر $5/64\ \text{wt.}\%$ بود. گرانیروی دوغاب تهیه شده در دمای محیط $73\ \text{cP}$ بود. بنابراین برای کاهش گرانیروی، فرآیند در دمای حدود 58°C انجام شد و گرانیروی تا $6/5\ \text{cP}$ کاهش یافت. پس از تهیه لایه آند، ۲۰ بار چاپ لایه الکترولیت بر روی آند انجام گرفت و ضخامت لایه الکترولیت $6-12\ \mu\text{m}$ گزارش شد. لایه تهیه شده در دمای 1375°C پخت شد. نتایج ریزساختار لایه الکترولیت نشان داد که تنها تعداد کم حفره‌های بسته ریز در سطح الکترولیت وجود دارد و الکترولیت چگالی قابل قبولی دارد. یانگ و همکاران موفق شدند از یک سلول پیل سوختی، در دمای حدود 750°C ولتاژ حدود $1/06\ \text{V}$ تولید کنند.

تومو و همکاران [۲۱] از یک چاپ‌گر الکترومغناطیسی استفاده کردند و توانستند با ۱۰ بار چاپ، لایه الکترولیت از جنس 8YSZ به ضخامت $6\ \mu\text{m}$ تولید کنند. در این تحقیق عواملی مانند فشار و زمان تولید قطره برای غلظت‌های مختلف دوغاب بررسی شد و به منظور بهبود کیفیت سطح قطعه، برای هر غلظت دوغاب یک عدد فشار و زمان بهینه به دست آمد. هم‌چنین مشخص شد که با افزایش تعداد چاپ، حفره‌ها و ترک‌های موجود در قطعه کاهش می‌یابد و کیفیت سطح بهبود می‌یابد؛ به طوری که در ریزساختار لایه‌ای با ۳ بار چاپ، تعداد حفره‌های زیادی مشاهده شد ولی در لایه‌ای با ۱۰ بار چاپ، تنها

تعداد کمی حفره بسته کوچک مشاهده شد. درصد وزنی پودر استفاده شده در دوغابها ۵-۱۵ wt.% و گرانیوی دوغابها ۲/۷-۴/۱ cP گزارش شد.

سوکشینی و همکاران [۴۹] توانستند تمام لایه‌های پیل سوختی اکسید جامد را با استفاده از یک چاپ‌گر پیزوالکتریک تولید کنند. دوغاب تهیه شده برای ساخت لایه الکترولیت در این تحقیق شامل ۱۰/۷ wt.% پودر 8YSZ بود. به منظور کاهش گرانیوی، دمای داخل مخزن جوهر 48°C نگه داشته شد و برای خشک شدن سریع لایه‌های چاپ شده نیز، دمای زیرلایه 80°C تنظیم شد. تعداد ۱۲ بار چاپ انجام شد تا ضخامت تقریبی $10\ \mu\text{m}$ برای لایه الکترولیت به دست آید. در ریزساختار الکترولیت، تنها تعداد کمی حفره بسته مشاهده شد. در این تحقیق، دو نوع روش ساخت کاتد شامل روش قلم‌مو^۱ و روش جوهرافشان برای آزمایش پیل سوختی بررسی شد. نتایج آزمایش نشان داد برای حالتی که کاتد به روش قلم‌مو ساخته شد، چگالی توان^۲ در دمای 800°C برابر با $0.3\ \text{W}/\text{cm}^2$ و ولتاژ تولید شده برابر با $1/1\ \text{V}$ بود و در حالتی که کاتد مانند بقیه لایه‌ها به روش چاپ جوهرافشان ساخته شد، چگالی توان در دمای 800°C برابر با $0.21\ \text{W}/\text{cm}^2$ بود. علت کاهش چگالی توان در حالت دوم به بهینه نبودن عوامل دوغاب مانند گرانیوی و بهینه نبودن شرایط آزمایش و در نتیجه تشکیل ساختار نامناسب کاتد نسبت داده شد. هم‌چنین در حالتی که کاتد به روش قلم‌مو ساخته شد، اثر دمای پخت لایه الکترولیت بر روی چگالی توان پیل سوختی بررسی شد و نتایج نشان داد که دمای پخت 1400°C ، بیشترین چگالی توان یعنی $0.5\ \text{W}/\text{cm}^2$ را در دمای 850°C ایجاد می‌کند.

وَنگ و همکاران [۵۰]، اثر درصدهای وزنی مختلف حلال و پراکنده‌ساز را بر روی خواص دوغاب (مانند گرانیوی و پایداری) و در نتیجه قابلیت چاپ دوغاب بررسی کردند و مقدار بهینه این ترکیب را برای ساخت لایه الکترولیت متراکم از جنس GDC به کار بردند.

^۱ Hand painting

^۲ Power density

لی و همکاران [۱۸] با استفاده از یک چاپ‌گر حرارتی، توانستند لایه الکترولیت از جنس 8YSZ تولید کنند. در این تحقیق، دوغاب شامل ۲۰ wt.% پودر 8YSZ تهیه شد. بر اساس آزمون میکروسکوپ الکترونی عبوری^۱، اندازه ذرات ابتدایی پودر حدود ۷۰ nm تخمین زده شد. هم‌چنین با تعیین اندازه ذرات به کمک لیزر^۲، اندازه ذرات و کلوخه‌های تشکیل شده پس از تهیه دوغاب ۲۲-۰/۰۶ μm تخمین زده شد. دوغاب تهیه شده پایداری خوبی داشت و گرانیروی و کشش سطحی آن به ترتیب ۵/۱۳ cP و ۵۶/۵ dynes/cm گزارش شد. برای چاپ لایه‌های متوالی، بین هر بار چاپ زمان ۳۰ s توقف فرآیند لازم بود تا لایه‌های قبلی خشک شوند. لایه‌های تهیه شده در دمای ۱۴۰۰ °C و به مدت ۵ h پخت شدند. بر اساس نتایج به‌دست آمده از آزمون میکروسکوپ الکترونی روبشی، ضخامت لایه‌های تهیه شده بر اساس تعداد چاپ ۵-۱ بار، ۷/۵-۱/۵ μm گزارش شد که نشان می‌دهد تغییرات ضخامت بر اساس تعداد چاپ، به صورت خطی است. بر اساس این نتایج، تمام لایه‌ها دارای ضخامت یکنواخت در تمام قسمت‌ها بوده و تراکم بالایی دارند. بر اساس نتایج حاصل از آزمون الکتروشیمیایی، چگالی توان برای الکترولیت با ضخامت ۱/۵ μm (۱ بار چاپ) در دمای ۸۰۰ °C برابر با ۰/۳۷ W/cm^2 و در دمای ۷۵۰ °C برابر با ۰/۲۲ W/cm^2 بود و ولتاژ خروجی نیز ۰/۸ V به‌دست آمد. مقدار چگالی توان برای الکترولیت با ضخامت ۶ μm (۴ بار چاپ) در دمای ۸۰۰ °C برابر با ۰/۸۶ W/cm^2 بود و ولتاژ خروجی ۱/۱ V به‌دست آمد. نتایج آزمون برای ضخامت ۷/۵ μm (۵ بار چاپ) الکترولیت نیز بررسی شد. در این حالت برای جلوگیری از تماس مستقیم کاتد و الکترولیت، لایه‌ای به ضخامت ۲ μm از جنس SDC به روش تولید مشابه با الکترولیت، قبل از لایه کاتد ایجاد گردید. در این حالت، چگالی توان در دمای ۷۵۰ °C، ۱/۰۴ W/cm^2 به‌دست آمد. بالا بودن چگالی توان در این تحقیق به بالا بودن غلظت دوغاب نسبت داده شد، زیرا امکان پخش نیکل موجود در زیرلایه آندی، در لایه الکترولیت کاهش می‌یابد.

^۱ Transmission Electron Microscopy (TEM)

^۲ Laser Particle Size Analyzer (LPSA)

اسپوزیتو و همکاران [۵۱] با استفاده از چاپ گر حرارتی، لایه‌های الکترولیت از جنس 8YSZ تهیه کردند. روش کار آنها به این صورت بود که دو نوع دوغاب با ۶ wt.% و ۲۰ wt.% پودر 8YSZ تهیه کردند که اندازه اولیه ذرات پودر، ۵۰ nm بود. به منظور همگن‌سازی، دوغاب‌های تهیه شده پس از اختلاط به مدت ۱۰ روز آسیاب گردید. این دوغاب‌ها تا ۱۰۰ روز از زمان ساخت، پایداری خوبی از خود نشان دادند و اندازه ذرات و کلوخه‌های موجود در آنها در تمام این مدت، ۶۰-۳۴۰ nm تخمین زده شد. گرانیوی دوغاب‌های ۶ wt.% و ۲۰ wt.% به ترتیب ۲/۶۳ و ۴/۲۸ CP و کشش سطحی این دوغاب‌ها به ترتیب ۳۶/۲ dynes/cm و ۳۶/۴ dynes/cm به دست آمد. در ابتدای این تحقیق، رفتار قطره‌ها به صورت تکی بررسی شد و مشخص شد که قطره‌ها به صورت دقیق در جای خود قرار نمی‌گیرند و حدود ۱۰ μm با جایگاه دقیق خود فاصله دارند. این خطای به وجود آمده به حرکت مکانیکی غیردقیق دستگاه چاپ گر نسبت داده شد و می‌توان یکی از علت‌های وجود ناپیوستگی در لایه‌های چاپ شده را با این رفتار توجیه کرد. در ادامه، دوغاب‌های تهیه شده بر روی لایه آند چاپ گردید و بین هر بار چاپ، زمان ۱۵ s برای خشک شدن لایه چاپ شده در نظر گرفته شد. همان‌طور که پیش‌بینی شده بود، بررسی تصاویر ریزساختار نشان داد که برای پخت در یک دما و زمان مشخص، ۱ بار چاپ لایه‌ها دارای نقص‌هایی مانند حفره و تخلخل در سطح لایه‌ها بود که برای دوغاب با غلظت کمتر، این نقص‌ها بیشتر بود. با افزایش تعداد چاپ، این نقص‌ها به تدریج کاهش و برطرف شد. در ادامه، اثر دمای پخت بر روی لایه‌های تهیه شده از دوغاب ۲۰ wt.% بررسی شد. برای این کار، دماهای ۱۰۰۰ °C، ۱۱۵۰ °C و ۱۳۰۰ °C و زمان ۶ min انتخاب شد. تصاویر ریزساختار از لایه‌های پخت شده در دماهای ۱۰۰۰ °C و ۱۱۵۰ °C تعداد زیادی حفره‌های بزرگ در سطح لایه‌ها نمایان ساخت که نشان می‌داد این دماهای پخت، برای این کار مناسب نیست. در تصاویر ریزساختار از لایه‌های پخت شده در دمای ۱۳۰۰ °C تنها تعداد کمی حفره ریز در سطح لایه‌ها وجود داشت و نشان می‌داد که این دما برای پخت لایه‌ها مناسب است. بنابراین دمای ۱۳۰۰ °C و زمان ۶ h برای پخت لایه‌ها انتخاب شد و تصاویر ریزساختار برای ۲ و ۵ بار چاپ

دو غاب بررسی شد. این تصاویر نشان داد که لایه‌ها از تراکم خوبی برخوردارند و حفره در ساختار لایه‌ها دیده نمی‌شود. ضخامت لایه‌ها با ۲ و ۵ بار چاپ به ترتیب $0.6 \mu\text{m}$ و $1.2 \mu\text{m}$ اندازه‌گیری شد و مشخص شد که رابطه تعداد دفعه چاپ و ضخامت به دست آمده غیرخطی است که می‌تواند به علت زبری سطح غیریکنواخت زیرلایه و وجود تخلخل در لایه‌های زیرین باشد. همچنین نتایج آزمون الکتروشیمیایی در این تحقیق بررسی شد. بر اساس نتایج به دست آمده، از الکترولیت با ضخامت $0.6 \mu\text{m}$ (۲ بار چاپ) مقدار ولتاژ خروجی 0.7 V تولید شد و این مقدار برای الکترولیت با ضخامت $1.2 \mu\text{m}$ (۵ بار چاپ)، برابر با 1.15 V بود. مقدار چگالی توان برای الکترولیت با ضخامت $1.2 \mu\text{m}$ در دمای 750°C برابر 1.2 W/cm^2 و در دمای 800°C برابر 1.5 W/cm^2 به دست آمد.

تومو و همکاران [۶۳]، امکان‌پذیری ساخت لایه‌های نازک الکتروود را برای پیل‌های سوختی با سوخت کربن بررسی کردند و چگالی توان 0.08 W/cm^2 در دمای 780°C به دست آوردند. در این روش از یک چاپ‌گر الکترومغناطیسی با اندازه دهانه افشانک $100 \mu\text{m}$ استفاده شد. برای این کار از پودر 8YSZ با اندازه $2 \mu\text{m}$ استفاده شد.

رائول و همکاران [۶۴] از دو روش متفاوت چاپ جوهرافشان و پوشش‌دهی چرخشی^۱ برای تولید نمونه از جنس 5YSZ بر روی زیرلایه فلزی از جنس فولاد (Steel 316L) استفاده کردند. نمونه‌ها در کوره با محیط کنترل آرگون در دمای 1180°C و زمان ۲ h تف‌جوشی شدند. نتایج حاصل از میکروسکوپ الکترونی نشان داد که نمونه‌های به دست آمده توسط روش چاپ جوهرافشان دارای سطح یکنواخت‌تر و حفره‌های کمتری نسبت به نمونه‌های به دست آمده توسط روش پوشش‌دهی چرخشی بودند.

^۱ Spin coating

۱-۱۱- معرفی پایان نامه حاضر

بر اساس جستجوهای انجام شده، تاکنون گزارشی در مورد بررسی خواص مکانیکی لایه‌های YSZ تهیه شده به روش چاپ جوهرافشان منتشر نشده است. به این منظور، استفاده از ترکیب‌های جدید برای تهیه دوغاب از جنس 3YSZ، استفاده از افشانک‌هایی با قطر کمتر از $20 \mu\text{m}$ و بررسی خواص مکانیکی لایه‌های تهیه شده از مهم‌ترین جنبه‌های نوآوری در این پایان‌نامه می‌باشد. در این راستا، خواص رئولوژی و قابلیت چاپ دوغاب‌های 3YSZ تهیه شده شامل چگالی، گرانروی، کشش سطحی و عدد Z بررسی شد. همچنین اثر دما و زمان تفجوشی بر اعوجاج و سختی نمونه‌ها بررسی شد.

ساخت مواد مرکب زیرکونیا-آلومینا به روش چاپ جوهرافشان حرارتی از دیگر نوآوری‌های این پایان‌نامه محسوب می‌شود. همچنین، فرایند جوهرافشان و بررسی خواص مکانیکی برای نمونه آلومینای خالص نیز انجام شد.

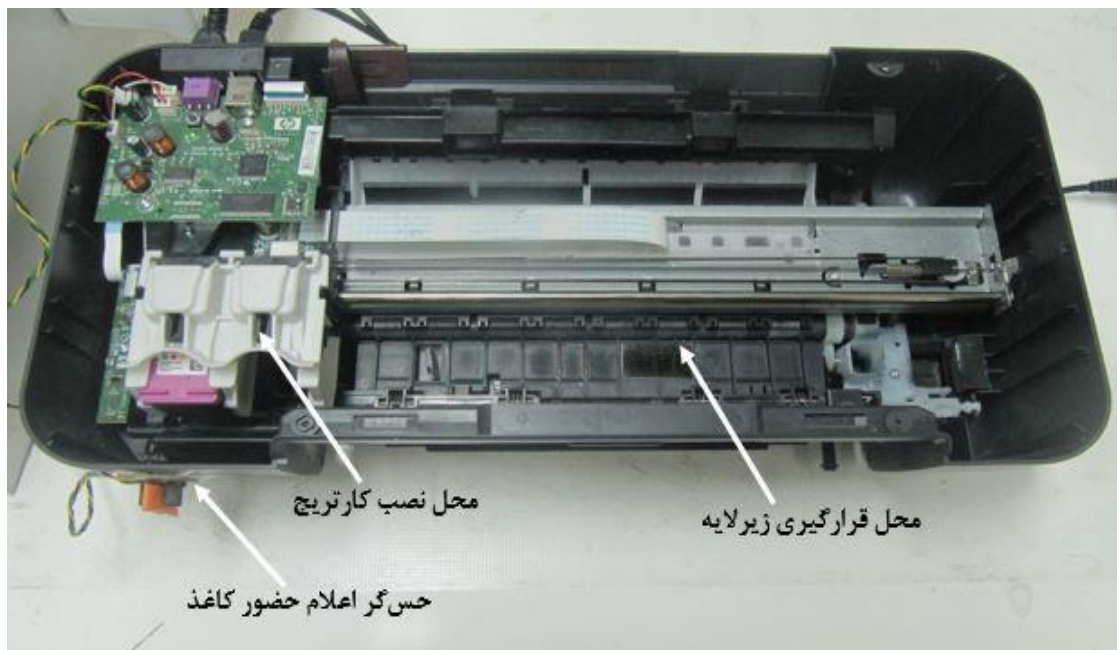
فصل ۲ روش آزمایشگاهی

در این فصل، ابتدا روند آماده‌سازی دستگاه چاپ‌گر تشریح می‌شود و در ادامه مراحل تهیه نمونه‌های سالم به روش چاپ جوهرافشان توضیح داده می‌شود. این مراحل شامل: مواد اولیه، تهیه دوغاب، فرآیند چاپ و پخت نمونه‌ها است. سپس آزمون‌های مورد نیاز برای ارزیابی خواص نمونه‌ها توضیح داده می‌شود.

۲-۱- آماده‌سازی دستگاه چاپ‌گر و کارت‌ریج

در این پایان‌نامه، از دستگاه چاپ‌گر جوهرافشان HP Deskjet 1000 (مدل J110a) استفاده شده است که بر اساس روش قطره به هنگام نیاز حرارتی عمل می‌کند. این دستگاه از دو کارت‌ریج مجزای رنگی (با سه رنگ قرمز، آبی و زرد) و مشکی (HP 61) برای چاپ متون و تصاویر گرافیکی استفاده می‌کند. کارت‌ریج‌ها در داخل دستگاه و در کنار هم بر روی یک محرک نصب می‌شوند که تنها در راستای X حرکت می‌کنند و می‌توانند وضوح تصویر dpi 300×600 را در چاپ فراهم کنند. کارت‌ریج استفاده شده در این پایان‌نامه از نوع رنگی (HP 61 Tri-color) می‌باشد.

از آنجا که چیدمان دستگاه چاپ‌گر برای چاپ داده‌های رایانه‌ای بر روی کاغذ تعبیه شده است، برای تهیه نمونه‌های سرامیکی لازم است تا تغییرات و اصلاحاتی در دستگاه چاپ‌گر و کارت‌ریج صورت گیرد. به این منظور، ابتدا حس‌گری که حضور کاغذ را اعلام می‌کند، غیرفعال شده و حس‌گر جدیدی در خارج از دستگاه بر روی بدنه دستگاه نصب می‌شود تا بتوان در نبود کاغذ، چاپ‌گر را به صورت دستی راه‌اندازی کرد. این حس‌گر به این صورت عمل می‌کند که با اجرای دستور چاپ و ورود کاغذ به داخل دستگاه، یک تیغه از داخل حس‌گر خارج شده و پس از پایان فرآیند چاپ، تیغه به صورت فنری در داخل حس‌گر قرار می‌گیرد. پس از اصلاح دستگاه و نصب حس‌گر در محل جدید، عمل تحریک حس‌گر باید به صورت دستی انجام شود. هم‌چنین زیرلایه باید در ناحیه‌ای صاف در زیر مسیر حرکت سرچاپ نصب شود. با برش قسمتی از چاپ‌گر در زیر مسیر حرکت سرچاپ، محلی برای قرارگیری زیرلایه به وجود می‌آید. در شکل ۲-۱، چاپ‌گر اصلاح شده نشان داده شده است.



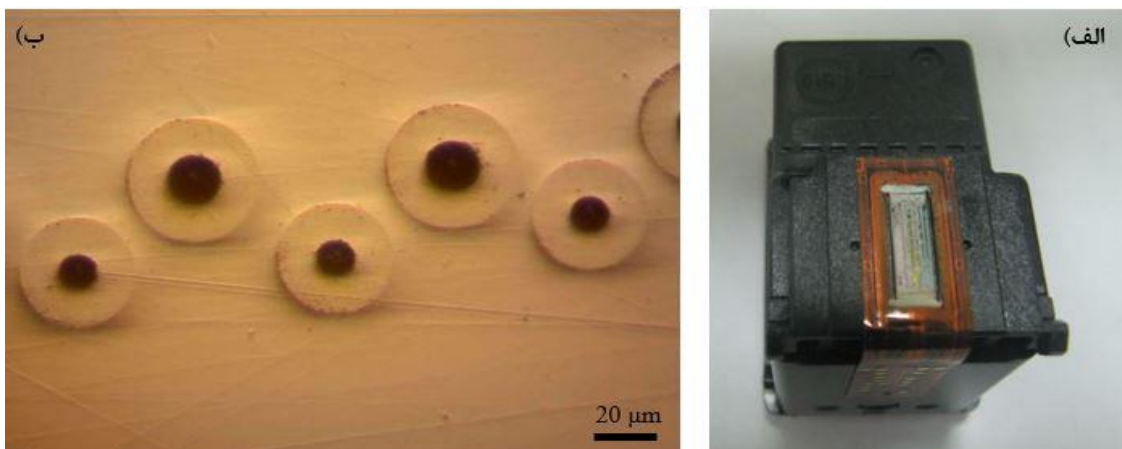
شکل ۲-۱. دستگاه چاپ گر اصلاح شده

برای جایگزین کردن دوغاب تهیه شده با جوهر اصلی لازم است تا کارتریج باز شده و تمیز شود. برای این منظور، کارتریج از ناحیه درب بریده می‌شود و اسفنج‌ها و مخزن‌های رنگ داخل آن به صورت کامل با آب مقطر تمیز می‌شوند. شکل ۲-۲، نمونه کارتریج رنگی باز شده را نشان می‌دهد.



شکل ۲-۲. تصویر کارتریج رنگی باز شده و نمای داخل آن

در قسمت پایین این کارتریج، یک صفحه افشانک به ابعاد 10×3 mm وجود دارد. بر روی این صفحه، سه ردیف افشانک وجود دارد که هر ردیف مربوط به رنگ خاص خود در مخزن می‌باشد. در هر ردیف تعداد ۲۰۴ افشانک وجود دارد که در مجموع تعداد ۶۱۲ افشانک بر روی صفحه، می‌باشد. اندازه دهانه این افشانک‌ها $12-18$ μm می‌باشد که اندازه میانگین این مقدار 15 μm است. در شکل ۲-۳، این صفحه افشانک نشان داده شده است.



شکل ۲-۳. صفحه افشانک واقع در انتهای کارتریج. (الف) تصویر کامل صفحه افشانک، (ب) تصویر قسمتی از صفحه افشانک در زیر میکروسکوپ نوری با بزرگنمایی ۴۰۰ برابر

۲-۲- روش انجام آزمایش

۲-۲-۱ آماده‌سازی دوغاب سرامیکی

مهم‌ترین مرحله در روش چاپ جوهرافشان، تهیه دوغاب پایدار است؛ بنابراین انتخاب حلال و پراکنده‌ساز مناسب در این مرحله لازم می‌باشد.

برای تهیه دوغاب سرامیکی مناسب و بررسی قابلیت چاپ آنها، ترکیب‌های مختلف دوغاب شامل حلال، پراکنده‌ساز و پودرهای سرامیکی زیرکونیا و آلومینا با چهار اندازه پودر مختلف $40-800$ nm تهیه و بررسی شد. جدول ۲-۱ تعدادی از آزمایش‌های انجام شده و درصد وزنی هر یک از مواد استفاده شده را نشان می‌دهد. تمام اجزای دوغاب توسط ترازوی دیجیتال با دقت 0.001 g وزن شدند. روند تهیه

دوغاب در تمام این آزمایش‌ها مشابه و با تغییر درصد وزنی پودر، حلال و پراکنده‌ساز انجام شد. همچنین در تمام آزمایش‌ها، ایزوپروپانول^۱ (Merck، آلمان) به عنوان حلال مورد استفاده قرار گرفت. انجام این آزمایش‌ها اثر اندازه پودر بر پایداری دوغاب و فرآیند چاپ را به خوبی نمایان ساخت.

به منظور تهیه هر یک از دوغاب‌های یاد شده در جدول ۱-۲، ابتدا حلال ایزوپروپانول با درصد وزنی مشخص درون یک بشر ریخته شد، پراکنده‌ساز متناسب به آن افزوده شد و بشر به همراه یک قرص مغناطیسی به مدت ۱۵ min بر روی هم‌زن مغناطیسی قرار گرفت تا پراکنده‌ساز به صورت کامل در آن حل شود. سپس در حالی که محلول بر روی هم‌زن مغناطیسی در حال هم خوردن است، پودر مورد نظر به صورت تدریجی و در مدت ۳ ساعت به محلول افزوده می‌شود تا دوغاب پایدار به دست آید. دوغاب‌های به دست آمده دارای کلوخه و ذرات درشت می‌باشند، بنابراین لازم است تا برای شکستن کلوخه‌ها، دوغاب مورد نظر به مدت ۷ دقیقه در معرض دستگاه هم‌زن اولتراسونیک (Sonicator، آمریکا) با فرکانس تولیدی حدود ۲۰ kHz قرار گیرد. یکی از برجستگی‌های این پایان‌نامه، مدت زمان کوتاه تهیه دوغاب می‌باشد که برای هر دوغاب حدود ۴ h است؛ در حالی که در سایر مراجع، مدت زمان تهیه دوغاب حداقل ۱۲ h گزارش شده است.

^۱ Isopropanol

جدول ۱-۲. تعدادی از آزمایش‌های انجام شده و مواد استفاده شده

شماره آزمایش	درصد وزنی حلال (%)	جنس و اندازه پودر	درصد وزنی پودر	نوع پراکنده‌ساز و درصد وزنی (%)
*۱	۷۹	آلومینا آلفا ^۱ (Taimei)، ژاپن) - ۱۰۰ nm	۱۵	بنزوئیک اسید ^۲ (Merck، آلمان) - ۵/۸
۲	۷۹	3YSZ (Tosoh، ژاپن) - ۴۵۰ nm	۱۵	بنزوئیک اسید - ۶
۳	۷۹	8YSZ (Fuel cell، آمریکا) - ۸۰۰ nm	۱۵	بنزوئیک اسید - ۶
۴	۷۹	3YSZ (Us-nano، آمریکا) - ۴۰ nm	۱۵	بنزوئیک اسید - ۶
۵	۸۴	3YSZ - ۴۰ nm	۱۰	بنزوئیک اسید - ۶
۶	۸۰	3YSZ - ۴۰ nm	۱۰	ترپینئول ^۳ (Merck، آلمان) - ۱۰
۷	۶۰	3YSZ - ۴۵۰ nm	۱۰	ترپینئول آلفا - ۳۰
۸	۶۰	3YSZ - ۴۰ nm	۱۰	ترپینئول آلفا - ۳۰
۹	۴۰	3YSZ - ۴۰ nm	۱۵	ترپینئول آلفا - ۴۵
۱۰	۷۹	آلومینا - ۱۰۰ nm	۱۲/۷۵	بنزوئیک اسید - ۶
		3YSZ - ۴۵۰ nm	۲/۲۵	
۱۱	۷۹	آلومینا - ۱۰۰ nm	۱۴/۲۵	بنزوئیک اسید - ۶
		3YSZ - ۴۵۰ nm	۰/۷۵	

^۱ α -Alumina

^۲ 4-Hydroxybenzoic Acid

^۳ α -Terpineol

* در آزمایش شماره ۱، ۰/۲٪ چسب پلی وینیل بوتیرال^۱ استفاده شده است.

تعدادی از تجهیزات استفاده شده در تهیه دوغاب در شکل ۴-۲ نشان داده شده است.



شکل ۴-۲. بعضی تجهیزات مورد استفاده در آزمایش: الف. ترازوی دیجیتالی، ب. اولتراسونیک، ج. همزن مغناطیس ترپینئول آلفا در جدول ۱-۲ به عنوان پراکنده‌ساز معرفی شده است ولی در مراجع مختلف، هم به عنوان حلال و هم پراکنده‌ساز مورد استفاده قرار گرفته است [۲۱، ۵۳]. به علت این که این ماده گرانبوی بالایی دارد، در پایان‌نامه حاضر از ایزوپروپانول به عنوان حلال استفاده می‌شود و ترپینئول آلفا بیشتر در نقش پراکنده‌ساز و تنظیم‌کننده گرانبوی دوغاب به کار می‌رود. کاربرد دیگر ترپینئول این است که این ماده به دلیل این که فراریت کمی دارد، به عنوان مرطوب‌کننده عمل کرده و مانع از خشک شدن دوغاب و مسدود شدن دهانه افشانک‌ها می‌شود؛ در صورتی که استفاده از ایزوپروپانول به تنهایی به علت فراریت بالا باعث خشک شدن سریع دوغاب در دهانه افشانک‌ها می‌شود. هم‌چنین مزیت استفاده از پودرهای با اندازه دانه بسیار ریز (مساحت سطح ویژه بالا) این است که دمای تفجوشی در هنگام استفاده از این پودرها کاهش می‌یابد [۵۲].

جدول ۲-۲، جدول ۳-۲ و جدول ۴-۲ خصوصیت‌های بعضی از مواد به کار رفته در ساخت دوغاب را نشان می‌دهند.

^۱ Poly Vinyl Butyral (PVB)

جدول ۲-۲. خواص فیزیکی و شیمیایی پودر 3YSZ-40 nm [۵۴]

شکل پودر	مساحت سطح ویژه (m ² /g)	چگالی در دمای ۲۰ ° C (g/cm ³)	آرایش کریستالی	دمای ذوب (° C)	دمای جوش (° C)
کروی	۱۶-۲۵	۵/۹	تتراگونال	۲۷۰۰	۵۰۰۰

جدول ۳-۲. خواص ایزوپروپانول در دمای ۲۰ ° C [۶۱, ۶۰, ۵۵]

شکل ظاهری	چگالی (g/cm ³)	کشش سطحی (dynes/cm)	گرانروی (cP)	جرم مولی (g/mol)	فشار بخار (mmHg)
مایع بی‌رنگ	۰/۷۸۶	۲۱/۷	۲/۲	۶۰/۱	۳۳

جدول ۴-۲. خواص تریپینئول آلفا در دمای ۲۰ ° C [۶۱, ۵۶, ۵۳]

شکل ظاهری	چگالی (g/cm ³)	کشش سطحی (dynes/cm)	گرانروی (cP)	جرم مولی (g/mol)	فشار بخار (mmHg)
مایع بی‌رنگ	۰/۹۳۴	۳۳/۲	۴۷/۲	۱۵۴/۲۵	۰/۰۲۸

۲-۲-۲ اندازه‌گیری چگالی، کشش سطحی و گرانروی دوغاب‌ها

برای تعیین عدد Z ، بر اساس رابطه ۱-۴ لازم است تا چگالی، گرانروی و کشش سطحی دوغاب‌ها اندازه‌گیری شود. اندازه‌گیری‌ها برای دوغاب‌هایی انجام شد که فرآیند چاپ موفق داشتند و نمونه سالم از آنها به دست آمد.

برای تعیین چگالی دوغاب‌ها از نسبت جرم به حجم دوغاب‌ها استفاده شد. برای این کار، ابتدا از یک پیپت^۱ با دقت ۰/۰۵ ml برای تعیین حجم مشخصی از دوغاب استفاده شد و سپس جرم این مقدار

^۱ Pipet

توسط ترازوی دیجیتال با دقت 0.001 g اندازه‌گیری شد.

دستگاه ویسکومتر^۱، وسیله‌ای برای اندازه‌گیری گرانیوی سیالات می‌باشد. این دستگاه به این صورت عمل می‌کند که یک استوانه دوار با قطر معلوم درون یک محفظه حامل سیال با قطر معلوم قرار گرفته و حول محور خود دوران می‌کند و در سرعت‌های زاویه‌ای (نرخ‌های برش) مختلف، میزان گشتاور را تعیین می‌کند. از طرفی نیز تنش برشی وارد از جانب سیال بر دیواره استوانه دوار، با گشتاور ارتباط مستقیم داشته و قابل محاسبه است. به این ترتیب مطابق رابطه (۲-۵) مقدار گرانیوی توسط دستگاه محاسبه می‌شود (۵۹).

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \quad (1-2)$$

در رابطه بالا، τ تنش برشی و $\dot{\gamma}$ نرخ برش می‌باشد.

در این پایان‌نامه، گرانیوی دوغاب‌ها با دستگاه ویسکومتر (Brookfield-LVDV، آمریکا) اندازه‌گیری شد (شکل ۲-۵). هم‌چنین به منظور بررسی رفتار محلول‌های حامل دوغاب‌ها و اثر هر یک از اجزای محلول‌ها، گرانیوی محلول‌های با درصد وزنی مختلف نیز اندازه‌گیری شد.

^۱ Viscometer

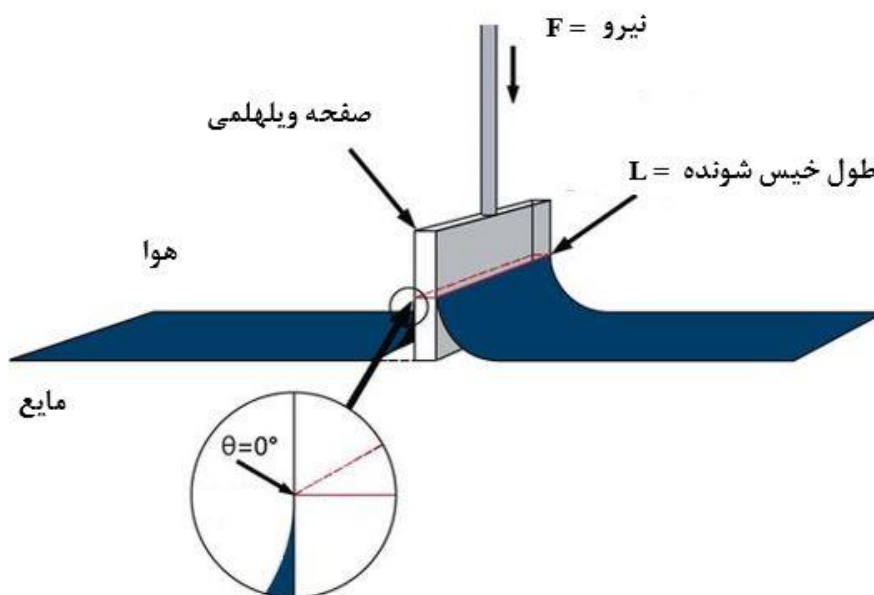


شکل ۲-۵. دستگاه ویسکومتر

برای اندازه‌گیری کشش سطحی دوغاب‌ها از دستگاه تنسیومتر^۱ (Kruss-K100، آلمان) استفاده شد. این دستگاه از روش صفحه ویلهلمی^۲ برای اندازه‌گیری کشش سطحی استفاده می‌کند. شکل ۲-۶ نمای شماتیک روش صفحه ویلهلمی را نشان می‌دهد.

^۱ Tensiometer

^۲ Wilhelmy plate



شکل ۲-۶. نمای شماتیک اندازه‌گیری کشش سطحی به روش صفحه ویلهلمی [۶۲]

در این روش یک صفحه مربعی نازک کوچک از جنس پلاتین که به یک نیروسنج متصل است در میان مایع مورد نظر به صورت عمود قرار می‌گیرد. هنگامی که مایع بر اثر خاصیت موینگی بر روی صفحه پلاتینی بالا می‌رود، با وارد کردن نیروی F به نیروسنج، میزان کشش سطحی از رابطه ۲-۲ محاسبه می‌شود [۶۲].

$$\sigma = \frac{F}{L \cdot \cos(\theta)} \quad (2-2)$$

در این رابطه، L طول خیس شونده، θ زاویه بین صفحه و سیال و F نیرو می‌باشد.

۲-۲-۳ روند انجام فرآیند چاپ جوهرافشان

روند انجام فرآیند چاپ، مانند چاپ داده‌های رایانه‌ای بر روی کاغذ می‌باشد؛ با این تفاوت که از زیرلایه دیگری به جای کاغذ استفاده می‌شود و زیرلایه در یک محل ثابت و بدون حرکت قرار می‌گیرد. به منظور بررسی خواص نمونه تهیه شده، لازم است که جنس زیرلایه مناسب انتخاب شود تا در مراحل بعدی بتوان نمونه را از زیرلایه جدا ساخت. برای این کار جنس گرافیت خالص تخت (تهیه شده از شرکت

توس (مشهد) انتخاب شد. این گرافیت دارای ضخامت حدود ۲ mm بوده و طول و عرض آن به اندازه‌ای است که بتوان نمونه به ابعاد ۲۰×۴ mm را بر روی آن چاپ کرد. گرافیت با استفاده از چسب شیشه‌ای بر روی یک صفحه فولادی محکم نگه داشته می‌شود تا بتوان آن را بدون حرکت در جای خود (شکل ۲-۱) ثابت نگاه داشت. فاصله صفحه افشانک تا زیرلایه گرافیتی کمی بیشتر از ۱ mm در نظر گرفته شد. برای شروع فرآیند چاپ، ابتدا یک تصویر دو بعدی به ابعاد ۲۰×۴ mm در محیط نرم‌افزار آفیس ورد^۱ ترسیم می‌شود و موقعیت تصویر بر روی محل قرارگیری زیرلایه تنظیم می‌شود. برای استفاده از یک مخزن رنگ کارتريج، تصویر مورد نیاز به رنگ قرمز ترسیم می‌شود و بنابراین دوغاب تهیه شده با استفاده از یک سرنگ به داخل مخزن رنگ قرمز کارتريج تزریق می‌شود. با نصب کارتريج در دستگاه، فرآیند چاپ آماده اجرا خواهد بود. پس از اجرای دستور چاپ، لازم است تا در زمان مشخص تیغه از داخل حس‌گر خارج شده و با انجام چاپ، تیغه به جایگاه خود باز گردد. به منظور افزایش ضخامت نمونه، باید فرآیند چاپ تا چندین بار تکرار شود. برای این کار، تعداد ۴۰۰ بار چاپ در نظر گرفته شد. هرچند این تعداد چاپ، بیش از حد زیاد به نظر می‌رسد اما برای بررسی خواص مکانیکی ضروری می‌باشد؛ زیرا بررسی خواص بر روی لایه‌های بسیار نازک تا حد زیادی امکان‌پذیر نیست. پس از هر چند بار چاپ متوالی لازم است تا فرآیند متوقف شده، حلال لایه تولید شده تبخیر شود و نمونه خشک به دست آید. روند توقف چاپ برای خشک کردن نمونه در ابتدای فرآیند زیاد بوده و در ادامه با افزایش تعداد چاپ و ضخامت نمونه کاهش می‌یابد. تعداد چاپ متوالی قبل از خشک کردن نمونه در ابتدای فرآیند حدود ۵ بار می‌باشد و به تدریج تا ۱۰، ۲۰ و ۴۰ بار افزایش می‌یابد. برای خارج کردن حلال، زیرلایه گرافیتی به همراه صفحه فولادی زیرین آن خارج شده و روی یک صفحه داغ^۲ در دمای ۷۰ °C به مدت ۳۰-۶۰ s قرار می‌گیرد (شکل ۲-۷).

^۱ Microsoft office word

^۲ Hot plate



شکل ۲-۷. نمونه قرار گرفته بر روی صفحه داغ برای خشک شدن و خارج شدن حلال

۲-۲-۴ فرآیند پخت و تفجوشی

برای جداسازی نمونه‌ها از زیرلایه گرافیتی و خارج کردن مواد آلی، نمونه‌ها قبل از پخت در کوره‌ای در دمای 900°C به مدت ۲ h با نرخ افزایش دمای 111°C/h قرار می‌گیرند. اتمسفر کوره هوا بوده و خنک شدن نیز در محیط کوره انجام می‌گیرد. در این مرحله نمونه‌ها سالم و بدون اعوجاج بوده ولی استحکام پایینی دارند و بسیار شکننده می‌باشند. شکل ۲-۸ کوره پیش پخت را نشان می‌دهد.

برای انجام پخت کامل و بررسی اثر زمان و دمای پخت بر روی نمونه‌ها، فرآیند تفجوشی در زمان ۲ h با دماهای 1320°C ، 1280°C و 1200°C ، زمان $1/5$ h با دماهای 1280°C و 1200°C و زمان $0/5$ h با دمای 1280°C انجام شد. هم‌چنین به منظور بررسی اثر دمای پخت بر روی سختی، فرآیند تفجوشی در دمای 1600°C و زمان ۲h نیز بررسی شد. شکل ۲-۹ کوره تفجوشی استفاده شده در این مرحله را نشان می‌دهد.



شکل ۲-۸. کوره پیش پخت



شکل ۲-۹. کوره تفجوشی

۲-۲-۵ آماده‌سازی نمونه‌ها برای انجام آزمایش

به منظور انجام بعضی از آزمون‌ها بر روی نمونه‌ها مانند آزمون میکروسکوپ الکترونی روبشی، سطح نمونه‌ها باید صاف و صیقلی باشد. برای این کار، نمونه‌ها باید در یک زمینه پلیمری مانت^۱ شوند. مانت کردن به دو روش سرد و گرم انجام می‌شود. روش به‌کار رفته در این پایان‌نامه مانت سرد می‌باشد. برای این کار دو ماده رزین^۲ و سخت‌کننده^۳ با نسبت وزنی رزین به سخت‌کننده ۱ به ۰/۴۵ در ظروف جداگانه به مدت ۲۰ min و در دمای حدود ۷۰ °C بر روی صفحه داغ حرارت داده می‌شوند. سپس این دو ماده در یک ظرف با هم ترکیب شده و به مدت حدود ۲ min هم زده می‌شوند. قبل از این مرحله قالب‌های از قبل تهیه شده با گریس چرب شده‌اند تا ماده مانت به دهانه قالب‌ها نچسبد و نمونه‌ها در مرکز این قالب‌ها قرار گرفته‌اند. ماده تهیه شده در قالب‌ها ریخته می‌شود. در این مرحله حدود ۱۰ h زمان نیاز است تا ماده مانت سفت شده و بتوان آن را از قالب‌ها جدا کرد. در مرحله سنباده‌زنی، ابتدا سطح نمونه‌ها با استفاده از دستگاه پولیش و سنباده‌های نرم با گرید ۲۰۰۰ و ۳۰۰۰ سنباده زده می‌شود و سپس با استفاده از خمیر الماس ۱-۵ μm نمونه‌ها به‌طور کامل صیقلی می‌شوند. مرحله سنباده‌زنی باید با کمترین نیروی ممکن انجام شود زیرا نمونه‌ها بسیار نازک بوده و با نیروی کم به آسانی از بین می‌روند.

^۱ Mount

^۲ Resin

^۳ Hardener

۲-۳- اندازه‌گیری چگالی نمونه‌ها

برای اندازه‌گیری چگالی نمونه‌ها، نسبت جرم به حجم نمونه‌های مانده نشده اندازه‌گیری شد. برای این کار، ابتدا جرم نمونه‌ها بر روی ترازوی دیجیتال با دقت 0.001 g اندازه‌گیری شد. طول و عرض نمونه‌ها با استفاده از کولیس دیجیتال با دقت 0.02 mm اندازه‌گیری شد. برای اندازه‌گیری ضخامت، نمونه‌ها از ناحیه ضخامت به صورت عمودی داخل یک خمیر چسبنده قرار می‌گیرند تا بتوان تصویر ضخامت نمونه را در زیر میکروسکوپ نوری مشاهده نمود. مقدار میانگین ضخامت با اندازه‌گیری در پنج مقطع از نمونه‌ها به دست آمد.

۲-۴- آزمون میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)

میکروسکوپ الکترونی ابزاری قدرتمند برای تصویر برداری از ریزساختار نمونه مورد بررسی می‌باشد که با ارسال الکترون به سطح نمونه، قادر به ارائه تصاویری با بزرگ‌نمایی‌های بالا بوده و تا حدودی نیز قابلیت تعیین ترکیب شیمیایی را دارد. در این روش، نمونه با پرتوهای الکترونی بمباران می‌شود که سبب بازتاب پرتوها از سطح نمونه به سمت آشکارساز دستگاه می‌شود. پرتوهای بازگشتی در دستگاه به سیگنال‌هایی تبدیل می‌شوند که تصویر متقابل از سطح نمونه را آشکار می‌سازند. بسته به طول موج الکترون، بزرگ‌نمایی دستگاه‌ها متفاوت می‌باشد که تا یک میلیون برابر نیز می‌رسد [۱۶]. برای انجام این آزمون، نمونه‌ها باید رسانای الکتریسیته باشند و چون نمونه‌های تهیه شده در این پایان‌نامه در دمای محیط رسانا نیستند، روی سطح آنها با لایه نازکی از طلا پوشش داده می‌شود. برای بررسی نمونه زیرکونیا، از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM)^۱ مدل VEGA ساخت شرکت Tescan جمهوری چک استفاده شد. این دستگاه، کیفیت تصویر و قابلیت بزرگ‌نمایی بسیار

^۱ Field Emission Scanning Electron Microscopy

بیشتر از دستگاه‌های SEM معمولی را دارا می‌باشد. برای نمونه‌های مرکب و آلومینا نیز از دستگاه ZEISS آلمان استفاده شد.

۲-۵- آزمون پراش پرتو ایکس (XRD)

این آزمون یک روش غیرمخرب است که اطلاعات جامعی درباره جنس و ساختار کریستالی ماده ارائه می‌دهد. در این روش، نمونه در معرض بمباران پرتوهای ایکس با زوایا و طول موج‌های متفاوت قرار می‌گیرد. هر نمونه الگوی پراش منحصر به فردی دارد که مقایسه آن با الگوی استاندارد، نوع ترکیب را آشکار می‌سازد.

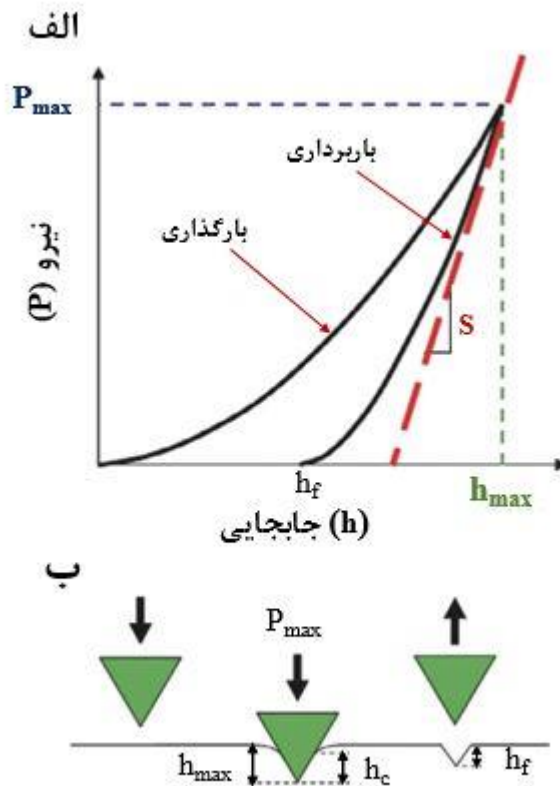
تجزیه و تحلیل نمونه تفجوشی شده در پایان‌نامه حاضر توسط دستگاه XRD مدل XMD300 ساخت شرکت Unisantis آلمان انجام شد که در آن زاویه تابش پرتو ایکس (2θ) در محدوده $0-90^\circ$ انتخاب شد.

۲-۶- آزمون سختی سنجی و نانو فرورفتگی (Nano indentation)

برای اندازه‌گیری سختی نمونه‌ها از دستگاه میکروسختی سنج ویکرز (Koopa Pazhoohesh) و یا آزمون نانو فرورفتگی استفاده شد. برای نمونه‌هایی که سختی آنها توسط دستگاه میکروسختی سنج اندازه‌گیری شد، نیروی فروشونده $100-200$ g انتخاب شد و نتایج سختی نیز پس از ۵ بار تکرار به دست آمد. در مورد آزمون نانو فرورفتگی می‌توان گفت که هدف بیشتر آزمون‌های نانو فرورفتگی، استخراج سختی نمونه و مدول الاستیک از منحنی نیرو-جابجایی در محدوده بارگذاری-باربرداری می‌باشد. در این آزمون، اندازه اثر فرورونده و عمق نفوذ در حد چند میکرون است و نیرو نیز از یک میکرونیوتن تا صد میلی‌نیوتن متغیر است.

در مدت فرآیند، نیرو و جابجایی به‌طور پیوسته اندازه‌گیری می‌شوند و منحنی نیرو-جابجایی برای هر

دو حالت بارگذاری-باربرداری ترسیم می‌شود (شکل ۲-۱۰) [۵۸].



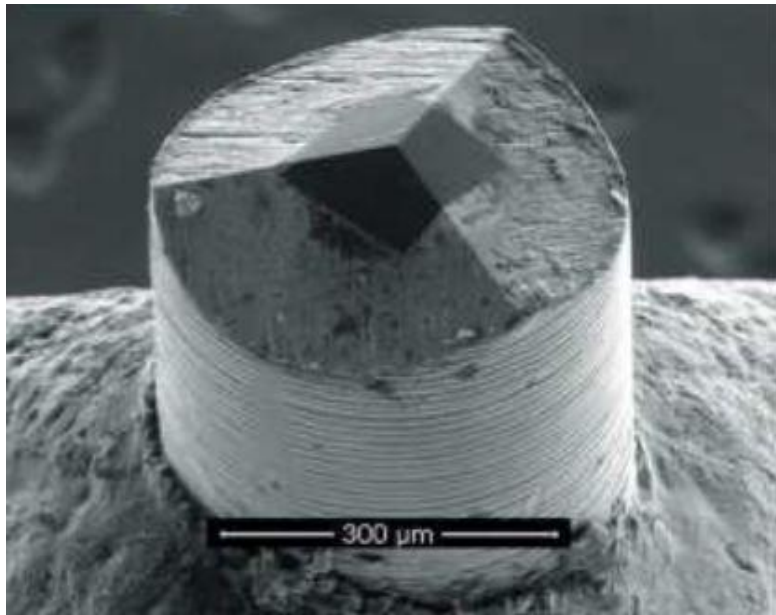
شکل ۲-۱۰. الف. شماتیک منحنی نیرو-جابجایی در آزمون نانو فرورفتگی، ب. حرکت فروشونده در داخل نمونه (P_{max}): بیشینه نیروی اعمالی، h_{max} : بیشینه عمق نفوذ، h_c : عمق تماس، h_f : عمق نهایی، S : سفتی باربرداری) [۵۸].

فشار تماس میانگین هنگامی که بیشینه نیرو در ناحیه تغییر شکل پلاستیک قرار دارد به عنوان سختی نمونه معرفی می‌شود. مدول الاستیک نمونه نیز به کمک شیب قسمت باربرداری منحنی بارگذاری-باربرداری مشخص می‌شود [۵۸].

هندسه‌های مختلفی به عنوان فرورونده در آزمون نانو فرورفتگی مورد استفاده قرار می‌گیرد. از جمله این شکل‌ها کروی، مخروطی، ویکرز و برکوویچ^۱ می‌باشد. از این میان، فرورونده برکوویچ به دلیل کنترل دقیق‌تر هنگام انجام فرآیند، بیشتر مورد استفاده قرار می‌گیرد [۵۸]. شکل ۲-۱۱ تصویری از فرورونده

^۱ Berkovich

برکویچ را نشان می‌دهد.



شکل ۲-۱۱. فرورونده برکویچ [۱۶]

دستگاه مورد استفاده در این پایان‌نامه، تریبو اسکوپ^۱ (Hysitron, USA) با فرورونده برکویچ بود. برای انجام آزمون، تابع بارگذاری-باربرداری با بیشینه نیروی $500 \mu\text{N}$ اعمال شد. نیرو در مدت 30 s اعمال و در مدت 30 s برداشته می‌شود. بین این دو سیکل نیز نیرو به مدت 10 s نگه داشته می‌شود. نتایج آزمون برای نمونه‌ها با 5 بار تکرار به دست آمد.

^۱ Tribo Scope

فصل ۳ نتایج و بحث

در این فصل، عوامل مهم در تهیه نمونه سالم بررسی و تجزیه و تحلیل می‌شود. از جمله این عوامل اندازه پودر، درصد وزنی مواد مورد استفاده در دوغاب و دما و زمان تفجوشی می‌باشد. آزمون‌های مختلف مانند SEM، XRD و Nano indentation جهت بررسی خواص نمونه به دقت بررسی و گزارش شده است.

۳-۱- اثر اندازه پودر، پراکنده‌ساز و درصد وزنی مواد در پایداری دوغاب

همان‌طور که پیش‌تر اشاره شد، مهم‌ترین مرحله برای انجام یک چاپ موفق تهیه دوغاب پایدار است؛ هرچند که وجود پایداری تنها شرط لازم برای یک چاپ موفق نیست. جدول ۳-۱، دوغاب‌های ساخته شده در جدول ۲-۱ را به همراه نتایج انجام آنها نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود که تعدادی از دوغاب‌ها با وجود پایداری، قابل چاپ نیستند که می‌تواند بیشتر به وجود کلوخه‌های درشت در دوغاب نسبت داده شود.

جدول ۱-۳. تعدادی از آزمایش‌های انجام شده و نتایج آن

شماره آزمایش	جنس و اندازه پودر	نوع پراکنده‌ساز و درصد وزنی آن (%)	درصد وزنی پودر (%)	وضعیت پایداری	وضعیت چاپ
۱	آلومینا - ۱۰۰ nm	بنزوئیک اسید - ۶	۱۵	پایدار	موفق
۲	۳YSZ - ۴۵۰ nm	بنزوئیک اسید - ۶	۱۵	پایدار	ناموفق
۳	۸YSZ - ۸۰۰ nm	بنزوئیک اسید - ۶	۱۵	پایدار	ناموفق
۴	۳YSZ - ۴۰ nm	بنزوئیک اسید - ۶	۱۵	ناپایدار	ناموفق
۵	۳YSZ - ۴۰ nm	بنزوئیک اسید - ۶	۱۰	ناپایدار	ناموفق
۶	۳YSZ - ۴۰ nm	ترپینئول - ۱۰	۱۰	پایدار	ناموفق
۷	۳YSZ - ۴۵۰ nm	ترپینئول - ۳۰	۱۰	پایدار	ناموفق
۸	۳YSZ - ۴۰ nm	ترپینئول - ۳۰	۱۰	پایدار	موفق
۹	۳YSZ - ۴۰ nm	ترپینئول - ۴۵	۱۵	پایدار	موفق
۱۰	آلومینا - ۱۰۰ nm ۳YSZ - ۴۵۰ nm	بنزوئیک اسید - ۶	۱۲/۷۵ (AL) ۲/۲۵ (3YSZ)	پایدار	موفق
۱۱	آلومینا - ۱۰۰ nm ۳YSZ - ۴۵۰ nm	بنزوئیک اسید - ۶	۱۴/۲۵ (AL) ۰/۷۵ (3YSZ)	پایدار	موفق

شکل ۱-۳ و شکل ۲-۳ به ترتیب نمونه تهیه شده از دوغاب آزمایش شماره ۱ پس از ۳۰۰ بار چاپ و نمونه تهیه شده از دوغاب آزمایش شماره ۸ پس از ۴۰۰ بار چاپ را نشان می‌دهند. فرآیند چاپ در هر دو مورد بدون توقف و مسدود شدن افشانک‌ها انجام شد.



شکل ۳-۱. نمونه چاپ موفق از دوغاب آلومینا پس از ۳۰۰ بار چاپ



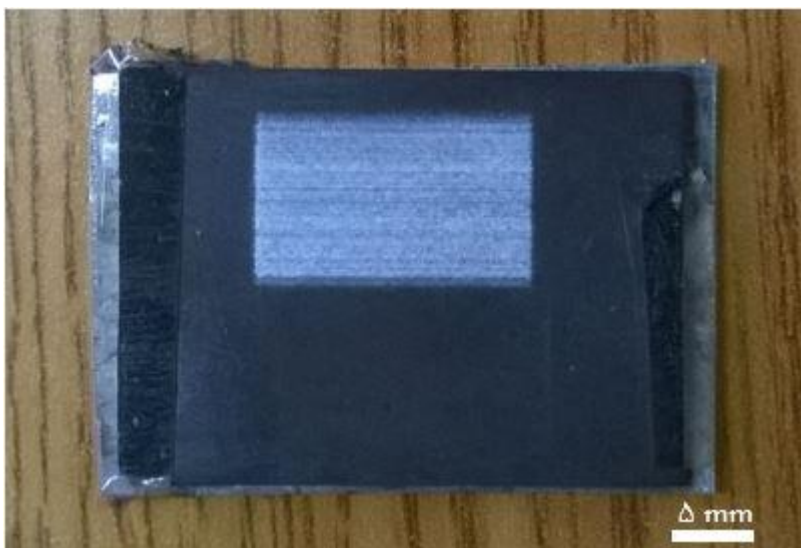
شکل ۳-۲. نمونه چاپ موفق از دوغاب 3YSZ پس از ۴۰۰ بار چاپ

در شکل ۳-۳ نمونه یک چاپ ناموفق که حاصل دوغاب آزمایش شماره ۳ است، نشان داده شده است. در یک چاپ ناموفق، فرآیند چاپ از همان ابتدا غیر یکنواخت انجام می‌شود تا این‌که پس از چند بار محدود عمل چاپ، افشانک‌ها به‌طور کامل مسدود می‌شوند. هم‌چنین ممکن است از همان ابتدا هیچ عمل چاپی انجام نشود. انجام آسیاب‌کاری تا حدودی می‌تواند باعث بهبود عمل چاپ گردد زیرا باعث شکسته شدن کلوخه‌ها و پودرهای با اندازه بزرگ می‌شود. شکل ۳-۴، نتیجه ۲۴ h آسیاب‌کاری دوغاب آزمایش شماره ۳ با دستگاه آسیاب سیاره‌ای^۱ می‌باشد.

^۱ Planetary ball mill



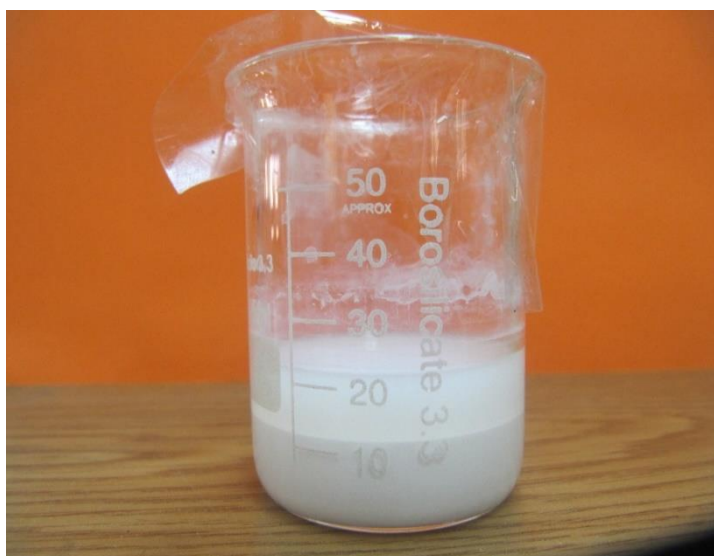
شکل ۳-۳. نمونه یک چاپ ناموفق حاصل ۵ بار چاپ



شکل ۳-۴. بهبود در وضعیت چاپ با استفاده از آسیاب سیاره‌ای، حاصل ۲۰ بار چاپ

دوغاب‌هایی که در جدول ۳-۱ در وضعیت پایدار گزارش شده است، بیشتر از ۷۲ ساعت به صورت پایدار و بدون هیچ گونه ته‌نشینی و اثر شفاف شدن وجود داشتند.

شکل ۳-۵ ناپایداری دوغاب (حاصل از آزمایش‌های شماره ۴ و ۵) را تنها با گذشت کمتر از ۱ min از تهیه دوغاب نشان می‌دهد که علت آن می‌تواند به اندازه پودر نسبت داده شود. مشاهدات این آزمایش نشان داد که میزان ناپایداری در هنگام استفاده از دستگاه اولتراسونیک بیشتر می‌شود. در ادامه علت ناپایداری دوغاب بیان می‌شود.



شکل ۳-۵. نمونه یک دوغاب ناپایدار

نتایج محققان نشان داده است که رفتار دوغاب‌هایی با اندازه پودرهای نانومتری، متفاوت از دوغاب‌های حاصل از پودرهای با اندازه میکرونی و زیرمیکرونی^۱ است. پایدارسازی دوغاب‌های شامل پودرهای نانومتری به علت بالا بودن مساحت سطح ویژه پودرهای نانو و تمایل ذاتی این پودرها به کلوخه شدن، فرآیندی بسیار دشوار و چالش برانگیز است [۵۹].

هنگامی که پراکنده‌ساز در محلول وجود دارد، سطح پودرهای سرامیکی با محلول واکنش می‌دهد و یک پوشش روی سطح پودرها تشکیل می‌شود. این پوشش می‌تواند به صورت اتمسفر باردار با بارهای هم‌نام بر روی سطح باشد (پایداری به روش الکترواستاتیک^۲) یا به صورت یک لایه پلیمری بر روی سطح جذب شود و مانع نزدیک شدن ذرات به هم شود (پایداری به روش استری^۳) و یا ترکیبی از دو حالت یاد شده به صورت پلیمرهای باردار بر روی سطح (پایداری به روش الکترواستری^۴) باشد. ضخامت این پوشش برای ذرات بزرگ ناچیز است ولی برای نانوپودرها اهمیت پیدا می‌کند زیرا وجود این لایه باعث افزایش

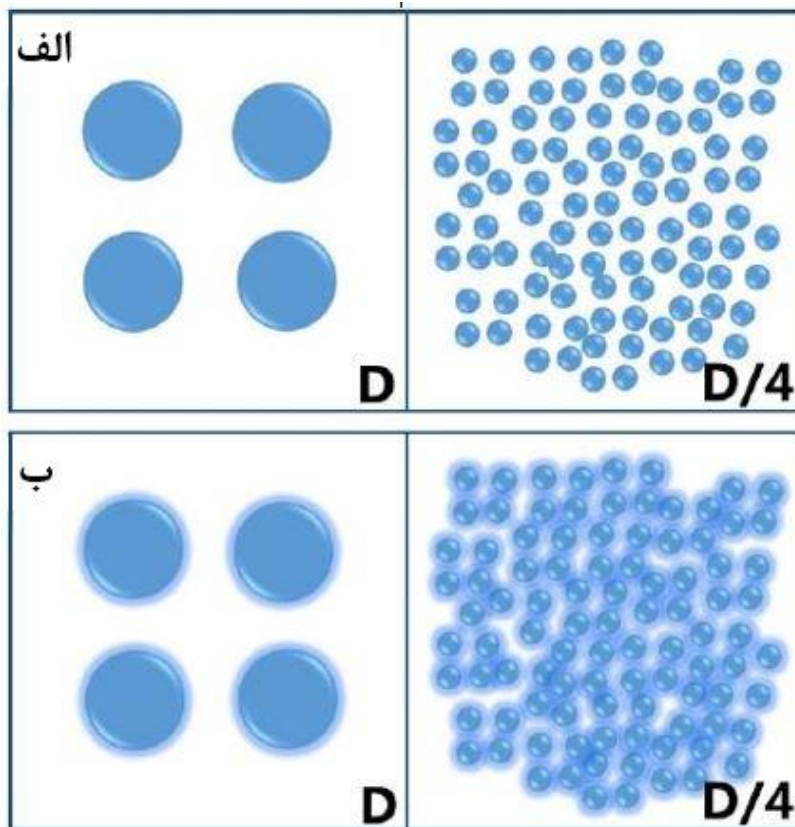
^۱ Submicron

^۲ Electrostatic mechanism

^۳ Esteric mechanism

^۴ Electrosteric mechanism

اندازه مؤثر پودرها در دوغاب می‌شود [۵۹]. شکل ۳-۶ شماتیک اندازه پودرها در دوغاب و اثر وجود پراکنده‌ساز را بر روی سطح پودرها نشان می‌دهد.

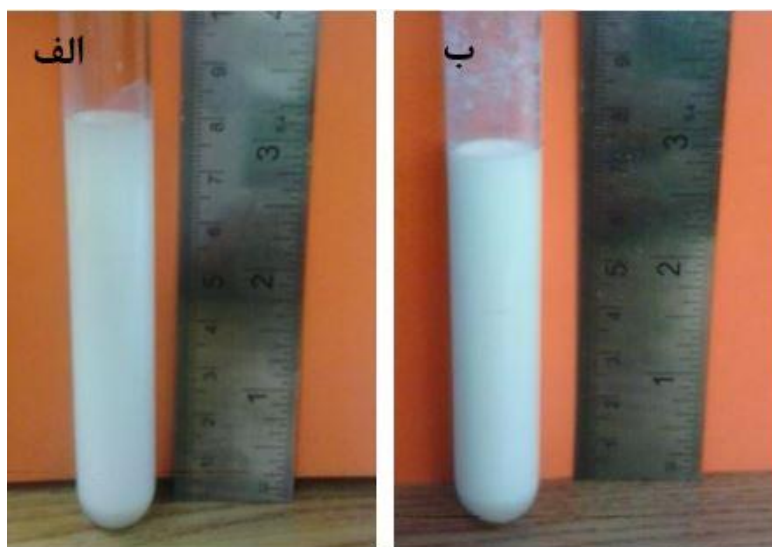


شکل ۳-۶. ازدحام پودرها هنگامی که اندازه پودرها به ۲۵٪ اندازه اولیه کاهش پیدا می‌کند: الف. بدون وجود پراکنده‌ساز، ب. در حضور پراکنده‌ساز [۵۹].

در یک درصد وزنی یا حجمی مشخص هرچه اندازه ذرات پودر کوچک‌تر باشد، تعداد ذرات بیشتری در دوغاب وجود دارد و در نتیجه فاصله بین ذرات کمتر است. برای این ذرات کوچک هنگامی که غلظت دوغاب به مقدار متراکمی می‌رسد، حتی کوچک‌ترین اختلال در محلول مانند حرکت براونی می‌تواند منجر به کلوخه شدن شود. زیرا در فواصل بسیار کوتاه بین ذرات، نیروهای جاذبه بین ذره‌ای بسیار قوی‌تر از نیروهای دافعه بوده و باعث چسبیدن ذرات و کلوخه شدن می‌شود [۵۹]. در واقع در هنگام استفاده از دستگاه اولتراسونیک نیز، امواج دستگاه به‌جای ارتعاش ذرات باعث ضربه زدن آنها به یک‌دیگر و تداخل آنها می‌شود.

ناپایداری در دوغاب‌هایی با پودرهای نانومتری در حضور پراکنده‌سازهای نوع الکترواستاتیکی بیشتر به چشم می‌خورد زیرا قدرت این پراکنده‌ساز در مقایسه دو نوع دیگر ضعیف‌تر است. سینار و همکاران [۵۹] با مشاهده نتایج پژوهشگران پیشین و آزمایش‌های متعدد خود به این نتیجه رسیدند که پودرهای نانومتری را نمی‌توان با پراکنده‌سازهای الکترواستاتیکی پایدار کرد؛ هرچند که هنوز علت‌های آن در دست بررسی است. از آنجا که هیدروکسی بنزوئیک اسید پراکنده‌ساز نوع الکترواستاتیکی است، ناپایداری دوغاب‌ها در آزمون‌های شماره ۴ و ۵ قابل توجه می‌باشد.

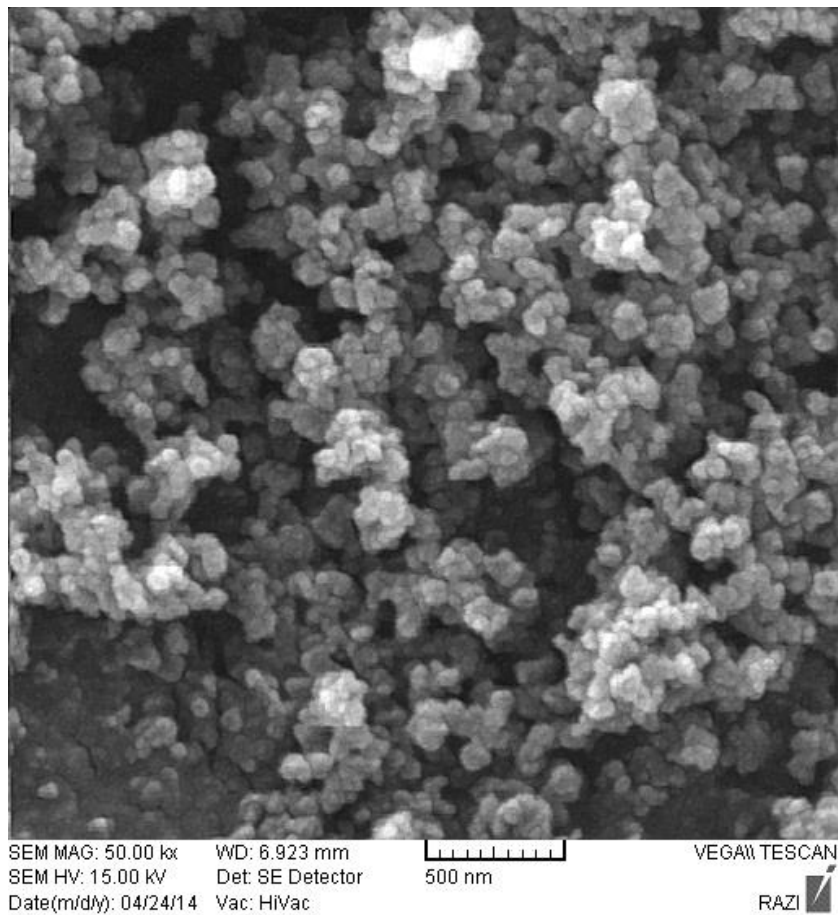
هنگامی که از ترپینئول به عنوان پراکنده‌ساز استفاده می‌شود، دوغاب تا مدت زیادی پایدار باقی می‌ماند، زیرا ترپینئول یک پراکنده‌ساز قوی از نوع استری می‌باشد. شکل ۳-۷ دوغاب تهیه شده از آزمایش شماره ۸ را نشان می‌دهد که تا بیش از دو هفته پایداری عالی از خود نشان می‌دهد.



شکل ۳-۷. دوغاب حاصل از آزمایش شماره ۸. الف. دوغاب تازه تهیه شده، ب. دو هفته پس از تهیه دوغاب برای یک چاپ موفق از پودر 3YSZ-40nm، مقدار ترپینئول باید درصد مشخصی از مقدار پودر باشد که این مقدار، سه برابر وزن پودر در نظر گرفته شد. کمتر از این مقدار پراکنده‌ساز همان‌طور که از نتیجه آزمایش شماره ۶ استنباط می‌شود، فرآیند چاپ را با مشکل مواجه می‌سازد که علت آن می‌تواند تشکیل کلوخه‌های درون دوغاب باشد.

پراکنده‌ساز تریپینئول برای سایر پودرها با درصدهای وزنی مختلف نیز استفاده شد که فرآیند چاپ ناموفقی را به همراه داشت. نمونه این بررسی، فرآیند چاپ ناموفق دوغاب حاصل از آزمایش شماره ۷ می‌باشد که می‌تواند به تشکیل کلوخه در دوغاب نسبت داده شود.

شکل ۳-۸ تصویر SEM از پودر 3YSZ مورد استفاده در ساخت الکترولیت در این پایان‌نامه را نشان می‌دهد که توسط شرکت فروشنده پودر (شیمی آزمايان، شاهرود) ارائه شده است و اندازه اولیه پودر و اندازه کلوخه‌ها را نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود که اندازه پودرها نزدیک به هم بوده و می‌توان گفت توزیع اندازه این پودرها از نوع باریک می‌باشد.



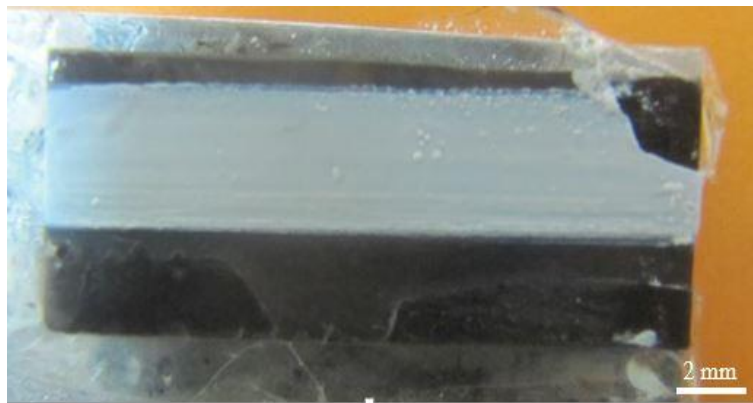
شکل ۳-۸. تصویر SEM از پودر اولیه مورد استفاده در تهیه دوغاب

۳-۲- اثر تنظیم نبودن کشش سطحی و گرانیروی در فرآیند چاپ جوهرافشان

پیش‌تر اشاره شد که وجود قطره‌های دنباله‌ای و کشش سطحی کم باعث خروج ناخواسته قطره‌ها از افشانک‌ها و اثر نامطلوب بر روی سطح نمونه می‌شوند. قطره‌های دنباله‌ای خود می‌توانند در اثر کم بودن گرانیروی دوغاب و یا زیاد بودن کشش سطحی ایجاد شوند. شکل ۳-۹، انباشته شدن دوغاب بر روی صفحه افشانک را نشان می‌دهد که می‌تواند به علت کم بودن گرانیروی و یا تنظیم نبودن کشش سطحی به وجود آید. شکل ۳-۱۰، وجود ریزقطره‌هایی را بر روی سطح نمونه نشان می‌دهد که به صورت ناخواسته از افشانک‌ها خارج شده‌اند که می‌تواند به علت کم بودن کشش سطحی باشد. هم‌چنین هنگامی که کشش سطحی مقدار خیلی کم داشته باشد قطره‌ها در تماس با سطح زیرلایه، بر روی زیرلایه پخش شده و به خوبی در جای خود قرار نمی‌گیرند و به صورت جوهر روان بر روی سطح نمایان می‌شوند. نمونه این عیب در شکل ۳-۱۱ نشان داده شده است.



شکل ۳-۹. انباشته شدن دوغاب بر روی صفحه افشانک به علت کم بودن گرانیروی و یا تنظیم نبودن کشش سطحی



شکل ۳-۱۰. وجود ریزقطره‌ها بر روی سطح نمونه به علت کشش سطحی کم



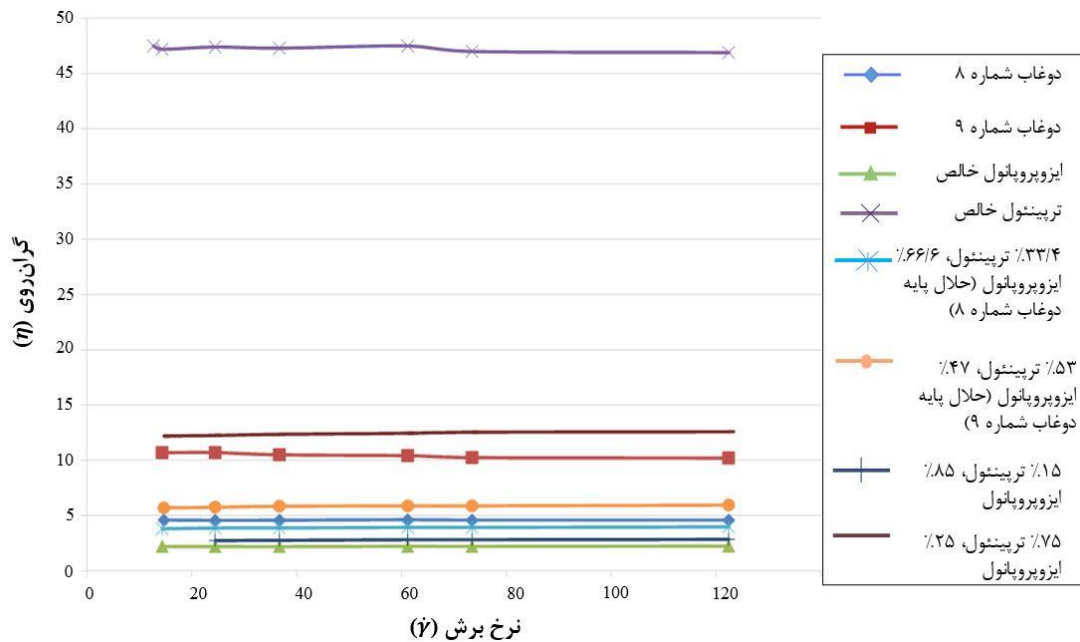
شکل ۳-۱۱. اثر کشش سطحی خیلی کم بر کیفیت نمونه

۳-۳- بررسی قابلیت چاپ جوهرافشان دوغاب‌ها

به منظور تعیین عدد Z مقادیر چگالی، گرانروی و کشش سطحی دوغاب‌ها اندازه‌گیری و گزارش شد. نتایج حاصل از اندازه‌گیری چگالی نشان داد که در دوغاب آزمایش شماره ۸، $\rho = 0.91 \text{ g/cm}^3$ و در دوغاب آزمایش شماره ۹، $\rho = 0.98 \text{ g/cm}^3$ است و بنابراین هر دو نوع دوغاب، مقدار چگالی قابل قبولی را برای یک چاپ موفق دارا می‌باشند.

نتایج حاصل از اندازه‌گیری گرانروی دوغاب‌های شماره ۸ و ۹ و محلول‌های پایه این دوغاب‌ها نشان داد که در تمام دوغاب‌ها و محلول‌ها، مقدار گرانروی با تغییر نرخ برش، تغییر چندانی نداشته و دارای رفتار نیوتنی می‌باشند. در شکل ۳-۱۲، رفتار این دوغاب‌ها و محلول‌ها نشان داده شده است. مشاهده می‌شود

که در دوغاب شماره ۸، $\eta = 4/6$ cP و در دوغاب شماره ۹، $\eta = 10/4$ cP می‌باشد که نشان می‌دهد گرانروی دوغاب‌ها در بازه قابل قبول چاپ‌گرهای جوهرافشان حرارتی می‌باشد.



شکل ۳-۱۲. گرانروی دوغاب‌ها و محلول‌های پایه

نتایج حاصل از اندازه‌گیری کشش سطحی نشان داد که برای دوغاب شماره ۸، $23/41$ cP dynes/cm، $\sigma = 26$ dynes/cm و برای دوغاب شماره ۹، این نتایج نشان می‌دهد که مقدار کشش سطحی برای هر دو نوع دوغاب، در بازه مناسب چاپ‌گرها قرار دارد.

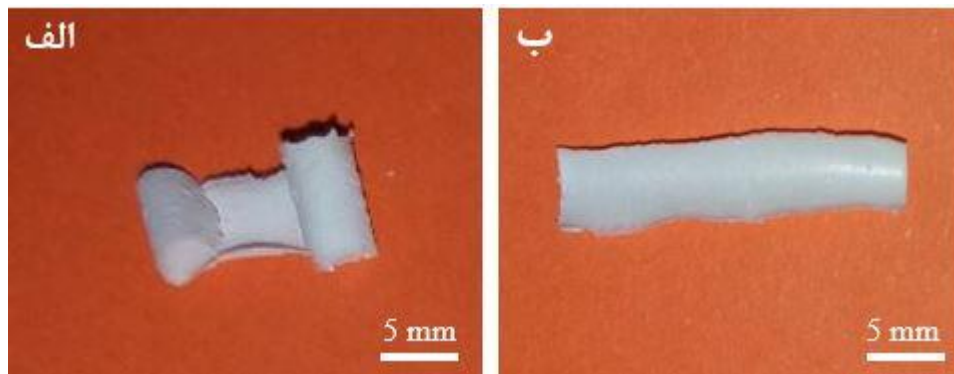
بر اساس نتایج به‌دست آمده از خواص رئولوژی دوغاب‌ها، عدد Z برای دوغاب شماره ۸ و ۹ به ترتیب $3/88$ و $1/88$ می‌باشد. بنابراین برای هر دو نوع دوغاب، عدد Z در بازه پیشنهادی ریس و همکاران برای تشکیل قطره‌های پایدار و چاپ موفق قرار دارد. خواص رئولوژی دوغاب‌ها و مقدار عدد Z برای هر یک از آنها در جدول ۳-۲ بیان شده است.

جدول ۳-۲. خواص رئولوژی دوغاب‌های تهیه شده

شماره دوغاب	درصد وزنی 3YSZ	ρ (g/cm ³)	η (cp)	σ (dynes/cm)	Z
۸	۱۰	۰/۹۱	۴/۶	۲۳/۴۱	۳/۸۸
۹	۱۵	۰/۹۸	۱۰/۴	۲۶	۱/۸۸

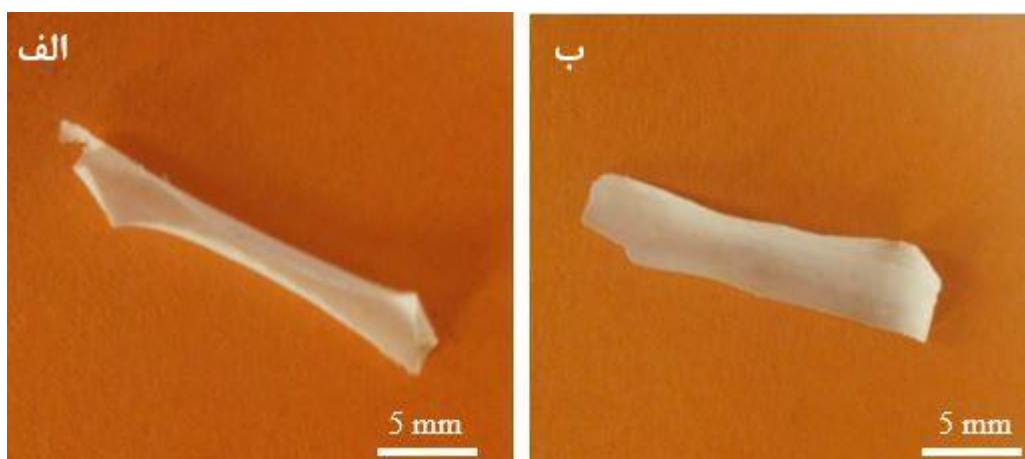
۳-۴- اثر دما و زمان تف‌جوشی بر اعوجاج نمونه‌ها

به منظور بررسی اثر دمای پخت، نمونه‌های حاصل از دوغاب‌های شماره ۸ و ۹ در دماهای 1320°C ، 1280°C و 1200°C پخت شدند. در تمام این آزمون‌ها، نرخ افزایش دمای کوره ثابت و 170°C/h تعیین شد و خنک شدن نیز در محیط کوره تا رسیدن به دمای محیط انجام گرفت. ابتدا نمونه‌ها به مدت ۲ h در دمای 1320°C قرار گرفتند. تمام نمونه‌ها در این دما و زمان پخت اعوجاج داشتند (شکل ۳-۱۳). اعوجاج نمونه‌ها در دمای پخت بالا می‌تواند به علت وجود ناهمگنی در چگالی نمونه‌های قبل از پخت (چگالی تر) باشد و بنابراین افزایش دما باعث انقباض و انبساط متفاوت در نقاط مختلف نمونه‌ها و در نتیجه اعوجاج می‌شود. البته اعوجاج همیشه در نمونه‌های نازک سرامیکی وجود دارد و می‌توان با بهینه‌سازی شرایط تف‌جوشی، آن را برطرف کرد. میزان اعوجاج در نمونه‌های تهیه شده از دوغاب شماره ۹ بسیار کمتر از اعوجاج نمونه‌های تهیه شده از دوغاب شماره ۸ می‌باشد. علت اعوجاج کمتر نمونه دوغاب شماره ۹ می‌تواند غلظت بیشتر دوغاب شماره ۹ و در نتیجه چگالی تر بیشتر این نمونه نسبت به نمونه تهیه شده از دوغاب شماره ۸ باشد. همچنین ضخامت بیشتر نمونه‌های دوغاب شماره ۹ می‌تواند دلیل اعوجاج کمتر این نمونه‌ها باشد زیرا هرچه ضخامت نمونه‌ها بیشتر باشد، مقاومت در برابر خمش نیز بیشتر می‌شود.



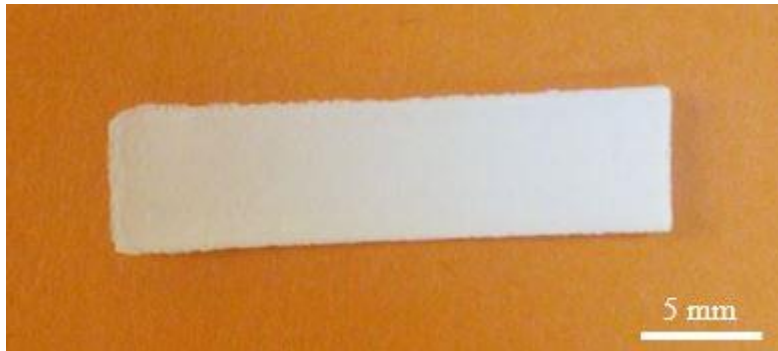
شکل ۳-۱۳. تفجوشی نمونه‌ها در دمای 1320°C . الف. نمونه تهیه شده از دوغاب شماره ۸، ب. نمونه تهیه شده از دوغاب شماره ۹.

در مرحله بعد برای بررسی اثر زمان تفجوشی، نمونه‌ها در دماهای 1280°C و 1200°C به مدت h ۲ و $1/5$ h تفجوشی شدند. شکل ۳-۱۴ اثر زمان تفجوشی را در دمای ثابت 1280°C بر روی نمونه‌های حاصل از دوغاب شماره ۸ نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود که با کاهش زمان تفجوشی، اعوجاج نمونه‌ها تا حد زیادی برطرف شده است. از طرفی با مقایسه شکل ۳-۱۳ (الف) و شکل ۳-۱۴ (الف) می‌توان گفت که با کاهش دمای تفجوشی نیز اعوجاج نمونه‌ها کاهش می‌یابد. همچنین پخت نمونه‌ها به مدت $0/5$ h در دمای 1280°C نیز انجام شد که نمونه‌ها با وجود سالم بودن، استحکام کافی نداشتند و بسیار شکننده بودند.



شکل ۳-۱۴. اثر زمان تفجوشی در دمای ثابت 1280°C بر روی نمونه‌های حاصل از دوغاب شماره ۸. الف. زمان 2 h، ب. زمان $1/5$ h.

در گام بعد، دمای پخت 1200°C و زمان پخت $1/5\text{ h}$ انتخاب شد. نمونه‌های به‌دست آمده از این دما و زمان برای هر دو نوع دوغاب ضمن دارا بودن استحکام کافی، سالم و بدون اعوجاج بودند (شکل ۳-۱۵).



شکل ۳-۱۵. نمونه سالم به‌دست آمده از دوغاب شماره ۸ در دمای تفجوشی 1200°C و زمان $1/5\text{ h}$ بر اساس گزارش‌های پیشین محققان در مورد دما و زمان تفجوشی نمونه‌های YSZ، به نظر می‌رسد که دمای 1200°C و زمان $1/5\text{ h}$ ، مقدار بهینه‌ای برای پخت کامل نمونه‌ها نباشد. بنابراین برای بررسی اثر دمای تفجوشی بر روی سختی، دمای 1600°C و زمان 2 h برای تفجوشی انتخاب شد. به علت اعوجاج کمتر نمونه‌های با غلظت دوغاب بیشتر، در این مرحله فقط دوغاب شماره ۹ تفجوشی شد.

۳-۵- بررسی ضخامت نمونه‌ها

می‌توان گفت تنها مزیت دوغاب شماره ۹ بر دوغاب شماره ۸، بالا بودن درصد پودر و در نتیجه بیشتر بودن ضخامت نمونه بعد از چاپ است. هنگامی که درصد پودر در دوغاب بیشتر می‌شود، می‌توان با تعداد چاپ کمتری به ضخامت مورد نظر رسید و در نتیجه زمان انجام فرآیند را کاهش داد. بر اساس تصاویر گرفته شده توسط میکروسکوپ نوری از نمونه‌ها پس از 400 بار چاپ، مقدار ضخامت نمونه تهیه شده از دوغاب شماره ۸، $50-60\ \mu\text{m}$ و برای نمونه تهیه شده از دوغاب شماره ۹، این مقدار $55-65\ \mu\text{m}$ می‌باشد. این نتایج بیان می‌کند که ضخامت نمونه‌ها یکنواخت نیست. این پدیده به پدیده

حلقه قهوه^۱ معروف است که در ادامه به بیان آن پرداخته می‌شود.

به‌طور کلی تبخیر یک قطره بر روی سطح جامد از سمت لبه‌ها انجام می‌گیرد و سیالیت قطره از سمت مرکز قطره به سمت لبه بیرونی است، زیرا قطره‌ها ته‌سوزنی شکل بوده و ضخامت در لبه قطره کمتر از مرکز آن است. این جریان موئینگی منجر به حمل مواد از سمت مرکز به سمت لبه قطره‌ها می‌شود و در نتیجه ضخامت غیریکنواخت قطره‌ها را به همراه دارد. این پدیده به عنوان پدیده حلقه قهوه شناخته می‌شود. این پدیده برای اندازه‌های بزرگ‌تر و حتی برای یک خط نیز همانند قطره‌ها اتفاق می‌افتد [۳۲]. برای کاهش اثر این پدیده می‌توان سرعت تبخیر دوغاب بر روی سطح را کاهش داد تا موئینگی به کمترین مقدار خود برسد [۴۹]. در واقع می‌توان برای کاهش این اثر در نمونه‌ها، دمای صفحه داغ را از ۷۰ °C به مقدار کمتری کاهش داد ولی با این کار زمان انجام فرآیند افزایش خواهد یافت.

۳-۶- بررسی چگالی نمونه‌ها

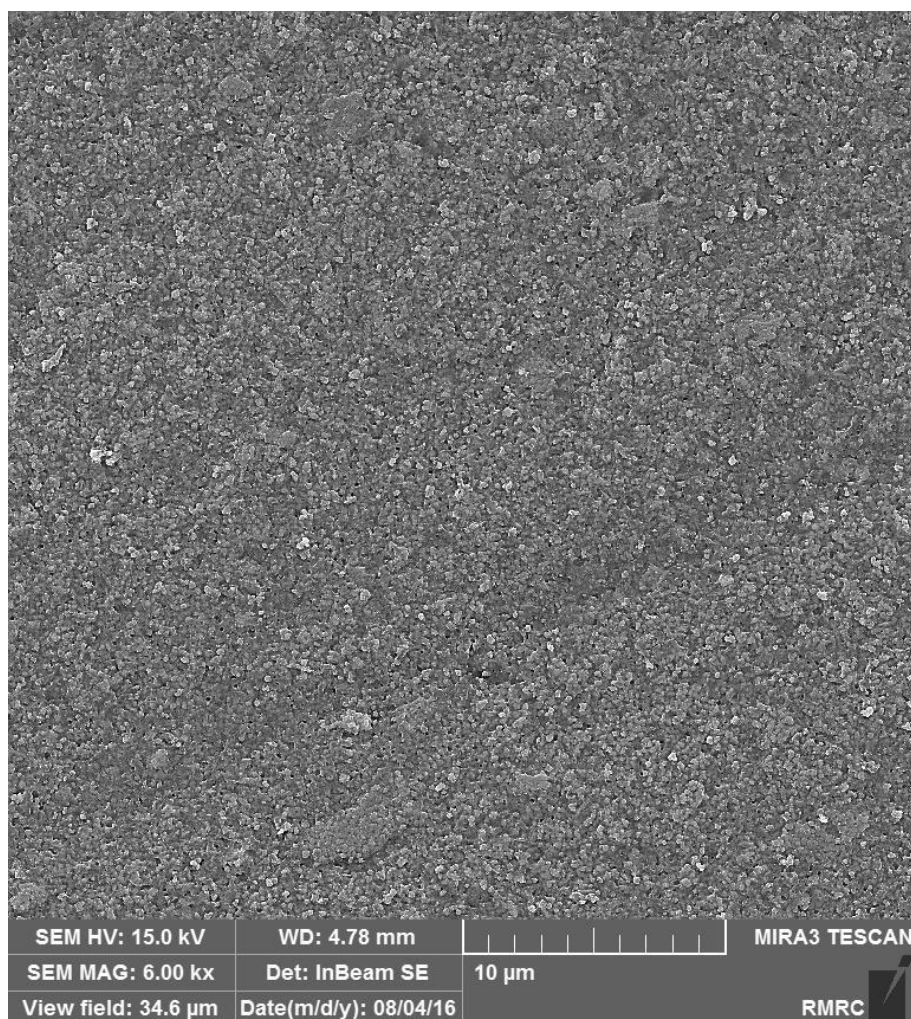
نتایج حاصل از اندازه‌گیری چگالی نمونه‌های تهیه شده از دوغاب شماره ۸ و ۹، اعداد نزدیک به هم بوده و حدود $5/65 \text{ g/cm}^3$ به دست آمد، در حالی که چگالی تئوری پودر 3YSZ برابر با $5/98 \text{ g/cm}^3$ می‌باشد. بنابراین چگالی نسبی لایه‌ها حدود ۹۴٪ است که مقدار قابل قبولی برای نمونه‌ها می‌باشد.

۳-۷- نتایج آزمون میکروسکوپ الکترونی روبشی

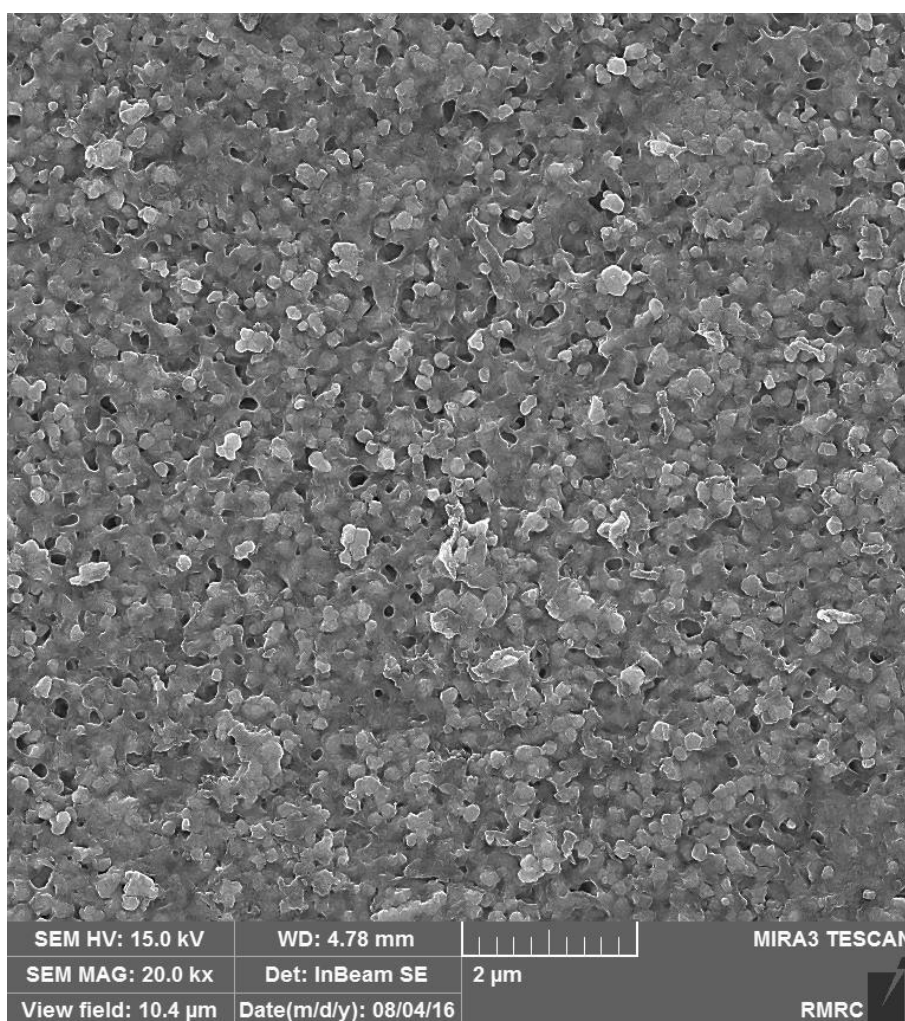
شکل ۳-۱۶، شکل ۳-۱۷ و شکل ۳-۱۸ تصاویر SEM از سطح نمونه به دست آمده از دوغاب شماره ۹ را در دمای تفجوشی $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ و زمان $1/5 \text{ h}$ نشان می‌دهند. مشاهده می‌شود که نمونه تهیه شده دارای اندکی حفره در سطح خود بوده و از تراکم خوبی برخوردار می‌باشد. دانه‌ها دارای اندازه بسیار کوچک و شکل یکنواخت هستند. اندازه تخمینی دانه‌ها 110 nm می‌باشد. اندازه تخمینی حفره‌ها نیز

^۱ Coffee ring

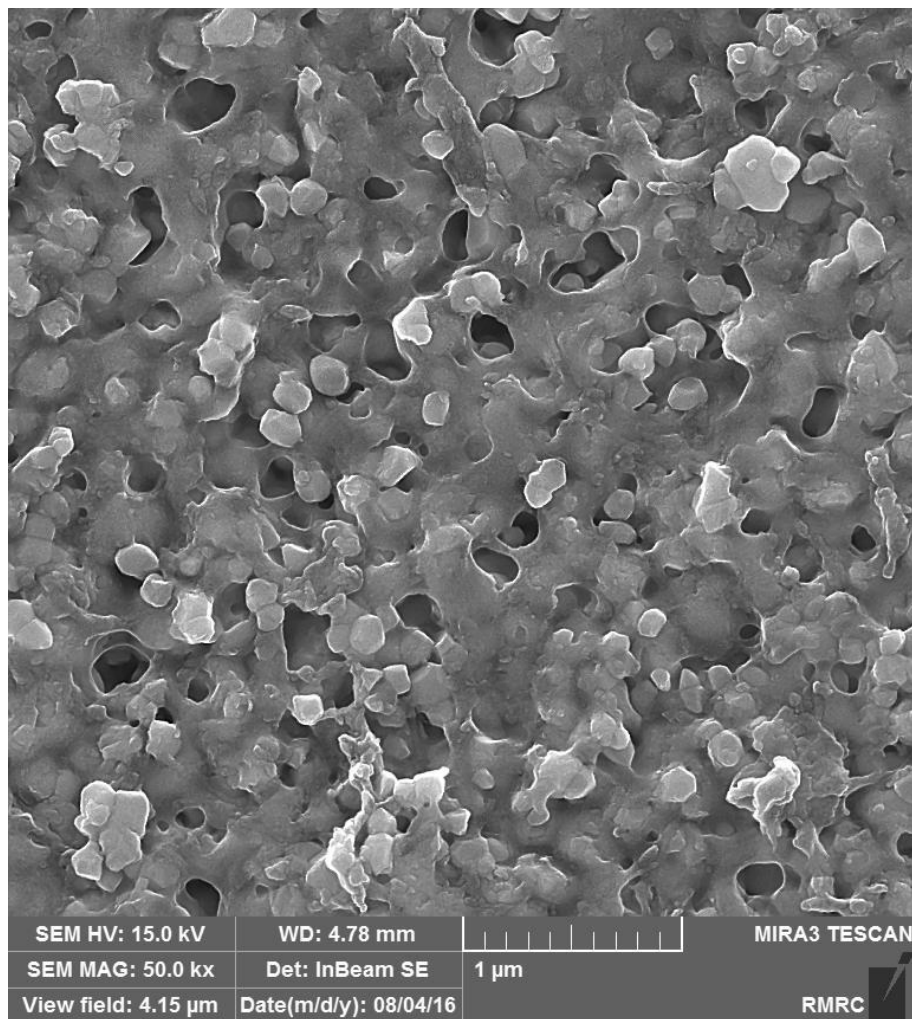
بسیار کوچک و حدود ۱۰۰ nm ارزیابی شد.



شکل ۳-۱۶. تصویر SEM از نمونه 3YSZ تفجوشی شده در دمای 1200°C و زمان ۱/۵ h با بزرگنمایی ۶۰۰۰ برابر



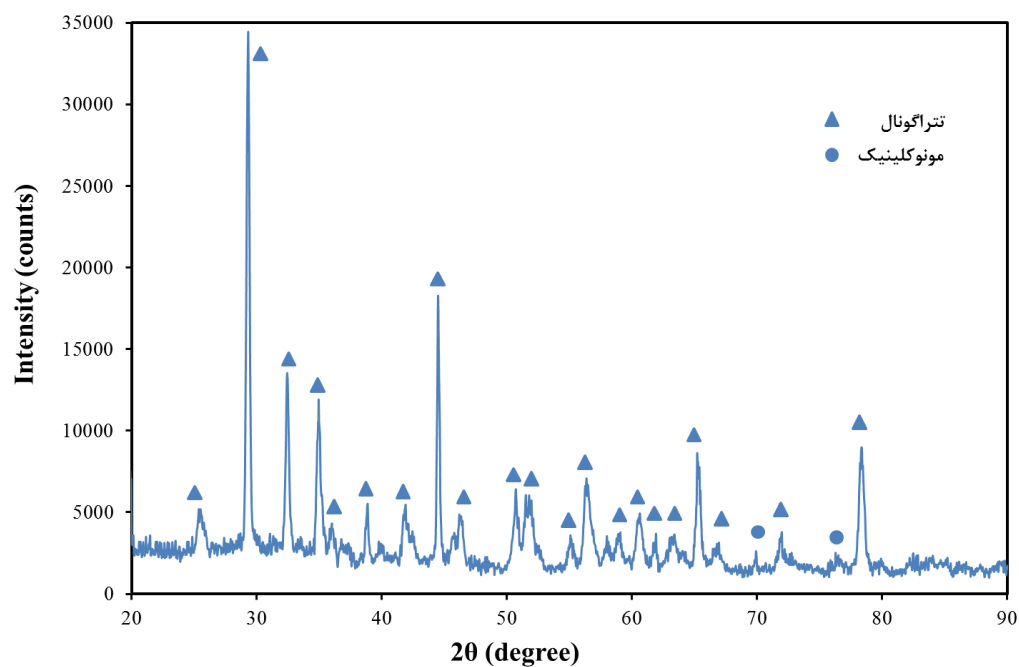
شکل ۳-۱۷. تصویر SEM از نمونه 3YSZ تفجوشی شده در دمای 1200°C و زمان $1/5$ h با بزرگنمایی ۲۰۰۰۰ برابر



شکل ۳-۱۸. تصویر SEM از نمونه 3YSZ تفجوشی شده در دمای 1200°C و زمان $1/5\text{ h}$ با بزرگنمایی ۵۰۰۰۰ برابر

۳-۸- نتایج آزمون پراش پرتو ایکس

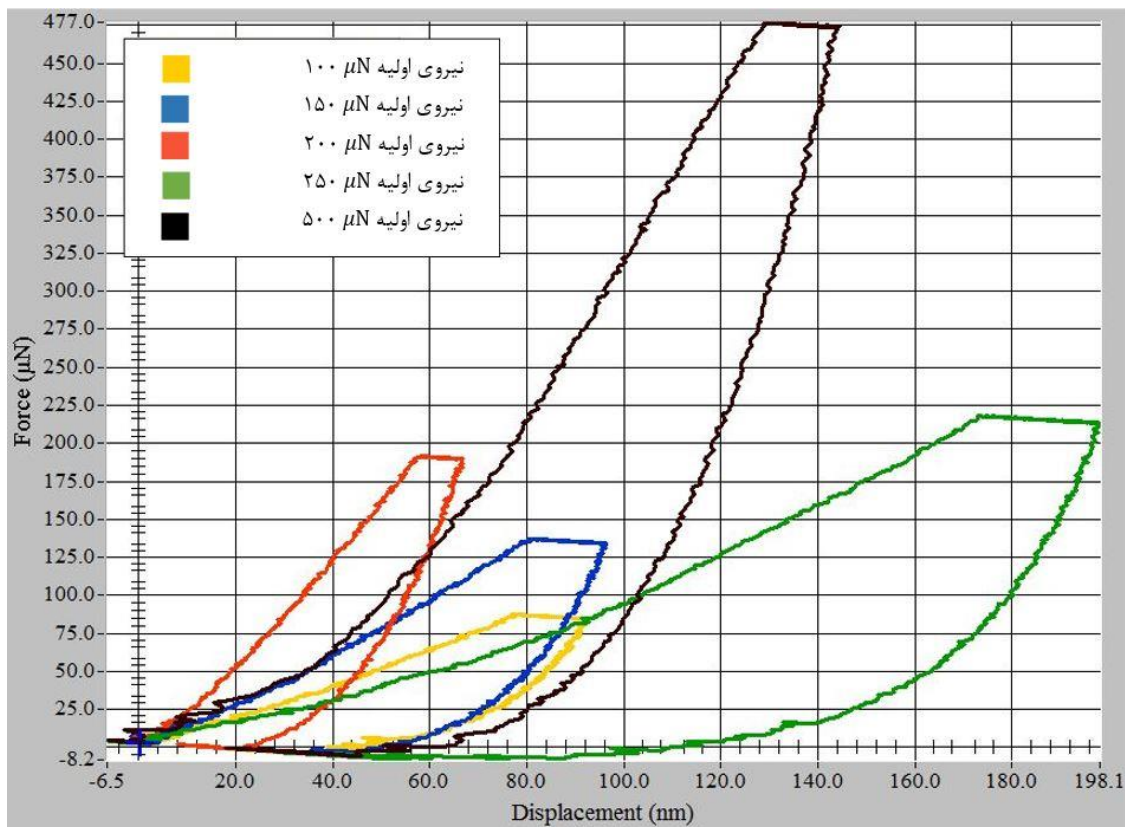
شکل ۳-۱۹، تصویر XRD از نمونه خالص 3YSZ تفجوشی شده را نشان می‌دهد. در این نمونه، علاوه بر پیک‌های استاندارد برای نمونه‌های خالص 3YSZ که دارای فاز تتراگونال هستند، پیک‌های اضافی نیز مشاهده می‌شود که مربوط به فاز مونوکلینیک می‌باشد. این فازها بر روی شکل ۳-۱۹ نشان داده شده است.



شکل ۳-۱۹. تصویر XRD نمونه 3YSZ تفجوشی شده

۳-۹- نتایج آزمون سختی و نانو فرورفتگی

در شکل ۳-۲۰ منحنی‌های نیرو بر حسب جابجایی (عمق نفوذ فروشونده) حاصل آزمون نانو فرورفتگی بر روی نمونه 3YSZ تهیه شده از دوغاب شماره ۹ تفجوشی شده در دمای 1200°C و زمان $1/5\text{ h}$ نشان داده شده است. عمق نفوذ از $70\text{--}200\text{ nm}$ متغیر است.

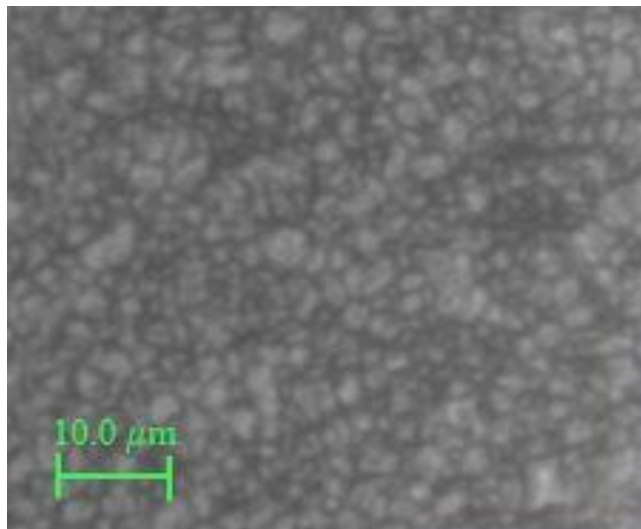


شکل ۳-۲۰. منحنی‌های نیرو بر حسب جابجایی نمونه 3YSZ (Triboscope@3.5PL)

نتایج سختی و مدول الاستیک نمونه 3YSZ حاصل از آزمون نانو فرورفتگی نشان داد که میانگین سختی، 0.31 GPa و میانگین مدول الاستیک آن $8/8 \text{ GPa}$ است. نتایج سختی به دست آمده برای نمونه‌های 3YSZ تفجوشی شده در دمای 1200°C از روش میکروسختی نیز مقادیر کمتر از 1 GPa را نشان داد. این نتایج بیان می‌کند که مقدار سختی و مدول الاستیک به دست آمده از نمونه 3YSZ تهیه شده بسیار پایین است. دودانگه‌ای و همکاران [۸]، با استفاده از روش الکتروفوریتیک برای ساخت لایه از جنس 3YSZ، میانگین سختی 14 GPa و میانگین مدول الاستیک 183 GPa کسب کردند. هم‌چنین سختی نمونه‌های تهیه شده از جنس 3YSZ و 5YSZ به روش چاپ توری که توسط سالاری و همکاران [۱۶] انجام شد، حدود 12 GPa گزارش شد. سختی محاسبه شده به روش نانو فرورفتگی برای پوشش‌های YSZ تهیه شده از روش لایه‌نشانی بخار شیمیایی حدود $16/1 \text{ GPa}$ و سختی پوشش YSZ تهیه شده از روش پوشش‌دهی پلاسما در حدود $11/5 \text{ GPa}$ گزارش شده است [۸].

نتایج به دست آمده از بررسی‌های دودانگه‌ای و همکاران و هم‌چنین سالاری و همکاران در حالی است که دمای تف‌جوشی بالای 1350°C انتخاب شده است و از چسب در ترکیب اولیه خود استفاده کرده‌اند. سالاری و همکاران نشان دادند که با کاهش دمای تف‌جوشی از 1550°C به 1400°C ، سختی نمونه‌های الکترولیتی YSZ از $12/1\text{ GPa}$ به $8/3\text{ GPa}$ کاهش یافت زیرا عیوب و تخلخل نمونه‌ها در دماهای پایین بیشتر می‌شود و وجود عیوب و تخلخل باعث کاهش سختی می‌شود [۱۶]. هم‌چنین دودانگه‌ای و همکاران نشان دادند که استفاده از چسب در ترکیب اولیه دوغاب، اثر زیادی در سختی نمونه‌ها دارد؛ به طوری که برای نمونه‌های تهیه شده از دوغاب 3YSZ در شرایط تف‌جوشی مشابه، نمونه‌های فاقد چسب دارای سختی $10/7\text{ GPa}$ بودند و نمونه‌هایی که با کمک چسب در دوغاب تهیه شدند دارای سختی $14/5\text{ GPa}$ بودند. علت افزایش سختی در حضور چسب، چینش بهتر ذرات در مدت فرآیند و در نتیجه کاهش احتمالی عیوب ساختاری (حفره) بیان شد [۸].

در این پایان‌نامه به منظور بررسی اثر دمای تف‌جوشی بر روی سختی، نمونه 3YSZ تف‌جوشی شده در دمای 1600°C و زمان 2 h توسط آزمون میکروسختی مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاصل از ۵ بار تکرار آزمون میکروسختی نشان داد که میانگین سختی نمونه تهیه شده $10/46\text{ GPa}$ می‌باشد. اندازه دانه‌های 3YSZ در این دما حدود $2\ \mu\text{m}$ تخمین زده شد. شکل ۳-۲۱ تصویر سطح نمونه پخت شده در دمای 1600°C را نشان می‌دهد که توسط میکروسکوپ نوری تهیه شده است. افزایش چشم‌گیر در میزان سختی نسبت به نمونه‌های تف‌جوشی شده در دمای 1200°C ، به خوبی اهمیت دمای پخت را بر روی سختی مشخص می‌کند. در جدول ۳-۳ سختی اندازه‌گیری شده نمونه‌های 3YSZ از دوغاب شماره ۹ در دما و زمان مختلف نشان داده شده است. حروف N و M در جدول به ترتیب نشان دهنده روش انجام آزمون نانو فرورفتگی و میکروسختی می‌باشند. مشاهده می‌شود که زمان پخت، تاثیر چندانی بر سختی نمونه ندارد. اختلاف در میزان سختی گرفته شده از آزمون نانو فرورفتگی و آزمون میکروسختی در دما و زمان تف‌جوشی یکسان می‌تواند به علت نیروی زیاد بارگذاری در روش میکروسختی باشد.

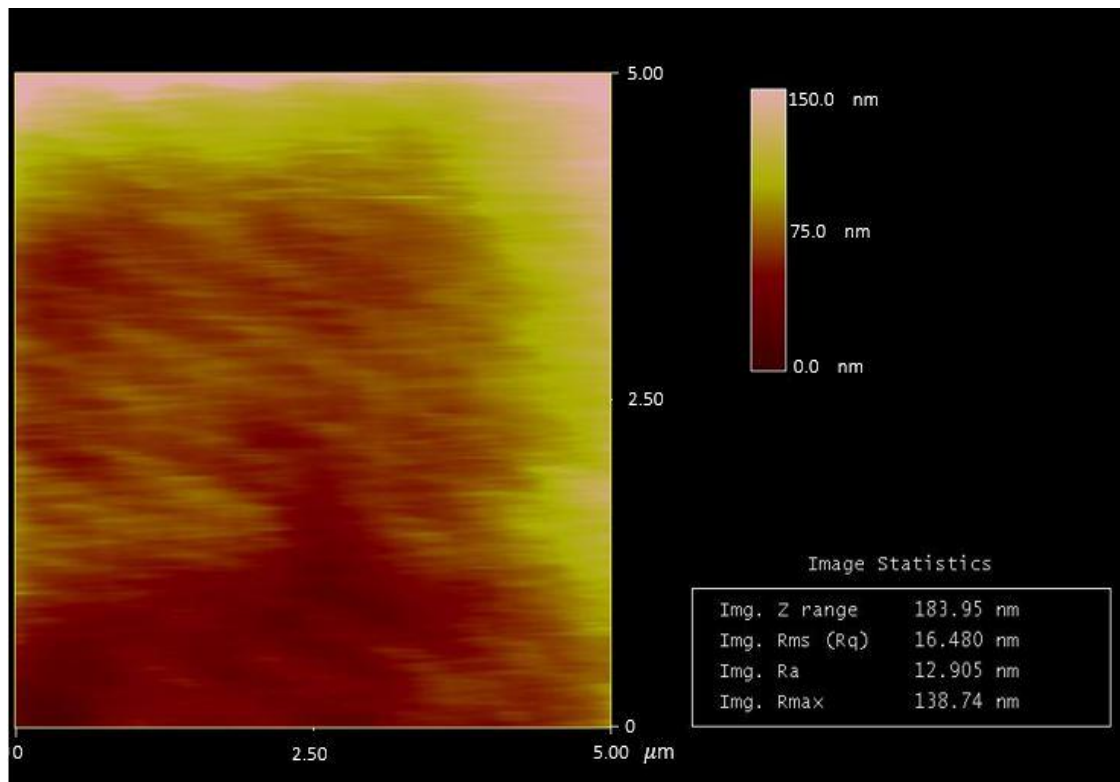


شکل ۳-۲۱. تصویر سطح نمونه پخت شده در دمای 1600°C در زیر میکروسکوپ نوری

جدول ۳-۳. مقایسه سختی نمونه‌های 3YSZ در دما و زمان مختلف

شماره نمونه	دمای پخت ($^{\circ}\text{C}$)	زمان پخت (h)	سختی (GPa)
۱	۱۲۰۰	۱/۵	N - ۰/۳۱
۲	۱۲۰۰	۱/۵	M - ۰/۸۱
۳	۱۲۰۰	۲	M - ۰/۸۶
۴	۱۶۰۰	۲	M - ۱۰/۴۶

تصویر AFM مربوط به زبری سطح در شکل ۳-۲۲ نشان داده شده است. پستی و بلندی‌های روی سطح با رنگ‌های متفاوت نشان داده شده است. همان‌طور که در شکل مشخص است بیشترین مقدار زبری سطح، $138/74\text{ nm}$ و میانگین زبری سطح، $12/905\text{ nm}$ می‌باشد. بیشترین مقدار زبری سطح نمونه 3YSZ اندازه‌گیری شده توسط دودانگه‌ای و همکاران [۸] به روش الکتروفوریتیک $183/93\text{ nm}$ و میانگین زبری سطح، $23/340\text{ nm}$ گزارش شده است.

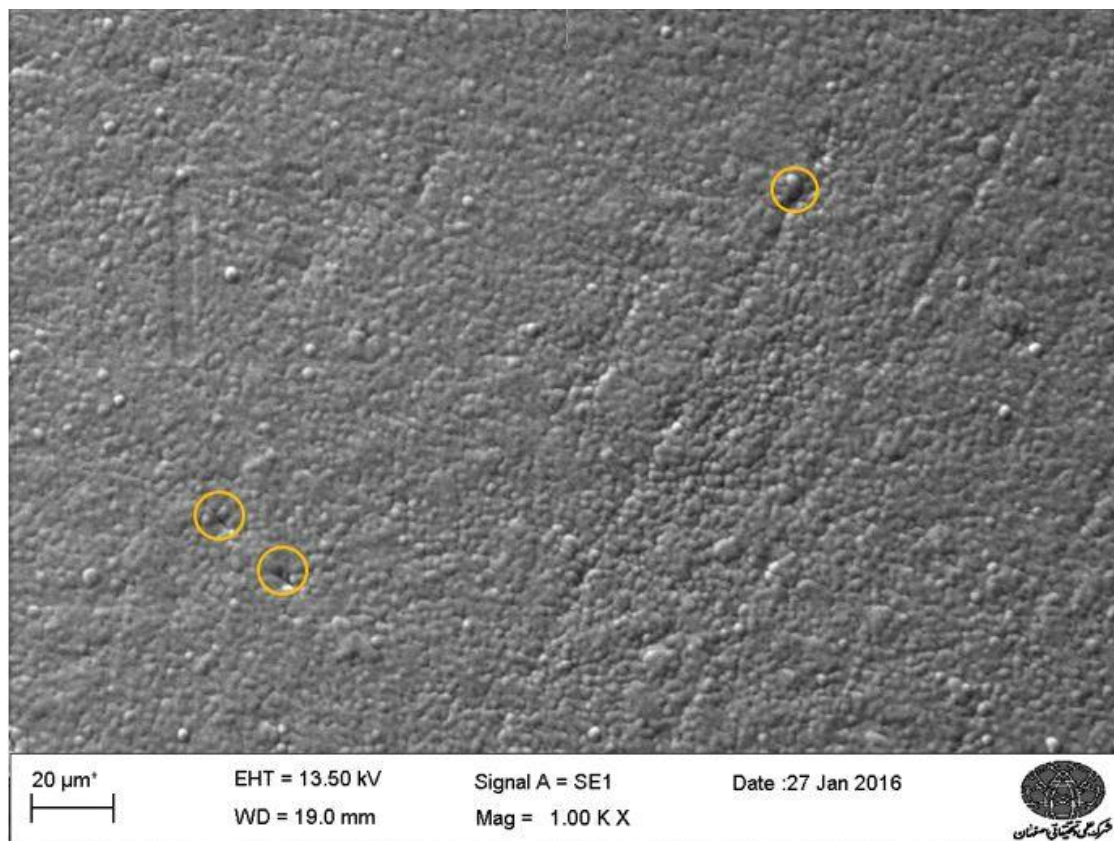


شکل ۳-۲۲. تصویر AFM مربوط به زبری سطح نمونه 3YSZ

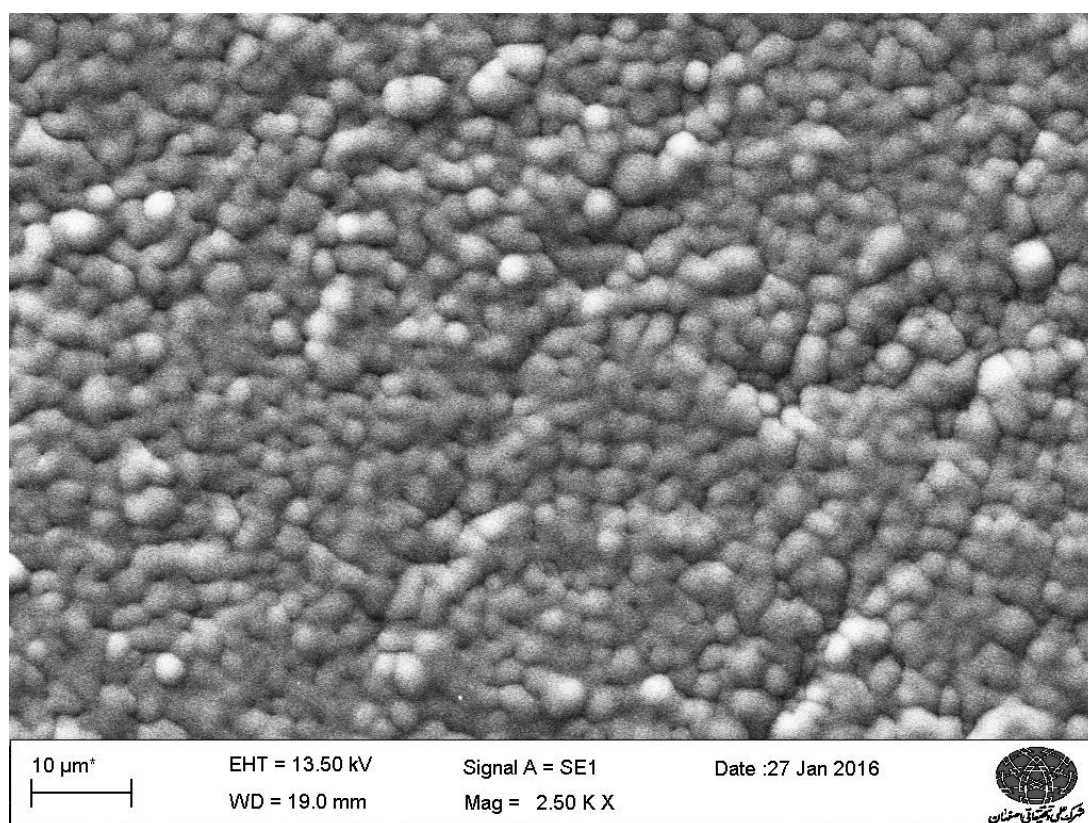
۳-۱۰- بررسی لایه‌های مرکب آلومینا-زیرکونیا تهیه شده به روش چاپ جوهرافشان

شکل ۳-۲۳ و شکل ۳-۲۴ تصاویر SEM از سطح نمونه مرکب آلومینا-زیرکونیا را نشان می‌دهند که از دوغاب آزمایش ۱۰ به‌دست آمده‌اند. درصد وزنی پودر آلومینا نسبت به کل پودر سرامیکی برای این نمونه، ۸۵٪ می‌باشد. شکل ۳-۲۵ و شکل ۳-۲۶ نیز تصاویر SEM از سطح نمونه مرکب آلومینا-زیرکونیا حاصل آزمایش شماره ۱۱ را نشان می‌دهند. در این نمونه، درصد وزنی پودر آلومینا به کل پودر سرامیکی ۹۵٪ می‌باشد. نمونه‌ها در دمای 1300°C و به مدت ۲ h تفجوشی شده‌اند. تمام نمونه‌های به‌دست آمده در این دما و زمان کاملاً سالم و بدون اعوجاج بودند. در نمونه اول شامل ۸۵٪ آلومینا، تنها تعداد اندکی حفره و ترک ریز مشاهده می‌شود ولی در نمونه دوم شامل ۹۵٪ آلومینا، ترک‌های ریز زیادی در سطح نمونه وجود دارد. تعدادی از ترک‌ها و حفره‌ها با علامت دایره بر روی شکل ۳-۲۳ و شکل ۳-۲۵ نشان داده شده‌اند. علت افزایش ترک در سطح نمونه دوم می‌تواند دمای پخت پایین برای این نمونه

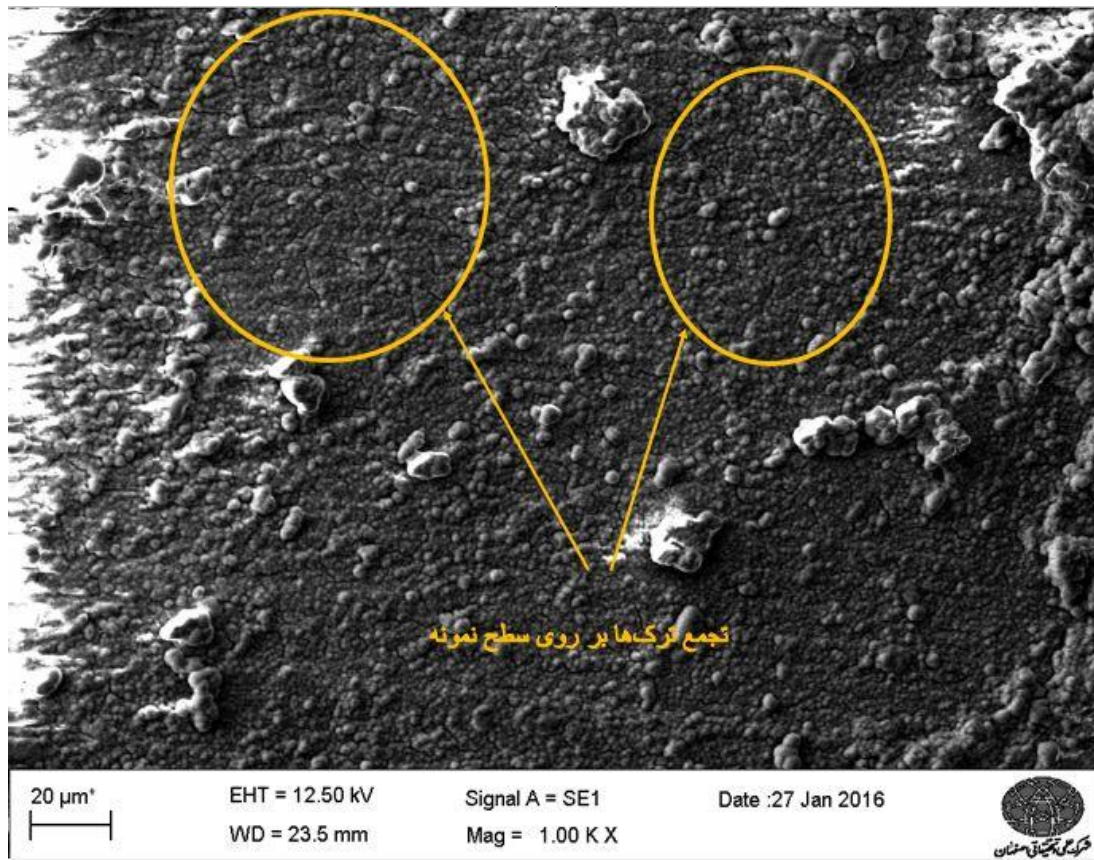
باشد زیرا درصد پودر آلومینا در نمونه دوم نسبت به نمونه اول بیشتر است و این در حالی است که مواد آلومینایی نسبت به مواد زیرکونیایی به دمای بیشتری برای پخت کامل نیاز دارند.



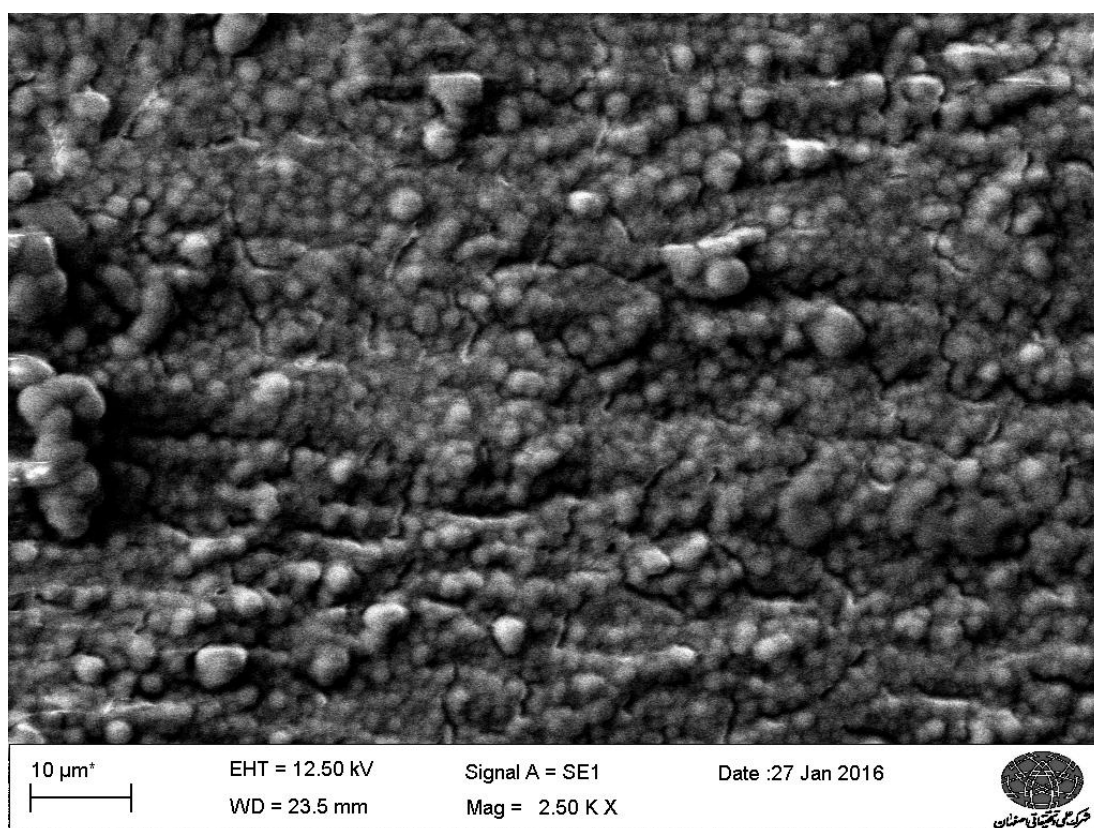
شکل ۳-۲۳. تصویر SEM از سطح ماده مرکب AL_2O_3 (۸۵٪)-3YSZ (۱۵٪) با بزرگنمایی ۱۰۰۰ برابر



شکل ۳-۲۴. تصویر SEM از سطح ماده مرکب Al_2O_3 (۸۵٪) - 3YSZ (۱۵٪) با بزرگنمایی ۲۵۰۰ برابر



شکل ۳-۲۵. تصویر SEM از سطح ماده مرکب AL_2O_3 (۹۵٪) - 3YSZ (۵٪) با بزرگنمایی ۱۰۰۰ برابر



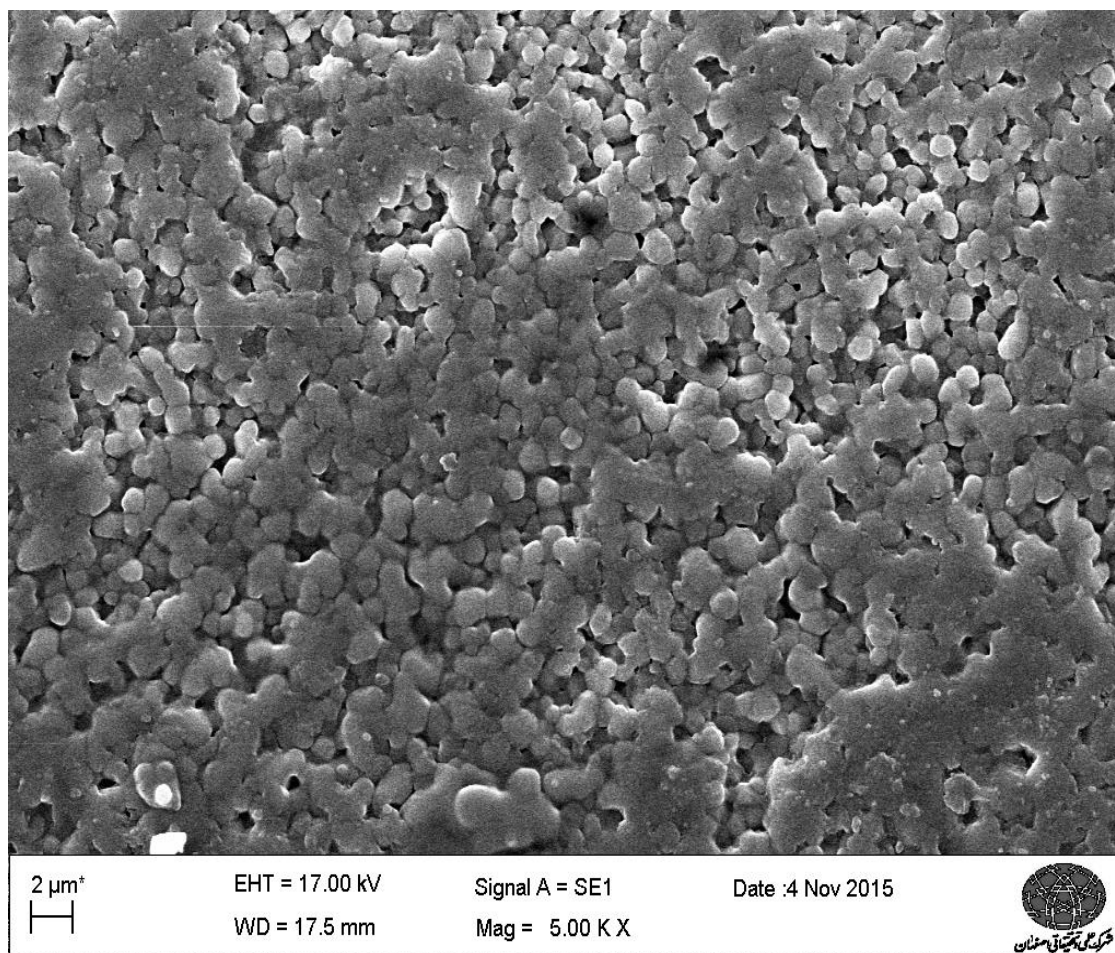
شکل ۳-۲۶. تصویر SEM از سطح ماده مرکب AL_2O_3 (۹۵٪) - 3YSZ (۵٪) با بزرگنمایی ۲۵۰۰ برابر نمونه‌های مرکب تهیه شده نیز بنا به دلایل اشاره شده در بخش ۳-۹ از سختی بسیار کمی برخوردار می‌باشند. برای نمونه AL_2O_3 (۸۵٪) - 3YSZ (۱۵٪)، آزمون نانو فرورفتگی انجام شد که میانگین سختی 0.52 GPa و میانگین مدول الاستیک $4/3 \text{ GPa}$ به دست آمد. سختی میانگین نمونه AL_2O_3 (۹۵٪) - 3YSZ (۵٪) نیز با دستگاه ریز سختی سنج اندازه‌گیری شد و مقدار 0.35 GPa به دست آمد. پیش‌بینی می‌شود که همانند نمونه 3YSZ با افزایش دمای پخت بتوان به سختی‌های بالاتر دست یافت.

۳-۱۱- بررسی خواص مکانیکی لایه آلومینا تهیه شده به روش چاپ جوهرافشان

یکی از بهترین نتایج در راستای اهداف این پایان‌نامه، در تهیه لایه نازک آلومینا به دست آمد. در این نمونه‌ها، امکان استفاده از چسب در محلول اولیه و همچنین امکان پخت در دمای بالا وجود داشت. لایه‌های نازک آلومینا در دمای تفجوشی 1500°C و زمان 2 h به صورت سالم و بدون نقص به دست

آمدند. ضخامت متوسط این لایه‌ها پس از تعداد ۳۰۰ بار چاپ متوالی، با استفاده از میکروسکوپ نوری اندازه‌گیری شد و حدود $120 \mu\text{m}$ ارزیابی شد. نمونه‌ها در مدت چاپ، برای خشک شدن نیاز به صفحه داغ نداشتند و خشک شدن نمونه‌ها در دمای محیط انجام گرفت. نمونه‌های تهیه شده دارای مقدار چگالی حدود $3/6 \text{ g/cm}^3$ می‌باشند در حالی که چگالی تئوری آلومینای خالص، $3/989 \text{ g/cm}^3$ می‌باشد؛ بنابراین چگالی نسبی لایه‌ها ۹۰٪ محاسبه می‌شود. با استفاده از دستگاه ریز سختی سنج، میزان سختی برای یکی از لایه‌ها در ۵ نقطه از لایه اندازه‌گیری شد که مقدار میانگین آن $15/14 \text{ GPa}$ به دست آمد. این مقدار سختی برای لایه‌های آلومینا، مقدار بالایی محسوب می‌شود. شکل ۳-۲۷ تصویر SEM از سطح لایه آلومینا را نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود که تعدادی حفره در ریزساختار لایه وجود دارد که می‌توان با افزایش دمای تفجوشی، این مقدار حفره را کاهش داد. هرچند که این مقدار حفره در این ارزیابی قابل قبول می‌باشد؛ زیرا چگالی به دست آمده در این کار، مقدار بالایی محسوب می‌شود.

در جدول ۳-۴ میزان سختی نمونه‌های آلومینای خالص و مواد مرکب نشان داده شده است. حروف N و M در جدول به ترتیب نشان دهنده روش انجام آزمون نانو فرورفتگی و میکروسختی می‌باشند.



شکل ۳-۲۷. تصویر SEM از سطح نمونه آلومینا

جدول ۳-۴. میزان سختی نمونه‌های آلومینای خالص و مواد مرکب

نمونه	دمای پخت (°C)	زمان پخت (h)	سختی (GPa)
۸۵٪ آلومینا-۱۵٪ زیرکونیا	۱۳۰۰	۲	N - ۰/۵۲
۹۵٪ آلومینا-۵٪ زیرکونیا	۱۳۰۰	۲	M - ۰/۳۵
آلومینا خالص	۱۵۰۰	۲	M - ۱۵/۱۴

فصل ۴ نتیجه گیری

۴-۱- نتیجه‌گیری

با توجه به آزمون‌های صورت گرفته در این پایان‌نامه، می‌توان نتایج زیر را بیان کرد:

۱. امکان ساخت لایه‌های نازک چگال تخت با پودرهای 3YSZ، Al_2O_3 و مواد مرکب Al_2O_3 -3YSZ به روش چاپ جوهرافشان وجود دارد. مهم‌ترین مرحله برای این کار، تهیه دوغاب پایدار با قابلیت چاپ مناسب می‌باشد.
۲. دوغاب‌های تهیه شده از پایداری خوبی برخوردارند و بعد از گذشت بیش از دو هفته از تهیه دوغاب، هیچ گونه شفافیت در محلول‌ها مشاهده نشد.
۳. دوغاب‌های تهیه شده برای ساخت الکترولیت دارای چگالی، گرانی و کشش سطحی قابل قبول بازه چاپ می‌باشند. عدد Z نیز برای دوغاب شماره ۸ و ۹ به ترتیب $3/88$ و $1/88$ به دست آمد که در بازه پیشنهادی ریس و همکاران می‌باشد.
۴. دما و زمان مناسب برای تهیه لایه‌های سالم و بدون نقص 3YSZ به ترتیب $1200^\circ C$ و $1/5 h$ به دست آمد.
۵. پس از ۴۰۰ بار چاپ، ضخامت نمونه 3YSZ با درصد وزنی پودر ۱۰٪ حدود $55 \mu m$ و برای نمونه با درصد وزنی پودر ۱۵٪ حدود $60 \mu m$ به دست آمد. برای نمونه آلومینایی نیز پس از ۳۰۰ بار چاپ ضخامت حدود $120 \mu m$ به دست آمد.
۶. چگالی نسبی نمونه‌های زیرکونیا در شرایط تفجوشی $1200^\circ C$ و $1/5 h$ حدود ۹۴٪ به دست آمد. برای نمونه آلومینا نیز در شرایط تفجوشی $1500^\circ C$ و $2 h$ چگالی نسبی ۹۰٪ به دست آمد.
۷. بررسی تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی برای نمونه 3YSZ وجود حفره‌هایی را در سطح نمونه آشکار ساخت. دانه‌ها دارای شکل و اندازه یکنواخت بوده و اندازه دانه‌ها $110 nm$ تخمین زده شد. اندازه حفره‌ها نیز بسیار ریز و حدود $100 nm$ تخمین زده شد.
۸. نتایج بررسی تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی برای نمونه‌های مرکب نشان داد که این نمونه‌ها

تراکم خوبی دارند. هرچند که نمونه $3\text{YSZ}-(\text{.}95)\text{AL}_2\text{O}_3$ ($\text{.}5$) دارای ترک‌های ریز زیادی در سطح خود می‌باشد که می‌تواند به دمای تفجوشی پایین این نمونه نسبت داده شود.

۹. نتایج سختی و مدول الاستیک برای نمونه 3YSZ در دمای تفجوشی 1200°C و نمونه‌های مرکب مقادیر پایینی را نشان می‌دهد. در حالی که برای نمونه 3YSZ با دمای تفجوشی 1600°C و نمونه آلومینا در حالی که از چسب در ترکیب اولیه دوغاب استفاده شده و دمای تفجوشی بالا انتخاب شده است، مقدار سختی بالا به دست آمده است. این نتایج بیان می‌کند که عامل سختی پایین نمونه‌های الکترولیتی و مرکب نمی‌تواند فرآیند چاپ جوهرافشان باشد و می‌توان علت آن را عدم استفاده از چسب در ترکیب اولیه دوغاب و دمای تفجوشی پایین دانست.

۴-۲- پیشنهاد ادامه کار

از مهم‌ترین پیشنهادهایی که می‌توان در راستای این پایان‌نامه به علاقه‌مندان فعالیت در زمینه چاپ‌گر جوهرافشان و پیل سوختی اکسید جامد توصیه نمود، به صورت موردی در زیر بیان شده است.

۱. بهینه‌سازی شرایط تفجوشی برای افزایش سختی نمونه‌های تهیه شده
۲. بررسی خواص الکتریکی لایه‌های تهیه شده
۳. استفاده از چسب در ترکیب دوغاب‌های الکترولیتی استفاده شده در پایان‌نامه و بررسی خواص لایه‌های به‌دست آمده
۴. ساخت الکترولیت از جنس 8YSZ، 5YSZ و ترکیبات متفاوت از پودرهای 8YSZ و 5YSZ، 3YSZ و مقایسه خواص الکتریکی و مکانیکی لایه‌ها با یکدیگر
۵. ساخت لایه‌های کاتد و آند و در نهایت ساخت تک سل پیل سوختی اکسید جامد با دستگاه چاپ‌گر معرفی شده
۶. استفاده از چاپ‌گر جوهرافشان پیزوالکتریک برای چاپ دوغاب‌های استفاده شده در این پایان‌نامه و مقایسه نتایج آزمایش حاصل با نتایج موجود در این پایان‌نامه
۷. ساخت دستگاه محرک زیرلایه برای تهیه لایه‌هایی با ابعاد بزرگ
۸. شبیه‌سازی فرآیند چاپ جوهرافشان با استفاده از نرم‌افزارهای تحلیلی برای بررسی قابلیت چاپ دوغاب‌های مختلف
۹. بررسی اثر صافی سطح زیرلایه بر کیفیت سطح نمونه‌ها
۱۰. ساخت الکترولیت لوله‌ای به روش چاپ جوهرافشان

منابع

- [1] Kunusch, C., Puleston, P. and Mayosky, M., (2012), "*Sliding-Mode control of PEM fuel cells*", Springer Science & Business Media.
- [2] Leming, A., (2000), M. Sc. thesis: "Fabrication of Yttria stabilized zirconia thin films on porous substrates for fuel cell applications", Lawrence Berkeley National Laboratory, University of California.
- [3] Zhao, T., Kreuer, K. D. and Van Nguyen, T., (2007), "*Advances in fuel cells*", Vol. 1, Elsevier.
- [4] Gou, B., Na, W. and Diong, B., (2009), "*Fuel cells: modeling, control, and applications*", CRC press.
- [5] Hoogers, G., (2002), "*Fuel cell technology handbook*", CRC press.
- [6] Huang, K. and Goodenough, J.B., (2009), "*Solid oxide fuel cell technology: principles, performance and operations*", Elsevier.
- [7] Wu, J. and Liu, X., (2010), "Recent development of SOFC metallic interconnect", *Journal of materials science & technology*, 26(4): p. 293-305.
- [۸] دودانگه‌ای، س.، (۱۳۹۲)، پایان نامه کارشناسی ارشد: "تهیه الکترولیت لوله شکل پایه زیر کونیا به روش لایه‌نشانی الکتروفوریتیک"، دانشکده مکانیک، دانشگاه صنعتی شاهرود.
- [9] Williams, M.C., (2000), "*Fuel cell handbook*", US Department of Energy, Morgantown.
- [۱۰] اصلی نژاد، م. ه. و صادق زاده، س. م.، (۱۳۸۹)، "مقایسه فنی و اقتصادی پیل‌های سوختی در تولید هم‌زمان برق و حرارت در مقیاس‌های کوچک"، اولین همایش ملی فناوریهای نوین در علوم مهندسی، مشهد، مؤسسه آموزش عالی خاوران.
- [11] Sholklapper, T. Z., (2007), PhD. thesis: "Nanostructured solid oxide fuel cell electrodes", Nano letters, University of California.
- [12] Singhal, S. C. and Kendall, K., (2003), "*High-temperature solid oxide fuel cells: fundamentals, design and applications*", Elsevier.
- [13] Stambouli, A. B. and Traversa, E., (2002), "Solid oxide fuel cells (SOFCs): a review of an environmentally clean and efficient source of energy", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 6(5): p. 433-455.
- [14] Huang, K. and Singhal, S. C., (2013), "Cathode-supported tubular solid oxide fuel

cell technology: A critical review", *Journal of Power Sources*, 237: p. 84-97.

[15] <http://www.doitpoms.ac.uk>.

[۱۶] سالاری، ف.، (۱۳۹۳)، پایان نامه کارشناسی ارشد: "بررسی امکان تهیه الکترولیت لوله ای پایه زیرکونیا به روش چاپ توری"، دانشکده مهندسی مکانیک، دانشگاه صنعتی شاهرود.

[17] Verbraeken, M., (2005), M. Sc. thesis: "Advanced Supporting Anodes for Solid Oxide Fuel Cells", Faculty of Science and Technology, University of Twente.

[18] Li, C., Shi, H., Ran, R., Su, C. and Shao, Z., (2013), "Thermal inkjet printing of thin-film electrolytes and buffering layers for solid oxide fuel cells with improved performance", *International Journal of Hydrogen Energy*, 38(22): p. 9310-9319.

[19] Ko, C., Kerman, K. and Ramanathan, S., (2012), "Ultra-thin film solid oxide fuel cells utilizing un-doped nanostructured zirconia electrolytes". *Journal of Power Sources*, 213: p. 343-349.

[20] Crowley, K., Morrin, A., Hernandez, A., O'Malley, E., Whitten, P. G., Wallace, G. G., Smyth, M. R. and Killard, A. J., (2008), "Fabrication of an ammonia gas sensor using inkjet-printed polyaniline nanoparticles", *Talanta*, 77(2): p. 710-717.

[21] Tomov, R., Krauz, M., Jewulski, J., Hopkins, S., Kluczowski, J., Glowacka, D. and Glowacki, B., (2010), "Direct ceramic inkjet printing of yttria-stabilized zirconia electrolyte layers for anode-supported solid oxide fuel cells", *Journal of Power Sources*, 195(21): p. 7160-7167.

[22] Cui, W., Lu, W., Zhang, Y., Ling, G., Wei, T. and Jiang, L., (2010), "Gold nanoparticle ink suitable for electric-conductive pattern fabrication using ink-jet printing technology", *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 358(1): p. 35-41.

[23] Gizachew, Y., Escoubas, L., Simon, J., Pasquinelli, M., Loiret, J., Leguen, P., Jimeno, J., Martin, J. *et al.*, (2011), "Towards ink-jet printed fine line front side metallization of crystalline silicon solar cells", *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 95: p. S70-S82.

[24] Xu, T., Jin, J., Gregory, C., Hickman, J. J. and Boland, T., (2005), "Inkjet printing of viable mammalian cells", *Biomaterials*, 26(1): p. 93-99.

[25] Chou, D. T., Wells, D., Hong, D., Lee, B., Kuhn, H. and Kumta, P. N., (2013), "Novel processing of iron-manganese alloy-based biomaterials by inkjet 3-D printing", *Acta biomaterialia*, 9(10): p. 8593-8603.

[26] Upcraft, S. and Fletcher, R., (2003), "The rapid prototyping technologies", *Assembly Automation*, 23(4): p. 318-330.

- [27] Chia, H. N. and Wu, B. M., (2015), "Recent advances in 3D printing of biomaterials", *Journal of biological engineering*, 9(1): p. 1.
- [28] Ding, X., Li, Y., Wang, D. and Yin, Q., (2003), "Preparation of $(\text{Ba}_x \text{Sr}_{1-x}) \text{TiO}_3$ sols used for ceramic film jet-printing", *Materials Science and Engineering: B*, 99(1): p. 502-505.
- [29] Noguera, R., Lejeune, M. and Chartier, T., (2005), "3D fine scale ceramic components formed by ink-jet prototyping process", *Journal of the European Ceramic Society*, 25(12): p. 2055-2059.
- [30] Özkol, E., (2012), PhD. thesis: "Evaluation of the direct inkjet printing method for the fabrication of three-dimensional ceramic components", Lehrstuhl für Keramik und feuerfeste Werkstoffe und Institut für Gesteinshüttenkunde.
- [31] Teranishi, R., Fujiwara, T., Watanabe, T. and Yoshimura, M., (2002), "Direct fabrication of patterned PbS and CdS on organic sheets at ambient temperature by on-site reaction using inkjet printer", *Solid State Ionics*, 151(1): p. 97-103.
- [32] Bucknall, D., (2005), "*Nanolithography and patterning techniques in microelectronics*", Elsevier.
- [33] Derby, B., (2010), "Inkjet printing of functional and structural materials: fluid property requirements, feature stability, and resolution", *Annu. Rev. Mater. Res.*, 40: p. 395-414.
- [34] Derby, B. and Reis, N., (2003), "Inkjet printing of highly loaded particulate suspensions", *Mrs Bulletin*, 28(11): p. 815-818.
- [35] Heinzl, J., (2008), "Ink Jets", *Comprehensive Microsystems*, 3: p. 335-368.
- [36] Lim, S., (2012), PhD. thesis: "Inkjet Printability of Electronic Materials Important to the Manufacture of Fully Printed OTFTs", Chemical Engineering, Western Michigan University.
- [37] Liu, X., Tarn, T. J., Huang, F. and Fan, J., (2014), "Recent advances in inkjet printing synthesis of functional metal oxides", *Particuology*, 19: p. 1-13.
- [38] Le, H. P., (1998), "Progress and trends in ink-jet printing technology", *Journal of Imaging Science and Technology*, 42(1): p. 49-62.
- [39] Sankir, N. D., (2005), PhD. thesis: "Flexible electronics: materials and device fabrication", Polytechnic Institute, Virginia University.
- [40] Soltman, D. B., (2011), PhD. thesis: "Understanding inkjet printed pattern generation", Electrical Engineering and Computer Sciences, University of California.

- [41] Lonini, L., Accoto, D., Petroni, S. and Guglielmelli, E., (2008), "Dispensing an enzyme-conjugated solution into an ELISA plate by adapting ink-jet printers", *Journal of biochemical and biophysical methods*, 70(6): p. 1180-1184.
- [42] Svanholm, E., (2007), PhD. thesis: "Printability and ink-coating interactions in inkjet printing", Chemical Engineering, Karlstad University.
- [43] Ngamna, O., Morrin, A., Killard, A. J., Moulton, S. E., Smyth, M. R. and Wallace, G. G., (2007), "Inkjet printable polyaniline nanoformulations", *Langmuir*, 23(16): p. 8569-8574.
- [44] Calvert, P., (2001), "Inkjet printing for materials and devices", *Chem. Mater.*, 13(10): p. 3299-3305.
- [45] Reboa, P. F., Moffatt, J. R. and Knight, W. R., Hewlett-Packard Company, (2002), "Inkjet ink having improved directionality by controlling surface tension and wetting properties", *U.S. Patent 6, 478, 418*.
- [46] Mott, M. and Evans, J., (1999), "Zirconia/Alumina functionally graded material made by ceramic ink jet printing", *Materials Science and Engineering: A*, 271(1): p. 344-352.
- [47] El-Toni, A. M., Yamaguchi, T., Shimizu, S., Fujishiro, Y. and Awano, M., (2008), "Development of a Dense Electrolyte Thin Film by the Ink-Jet Printing Technique for a Porous LSM Substrate", *J. Am. Ceram. Soc.*, 91(1): p. 346-349.
- [48] Young, D., Sukeshini, A., Cummins, R., Xiao, H., Rottmayer, M. and Reitz, T., (2008), "Ink-jet printing of electrolyte and anode functional layer for solid oxide fuel cells", *Journal of Power Sources*, 184(1): p. 191-196.
- [49] Sukeshini, M., Cummins, R., Reitz, T. L. and Miller, R. M., (2009), "Ink-Jet Printing: A Versatile Method for Multilayer Solid Oxide Fuel Cells Fabrication", *Journal of the American Ceramic Society*, 92(12): p. 2913-2919.
- [50] Wang, C., Hopkins, S. C., Tomov, R. I., Kumar, R. V. and Glowacki, B. A., (2012), "Optimisation of CGO suspensions for inkjet-printed SOFC electrolytes", *Journal of the European Ceramic Society*, 32(10): p. 2317-2324.
- [51] Esposito, V., Gadea, C., Hjelm, J., Marani, D., Hu, Q., Agersted, K., Ramousse, S. and Jensen, S. H., (2015), "Fabrication of thin yttria-stabilized-zirconia dense electrolyte layers by inkjet printing for high performing solid oxide fuel cells", *Journal of Power Sources*, 273: p. 89-95.
- [52] Marani, D., Hjelm, J. and Wandel, M., (2014), "Rheological analysis of stabilized cerium-gadolinium oxide (CGO) dispersions", *Journal of the European Ceramic Society*, 34(3): p. 695-702.

- [53] <http://www.lookchem.com/alpha-Terpineol>
- [54] <http://www.us-nano.com>
- [55] <http://en.wikipedia.org/wiki/Isopropanol>
- [56] <http://www.merckmillipore.com/US/en/product>
- [57] Yarin, A., (2006), "Drop impact dynamics: splashing, spreading, receding, bouncing...", *Annu. Rev. Fluid Mech.*, 38: p. 159-192.
- [58] Fischer-Cripps, A. C., (2011), "*Nanoindentation*", Vol. 1: Springer.
- [59] Cinar, S., (2013), PhD. thesis: "Rheological behavior of oxide nanopowder suspensions", Materials Science and Engineering, Iowa State University.
- [60] <http://www.sigmaaldrich.com/chemistry/solvents/2-propanol>
- [61] <http://solvdv.ncms.org>
- [62] <https://www.kruss.de/services/education-theory/glossary/wilhelmy-plate-method/>
- [63] Tomov, R. I., Dudek, M., Hopkins, S. C., Krauz, M., Wang, H., Wang, C., et al, (2013), "Inkjet printing of direct carbon solid oxide fuel cell components", *J. Electrochem. Soc.*, 57(1): pp. 1359-1369.
- [64] Rahul, S. H., Balasubramanian, K. and Venkatesh, S., (2015), "Inkjet printing of yttria-stabilized-zirconia nano particles on metal substrates", *International journal of precision engineering and manufacturing*, 16(12): pp. 2553-2561.

Abstract

Solid Oxide Fuel Cells (SOFCs) are electrochemical devices to produce clean energy that converts chemical energy into electrical energy. Their need for high operating temperature made a challenge for commercialization of SOFCs. Reducing the thickness of the electrolyte layer is the most effective way for reducing the operating temperature of SOFCs. Inkjet printing that is a familiar method for printing computer data onto a paper, has become a high yield and cost effective method in the past few years to preparation of thin films.

In this thesis, prepared suspensions from Yttria Stabilized Zirconia (YSZ) were used to produce thin electrolyte layers on the graphite substrates. In order to evaluate the printability, rheological properties of suspensions consist of density, surface tension and viscosity were measured. Printed layers were pre-sintered at 900 °C to burn out graphite substrate and polymeric materials. The effects of time and temperature of sintering were investigated in order to get dense and non-defective layers. The thicknesses of layers were measured by optical microscope that was showed a non-uniform thickness of layers by the average amount of about 60 μm after 400 times of sequential printing. Structural properties were examined by Scanning Electron Microscopy (SEM) and X-Ray Diffraction (XRD). Also, mechanical properties were examined by Nano indentation. Experimental results revealed that inkjet printing can be as an acceptable and commercialize method to produce thin film electrolytes in SOFCs.

Keywords: solid oxide fuel cell, inkjet printing, Yttria Stabilized Zirconia, mechanical properties



Shahrood University of Technology
Department of Mechanical Engineering

**Feasibility of fabrication of thin dense ceramic layers from Zircania by
3D printing**

Written by
Alireza Badihy Najafabadi

Supervisor
Dr. Mojtaba Ghatee

September 2016