



دانشکده مهندسی شیمی و مواد پایان نامه کارشناسی ارشد مهندسی مواد مرکب

بررسی خصوصیات میکرو لولههای کامپوزیتی نیکل/زیرکونیای پایدار شده تهیهشده به روش اکستروژن

نگارنده:

سعيد عباسي

استاد راهنما:

دكتر مجتبى قطعى

شهریور ماه ۱۳۹۸

			*	
شماره: ۹۸٬۱۹۲ تاريخ: ۹۸٬۷۱۲	ŕ	باسمەتعالى	مر المراجع المراجع المراجع الم	
			مديريت تحصيلات تكميلي	

#### فرم شماره (۳) صورتجلسه نهایی دفاع از پایان نامه دوره کارشناسی ارشد

با نام و یاد خداوند متعال، ارزیابی جلسه دفاع از پایان نامه کارشناسی ارشد آقای سعید عباسی با شماره دانشجویی ۹۵۰۹۹۸۴ رشته مهندسی سرامیک گرایش مواد مرکب تحت عنوان بررسی خصوصیات میکرو لولههای کامپوزیتی نیکل/زیرکونیای پایدار شده تهیهشده به روش اکستروژن که در تاریخ ۱۳۹۸/۰۶/۲۰ با حضور هیأت محترم داوران در دانشگاه صنعتی شاهرود برگزار گردید به شرح ذیل اعلام می گردد:

مردود 🗌 عمل آ	•		نبول (با درجه: ۲۰۰۰) می میلید. وع تحقیق: نظری 🗌
امضاء	مرتبة علمي	نام ونام خانوادگی	عضو هیأت داوران
5-	استاديار	مجتبى قطعى	۱_ استادراهنمای اول
			۲- استادراهنمای دوم
			۳- استاد مشاور
RE	استاد <u>یار</u>	ماشاءالله رضاكاظمى	۴– نماینده تحصیلات تکمیلی
H	استاديار	مجيد محمدي	۵- استاد ممتحن اول
4	استادیار	محسن کریمی	۶-۔ استاد ممتحن دوم

الم وَ ثَامَ خَانُواد كَنْ نَزْمِيسَ دانشكده: تاريخ وامضاء 9A, V, YY تبصره: در صورتی که کسی مردود شود ملکثر مکیل دیگر (در مدت مجاز تح پایان نامه خود دفاع نماید (دفاع

مجدد نباید زودتر از ۴ ماه برگزار شود).

این مایان نامه راضمن تشکر و سیاس سیکران و در کال افخار و امتنان تقدیم می نمایم:



حهان را، انسان را، عقل را، علم را، معرفت را، عشق را

به مقدس ترین واژه در لغت مامه دلم ، **مادر** مهربانم

و به استادان فرزانه و فرهیخته ای که با نکته پای دلاویز و گفته پای بلند بمواره راهها و راه کشایم در اتمام و الحال پایان نامه

بوده اند.

# سپاسگزاری

با تشکر و سپاس بیحد به درگاه باریتعالی که نخستین و بزرگترین یاریگر بندگان در آغاز و پایان هر کاری است.

با تقدیر و تشکر از اساتید محترم جناب آقای دکتر مجتبی قطعی و جناب آقای دکتر سیدهادی قادری که در طی مراحل مختلف این تحقیق، صبورانه و مشفقانه راهنمایی کردهاند.

و با تشکر خدمت همه دوستان و عزیزانی که به نوعی مرا در این کار یاری نمودند.

# تعهدنامه

#### این جانب **سعید عباسی** دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته مهندسی سرامیک گرایش موادمر کب دانشگاه

صنعتی شاهرود نویسنده پایان نامه با موضوع بررسی خصوصیات میکرو لولههای کامپوزیتی

نیکل/زیرکونیای پایدار شده تهیهشده به روش اکستروژن تحت راهنمایی دکتر مجتبی قطعی متعهد

#### مىشوم:

- تحقيقات در اين پايان نامه توسط اينجانب انجام شده است و از صحت و اصالت برخوردار است.
  - در استفاده از نتایج پژوهشهای محققان دیگر به مرجع مورد استفاده استناد شده است.
- مطالب مندرج در پایان نامه تاکنون توسط خود یا فرد دیگری برای دریافت هیچ نوع مدرک یا امتیازی در هیچ جا ارائه نشده است.
- کلیه حقوق معنوی این اثر متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود میباشد 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 تأثیر گذار بوده اند در مقالات مستخرج از پایان نامه رعایت می گردد.
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه، در مواردی که از موجود زنده( یا بافتهای آنها) استفاده شده است ضوابط و اصول اخلاقی رعایت شده است.
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه، در مواردی که به حوزه اطلاعات شخصی افراد دسترسی یافته یا استفاده شده است اصل رازداری، ضوابط و اصول اخلاق انسانی رعایت شده است.

تاريخ : امضاء دانشجو

#### مالکیت نتایج و حق نشر

- کلیه حقوق معنوی این اثر و محصولات آن(مقالات، مستخرج، کتاب، برنامههای رایانهای، نرم-افزارها و تجهیزات ساخته شده) متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود است. این مطلب باید به نحو مقتضی در تولیدات علمی مربوطه ذکر شود.
  - استفاده از اطلاعات نتایج موجود در پایاننامه بدون ذکر مرجع مجاز نیست.

#### چکیدہ

یپلهای سوختی، دستگاههای الکتروشیمیایی هستند که انرژی شیمیایی ذخیرهشده در سوخت را به انرژی الکتریکی تبدیل میکنند. این پیلها به دو صورت صفحهای و لولهای طراحی می شوند که نوع میکرو لولهای آن به دلیل چگالی توان بالاتر، شروع به کار سریعتر، ثبات در برابر سیکلهای حرارتی و ... از اهمیت بالاتری برخوردار است. در این پژوهش از روش اکستروژن برای تولید لایه آندی میکرو لوله پیل سوختی اکسید جامد به دلیل توزیع چگالی یکنواخت، مقادیر کم افزودنی، تولید میکرو لوله با ضخامت کم، سرعت بالا و اقتصادی بودن فرآیند استفاده شد. برای انجام این پژوهش پس از طراحی و ساخت قالب اکسترود، ترکیب مناسب اکسترود خمیر آندی و گرافیتی بر اساس خواص رئولوژیکی به دست آمده از آزمونهای جاروب فرکانسی و اندازهگیری ویسکوزیته تعیین شد. ترکیب پایه خمیر آندی به درصد وزنی شامل ۷۹/۵٪ پودر NiYSZ، ۳٪ گلیسیرین، ۱۵/۵٪ آب مقطر و ۲٪ متیل سلولز و ترکیب خمير گرافيتي شامل ۵۹٪ پودر گرافيت، ۲٪ گليسيرين، ۳۵/۵٪ آب مقطر و ۳/۵٪ متيل سلولز بود. بهمنظور بررسی تأثیر تخلخلساز گرافیتی روی چگالی، ویسکوزیته و اکسترود پذیری خمیر آندی، خمیرهایی با صفر، ۵، ۱۰ و ۲۰ درصد وزنی تخلخلساز آماده شد. بهمنظور بررسی خواص رئولوژی نمونههای اکسترود شده، آزمون کشش و آزمون آنالیز دینامیکی-مکانیکی انجام شد. برای بررسی تأثیر دمای تفجوشی روی چگالی، سختی، میانگین اندازه ضخامت جداره و استحکام خمشی، نمونهها در دماهای مختلف ۹۰۰، ۱۰۰۰، ۱۱۰۰، ۱۲۵۰ و ۱۴۰۰ درجه سانتی گراد تفجوشی شدند. و بهمنظور بررسی ریزساختار شکست و بررسی تخلخلها، آزمون FESEM انجام گرفت.

**کلمات کلیدی :** پیل سوختی اکسید جامد، میکرو لوله، اکستروژن، رئولوژی، خواص مکانیکی، آند

# فهرست مطالب

۱.	فصل ۱ مقدمه
٣	۱-۱- تعريف پيل سوختى
٣	۲-۱ انواع پیلهای سوختی
۴	۲-۱-۲ پیلهای سوختی قلیایی (AFC)
۵	۱-۲-۱ پیلهای سوختی فسفریک اسید (PAFC)
۵	۱-۲-۲ پیلهای سوختی کربنات مذاب (MCFC)
٧	۲-۲-۱ پیل سوختی غشای تبادل پروتون (PEMFC)
٨	۱-۲-۵ پیلهای سوختی متانول مستقیم (DMFC)
٩	۱-۲-۶ پیلهای سوختی اکسید جامد (SOFC)
٩	۱-۳ پیلهای سوختی اکسید جامد (SOFC)
۱	۱-۳-۱ طراحی پیل سوختی اکسید جامد
۱	۱-۳-۱ طراحی پیل سوختی اکسید جامد صفحهای
۱	۱-۳-۳ طراحی پیل سوختی اکسید جامد لولهای۴
۱	۱-۳-۴ طراحی پیل سوختی اکسید جامد میکرو لوله ای
۱	۹-۱ اجزای پیل سوختی اکسید جامد۶
۱	٩-١-٢ الكتروليت
۱	۲-۴-۱ کاتد
۱	۱ –۴–۳ آند۸
٢	۱–۵ روش ساخت میکرو لوله۰

۵-۱ اکستروژن	۱ – د
۰ -۲ انواع اکستروژن۰	۱ – ۱
۶ رئولوژی	۶-۱
۲-۶ روشهای اندازه گیری رئولوژی۳	۲_۶
۴-۱-۱ روشهای چرخشی۴	۲_۶
۲-۱-۶ روشهای کششی (Extensional)۴	۲_۶
۷ مروری بر منابع۷	(-1
۸ جنبه جدید۸	۱–۱
ل ۲ روش آزمایشگاهی۴٬	فص
۱ مواد اولیه و تجهیزات مورد استفاده۹	۲-۱
٢ طراحي قالب٩	۲-۲
۲ روش انجام آزمایش۸	۲–۲
۲-۱ آمادەسازى چسب	۲–۲
۲-۲ آمادهسازی خمیر NiOYSZ و خمیر گرافیتی۸	۲–۲
۲-۳ آزمونهای رئولوژی۹	۲–۲
۲-۴ اکستروژن و خشک کردن۹	۲–۲
۲–۵ تفجوشی۱	۲–۲
۴ بررسی ضخامت جداره و چگالی۴	۲-۲
۵ آزمون میکروسختی سنجی۴	۲–۷
۶ آزمون استحكام۴	۶_۲
۷ آزمون میکروسکوپ الکترونی روبشی نشرمیدانی (FESEM)	/-۲

۴۷	فصل ۳ نتایج و بحث
۴۹	۳–۱ آزمونهای رئولوژی
۵۰	۳-۱-۱ نتایج آزمون جاروب فرکانسی خمیرها سیسیسی
۵۱	۳–۱–۲ نتایج آزمون ویسکوزیته
۵۴	۳-۱-۳ نتایج آزمون مکانیکی-دینامیکی
۵۵	۳–۱–۴ نتایج آزمون کشش
لولەھا	۳-۲ نتایج تاثیر تفجوشی بر ضخامت جداره و چگالی میکرو
۶۱	۳-۳ نتایج تعیین درصد تخلخل
۶۲	۳-۴ نتایج آزمون میکرو سختی سنجی
۶۲	۵-۳ نتایج آزمون استحکام خمشی و توزیع ویبول
۶۲	۳-۵-۱ نتایج آزمون استحکام خمشی
۶۴	۳-۵-۲ نتایج توزیع ویبول
۶۷	۳-۶ نتایج آزمون میکروسکوپ الکترونی روبشی نشرمیدانی
۲۱ EDS	۲–۶-۳ نتایج آزمون (Energy Dispersive Spectroscopy)
۷۳	فصل ۴ نتیجه گیری
۷۵	۴-۱ نتیجه گیری
٧۶	۲-۴ پیشنهاد برای کارهای آینده
ΥΥ	پيوست ها
٨۵	مراجع

# فهرست اشكال

۴	کل ۱-۱ پیل سوختی قلیایی	ش
۶	کل ۱-۲ پیل سوختی فسفریک اسید	ش
۶	کل ۱-۳ اصول کاری پیل سوختی کربنات مذاب	ش
۷	کل ۱-۴ شماتیک پیل سوختی غشای تبادل پروتون	ش
λ	کل ۱–۵ اصول اجرایی پیل سوختی متانول مستقیم سیسیسی	ش
یدروژن و مونوکسید ۱۱۱	کل ۱-۶ واکنشهای جداگانه آند و کاتد هنگام استفاده از سوختهای ه ربن	ش کر
١٢	کل ۱-۷ طراحی صفحه ای SOFC	ش
۱۳	کل ۱–۸ انواع پیکربندیهای پیل سوختی اکسید جامد	ش
۲۵	کل ۱-۹ هندسه صفحه-مخروط و صفحه-صفحه	ش
۲۵	کل ۱-۱۰ تصویر آزمون کشش با رئومتر	ش
۳۷	كل ۲-۱ نقشه قالب اكسترود	ش
۳۸	کل ۲-۲ آمادهسازی چسب متیل سلولز	ش
۴۰	کل ۲-۳ خمیرهای آندی و گرافیتی آماده شده برای اکسترود	ش
۴۰	کل ۲–۴ دستگاه رئومتر	ش
ونههاي اكسترود	كل ۲-۵ الف) اجزاى قالب ب) قالب بسته شده ج) مرحله اكسترود د) نم	ش
۴۲	ئىدە	ڎ
۴۳	کل ۲-۶ دستگاه محاسبه چگالی به روش ارشمیدس	ش
49	کل ۲-۷ دستگاه اندازه گیری استحکام خمشی سه نقطه	ش
۴٩	کل ۳-۱ تاثیر 'G و ''G بر رفتار مواد	ش

	فف	ولهای ذخیره و اتلا	ی گرافیت بر مد	اثير درصد وزن	لکل ۳–۲ ت	ث
	۵۲		خميرها	ىنحنى سيلان	لکل ۳–۳ م	ث
	یته خمیرها۵۴	، اکسترود با ویسکوز	خ برش در لحظه	مودار رابطه نر	لکل ۳–۴ نا	ث
	اکسترود شده۹	، کششی نمونههای	'E و "E با تنشر	مودار تغييرات	لکل ۳–۵ نا	ث
	۵۶	NiYSZ 0%W	ِنش نمونه t Gr	مودار تنش-کر	لکل ۳-۶ نا	ث
	۵۶	NiYSZ 5%W	ٍنش نمونه t Gr'	مودار تنش-کر	لکل ۳–۷ ن	ث
	۵۷	NiYSZ 10%W	ِنش نمونه t Gr'	مودار تنش-کر	لکل ۳–۸ نا	ث
	۵۷	NiYSZ 20%W	ِنش نمونه t Gr'	مودار تنش-کر	لکل ۳–۹ نا	ث
	۵۸	خطی	كرنش مواد غير-	منحنى تنش	لکل ۳–۱۰	ث
	تخلخلساز روی چگالی	نوشی و درصد وزنی	فزایش دمای تفج	نمودار تأثير اف	لکل ۳–۱۱	ث
	۶۱				مونەھا	i
	ئىدە۶۷	Ni' های تفجوشی ن	YSZ 0% wt Gr	نمودار ويبول	لکل ۳–۱۲	ث
NiY	دمای C° ۱۰۰۰ الف) SZ 0%	رصد تخلخلساز در	ىلھا با افزايش د محمد بيد د	تغييرات تخلخ	لکل ۳–۱۳	ث
	۶۸		NiYSZ 2	NiY ج) 0%	SZ 5% (J	ب
NiY	دمای C° ۱۴۰۰ الف)   SZ 0%؟ ۶۹	رصد تخلخلساز در 	ئلھا با افزایش د NiYSZ 2	تغييرات تخلخ NiY ج) %0%	ىكل ۳–۱۴ د) SZ 5%	ث ب
	۷۰ ۱۴۰۰ °C (ب ۱۰۰۰ °۱	افزایش دما الف) C	، %NiYSZ با	تغييرات نمونه	لکل ۳–۱۵	ث
	۷۰ ۱۴۰۰ °C (ب ۱۰۰۰ '	افزایش دما الف) C°	، NiYSZ 5% با	تغييرات نمونه	لکل ۳–۱۶	ث
	۷۱ ۱۴۰۰ °C (ب ۱۰۰۰ °C	با افزایش دما الف)	NiYSZ 20%	تغييرات نمونه	لکل ۳–۱۷	ث
	ی شده در C° ۱۴۰۰۷۱	%NiYSZ تفجوش	ED برای نمونه	طيف آناليز S	لکل ۳–۱۸	ش

# فهرست جداول

، ۱-۱ ویژگیهای طراحی پیلهای صفحهای۱۴	جدول
، ۱ -۲ ویژگیهای پیکربندیهای مختلف پیل سوختی اکسید جامد	جدول
، ۱–۳ مدلهای رایج برای توصیف رفتار رئولوژیکی سیالات۲۲	جدول
۲۰۱٫ چند مدل ویسکوزیته پیشنهادشده برای دوغابها۲۴	جدول
, ۲-۲ مشخصات پودر NiOYSZ-TC	جدول
. ۲-۲ مشخصات پودر متیل سلولز۳۷	جدول
۲-۳ درصد وزنی اجزای خمیر آندی۳۹	جدول
, ۲-۲ درصد وزنی (wt%) اجزای خمیر هسته (گرافیت)۳۹	جدول
۵۲ ۲-۱ تنش تسلیم خمیرهای ساخته شده	جدول
۵۸۵۸ نتایج حاصل از منحنیهای تنش-کرنش نمونههای اکسترود شده خام	جدول
۵۹ ۲-۳ ضخامت جداره میکرو لولهها در دماهای مختلف	جدول
۲-۳ محاسبه چگالی نمونه تفجوشی شده در دمای ℃ ۹۰۰	جدول
۵-۳ محاسبه چگالی نمونه تفجوشی شده در دمای ℃ ۱۱۰۰	جدول
ه ۲-۶ محاسبه چگالی نمونه تفجوشی شده در دمای ℃ ۱۴۰۰	جدول
۵ ۳-۷ تاثیر دمای تفجوشی بر درصد تخلخل نمونههای مختلف	جدول
, ۳-۸ میانگین سختی نمونه های تفجوشی شده با درصدوزنیهای تخلخلزای ب	جدول مختلف
۵٫۳-۹ نتایج بهدستآمده از آزمون خمش سهنقطه برای NiYSZ 0% wt Gr تفجوشی در دمای ℃ ۹۰۰	جدول شده د
س۳–۱۰ نتایج بهدستآمده از آزمون خمش سهنقطه برای wt Gr %Wi SZ 0% wt Gr تفجوشی در دمای ℃ ۱۲۵۰	جدول شده د

	جدول ۳–۱۱ نتایج بهدستآمده از آزمون خمش سهنقطه برای NiYSZ 0% wt Gr تفجوشی شده در دمای C° ۱۴۰۰
	جدول ۳-۱۲ میانگین استحکام خمشی و انحراف معیار NiYSZ 0% wt Gr های تفجوشی شده
	جدول ۳–۱۳ دادههای مدول ویبول نمونه NiYSZ 0% wt Gr تفجوشی شده در دمای ۹۰۰ °C
	جدول ۳–۱۴ دادههای مدول ویبول نمونه NiYSZ 0% wt Gr تفجوشی شده در دمای ۱۲۵۰ °C
°C	جدول ۳-۱۵ دادههای مدول ویبول نمونه NiYSZ 0%wt Gr تفجوشی شده در دمای ۱۴۰۰
	جدول ۳-۱۶ خواص ویبول NiYSZ 0%wt Gr های تفجوشی شده در دماهای مختلف۶۶
	جدول ۳-۱۷ نتایج آنالیز عنصری نمونه C° 1400 - NiYSZ 0%

# فصل اول مقدمه و مروری بر منابع

#### مقدمه

# ۱-۱- تعريف پيل سوختي

امروزه به دلیل بحران سوخت توجه ویژهای به پیلهای سوختی<sup>۱</sup> می شود که انرژی شیمیایی سوخت و اکسیدکننده را به انرژی الکتریکی تبدیل می کند[۱]. در آند پیل سوختی، واکنش اکسیداسیون انجام می گردد والکترون تولیدشده وارد مدار خارجی شده و سپس به کاتد وارد می شود. یون مثبت تولیدی در آند با عبور از الکترولیت به سمت کاتد رفته و در حضور کاتالیزور با اکسیژن هوا و الکترونی که از مدار خارجی به قسمت کاتد وارد شده است به آب تبدیل می گردد[۲].

# ۲-۱- انواع پیلهای سوختی

پیلهای سوختی قلیایی (Alkaline fuel cell)
پیلهای سوختی فسفریک اسید (Phosphoric acid fuel cell)
پیلهای سوختی کربنات مذاب (Molten carbonate fuel cell)
پیلهای سوختی پلیمری (Proton Exchange Membrane fuel cell)
پیلهای سوختی متانول مستقیم (Direct methanol fuel cell)
پیلهای سوختی اکسید جامد (Solid oxide fuel cell cell)

<sup>&#</sup>x27; Fuel Cell

## AFC) پیلهای سوختی قلیایی(AFC)

پیلهای سوختی قلیایی (AFC) یکی از پیشرفتهترین فنآوریها هستند که از سال ۱۹۶۰ توسط NASA در برنامههای آپولو و شاتل فضایی استفادهشده است. این پیلها در میان پربازدهترینهای تولید برق با بازده ۷۰٪ هستند. از یک محلول آبی هیدروکسید پتاسیم (KOH) که در یک زمینه پایدار شده متخلخل نگهداری میشود بهعنوان الکترولیت استفاده میشود. غلظت KOH میتواند با دمای کارکرد پیل سوختی که بین ۶۵ تا ۲۲۰ درجه سانتی گراد است، تغییر کند. واکنشهای شیمیایی آند و کاتد در AFC در زیر نشان دادهشده است. این مجموعه واکنشها در پیل سوختی باعث تولید انرژی الکتریسیته و حرارت (محصول فرعی) میشود[۳].

واكنش <i>آند</i>	$2H_2 + 4OH^- \rightarrow 4H_2O + 4e^-$
واكنش كاتد	$1/2O_2 + 4H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$
واكنش كلى	$2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$



شكل ۱-۱ پيل سوختي قليايي [۴].

۱-۲-۱ پیلهای سوختی فسفریک اسید (PAFC)

این دسته پیلها از اسید فسفریک (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) بهعنوان الکترولیت استفاده می کند که می تواند به ۱۰۰ درصد غلظت نزدیک شود. هدایت یونی اسید فسفریک در دماهای پایین کم است، بنابراین PAFC ها در محدوده بالای ۱۵۰ تا ۲۲۰ درجه سانتی گراد عمل می کنند. PAFCها بازدهی بیشتر از ۴۰٪ در تولید برق دارند و هنگامی که در کاربردهای تولید همزمان استفاده می شوند، بازده کلی تقریباً ۸۵٪ است. مجموعه واکنشهایی که در این پیل سوختی باعث تولید انرژی الکتریسیته و حرارت (محصول فرعی) می شود، به صورت زیر است [۳].

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Phosphoric Acide Fuel Cell

واكنش آند	$2H_2 \rightarrow 4H^+ + 4e^-$
واكنش كاتد	$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$
واكنش كلى	$2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$

۱-۲−۲ پیلهای سوختی کربنات مذاب (MCFC)

این پیلها در دسته پیلهای سوختی دما بالا قرار دارند و از الکترولیتی مرکب از مخلوط مذاب نمکهای کربنات استفاده میکنند. در حال حاضر دو مخلوط استفاده میشود: کربنات لیتیم و کربنات پتاسیم، یا کربنات لیتیم و کربنات سدیم. برای ذوب این نمکها و دستیابی به تحرک یونی بالا، این پیلها در دماهای بالا کار میکنند (۶۵۰ درجه سانتی گراد). واکنشهای این پیل سوختی که باعث تولید الکتریسیته میشود، به صورت زیر است [۳].



شکل ۱- ۲ پیل سوختی فسفریک اسید[۵].

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Molten Carbonate Fuel Cell

واكنش آند	$\mathrm{CO}_3^{2-} + \mathrm{H}_2 \longrightarrow \mathrm{H}_2\mathrm{O} + \mathrm{CO}_2 + 2\mathrm{e}^{-}$
واكنش كاتد	$\mathrm{CO}_{2+1/2O_2+2e^-} \rightarrow \mathrm{CO}_3^{2-2}$
واكنش كلى	$H_2 + 1/2O_2 + CO_2 \text{ (Catode)} \rightarrow H_2O + CO_2$



شکل ۱- ۳ اصول کاری پیل سوختی کربنات مذاب [۶].

### (PEMFC) پیل سوختی غشای تبادل پروتون (PEMFC)

پیلهای سوختی PEM<sup>۱</sup> از یک غشای پلیمری جامد (یک فیلم پلاستیکی نازک) بهعنوان الکترولیت استفاده میکنند. این پلیمر وقتیکه با آب اشباع شود، به پروتونها نفوذ میکند، اما هادی الکترونها نیست. سوخت این پیلها هیدروژن است و حامل بار یونهای هیدروژن (پروتون) هستند. واکنشها در الکترودها به شرح زیر است:

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell

واكنش آند	$2H_2 \rightarrow 4H^+ + 4e^-$
واكنش كاتد	$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$
واكنش كلى	$2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$



شکل ۱- ۴ شماتیک پیل سوختی غشای تبادل پروتون[۷].

دمای کاری کمتر از ۱۰۰ درجه سانتی گراد است که اجازه راهاندازی سریع را میدهد [۳].

## ۱-۲-۵ پیلهای سوختی متانول مستقیم (DMFC)

DMFC در الکترولیت پلیمری و حامل بار که پروتون است شبیه PEMFC هستند. بااین حال، متانول مایع (CH<sub>3</sub>OH) در حضور آب در آند اکسیدایز می شود و CO<sup>2</sup>، یون های هیدروژن و الکترون هایی را که از طریق مدار خارجی به عنوان محصول الکتریکی پیل سوختی حرکت می کنند، تولید می کند [۳].

<sup>&</sup>lt;sup>v</sup> Direct Methanol Fuell Cell

واكنش آند	$CH_3OH + H_2O \rightarrow CO_2 + 6H^+ + 6e^-$
واكنش كاتد	$3/2O_2 + 6H^+ + 6e^- \rightarrow 3H_2O$
واكنش كلى	$CH_{3}OH + 3/2O_{2} \rightarrow CO_{2+} 2H_{2}O$



شکل ۱- ۵ اصول اجرایی پیل سوختی متانول مستقیم [۸].

# I-۲-۹ پیل های سوختی اکسید جامد (SOFC)

پیلهای سوختی اکسید جامد<sup>۱</sup> یکی از پیلهای سوختی دمابالا هستند که در محدوده دمایی ۶۰۰ تا ۱۰۰۰ درجه سانتی گراد کار می کنند که در ادامه بهطور مفصل به آنها پرداخته می شود [۳].

<sup>&</sup>lt;sup>\</sup> Solid Oxide Fuel Cell

# **I - ۳-** پیلهای سوختی اکسید جامد (SOFC)

پیلهای سوختی اکسید جامد یکی از پیلهای سوختی دما بالا هستند که در یک محدوده دمایی گسترده از ۶۰۰ تا ۱۰۰۰ درجه سانتی گراد کار می کنند و اجازه استفاده تعدادی از سوختها را می دهند. برای کار در چنین درجه حرارت بالا، الکترولیت، یک ماده سرامیکی نازک و جامد (اکسید جامد) است که هادی یونهای اکسیژن (-O<sup>2</sup>) است که حامل بار هستند. در کاتد، مولکولهای اکسیژن هوا با اضافه شدن چهار الکترون به یونهای اکسیژن تبدیل می شوند. یونهای اکسیژن از الکترولیت عبور می کنند و در آند با هیدروژن ترکیب می شوند و چهار الکترون را آزاد می کنند. این الکترونها از یک مدار خارجی حرکت می کنند و برق و حرارت را تولید می کنند. این مجموعه واکنشها در زیر آورده شده است:

واكنش آند	$2\mathrm{H}_2 + 2\mathrm{O}^{2-} \rightarrow 2\mathrm{H}_2\mathrm{O} + 4\mathrm{e}^{-}$
واكنش كاتد	$O_2 + 4e^- \rightarrow 2O^{2-}$
واكنش كلى	$2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$

بالاترین بازده عملیاتی تولید برق در میان پیلهای سوختی در حدود ۶۰ درصد است. دمای عملیاتی بسیار بالایSOFC ها دارای مزایا و معایبی است. درجه حرارت بالا، آن ها را قادر به استفاده از سوختهای نسبتاً ناخالص میکند مانند گازهایی که از گاززدایی زغالسنگ یا گازهایی از فرآیند صنعتی و منابع دیگر به دست میآید. بااینحال، درجه حرارت بالا نیاز به مواد اولیه گرانقیمت تر دارد [۳]. SOFC یک دستگاه حالت جامد است که از مواد سرامیکی اکسیدی رسانای یونی به عنوان الکترولیت استفاده میکند. هیدروژن و مونوکسیدکربن هر دو میتوانند به عنوان سوخت در SOFC استفاده شوند همان طور که در شکل ۱-۶ دیده میشود. در SOFC یون <sup>-2</sup>O از طریق الکترولیت از کاتد به آند منتقل میشود و بنابراین آب در آند تشکیل میشود [۹]. بهطورمعمول SOFC های پایه زیرکونیا جدید بین ۸۰۰ تا ۱۱۰۰ درجه سانتی گراد عمل میکنند زیرا که در دمای بالاتر از حدود ۸۰۰ درجه سانتی گراد، زیرکونیا به یک هادی یونهای اکسیژن تبدیل میشود. آند SOFC معمولاً یک سرمت زیرکونیایی (مخلوطی از سرامیک و فلز) است. جزء فلزی نیکل است که به علت هدایت الکتریکی بالا و پایداری آن در شرایط احیای شیمیایی انتخاب شده است. در حال حاضر اکثر کاتدهای SOFC از اکسیدهای رسانای الکترونیکی و یا ترکیبی از سرامیکهای هادی الکترونیکی و هادی یونی ساخته می شوند [۹].

۱-۳-۱ طراحی پیل سوختی اکسید جامد

هندسه لولهای و صفحهای دو طرح معمول SOFC است. SOFCهای صفحهای<sup>۱</sup> چگالی توان بالاتری نسبت به طراحی لولهای دارند. کاهش قطر پیلهای لولهای چگالی توان حجمی را بهبود میبخشد. این مشاهدات منجر به اختراع SOFCهای میکرو لولهای<sup>۲</sup> (MT-SOFCs) شده است[۱۰].

<sup>&</sup>lt;sup>\</sup> Planar Solid Oxide Fuel Cell

<sup>&</sup>lt;sup>r</sup> Micro Tublar Solid Oxide Fuel Cell



شکل ۱- ۶ واکنشهای جداگانه آند و کاتد هنگام استفاده از سوختهای هیدروژن و مونوکسید کربن[۹].

#### ۱-۳-۲ طراحی پیل سوختی اکسید جامد صفحهای

ساخت پیلهای صفحهای به دلیل تکنیکهای سادهتر مانند ریخته گری نواری<sup>۱</sup> و چاپ صفحهای<sup>۲</sup> ارزان تر است. علاوه بر این، پیلهای صفحهای با توجه به طول مسیر کوتاهتر برای حرکت الکترونها از سمت آند به کاتد تولید چگالی انرژیهای بالاتری را ارائه میدهند[۱۱]. SOFC های صفحهای چگالی انرژی سطحی و حجمی بالایی را ارائه میدهند. در پیل صفحهای، اجزا بهصورت صفحات مسطح پیکربندیشدهاند. شکل ۱–۷ نمونهای از اجزای معمول یک پیل صفحهای را نشان میدهد.

<sup>&</sup>lt;sup>\</sup> Tape Casting

<sup>&</sup>lt;sup>r</sup> Screen Printing



شکل ۱- ۷ طراحی صفحهای SOFC [۱۲].

یک پیل صفحهای، مانند دیگر پیکربندی پیل، باید به گونهای طراحی شود که عملکرد الکتریکی و الکتروشیمیایی مورد نظر را به همراه یکپارچگی مکانیکی/ساختاری لازم برای پاسخگویی به نیازهای عملیاتی کاربردهای خاص تولید نیرو را داشته باشد. ویژگیهای طراحی بهصورت خلاصه در جدول ۱-۱ آورده شده است. پیلهای صفحهای را میتوان به سه دسته آندپایه<sup>۱</sup>، کاتد پایه و الکترولیت پایه تقسیم بندی کرد؛ این پیکربندیها به صورت شماتیک در شکل ۱-۸ و ویژگیهای کلیدی هر پیکربندی به صورت خلاصه در جدول ۱-۲ آمده است.

در SOFC های صفحهای الکترولیت پایه با الکترولیت YSZ، الکترولیت معمولاً ضخیمتر از ۱۰۰ میکرومتر است و این ضخامت نیاز به دمای عملیاتی حدود ۹۰۰ تا ۱۰۰۰ درجه سانتی گراد برای به حداقل رساندن تلفات اهمی الکترولیت دارد.

در پیکربندیهایی که الکترولیتهای YSZ نازک دارند (۲۰–۵ میکرومتر ضخامت؛ مثلاً پیلهای آندپایه)، پیل میتواند در دماهای پایین کار کند(کمتر از ۸۰۰ درجه سانتی گراد). مزایای کاهش دمای عملکرد برای SOFC شامل محدوده وسیعتری از انتخاب مواد، عمر طولانی تر پیل،

کاهش تنش حرارتی، قابلیت اطمینان<sup>۲</sup> بهبودیافته و خصوصاً کاهش هزینه پیل می شود. معایب عمده

<sup>&</sup>lt;sup>\</sup> Anode Support

<sup>&</sup>lt;sup>r</sup> Reliability

شامل سینتیک کند واکنش الکترودها و کاهش انرژی حرارتی است که میتواند از جریان داغ خروجی توسط یک توربین یا یک مبدل حرارتی تولید شود.

اکثر پیلهای صفحهای برای جلوگیری از نشت گاز مستلزم آببندی<sup>۱</sup> است. به دلیل الزامات شدید آببندی، یکی از تأکیداتی که هنگام طراحی می شود، به حداقل رساندن سطوح آببندی است[۱۲].



<sup>&#</sup>x27; Sealing

هدف طراحی	خواص موردنياز	
مسير كوتاه جريان		
تماس الکتریکی خوب و سطح تماس کافی		
طراحی جمع کننـده جریـان برای مســیر جریان	حداقل اتلاف اهمى	عملكرد الكتريكي
کوتاه و یکنواخت		
نشت گاز حداقل یا بدون نشت		
بدون اتصال الكتريكي	ولتاژ مدارباز كامل	
توزیع یکنواخت گاز بین پیلها و در سراسر پیل	كاهش اتلاف پلاريزاسيون	عملكرد الكتروشيميايى
دسترسی آسان گاز به محلهای واکنش		
روشی سادہ و مؤثر برای خنکسازی	خنـکســازی و توزیع یکنواخت	مديريت حرارتي
	دما	
	بالاترین گرادیان دمایی ممکن در	
	انباره	
حداقل تنش مکانیکی	اســتحکام مکانیکی برای مونتاژ و	یکپارچگی مکانیکی /
	جابجایی	ساختارى

جدول ۱-۱ ویژگیهای طراحی پیلهای صفحهای [۱۲]

**۱–۳–۳ طراحی پیل سوختی اکسید جامد لولهای** 

در حال حاضر دو نوع کلی پیلهای لولهای، یعنی پیلهایی با قطر بزرگ ( بزرگتر از ۱۵ میلیمتر ) و پیلهای میکرو لولهای با قطر بسیار کوچک (کوچکتر از ۵ میلیمتر) وجود دارد. بزرگترین مزیت پیلهای لولهای نسبت به پیلهای صفحهای این است که به هیچ آببندی دمای بالا برای جدا کردن عامل اکسایش از سوخت نیاز ندارند[۱۲]. بااینحال چگالی انرژی سطحیشان در مقایسه با پیلهای

معايب	مزايا	پیکربندی
مقاومت بالاتر به علت هدایت	پایه ساختاری نسبتاً قوی از	
كم الكتروليت	الكتروليت چگال	الكتروليت پايه
نیاز به دمای عملیاتی بالاتر برای	حساسیت کمتر به شکست به	
كاهش تلفات اهمي الكتروليت	دلیل اکسایش مجدد آند	
پتانسیل اکسایش مجدد آند	آند بسیار رسانا	
محدودیت انتقال جرم به علت	دمای عملیاتی کمتر از طریق	آند پایه
آندهای ضخیم	استفاده از الکترولیتهای نازک	
رسانایی کمتر	بدون مسائل اكسيداسيون	کاتد پایه
محدودیت انتقال جرم به علت	دمای عملیاتی کمتر از طریق	
کاتدهای ضخیم	استفاده از الکترولیت نازک	

جدول ۱-۲ ویژگیهای پیکربندیهای مختلف پیل سوختی اکسید جامد[۱۲]

صفحهای خیلی کمتر و هزینههای تولید بالاتر است. چگالی انرژی حجمی نیز برای پیلهای لولهای کمتر از پیلهای صفحهای است. به همین علت،SOFCهای لولهای با قطر بزرگ بهطور عمده برای کاربردهای تولید انرژی ثابت مناسب هستند و برای حملونقل و برنامههای نظامی جالب نیستند[۱۲].

۱-۳-۴ طراحی پیل سوختی اکسید جامد میکرو لولهای

دو مزیت اصلی برای SOFCهای میکرو لولهای وجود دارد. اولی افزایش چگالی انرژی حجمی در مقایسه با طرحهای لولهای قطر بزرگ و مزیت اصلی دیگر طراحی میکرو لولهای، مقاومت بالا در برابر شوکهای حرارتی است. درحالیکه اگر SOFCهای لولهای با قطر بزرگ بهسرعت گرم شوند تمایل به ترک خوردن دارند، پیلهای میکرو لولهای حتی زمانی که برای رسیدن به دمای کاری در زمانی حدود ۵ ثانیه با یک شعله بسیار داغ حرارت ببینند، ترک نمیخورند؛ این یک مزیت مشخص در کاربردهایی است که زمان شروع به کار بسیار مهم است[۱۲]. ازآنجاییکه سطح ویژه فعال در واحد حجم با قطر پیل رابطه عکس دارد، بهطور قابل توجهی SOFCهای میکرو لولهای دارای چگالی انرژی بالایی هستند. علاوه بر این، اندازه کوچکتر آنها گرادیان حرارتی را کاهش میدهد، به این ترتیب SOFC های میکرو لولهای در برابر سیکلهای حرارتی مقاوم هستند. در یک SOFC میکرو لولهای، پایه ساختاری معمولاً توسط یکی از لایههای فعال الکترولیت، آند و یا کاتد ارائه میشود. طراحیهای آندپایه به علت چندین ویژگی مطلوب آندهای پایه نیکلی مانند مقاومت مکانیکی خوب، هدایت الکتریکی نسبتاً بالا و خواص مناسب برای همتفجوشی<sup>۱</sup> با لایه الکترولیت بهطور گستردهای دنبال میشود[۳۳]. طرحهای کاتد پایه نیز موردبررسی قرار گرفتهاند، اما به دلیل مقاومت پلاریزاسیون بالا و ضعیف شدن عملکرد لوله کاتدی رایچ نیستند. Liu و محکاران در هنگام تغییر از یک پیل آندپایه به یک پیل دیگر کاتد پایه مشابه کاهش چگالی انرژی بیش از ۶۰ درصد را گزارش کردند. استفاده از طراحی آندپایه اجازه استفاده از یک وچگالی انرژی بیش از ۶۰ درصد را گزارش کردند. استفاده از طراحی آندپایه اجازه استفاده از یک هدایت بهتر در دماهای پایینتر) اما باید مراقبتهای اضافی برای جلوگیری از تشکیل میکرو تر ک انجام هدایت بهتر در دماهای پایینتر) اما باید مراقبتهای اضافی برای جلوگیری از تشکیل میکرو تر ک انجام شود و کاملاً از عایق گاز بودن لایه اطمینان حاصل شود[۱۱]. ویژگیهای اصلی یک ماده آند تخلخل ابالا (برای عبور گازها)، رسانایی الکتریکی و یونی، پایداری و دوام است[۴].

## ۱-۶- اجزای پیل سوختی اکسید جامد

#### 1-4-1 الكتروليت

الکترولیت باید چند ویژگی برای عملکرد موفقیت آمیز داشته باشد: چگال باشد، ترکیب مناسبی داشته باشد تا هدایت یونی خوب و مقاومت الکتریکی بالایی را در دمای کاری فراهم کند، نازک باشد، در برابر شوکهای حرارتی مقاومت کند و از لحاظ اقتصادی قابل قبول باشد[۱۵]. مواد الکترولیت، علاوه بر این که باید هدایت یونی بالا را فراهم کند، همچنین باید ثبات شیمیایی خوبی را در هر دو محیط

<sup>&</sup>lt;sup>\</sup>Co-sintering

اکسایش و احیا<sup>۱</sup> نشان دهد [۱۶]. زیر کونیای پایدارشده با ایتریا<sup>۲</sup> (YSZ) هنوز هم مؤثرترین الکترولیت برای SOFC با درجه حرارت بالا است، اگرچه چندین ماده دیگر ازجمله Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ، CeO<sub>2</sub> و Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> م مورد بررسی قرار گرفته است. زیر کونیا در هر دو محیط اکسایش و احیا که به ترتیب در کاتد و آند پیل سوختی یافت میشود، بسیار پایدار است. هدایت یونی YSZ با الکترولیتهای مایع قابل مقایسه است و میتوان آن را بسیار نازک (۵۰–۲۵ میکرومتر) ساخت برای اطمینان از اینکه اتلاف اهمی در SOFC قابل مقایسه با سایر انواع پیلهای سوختی است. مقدار کمی آلومینا ممکن است به منظور بهبود ثبات مکانیکی آن به XSZ اضافه شود. الکترولیتهای پایه زیر کونیا برای SOFC ها مناسب هستند، زیرا هدایت آنیونی خالص را ارائه میدهد. بعضی از مواد مانند CeO<sub>2</sub> و Bi<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ها مناسب به XSZ هدایت یونی بالاتری نشان میدهند اما در فشارهای جزئی اکسیژن ناپایدارند. این امر باعث ازدیاد تشکیل اکسید ناقص و افزایش هدایت الکتریکی و درنتیجه جریان الکتریکی داخلی میشود که پتانسیل پیل را پایین میآورد[۹].

۲-۴-۱ کاتد

از آنجایی که کاتدها در یک محیط به شدت اکسیدکننده کار می کنند، استفاده از فلزات پایه امکان پذیر نیست و استفاده از فلزات نجیب هزینه های هنگفتی دارد. به طور معمول <sup>۳</sup> LSM ترکیبی مناسب از نظر هدایت الکتریکی و تطبیق ضریب انبساط را فراهم می کند و برای کاربردهای پیل های سوختی اکسید جامد به صورت تجاری در دسترس است. کوبالتیت<sup>۴</sup> از نقطه نظر کاتالیزوری و رسانایی یک ماده بسیار بهتر از LSM است، ولی بیش از حد با زیر کونیا واکنش نشان داده و همچنین گسترش

<sup>&#</sup>x27; Redox

<sup>&</sup>lt;sup>r</sup> Yttrium (III) Oxide (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

<sup>&</sup>lt;sup>\*</sup> Lanthanum Strontium Manganite

<sup>&</sup>lt;sup>+</sup> Cobaltite (CoAsS)

می یابد، اما می توان با استفاده از یک پوشش محافظ 2ceO که حدود ۲ میکرومتر ضخامت دارد؛ این مشکل را رفع کرد. حتی منگنایت با زیر کونیا در بالاتر از ۱۴۰۰ درجه سانتی گراد واکنش می دهد و یک لایه عایق زیر کونات لانتانیم را ایجاد می کند که مقاومت الکتریکی را به شدت افزایش می دهد. به منظور به حداقل رساندن مقاومت در کاتد LSM خصوصاً از آنجایی که دمای کاری SOFC به زیر ۹۰۰ درجه سانتی گراد کاهش می یابد، برای تشکیل لایه کاتدی روی سطح الکترولیت، می توان پودر لحلی که در آن فاز گازی با هر دو فاز الکترولیت و الکترود همخوانی دارد.) بزرگ تر را بین مولکول های (خطی که در آن فاز گازی با هر دو فاز الکترولیت و الکترود همخوانی دارد.) بزرگ تر را بین مولکول های اکسیژن در فاز گازی، ذرات MSL و الکترولیت و الکترود همخوانی دارد.) بزرگ تر را بین مولکول های به پیل را تا ۰۱/۱ اهم در ۱ سانتی متر مربع الکترود کاهش داد [۵۵]. کاتد یک ساختار متخلخل است که باید اجازه انتقال سریع واکنش دهنده و گازهای تولیدی را بدهد. ایک ایک یک می دو معادی است اغلب به عنوان کاتد استفاده می شود [۹]. کاتد در محیطی اکسیدکننده عمل می کند؛ هدایت الکتریکی بالا و همچنین هدایت یونی بالا برای مواد کاتد در محیطی اکسیدکننده عمل می کند؛ هدایت الکتریکی بالا و همچنین هدایت یونی بالا برای مواد کاتد موردنیاز است. علاوه بر این، پایداری شیمیایی، فعالیت کاتالیزوری و سازگاری حرارتی با الکترولیت نیز باید موردتوجه قرار گیره [۱۵].

#### ۱–۴–۳ آند

از سال ۱۹۶۴، اکسید نیکل ماده اصلی آند استفاده شده در آندهای پیل سوختی اکسید جامد است که عمدتاً به خاطر عملکرد شناخته شده و دلیل اقتصادی آن است. متأسفانه به دلیل اختلاف زیاد بین ضریب انبساط فلز و سرامیک، نیکل به صورت کامل به YSZ نمی-چسبد و پوسته پوسته می شود مگر اینکه با زیرکونیا مخلوط شود. انتظاراتی که از آندها می-رود این است که واکنش های سریعی با سوخت بدهند و رسانایی خوبی با ماده اتصال داخلی داشته باشند. مشکل اصلی آندهای نیکلی، تمایل آنها برای تبدیل شدن به زغال است یعنی این که در واکنش با سوخت هیدروکربنی با یک لایه کربن پوشش داده میشوند. این لایه کربنی دو اثر مخرب دارد: میتواند با جداسازی ذرات نیکل سبب ازهم گسیختگی آند شود و مانعی برای انجام واکنشهای گازی در سطح نیکل ایجاد کند. بهطورمعمول اگر یک سوخت هیدروکربنی مانند متان بهطور مستقیم به آند وارد شود، آند ظرف ۳۰ دقیقه طی این فرایند از بین خواهد رفت. افزودن موادی مانند ۵٪ سریا<sup>۱</sup> یا ۱٪ مولیبدنا<sup>۲</sup>(اکسیدی از مولیبدن با ساختار نامشخص که برای کاتالیز استفاده میشود.) میتواند این روند را مهار کند[۱۵].

مواد آند، باید در محیط احیا پایدار باشد، هدایت الکتریکی و یونی بالا و فعالیت کاتالیزوری خوب داشته باشد. کامپوزیت NiO-YSZ معمول ترین ماده استفاده شده برای آند در SOFC است. وجود سرامیک YSZدر NiO میتواند هدایت یونی آند را افزایش دهد و اتصال بین آند و الکترولیت را بهبود بخشد[۱۶]. زیرکونیا برای جلوگیری از تفجوشی<sup>۳</sup> ذرات فلزی به کار میرود و ضریب انبساط حرارتیای قابل مقایسه با ضریب انبساط حرارتی الکترولیت را فراهم میکند. آند دارای تخلخل بالا است بناراین رفت و برگشت انبوه گازهای واکنشدهنده و محصولات با مشکل مواجه نمی شود [۹].

تخلخل برای به حداکثر رساندن سطح مرز سه فازی ضروری است اما باید حد بالای تخلخل، مطلوب باشد تا رسانایی و پایداری ساختار به اندازی کافی بالا بماند[۱۴]. اغلب به منظور بهبود تحمل آند به سیکلهای دمایی و اکسایش-کاهش، مقدار کمی سریا به سرمت<sup>۴</sup> آند اضافه می شود. همچنین کنترل اندازه ذرات YSZ می تواند پایداری آند را در شرایط اکسایش-کاهش بهبود بخشد[۹]. اکسایش سوخت برای تولید جریان در آند اتفاق

<sup>&</sup>lt;sup>\</sup> Cerium(IV) Oxide (CeO<sub>2</sub>)

<sup>&</sup>lt;sup>r</sup> Molybdena

<sup>&</sup>quot; Sintering

<sup>&</sup>lt;sup>+</sup> Cermet

مىافتد، بنابراين نقش آند تسهيل كردن اين واكنش تا آخرين حد ممكن است[١۴].

# **1-6-** روش ساخت میکرو لوله

روش های مختلفی برای ساخت میکرو لوله ها وجود دارد که عبارتاند از : غوطهوری فازی<sup>۱</sup>، پوشش دهی غوطه وری<sup>۲</sup>، اکستروژن<sup>۳</sup> و ... که در این میان اکستروژن رایج ترین روش مورداستفاده به دلایل اقتصادی و آسان بودن فرآیند است که در ادامه به آن می پردازیم.

۱-۵-۱ – **اکستروژن** 

اکستروژن یکی از روشهای شکل دادن فلزات و البته پلاستیکها است که با آن میتوان نیمساخته(به موادی گفته می شود که در فرآیند تولید به شکلهای مختلف تولید شده و آماده کار و ساخت در مراحل بعدی هستند.)، طویل و مستقیم نظیر میلگرد، لوله و پروفیلهای شکل دار را تولید کرد. اصول عملکرد در این فرایند بسیار ساده است: مواد درون محفظه قالب بسته قرار می گیرد و در انتهای قالب یک ماتریس نصب شده است. با فشار زیادی که از طرف سنبه وارد می شود، ماده تغییر شکل می دو از مورونیه ماتریس نصب ماده است. ما می روزنه ماتریس نصب شده است. با فشار زیادی که از طرف سنبه وارد می شود، ماده تغییر شکل می دهد و از روزنه ماتریس نصب شده است. با فشار زیادی که از طرف سنبه وارد می شود، ماده تغییر شکل می دهد و از موزنه ماتریس است، به وجود می آید[۱۷].

#### 1-۵-۲ انواع اکستروژن

#### تقسیم بندی از نظر تغییر شکل

فرایند اکستروژن ازلحاظ تغییر شکل و نوع فرایند، عمدتاً به سه گروه تقسیم بندی می شود.

<sup>&</sup>lt;sup>\</sup> Phase Inversion

<sup>&</sup>lt;sup>r</sup> Dip-coating

<sup>&</sup>quot; Extrosion
- ۱- اکستروژن مستقیم: که در آن سنبه و قالب وضعیت افقی داشته درحالی که ماده و سنبه در یک می کنند.
   یکجهت حرکت می کنند.
- ۲- اکستروژن غیرمستقیم: این فرایند همانند فرایند اکستروژن مستقیم بوده با این تفاوت که در
   آن سنبه ثابت بوده و قالب متحرک است.
- ۳- اکستروژن ضربهای: این فرایند به صورت ضربهای عمل کرده و در آن پرس، قالب و سنبه به صورت عمودی قرار دارند. فرایند فوق را می توان به سه بخش تقسیم بندی کرد:

الف- اکستروژن ضربهای مستقیم: که در آن جهت جریان ماده با جهت حرکت سنبه، یکسان است.

ب- اکستروژن ضربهای معکوس: در این فرایند ماده تحت اثر نیرو در جهت مخالف حرکت سنبه جریان مییابد.

ج- اکستروژن ضربهای مرکب: که در آن جهت جریان ماده به طور هم زمان به صورت مستقیم و معکوس است.

\* تقسیم بندی ازلحاظ درجه حرارت

بهطور کلی اکستروژن ضربهای را ازلحاظ درجه حرارت می توان به سه دسته تقسیم کرد:

- ۱- اکستروژن سرد: فرایند در دمای اتاق انجام میشود.
- ۲- اکستروژن گرم: فرایند اکستروژن در دمایی بالاتر از دمای اتاق و زیر درجه حرارت تبلور مجدد
   انجام می شود.
  - ۳- اکستروژن داغ: فرایند در بالای درجه حرارت تبلور مجدد انجام می شود [۱۸].

### ۱-۹- رئولوژی

ویسکوزیته دوغاب سرامیکی یکی از مهم ترین عوامل مؤثر بر خواص ریزساختاری و کیفیت نهایی قطعات سرامیکی است. شناخت و کنترل رفتار رئولوژیکی دوغابهای سرامیکی برای دستیابی به بالاترین مقدار سرامیک ممکن در کم ترین ویسکوزیته ممکن برای تعیین خواص بهینهی ریزساختار

No	Rheological model	Correlation	Application class	Eq. no
1	Newtonian model [18]	$\tau = \mu . \gamma$	Newtonian fluids	(1)
2	Power law (Ostwald's model)	$\tau = k_p \cdot \gamma^n$	n<1: pseudoplastic n>1: dilatant	(2)
3	Carreau and Yasuda's model [22]	$\frac{\mu - \mu \infty}{\mu - \mu \infty} = \left[1 + (\lambda \cdot \gamma)^a\right] \frac{n - 1}{a}$	Pseudoplastic	(3)
4	Cross's model [23]	$\frac{\mu - \mu \infty}{\mu - \mu \infty} = \left[1 + (\lambda \cdot \gamma)^m\right]$	Pseudoplastic	(4)
5	Casson's model [21]	$\tau^{0.5} = \tau_0^{0.5} + (\mu_p, \gamma)^n$	Viscoplastic, non-ideal (Bingham plastic)	(5)
6	Herschel and Bulkley's model [24]	$\tau = \tau_0 + k_p \cdot \gamma^n$	Non-Newtonian (general)	(6)

جدول ۱ - ۳ مدلهای رایج برای توصیف رفتار رئولوژیکی سیالات[۱۹].

محصول سرامیکی نهایی ضرورت دارد. تعدادی رابطه برای پیش بینی ویسکوزیته دوغابها و سوسپانسیونها ارائهشده است که ازجمله میتوان به مدل انیشتین، مدل Mooney، مدل Ghong و همکاران و… اشاره کرد. درواقع رئولوژی خمیر سرامیکی یک سیستم پیچیده است که به پارامترهای متعددی ازجمله خواص فیزیکی و شیمیایی اجزا (pH، توزیع اندازه ذرات، وزن مولکولی و …)، مقدار هر جزء (غلظتها)، و شرایط عملیاتی/آزمایشی (نرخ برش، دما و فشار) وابسته است. بااین حال بیشتر مدل های ویسکوزیته دوغاب از غلظت حجمی جامد بهعنوان پارامتری که مستقیماً وابسته به ویسکوزیته دوغاب است، استفاده می کنند در حالی که سایر پارامترها میتوانند بهعنوان ضرایب منحصر برای سیستم ظاهر شوند. در منابع، شش دسته اصلی برای رفتار رئولوژیکی مایعات شناسایی شده است که شامل

<sup>&#</sup>x27; Shear-thickening

<sup>&</sup>lt;sup>r</sup> Shear-thining

با پاسخ تسلیم (pseudoplastic with yield)، پلاستیک ایدئال ideal viscoplastic) Bingham)، و پلاستیک غیر ایدئال Bingham (non-ideal viscoplastic) می شود.

رفتار رقیقکننده برشی، یک رفتار رئولوژیکی متداول برای بیشتر سوسپانسیونهای سرامیکی است. برای توصیف رفتار رئولوژیکی مایعات مختلف، رابطههای متعددی تعریفشده است که برخی از این رابطههای رایج برای مدلسازی رفتار رئولوژی دوغابهای سرامیکی در جدول ۱–۳ آورده شده است. معادله Herschel و Bulkley مىتواند بەعنوان يک مدل كلى براى تعيين رفتار رئولوژيكى سيالات غیرنیوتونی از جمله سیالات شبه پلاستیک، ویسکوپلاستیک و پلاستیک ایدهآل استفاده شود. در این معادله  $au_0$  مقدار تنش برشی تعریف شده است که زیر آن مقدار، مواد پلاستیک ایدئال یا ویسکوپلاستیک مانند جامد رفتار می کنند و از نمای توان n برای توصیف رفتارهای مختلف رئولوژیکی ازجمله برای (n>1)، شبه پلاستیک (n<1) و سیالات نیوتونی (n=1) می توان استفاده کرد. تا به امروز، مدل های مختلف ویسکوزیته برای انواع مختلف سوسپانسیون، دوغاب و امولسیون پیشنهادشده است. یک سری از مدلهای ویسکوزیته در جدول ۱-۴ آورده شده است. این مدلها در استفاده از غلظت حجمی جامد() بهعنوان پارامتر اصلی مشابه هستند. به دلیل ماهیت رئولوژیکی غیرنیوتونی دوغابهای سرامیکی، مدلهای ویسکوزیته برای اندازه گیریها باید یک نرخ برشی ثابت اعمال کنند. برای اندازه-گیریهای ویسکوزیته بعد از آمادهسازی نمونهها، ویسکوزیته و تنش برشی هر نمونه توسط یک دستگاه رئومتر در طیف گستردهای از نرخهای برشی بین ۱ تا ۱۰۰۰ بر ثانیه در فواصل لگاریتمی اندازه گیری می شود. هندسه اندازه گیری مخروط-صفحه در یک اسپیندل مخروطی با زاویه ۰/۵ درجه و شعاع ۳۰ میلیمتر استفاده می شود. برای هر آزمایش حدود ۱ سانتیمتر مکعب از نمونه موردنظر روی صفحه پایه ریخته می شود. تمام اندازه گیری های رئولوژیکی در یک دمای معین انجام می شود و ابتدا نمونه در یک نرخ برش مشخص (مثلاً ۱۰ بر ثانیه) و یک زمان معین (بین ۱۰ تا ۳۰ ثانیه) برای رسیدن به پایداری، يېش برش داده مې شوند [۱۹].

#### ۱–۶–۱ روشهای اندازه گیری رئولوژی

ا روش های چرخشی

۱-۶-۱ روشهای چرخشی

(Extensional) روشهای کششی (Extensional)

No	Slurry-viscosity model	Correlation	Application class	Eq. no
1	Einstein's model [11]	$\mu_r = 1 + K_h.\phi$	Pseudoplastic	(7)
2	Mooney's model <sup>a</sup> [12]	$\mu_r = exp\left(\frac{2.5\phi}{1-K.\phi}\right)$	Pseudoplastic	(8)
3	Krieger and Dougherty's model [13]	$\mu_r = \left[1 - \left(\frac{\phi}{\phi m}\right)\right]^{(-2.5\phi m)}$	Pseudoplastic	<mark>(</mark> 9)
4	Chong et al. model [14]	$\mu_r = \left[1 + 0.75 * \frac{\phi}{\phi m - \phi}\right]^2$	Viscoplastic	(10)
5	Liu's model [15]	$\mu_r = [a.(\phi m - \phi]^{-n}]$	Pseudoplastic	(11)

جدول ۱ - ۴ چند مدل ویسکوزیته پیشنهادشده برای دوغابها[۱۹].

<sup>a</sup> In the original works k is a constant and takes different values in the range of 1.35 to 1.91.

این روشها شامل اندازه گیریهای نوسانی برای تعیین ویسکوزیته و تعیین رفتار خمیر هستند که برای مطالعه رفتار ویسکوالاستیک خطی استفاده میشوند. این روشها دارای دو هندسه صفحه-مخروط و صفحه-صفحه هست که فاصله بین صفحات یک میلیمتر است. برای انجام آزمون با استفاده از رئومتر ماده بین صفحات قرار می گیرد. تصویر شماتیک این دو هندسه در شکل ۱- ۹ آورده شده است[۲۰].

#### (Extensional) روش های کششی (Extensional)

در آزمون کشش رفتار رئولوژیکی وابسته به زمان ثبت می شود. در این آزمون، نرخ تغییر شکل از پیش تعیین شده بوده و تغییرات کرنش وابسته به زمان اندازه گیری می شود. استفاده می شود. این آزمون با استفاده از رئومتر و فک جانبی (UXF (Universal Extensional Fixture) به این صورت که نمونه بین دو گیره ثابت شده و تا زمان شکست نمونه آزمون انجام می شود. تصویر این آزمون در شکل ۱ – ۱۰ آورده شده است [۲۰]. آزمونهای کششی به دو صورت آزمون کشش ساده تا نقطه شکست و آزمون کششی-نوسانی انجام می پذیرد. در آزمون کشش ساده، مدول یانگ از قسمت خطے و نقطه تسلیم و استحکام تسلیم از قسمت دیگر نمودار محاسبه می شود.



شکل۱- ۹ هندسه صفحه-مخروط و صفحه-صفحه

شکل۱- ۱۰ تصویر آزمون کشش با رئومتر

آزمونهای کششی-نوسانی برای تعیین مدول یانگ الاستیک و ویسکوز در ناحیه خطی الاستیک انجام میشود.

### ۷-۷- مروری بر منابع

سیستمهای پیل سوختی اکسید جامد (SOFC) دارای ویژگیهای مطلوب بسیاری هستند. لولههای آندپایه یک بستر عالی برای پیلهای خاص فراهم میکنند. آنها اجازه میدهند که یک لایه الکترولیتی نازک به سطح خارجی لوله اعمال شود، که به کمینه شدن تلفات پلاریزاسیون کمک میکند. Yanhai از درون قالبی با ابعاد موردنیاز ساختند. سپس لولهها را خشک و حرارت دادند. آزمایشهایی روی لولهها برای بررسی اثر حرارت روی تخلخلها انجام شد تا یک پوشش الکترولیتی بدون حفره اعمال شود. پیلهای NiYSZ آندپایه با یک لایه نازک الکترولیتی YSZ نفوذناپذیر گازی ساخته شد و سپس ریزساختار آند ِپایه، الکترولیت و فیلمهای نازک کاتد نیز موردبررسی قرار گرفت. استحکام مکانیکی لولههای آندی تفجوشی شده در ۱۹۰۰-۱۴۵۰ درجه سانتیگراد حدود ۳۰۰ مگا پاسکال بود. آندپایه پیش گرم شده در دمای ۱۰۰۰ تا ۱۱۰۰ درجه سانتیگراد، یک بستر عالی برای اعمال فیلم نازک فراهم میکند[۲۱].

Matula و همکاران در سال ۲۰۰۹ سرمتهای NiYSZ ساختهشده به روش اکستروژن یا قالبگیری تزریقی پودر را بهعنوان آندهای پیلهای سوختی مورداستفاده قراردادند. نتایج تحقیقات رئولوژیکی اهمیت اساسی جستجوی بیشتر مواد اولیه مطلوب برای دستگاههای قالبگیری تزریقی و اکسترودرهایی که امکان شکل دادن به آندهای پیلهای سوختی را فراهم میکنند، نشان داد؛ همچنین این نتایج نشان داد که با افزایش نرخ برشی و درجه حرارت ویسکوزیته کاهش مییابد. آزمون استحکام آنها نشان داد که با افزایش دمای تفجوشی، استحکام خمشی افزایش مییابد. استحکام خمشی در دمای تفجوشی ما۴۹۰ درجه سانتیگراد را حدود ۱۰۰ مگاپاسکال بدست آوردند که دو برابر نمونه تفجوشی شده در دمای ۱۹۵۰ درجه سانتیگراد از حدود ۱۰۰ مگاپاسکال بدست آوردند که دو برابر نمونه تفجوشی شده در بالا، دمای تفجوشی آند نباید کمتر از ۱۲۵۰ درجه سانتیگراد باشد. همچنین نشان دادند که با افزایش بالا، دمای تفجوشی آند نباید کمتر از ۱۲۵۰ درجه سانتیگراد استحکام خمشی حدود ۵ مگاپاسکال افزایش بالا، دمای تفجوشی آند نباید کمتر از ۱۲۵۰ درجه سانتیگراد استحکام خمشی حدود ۵ مگاپاسکال افزایش می یابد در حالیکه بهطور قابلتوجهی تخلخل را کاهش میدهد که ممکن است جریان گاز سوختنی را کاهش دهد. درنهایت نتیجه گرفتند که برای است جریان گاز سوختنی را ساست، دمای تفجوشی زیایت تیجه گرفتند که برای استیال افزایش می یابد در حالیکه بهطور قابلتوجهی تخلخل را کاهش میدهد که ممکن است جریان گاز سوختنی را تابهی دهد. درنهایت نتیجه گرفتند که برای حفظ تخلخل آند که برای انتقال گازهای سوختی ضروری

اثرات دمای احیا بر عملکرد اولیه و دوام کوتاهمدت آندهای پیل سوختی اکسید جامد کامپوزیتی Ni-YSZ توسط Jhenhun Jiao و همکاران موردبررسی قرار گرفت. آنها آندهای کامپوزیتی را در سه دمای ۵۰۰، ۸۰۰ و ۱۰۰۰ درجه سانتی گراد و به ترتیب به مدت ۱۲۰ دقیقه، ۴۰ دقیقه و ۱۵ دقیقه احیا کرده و سپس در دمای ۸۰۰ درجه سانتی گراد به مدت ۱۰۰ ساعت در اتمسفر هیدروژن مرطوب 3%H<sub>2</sub>O مطالعه شد. آند احیاشده در ۸۰۰ درجه بهترین عملکرد اولیه را نشان داد که میتوان آن را به بزرگترین چگالی أند احیاشده در ۸۰۰ درجه بهترین عملکرد اولیه را نشان داد که میتوان آن را به بزرگترین چگالی فعال <sup>۲</sup>BB-SEM نسبت داد. آند احیاشده در ۱۰۰۰ درجه پایدارترین عملکرد را در طی کار نشان داد در حالی که آند احیاشده در ۵۰۰ درجه بزرگترین نرخ تخریب را برای دو مقاومت اهمی و پلاریزاسیون نشان داد که میتوان آن را به بزرگترین چگالی فعال ۲۹۵ تعلیک در ۱۰۰۰ درجه پایدارترین عملکرد را در طی کار نشان داد در حالی که آند احیاشده در ۵۰۰ درجه بزرگترین نرخ تخریب را برای دو مقاومت اهمی و پلاریزاسیون نشان داد که میتواند بوسیله اتصال فصل مشتر کی ضعیف ۱۸ و SZY وتفجوشی تشدیدشده نیکل که انشی از مقدار زیادی منافذ بسته ریزمیکرونی بوجود آمده در فرایند احیا است، توضیح داده شود. ایش داد Ni- را برای یوندهای فصل مشتر کی حمینین یافتند که احیا در ۱۰۰۰ درجه سانتی گراد با افزایش تشکیل پیوندهای فصل مشتر کی - SZ منجر به بهبود پایداری آند در یک کارکرد طولانیمدت میشود. برای اثبات تاثیر دمای احیا بر عملکرد آند بهوسیله تغییر اتصال Ni- رجه سانتی گراد با افزایش تشکیل پیوندهای فصل مشتر کی - SZ منجر به بهبود پایداری آند در یک کارکرد طولانیمدت میشود. برای اثبات تاثیر دمای احیا بر در SZ منجر به بهبود پایداری آند در یک کارکرد طولانیمدت میشود. برای اثبات تاثیر دمای احیا بر SZ منجر به بهبود پایداری آند در یک کارکرد طولانی داد و عملکرد آند بهوسیله تغییر اتصال Ni و SZ، یک الکترود نیکلی بصورت فیلم ناز ک ساخته شد. درنهایت عملکرد آند بهوسیله تغییر اتصال Ni و SZ، یک الکترود نیکلی بصورت فیلم ناز ک ساخته شد. درنهای احیا بر حملکرد آند بهوسیله تغییر اتصال Ni و SZ، یک الکترود نیکلی بصورت فیلم ناز ک ساخته شد. درنهایت تاثیر میتون پالارد آ۲۲]

M. E. Sotomayor از روش اکستروژن ساختند که بهعنوان آند در پیلهای سوختی اکسید جامد استفاده میشود. بهمنظور از روش اکستروژن ساختند که بهعنوان آند در پیلهای سوختی اکسید جامد استفاده میشود. بهمنظور بهبود جریان گاز از درون آند و افزایش تخلخل، دانههای پلی متیل متاکریلات به مقدار ۵٪ حجمی استفاده کردند. مواد اولیه با ۵۰٪ حجمی پودر که با استفاده از یک چسب چند جزئی بر پایه پلی پروپیلن، موم پارافین و اسید استئاریک آماده شدند، یک رفتار ترموپلاستیک مناسب برای قالبگیری از خود نشان دادند. سپس بهمنظور بررسی وابستگی خواص مکانیکی به اندازه ذرات پودر از دو نوع پودر از خود نشان دادند. سپس بهمنظور بررسی وابستگی خواص مکانیکی به اندازه ذرات پودر از دو نوع پودر Ni کرویزن در مول پیستون از مرحله تغذیه تا قالب به ترتیب ۱۹۰–۱۹۵۰ درجه سانتیگراد

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Focused Ion Beam Scanning Electron Microscopy

<sup>&</sup>lt;sup>r</sup> Triple Phase Boundary

بود و سرعت آن روی ۱۵ دور بر دقیقه تنظیم شد. آندهای خام با ضخامت نزدیک به یک میلیمتر، بدون نقص و با پایداری ابعادی کافی به دست آمد و سپس مرحله حذف چسب با یک سیکل ترکیبی (حلال و چسب زدایی حرارتی) انجام شد. بعد از مراحل تفجوشی و احیا، حضور نیکل بهوسیله پراش اشعه ایکس تأیید شد. تخلخل بهدستآمده هنگام استفاده از NiO نرم مشابه زمانی بود که از NiO درشت استفاده کردند اما مقاومت مکانیکی (حدود ۱۴۰ مگاپاسکال) آن بالاتر و برای کاربرد مناسبتر است [۲۴].

Song و Song در سال ۲۰۱۰ روش اکستروژن و نفوذدهی خلأ (نفوذ خلا) را برای ساخت پیل سوختی اکسید جامد لولهای آندپایه مورداستفاده قراردادند. از یک آند NiO/8YSZ، یک الکترولیت 8YSZ و یک کاتد LSM استاندارد بهعنوان اجزای مواد استفاده کردند. پیل تولیدی قطر خارجی ۸/۱ میلیمتر و قطر داخلی ۶ میلیمتر داشت. تصاویر میکروسکوپ الکترون ثانویه نشان داد که روش نفوذدهی خلأ با موفقیت یک لایه الکترولیتی نازک (حدود ۱۵ میکرومتر) با یک مرز سه فازی مؤثر ساختاری مؤثر میلیمتر و قطر داخلی ۶ میلیمتر داشت. تصاویر میکروسکوپ الکترون ثانویه نشان داد که روش انفوذدهی خلأ با موفقیت یک لایه الکترولیتی نازک (حدود ۱۵ میکرومتر) با یک مرز سه فازی مؤثر ساختاری تولید کرده است. پیل ساختهشده یک ولتاژ مدارباز ۱۱۲۲ ولت را نشان داد و آزمایشهای الکتروشیمیایی یک حداکثر چگالی انرژی ۳/۰ وات بر سانتیمتر مربع را در دمای ۸۰۰ درجه سانتی گراد نشان داد که بر عملکرد خوب SOFC لولهای تولیدی دلالت میکند. آنها با این مطالعه تأیید کردند که اکتروژن توسط فرآیند نفوذدهی خلأ میتواند یک روش نویدبخش برای تولید انبوه SOF

Pusz و همکاران در سال ۲۰۰۶ با استفاده از یک سرمت آند استاندارد NiO/8YSZ، یک الکترولیت ۸YSZ و یک کاتد LSM یک پیل سوختی اکسید جامد ساختند. آندها را با استفاده از یک اکسترودر هیدرولیکی اکسترود کرده و به مدت ۴۸ ساعت در دمای اتاق خشک کردند. سپس به مدت ۲ ساعت در دمای ۵۰۰ درجه سانتی گراد به منظور حذف چسب و تخلخل ساز نگهداشته و سپس ۲ ساعت در دمای ۱۲۰۰ درجه سانتی گراد نگه داشتند تا آندها تفجوشی شوند. بعدازآن الکترولیت را با روش جدید نفوذدهی خلأ که اجازه دسترسی به یک لایه نازک YSZ متراکم ۵-۳ میکرومتری را فراهم کرد، رسوب دادند. تنها تجهیزات موردنیاز این روش بسیار سریع و کارآمد یک پمپ خلأ بود. کاتد را با روش Brush Painting رسوب دادند. پیل تولیدی آنها ۷/۰۴ میلیمتر قطر خارجی و ۵/۳۵ میلیمتر قطر داخلی داشت. لايه الكتروليت بسيار نازك منجر به چگالي خيلي بالا مي شود به دليل اينكه مقاومت انتقال يوني از طريق الكتروليت كاهش مي يابد. پيلها تحت شرايط مختلف دما و سوخت به كار گرفته شده و كارايي بسیار بالایی تا حدود ۱/۶ وات بر سانتیمتر مربع را در دمای ۸۹۰ درجه سانتی گراد نشان دادند [۲۶]. تولید گران و وقت گیر پیل های سوختی اکسید جامد میکرولوله ای یکی از موانع اصلی برای تجاری شدن آنها است. Hedayat و همکاران در طی مطالعهای در سال ۲۰۱۷ یک فرایند یوششدهیغوطهوری<sup>۱</sup> همراه با فرایند Co-firing (سوختن دو یا چند ماده مختلف در زمان یکسان) را برای تولید MT-SOFC های آندیایه با استفاده از میلههای کربن بهعنوان الگوی از بین رونده که در طي فرايند پخته شدن مي سوزند، طراحي كردند. هر دو لايههاي آند و الكتروليت بهجاي مراحل معمول پیش تفجوشی و هم تفجوشی، فرایند Co-firing در ۱۴۰۰ درجه سانتی گراد را تحمل کردند. ساختار کل پیل از طریق چرخه های متوالی پوششدهیغوطهوری و خشککردن ساخته شد. پیلهای میکرو لولهای اکسید جامد ساخته شده به ترتیب شامل آند پشتیبان Ni-YSZ، الکترولیت ScSZ، لایه کاربردی آند<sup>۲</sup> Ni-ScSZ، لایه کاربردی کاتد LCM-ScSZ و لایه کاتدی جمع کننده جریان بود. مشاهدات میکرو ساختاری همگن بودن و پایداری خوب لایههای مختلف را تأیید می کند. MT-SOFC ساختهشده عملکرد پایدار را برای کار بیش از ۵۰ ساعت در دمای ۷۰۰ درجه سانتی گراد و بدون هیچ تخریبی در اجزاى پيل ارائه داد. پيل سوختى ساخته شده همچنين داراى پايدارى حرارتى عالى بود. نتايج تحقيقات Hedayat و همکاران نشان داد که پوشش دهی غوطهوری همراه با فرایند پخته شدن مشترک، یک فرآیند ساخت ساده، انعطاف پذیر و مقرون به صرفه برای تولید MT-SOFC های مطمئن و مقاوم است [۱۰].

A. M. Ferriz و همکاران در سال ۲۰۱۲ امکانسنجی ساخت یک انباره پیل سوختی میکرو لولهای

<sup>&</sup>lt;sup>\</sup> Dip-coating

<sup>&</sup>lt;sup>r</sup> Anode Functional Layer

آندپایه را بصورت ماژول<sup>۱</sup> انرژی قابل حمل از طریق مدل سازی مورد بررسی قراردادند. تعادل انرژی شبیه سازی شده و حالت های عملیاتی سیستم، بازده و جابجایی در داخل انباره از طریق شبیه سازی با ® Matlab Simulink موردبررسی قرار گرفت. آن ها همچنین شبیه سازی الکتریکی را برای مشخص کردن خصوصیات کامل پیل انجام دادند. برای تایید این مدل پیل های سوختی میکرولوله ای آند پایه آزمایش قرار دادند که به چگالی انرژی ای حدود ۶۰۰ میلی وات بر سانتیمتر مربع در دمای محمد مورد سانتی گراد دست یافتند. علاوه براین یک انباره شامل دو پیل ساختند. انباره ساخته شده را در دمای محمد مایتی گراد دست یافتند. علاوه براین یک انباره شامل دو پیل ساختند. انباره ساخته شده را در دمای محمد مربع در دمای ۲۹ در دمای سانتی گراد دست یافتند. علاوه براین یک انباره شامل دو پیل ساختند. انباره ساخته شده را در دمای محمد درجه سانتی گراد مورد آزمایش قرار دادند که حداکثر انرژی ۹/۰ وات را در ولتاژعملکرد ۱/۱ ولت نشان داد. نتایج آن ها نشان داد که ایزوله کردن دستگاه به منظور حفظ دمای انباره یک عامل بحرانی است[۲۷].

هنگامی که هیدرو کربنها بهعنوان سوخت در پیلهای سوختی اکسید جامد استفاده می شود، اصلاح داخلی<sup>۲</sup> گاز سوختنی باعث افزایش بازده تبدیل انرژی می شود. بااین حال آندهای رایج Ni-YSZ مستعد تخریب در دماها و رطوبتهای بالا هستند. Hirofumi Sumi و همکاران در سال ۲۰۱۴ اثرات ریز ساختار آند بر عملکرد و پایداری پیل سوختی اکسید جامد میکرو لولهای را مورد بررسی قرار دادند. عملکرد اولیه در شرایط O2-36/40 و O2-30%H2-30%H2 تقریباً یکسان بود بااین حال، در آندهای متخلخل شده با رزین آکریلیکی پتانسیل پیل بعد از ۲۸ ساعت در O2-80%H0 سریعاً کاهش متخلخل شده با رزین آکریلیکی پتانسیل پیل بعد از ۲۸ ساعت در O2-80%H0 سریعاً کاهش متخلخل شده با رزین آکریلیکی پتانسیل پیل بعد از ۲۸ ساعت در O2-80%H0 سریعاً کاهش متخلخل شده با رزین آکریلیکی پتانسیل پیل بعد از ۲۸ ساعت در O2-80%H0 رات میکار ماکرو حفرهها با ذرات متخلخل میرا می ماکرو حفرهها با درات میکار ماکرو ماکرو دوره ماکرو حفره با از رات یکل در مورد آندهای ماکرو حفره ما کرافیت، فصل مشترک بین الکترولیت و آند شدند. از طرف دیگر در مورد آندهای متخلخل شده با گرافیت، پتانسیل پیل به مدت بیش از ۵۰ ساعت در O2-80%H0 پایدار بوده و انرژی الکتریکی تولید شد.

<sup>&</sup>lt;sup>\</sup> Module

<sup>&</sup>lt;sup>r</sup> Internal Reforming

با توزیع یکنواخت میکرو حفرهها و نفوذ بهتر بخار در آند، انتظار میرود هیچ اکسایش نیکلی در هیدروژن بسیار مرطوب ایجاد نشود. در مورد آندهای متخلخل شده با گرافیت انرژی الکتریکی میتواند در شرایط 20%CH4-30%H2 در دمای ۷۰۰ درجه سانتی گراد تولید شود. درنتیجه کنترل ریزساختار آند یک عامل تأثیر گذار در اصلاح داخلی پایدار متان هست و تخلخلها شدیدا روی نفوذ سوخت در آندهای SOFC تاثیر می گذارند که یک فاکتور مهم در اصلاح داخلی پایدار گاز متان است [۲۸].

اثرات ریزساختار آند ساختهشده با روش اکستروژن روی خواص الکتروشیمیایی پیلهای سوختی اکسید جامد میکرو لولهای آندپایه با استفاده از آنالیز 'DRT امپدانس AC توسط Imofumi Sumi و همکاران در سال ۲۰۱۲ موردبررسی قرار گرفت. تخلخل آند در پیلهای تفجوشی شده در دمای ۱۴۰۰ درجه سانتی گراد کمتر از آندهای تفجوشی شده در دمای ۱۳۵۰ درجه سانتی گراد بود. این تفاوت در یخلخلها روی حداکثر مصرف سوخت آند و مقاومت آن تأثیرگذار است. حداکثر مصرف سوخت برای پیلهای تفجوشی شده در دمای ۱۳۵۰ درجه سانتی گراد بود. این تفاوت در پیلهای تفجوشی شده در دمای ۱۳۵۰ درجه سانتی گراد بود. این تفاوت در پیلهای تفجوشی شده در دمای ۱۴۰۰ درجه سانتی گراد در این مصرف سوخت آند و مقاومت آن تأثیرگذار است. حداکثر مصرف سوخت برای پیلهای تفجوشی شده در دماهای ۱۴۰۰ و ۱۴۰۰ درجه سانتی گراد در دمای کاری ۶۹۷ درجه سانتی گراد در اتمسفر ۲۹% این این ۱۳۵۰ و ۲۰۰ درجه سانتی گراد در دمای کاری ۶۹۷ درجه سانتی گراد در اتمسفر دو Havis به در مای ۱۴۰۰ درجه سانتی گراد در دمای کاری ۲۹۵ درجه سانتی گراد در اتمسفر دو Havis به در بایز بود. در منحنیهای نایکوئیست طیف امپدانس سانتی گراد در اتمسفر دو Horof به ترتیب ۹۳٪ و ۲۷٪ بود. در منحنیهای نایکوئیست طیف امپدانس عمرو می برای پیلهای به مشاهده شد که در برابر غلظت هیدروژن در فرکانسهای بالا و پایین تغییر می کردند. پیکهای TR در فرکانسهای ۲۹٬۰ تا ۵ کیلوهرتز و ۲٬۴ تا ۲۸ هرتز نسبت به دمای تغییر می کردند. پیکهای TR در فرکانسهای ۲۹٬۰ تا ۵ کیلوهرتز و ۲٬۴ تا ۲۸ هرتز نسبت به دمای پیر شده بودند، مقاومتهای نفوذی آند با توجه به دماهای کاری بالا، تنها مقدار کمی کاهش یافت. در نتیجه ریزساختار آند بهمنظور کاهش مقاومت نفوذی آن برای پیلهای میکرو لولهای باید اصلاح در در تیجه ریزاری پیلهای میکرو لولهای باید اصلاح در در تیجه ریزساختار آند بهمنظور کاهش مقاومت نفوذی آن برای پیلهای میکرو لولهای باید اصلاح در در تیجه ریزساختار آند بهمنظور کاهش مقاومت نفوذی آن برای پیلهای میکرو لولهای باید اصلاح شود.[۲۹]

Paulina Pianko-Oprych و همکاران در بررسی تنشهای حرارتی در یک انباره پیل سوختی اکسید جامد میکرو لولهای برای برآورد انقباض حرارتی پیلهای سوختی در داخل انباره، یک مطالعه مدلسازی انجام دادند. یک تجزیه و تحلیل پیوسته توسط دینامیک سیالات محاسباتی و روش عددی المان محدود

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Distribution of Relaxations Times

مکانیک محاسباتی انجام شد. پروفیلهای دمایی تولیدشده توسط مدل ترموهیدرودینامیکی را برای محاسبه توزیعهای تنش حرارتی در انباره پیل سوختی به مدل ترمومکانیکی افزودند. نتایج به دست آمده نشان داد که حداکثر کشش محوری حرارتی برابر با ۱/۳۴ میلیمتر، درحالی که حداکثر کشش شعاعی برابر با ۲۹۶/۰ میلیمتر برای انباره پیل سوختی بود. بالاترین تنش فشاری برابر ۵۳۸ مگاپاسکال برای لایه الکترولیتی شناسایی شد درحالی که کمترین مقدار تنش فشاری (کمتر از ۱۰۰ مگاپاسکال) در ضخیم ترین لایه آند به دست آمد. تنشهای کششی تنها برای سطوح داخلی پیلهای سوختی و محفظه موردتوجه قرار گرفت. بر اساس مقایسه کل تنشهای محوری و باقیمانده مشخص میشود که لایههای آند و الکترولیت نباید بطور جدی تغییر شکل پیدا کنند زیرا که احتمال و ریسک آسیب دیدن لایه کاتدی در پیکربندیهای انتخاب شده پیل سوختی وجود دارد. بنابراین طراحان در هنگام یک طراحی جدید برای انباره پیل سوختی اکسید جامد باید به رفتار ترمومکانیکی لوله های پیل سوختی و اجزای اطراف توجه داشته باشند[۳۰].

سانتی گراد به دست آمد[۳۱].

محمدحسین پایدار و همکاران در سال ۲۰۱۴ رفتار رئولوژی و تفجوشی خمیرهای آند و الکترولیت مورداستفاده در اکستروژن همزمان پیلهای سوختی اکسید جامد را موردمطالعه قراردادند. خمیر الکترولیت موردنظر را از SZZ و خمیر آندی را از اکسید نیکل، SZZ و نشاسته یا کربن فعال بهعنوان تخلخلساز آماده کردند. بهمنظور انجام فرآیند اکستروژن همزمان، خمیرها باید خواص رئولوژیکی مشابهی داشته باشند. نتایج پیوستگی، یک رابطه خطی را بین مقدار مایع موردنیاز برای آمادهسازی خمیر و درصد وزنی NiO در خمیرهای همگنشده نشان داد که چنین رابطه خطی میتواند برای پیشبینی میانگین مقدار مایع موردنیاز خمیرهای آندی استفاده شود. خمیرهای همگنشده را بهصورت لولههای تکلایه اکسترود و در شرایط آزمایشی مختلف تفجوشی کردند. سپس ویژگیهای ریزساختاری الولههای استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی بررسی کردند و دما و زمان بهینه تفجوشی به ترتیب امها را با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی بررسی کردند و دما و زمان بهینه تفجوشی به ترتیب ۱۴۵۰ درجه سانتی گراد و ۲ ساعت برای متراکم سازی کامل الکترولیت به دست آمد. علاوه بر این مقدار ۳۰٪ وزنی کربن را بهعنوان یک مقدار بهینه برای ایجاد تخلخل کافی در لایههای آند حاصل شد[۳۲].

۱-۸- جنبه جدید

فصل دوم روش آزمایشگاهی

# روش آزمایشگاهی

در این فصل به معرفی مواد اولیه و تجهیزات استفاده شده در ساخت نمونه ها و چگونگی تولید آن ها پرداخته خواهد شد.

#### **۱-۲** مواد اولیه و تجهیزات مورداستفاده

برای تهیه خمیر آند از پودر NiOYSZ-TC، آب مقطر، متیل سلولز، گلیسیرین و پودر گرافیت استفاده شده است. مشخصات پودرهای NiOYSZ-TC و متیل سلولز در جدول ۲-۱ و جدول ۲-۲ آمده است.

### ۲-۲ طراحی قالب

برای اکسترود کردن خمیر سرامیکی و ساخت یک آند میکرو لوله نیاز به یک قالب با ابعاد دقیق و با استحکام بالا بود که توانایی تحمل فشار زیر دستگاه پرس را داشته و دچار اعوجاج نشود.

به همین منظور بعد از انجام مطالعات کافی و بررسی کارهای قبلی انجامشده در این زمینه قالبی با نقشه نشان دادهشده در شکل ۲–۱ طراحی و ساخته شد. قالب طراحی شده شامل سه راهگاه برای تزریق خمیر ، چهار صفحه برای هدایت و شکلدهی به خمیر هست که در صفحه پایینی قطعه ریز کوچکی با قطر ۱/۱ میلیمتر برای شکلدهی به خمیر و ایجاد میکرو لوله آندی تعبیه شده است. دو راهگاه کناری برای تزریق خمیر آندی و راهگاه میانی برای تزریق خمیر گرافیتی است.

#### جدول ۲- ۱ مشخصات پودر NiOYSZ-TC.

پودر سېزرنگ	شکل ظاہری
۲/۱	مساحت سطح ویژه (m <sup>2</sup> /gr)
۴.	درصد وزنی YSZ

#### جدول ۲-۲ مشخصات پودر متیل سلولز.

چگالی(gr/cm <sup>3</sup> )	گرانروی(cp <b>)</b>	نقطه ذوب( [)	شکل ظاہری
1/49-1/41	40	۲٩٠-٣٠۵	پودر سفىدرنگ



شكل ۲- ۱ نقشه قالب اكسترود

### ۳-۲ روش انجام آزمایش

### ۲-۳-۱ آمادهسازی چسب

یکی از اجزای آمادهسازی خمیر آندی، چسب متیل سلولز است. برای آمادهسازی چسب مقدار ۲۵/۵ گرم آب مقطر را وزن کرده درون بشر میریزیم و آن را روی دستگاه همزن مغناطیسی قرار میدهیم سپس ۴/۵ گرم پودر متیل سلولز را وزن کرده و بهآرامی به آب در حال هم خوردن اضافه میکنیم و درب بشر را با یک فویل آلومینیومی پوشانده و زمان میدهیم تا پودر بهطور کامل در آب حل شود (شکل۲–۲).

### ۲-۳-۲ آمادهسازی خمیر NiOYSZ و خمیر گرافیتی

ترکیب اجزای خمیر آندی و خمیر گرافیتی به صورت درصد وزنی در جداول ۲–۳ و ۲–۴ آورده شده است. ابتدا آب مقطر، گلیسیرین و چسب را مخلوط کرده و هم میزنیم تا یکنواخت شود. سپس پودر را وزن کرده و کم کم به آن می افزاییم و آنقدر هم میزنیم تا تمام آگلومره ها و دانه ها از بین رفته و یک خمیر یکنواخت مناسب اکسترود شدن به دست آید. تصویر این خمیرها در شکل ۲–۳ آورده شده است. برای آماده سازی خمیر آندی با ۱۰ درصد وزنی تخلخلزا، پودر تخلخلزا (گرافیت خالص) به اندازه ۱۰٪ وزن پودر SiOYSZ وزن شده و به خمیر آندی افزوده شد.



شکل ۲-۲ آمادهسازی چسب متیل سلولز

جدول ۲- ۳ درصد وزنی اجزای خمیر آندی.

متيل سلولز	آب	گليسيرين	پودر NiYSZ	اجزای خمیر
٢	۱۵/۵	٣	Υ٩/۵	درصد وزنی

جدول ۲- ۴ درصد وزنی (wt%) اجزای خمیر هسته (گرافیت).

متيل سلولز	آب	گليسيرين	پودر گرافیت	اجزای خمیر
٣/۵	۳۵/۵	٢	۵۹	درصد وزنی

خمیر گرافیتی آماده شده به عنوان خمیر هسته استفاده شد که در ساخت آن از گرافیت صنعتی استفاده شده است. گرافیت استفاده شده به عنوان تخلخلزا متفاوت با این گرافیت بوده و از خلوص بالاتری برخوردار است.

### ۲-۳-۳ آزمونهای رئولوژی

رئولوژی علم بررسی جریان و تغییر شکل سیالات تحت اثر میدان تنش اعمالشده بر آنها است. یکی از شاخصترین خواص رئولوژیکی سیالات، ویسکوزیته است که معیاری از مقاومت سیالات در مقابل جریان یا تغییر فرم آنها تحت تأثیر میدان تنش اعمالشده بر آنها است.

محصولاتی که به وسیله اکسترود تولید میشوند باید به گونهای ساخته شوند که رئولوژی آنها تنظیم باشد. این خواص که در اکسترود اهمیت زیادی دارند با استفاده از اندازه گیریهای رئولوژیکی به وسیله دستگاه رئومتر، مشخص و تعیین میشوند.

آزمونهای رئولوژی انجام گرفته به منظور توصیف رفتار جریان خمیرها به شرح زیر است: آزمون اندازه گیری ویسکوزیته با استفاده از دستگاه رئومتر Anton Paar (شکل۲-۴) و اسپیندل صفحه-مخروط به صورت تابعی از نرخ برش در نرخ برشهای ۲۰۰۱ تا ۵۰۰ بر ثانیه انجام گرفت.



شکل ۲- ۳ خمیرهای آندی و گرافیتی آماده شده برای اکسترود



شکل ۲- ۴ دستگاه رئومتر

تنش تسلیم خمیر به منظور محاسبه نیروی لازم برای سیلان خمیر به دست آورده شد. به منظور تعیین ناحیه خطی ویسکوالاستیک، آزمون جاروب دامنه انجام شد. به منظور بررسی ساختار داخلی خمیر و خواص رئولوژی، جاروب فرکانسی با دامنه کرنش ۰/۱٪ از فرکانس ۰/۱ تا ۱۰۰ رادیان بر ثانیه در طیف خطی ویسکوالاستیک انجام شد.

<sup>&</sup>lt;sup>\</sup> Amplitude Sweep

برای آزمون کشش از دستگاه جانبی رئولوژی مدل UXF استفاده شد. این آزمون در نرخ کرنش ۰/۱ بر ثانیه تا شکست کامل نمونه انجام شد و سپس تنش و کرنش اندازه گیری شد. آنالیز دینامیکی-مکانیکی (DMA<sup>۱</sup>) به منظور تعیین مدول یانگ نمونه اکسترود شده به صورت تابعی از دما، در دمای ۲۵ تا ۴۰ درجه سانتی گراد گرفته شد.

### ۲-۳-۴ اکستروژن و خشک کردن

بعد از آمادهسازی خمیرها نوبت به مرحله ساخت میکرو لوله میرسد. در این مرحله ابتدا قالب را تمیز کرده بهطوری که عاری از هرگونه گردوغبار باشد، سپس اجزای قالب را با دقت و بهآرامی روی هم سوار کرده و میبندیم. سپس خمیر آندی را در راهگاههای کناری و تا دوسوم آن به گونهای تزریق می کنیم که اندکی از آن از انتهای قالب خارج شود سپس خمیر گرافیتی را هم سطح خمیرهای آندی تزریق می کنیم. سنبه را روی قالب قرار داده و زیر دستگاه پرس می گذاریم. فشار پرس را روی یک تن و سرعت آن را روی ۲/۰ میلی متر بر ثانیه تنظیم کرده و دستگاه را راهاندازی می کنیم. لولههای اکسترود شده را روی یک سطح تمیز قرار داده تا خشک شوند. بعد از اتمام اکسترود، قالب را بازکرده و آن را با آب شسته تا اثری از خمیر باقی نماند سپس آن را خشک می کنیم. مراحل این فرایند در شکل ۲–۵

#### ۲-۳-۵ تفجوشی

بعد از خشک شدن نمونهها، بهمنظور حذف چسب آنها را به مدت دو ساعت در دمای ۶۰۰ درجه سانتی گراد قرار داده و بعدازآن نمونههای مختلف را به مدت دو ساعت در دماهای مختلف ۹۰۰، ۱۰۰۰، ۱۲۵۰، ۱۲۵۰ و ۱۴۰۰ درجه سانتی گراد بهمنظور حذف خمیر گرافیتی و تفجوشی میکرو لولهها در کوره قرار میدهیم.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Dynamic Mechanical Thermal Analysis



شکل ۲- ۵ الف) اجزای قالب ب) قالب بسته شده ج) مرحله اکسترود د) نمونه های اکسترود شده.

### ۲-۴ بررسی ضخامت جداره و چگالی

بررسی ضخامت جداره نمونه های تفجوشی شده در دماهای مختلف به منظور بررسی تاثیر دمای تفجوشی بر جداره وهمچنین بررسی تقارن و یکسان بودن ضخامت در قسمتهای مختلف جداره با استفاده از میکروسکوپ نوری صورت گرفت. نحوه آماده سازی نمونه ها به اینصورت بود که ابتدا آنها را درون یک قالب پلاستیکی مانت کرده و بعد از سفت شدن مانت، نمونه مانت شده از قالب خارج شد. سپس به منظور وضوح بیشتر تصاویر زیر میکروسکوپ سطح نمونهها صیقلی شد. برای این منظور ابتدا مطح نمونه ها از سنباده ۲۰۰۰ تا ۲۰۰۰ سنباده زنی شد. سپس به منظور صاف شدن کامل سطح و حذف خشهای ناشی از سنباده زنی، با استفاده از نمد و خمیر الماسه با اندازه ذرات نیم تا یک میکرومتر، سطح کاملا صاف شد. سپس نمونه ها با آب و الکل شسته شده و خشک شد. سپس نمونهها را زیر میکروسکوپ قرار داده و ضخامت جداره میکرو لولهها در نقاط مختلف اندازه گیری شد. سپس میانگین و انحراف معیار ضخامت جداره میکرو لولهها با استفاده از نرم افزار اکسل محاسبه شد. برای محاسبه و انحراف معیار ضخامت جداره میکرو لولهها با استفاده از نرم افزار اکسل محاسبه (Precisa Gravimetrics AG - چگالی سنج به روش ارشمیدس - Switzerland) (Switzerland) استفاده شد. تصویر این دستگاه در شکل ۲-۶ نشان داده شده است. برای این کار ابتدا وزن نمونهها در هوا اندازه گیری شده سپس وزن نمونهها بصورت غوطهور در آب اندازه گیری شده و در پایان چگالی توسط دستگاه اندازه گیری شد.

 $ho_f$  برای محاسبه درصد تخلخل نمونه ها از معادله ۲-۱ استفاده شد که در آن  $ho_s$  درصد تخلخل،  $ho_f$ 

 $%P = (1 - \frac{\rho_f}{\rho_s}) \times 100$  معادله ۱-۲

شکل ۲- ۶ دستگاه محاسبه چگالی به روش ارشمیدس.

### ۲-۵ آزمون میکرو سختی سنجی

این آزمون به دو روش ویکرز و نوپ انجام می شود. اصول روش میکرو ویکرز همانند آزمون ویکرز است با این تفاوت که نیروهای اعمالی در این روش تا ۱ کیلوگرم است. در این روش از فرو رونده الماسه به صورت هرمی مربع القاعده با زاویه راس ۱۳۶ درجه استفاده می شود. فرورونده با یک نیروی مشخص بر سطح نمونه نفوذ می کند و اثری به شکل لوزی دارای دو قطر dl و d2 بوجود می آورد. عدد سختی میکرو ویکرز، از تقسیم نیرو بر سطح اثر (F/A) به دست می آید که نیرو بر حسب کیلوگرم و سطح بر حسب میلی متر مربع محاسبه می شود.

آماده سازی و انجام آزمون طبق استاندارد <sup>۱</sup> ASTM C1327-15 صورت گرفت. سپس آزمون میکرو سختی سنجی با استفاده از دستگاه koopa مدل میکروسکوپ نوری انجام شد.

### ۲-۶ آزمون استحکام

آزمون استحکام برای نمونههای لولهای و میلهای سرامیکی طبق استاندارد ASTM C1684-13<sup>r</sup> تعریف شده است. استحکام مکانیکی نمونههای میکرو لوله با استفاده از آزمون استحکام خمش سهنقطه از دستگاه Roopa مدل میکروسکوپ نوری در دانشگاه صنعتی شاهرود اندازه گیری شد. برای انجام آزمون یک نگهدارنده و سنبه بر اساس استاندارد طراحی شد که تصویر آنها در شکل ۲-۷ نشان داده شده است. استحکام خمشی ( $\sigma_F$ ) نمونهها با توجه به استاندارد  $G_F$ ) نمونه، قطر خارجی و قطر داخلی معادله ۲۵ میکرو لوله میکرو لوله با استفاده از مون میکرو میکرو میکروسکوپ نوری در دانشگاه صنعتی شاهرود اندازه گیری شد. برای انجام آزمون یک نگهدارنده و سنبه بر اساس استاندارد طراحی شد که تصویر آنها در شکل ۲-۷ نشان داده شده است. استحکام خمشی ( $\sigma_F$ ) نمونهها با توجه به استاندارد  $G_F$ ) نمونه، قطر خارجی و قطر داخلی محاسبه شد که در آن F نیرو برحسب نیوتن، Logi ما به ترتیب طول نمونه، قطر خارجی و قطر داخلی میکرو لولهها برحسب میلی متر هستند ( $m_F$ ). قطر خارجی توسط کولیس اندازه گیری شد. برای محاسبه میکرو لولهها برحسب میلی متر هستند ( $m_F$ ).

<sup>1</sup> Standard Test Method for Vickers Indentation Hardness of Advanced Ceramics

<sup>&</sup>lt;sup>r</sup> Standard Test Method for Flexural Strength of Advanced Ceramics at Ambient Temperature

Cylindrical Rod Strength

<sup>&</sup>lt;sup>r</sup> Standard Test Method for Flexural Strength of Advanced Ceramics at Ambient Temperature

قطر داخلی از معادله ۲-۲ استفاده شد که در آن t میانگین ضخامت جداره نمونه ها در دمای تفجوشی شده است.

می توان توزیع استحکام یک سرامیک را با فرمولهای مختلفی توصیف کرد. یکی از معمول ترین روشهای مورداستفاده، توزیع ویبول<sup>۱</sup> است. پس از انجام آزمون استحکام، با استفاده از فرمول توزیع ویبول، توزیع استحکام و مدول ویبول برای نمونه تفجوشی شده در دماهای ۹۰۰، ۱۲۵۰ و ۱۴۰۰ درجه سانتی گراد تعیین شد. این کار به منظور بررسی پراکندگی آماری استحکام که ناشی از پراکندگی در اندازه عیوب است، انجام شد. به همین منظور، ابتدا نمونهها به ترتیب افزایش استحکام مرتب شده و احتمال بقا توسط معادله ۲–۴ برای هر نمونه محاسبه شد[۳۴].

$$S_{j} = 1 - \frac{j - 0.3}{N + 0.4}$$
 ۴-۲ معادله  
که در آن:

$$S_{j} = n j$$
 احتمال بقای نمونه  $j$  احتمال بقای نمونه  $y$  ا  
تعداد کل نمونهها =  $x$   
شماره نمونه =  $j$   
شماره نمونه =  $j$   
شماره نمونه =  $n \sigma_{j}$   
سر ای  $n \sigma_{j}$  ا $n \sigma_{j}$  ا  
سر از محاسبه  $j \sigma_{j}$  ا  
سر این نمودار، شیب بهترین برازش بر خط حاصل برابر با مدول ویبول(m) است. سپس برای به  
شد. در این نمودار، شیب بهترین برازش بر خط حاصل برابر با مدول ویبول(m) است. سپس برای به  
شد. در این نمودار، شیب میترین برازش بر خط حاصل برابر با مدول ویبول(m) است. سپس برای به  
دست آوردن  $\sigma_{0}$  بهعنوان پارامتر مشخصه که همان استحکام ویبول است، با استفاده از معادله شیب  
در نقطهای که  $0=y$  است، مقدار x به دست آمد. عدد نیر به توان عدد x بهدست آمده برابر با  $\sigma_{0}$  است.  
سپس با استفاده از معادله ۲–۵ تنشی که احتمال بقا در آن ۹۹/۹٪ است، محاسبه شد.

Weibull Distribution

این معادله را می توان به صورت معادله ۲-۶ نوشت:

$$\sigma = \sigma_0 \sqrt[m]{-lnS}$$

که در آن  $\sigma$  تنشی است که احتمال بقا در آن برابر ۹۹/۹٪ است.

### ۲-۷ آزمون میکروسکوپ الکترونی روبشی نشرمیدانی (FESEM)

به منظور بررسی ریزساختار و مشاهده میزان تخلخل میکرو لولههای تفجوشی شده و هم چنین بررسی چگال شدن نمونه ها در دماهای مختلف و با میزان درصد تخلخل ساز مختلف، نمونهها مانت، سنباده و پولیش شدند. آزمون FESEM (مدل MIRA3TESCAN-XMU) بر روی میکرو لولهها در پژوهشگاه متالورژی رازی انجام گرفت.



شکل ۲-۷ دستگاه اندازه گیری استحکام خمشی سهنقطه

فصل سوم نتايج و بحث

### نتايج و بحث

در این فصل فعالیتهای توضیح داده شده در فصل قبل و نتایج به دست آمده موردبحث و بررسی قرار می گیرد. به این تر تیب که ابتدا آزمون های مختلف رئولوژی، سپس ضخامت و چگالی میکرو لوله ها، آزمون استحکام و در انتها نتایج آزمون میکروسکوپ الکترونی روبشی نشرمیدانی ارائه می شود.

## ۳-۱ آزمونهای رئولوژی

بررسی خواص رئولوژی خمیرها و نمونههای میلهای، با استفاده از دستگاه رئومتر Anton paar انجام شد. بررسی خواص رئولوژی در محدوده نرخ برش ۰/۰۰۱ تا ۵۰۰ بر ثانیه و در دمای ۲۵ درجه سانتی گراد انجام گرفت. برای درک بهتر مدولهای ذخیره و اتلاف و تأثیر آنها بر روی رفتار مواد، شکل ۳–۱ آورده شده است.

	OC			
	A			
<b>G</b> ">> G'	← ویسکوز G" > G'	— ويسكوالاستيك G" = G'	لااستیک G'>G"	G'>> G"
ويسكوز	مايع	تغيير به حالت	جامد	الاستيك
ايده آل	ويسكوالاستيك	سل-ژل	ويسكوالاستيك	ايده آل

شکل ۳- ۱ تأثیر 'G و "G بر رفتار مواد [۳۵].

مدول ذخیره ('G)، اندازه گیریای از رفتار الاستیک یک ماده به پاسکال است که انرژی ذخیره شده را اندازه می گیرد و رفتار شبه جامد نمونه را توصیف می کند. مدول اتلاف ('G)، اندازه گیریای از رفتار ویسکوز یک ماده به پاسکال است که انرژی هدر رفته به عنوان گرما را اندازه می گیرد و سیالیت ماده را نشان می دهد. رفتار ویسکوز از اصطکاک داخلی بین مولکول ها و ذرات یک سیال در حال جریان ناشی می شود. سیالات ویسکوالاستیک با 'G<'G دارای مدول اتلاف بزر گتری نسبت به مدول ذخیره هستند. مواد جامد ویسکوالاستیک با 'G<'G مدول ذخیره بالاتری دارند و جامد بودن ماده بر سیالیت آن غلبه دارد.

۳-۱-۱ نتایج آزمون جاروب فرکانسی خمیرها
برای اکسترود پذیری مناسب، خمیر باید رفتار جامد ویسکوالاستیک ("G'>G) داشته باشد و یا اینکه

به عبارتی، 'G در فرکانسهای زاویهای متفاوت با یک مقدار تقریباً ثابت، بزرگتر از "G باشد. در شکل ۳-۲ تأثیر درصد وزنی گرافیت بر مدولهای ذخیره و اتلاف برای خمیر آورده شده است. مشاهده میشود که در تمام منحنیها، 'G در فرکانسهای زاویهای مختلف با یک مقدار تقریباً ثابت بزرگتر از "G است. یعنی تحت اعمال نیروی برشی، ریزساختار خمیرها از هم نپاشیده است که میتواند نشاندهنده رفتار جامد ویسکوالاستیک برای هر سه خمیر است. همچنین مشاهده میشود که افزودن گرافیت به خمیر، در نوع رفتار آن تغییری ایجاد نکرده و خمیر رفتار جامد ویسکوالاستیک خود را حفظ مشاهده میشود که با افزایش درصد وزنی گرافیت، سبب تسهیل لغزش لایهها روی همدیگر میشود؛ بنابراین مشاهده میشود که با افزایش درصد وزنی گرافیت، مدولهای ذخیره و اتلاف برای هر خمیر کاهش مشاهده میشود که با افزایش درصد وزنی گرافیت، مدولهای ذخیره و اتلاف برای هر خمیر کاهش یافته و سبب اکسترود پذیری آسانتر خمیر شده است. یعنی اینکه خمیر GT Wt Gr به دلیل درصدوزنی بالاتر گرافیت (عامل تخلخلزا)، نسبت به دو خمیر دیگر، آسانتر اکسترود خواهد شد.



شکل ۳- ۲ تأثیر درصد وزنی گرافیت بر مدول های ذخیره و اتلاف

### ۳–۱–۲ نتایج آزمون ویسکوزیته خمیرها

در هنگام اکسترود خمیر، براثر فشار اکسترود یک تنش برشی به خمیر وارد میشود؛ با افزایش سرعت اکسترود نرخ برشی نیز افزایش مییابد. برای افزایش اکسترود پذیری، بایستی با افزایش نرخ برش ویسکوزیته خمیر کاهش یابد تا خمیر بهراحتی در داخل قالب سیلان کرده و اکسترود شود و پس از اکسترود که فشاری روی خمیر وجود ندارد (یعنی نرخ برشی صفر)، باید ویسکوزیته افزایش یابد تا نمونه تولیدشده، تغییر شکل ندهد.

تغییرات ویسکوزیته با نرخ برش برای هر سه خمیر Wt Gr ،NiYSZ 0%Wt Gr و گرافیتی در شکل ۳-۴ نشان دادهشده است. مشاهده می شود که این خمیرها دارای رفتار رقیق شونده برشی بوده و برای اکسترود مناسب هستند. همچنین مشاهده می شود که با افزایش درصدوزنی گرافیت به خمیر آندی، ویسکوزیته اولیه آن کاهشیافته و تقریباً مشابه خمیر گرافیتی است که یکی

ساختەشدە	خميرهاى	تسليم	تنش	۳ - ۲	جدول
----------	---------	-------	-----	-------	------

نمونه	تنش تسليم (Pa)
خمیر گرافیتی	१४९४/٣
NiYSZ 0% Wt Gr	V71W
NiYSZ 20%Wt Gr	۱۷۸۰



شکل ۳-۳ منحنی سیلان خمیرها

از شروط لازم برای یک اکسترود آسانتر، نزدیک هم بودن ویسکوزیته خمیرهای اکسترود است. نیروی لازم برای سیلان خمیر، از تنش تسلیم خمیر به دست میآید. چند روش برای این کار وجود دارد که یکی از این روشها امتداد دادن به منحنی سیلان در نرخ برش پایین و اندازه گیری محل برخورد آن با محور تنش برشی است. تنش تسلیم خمیرها با امتداد دادن به منحنی سیلان (شکل۳-۳) در نرخ برش ۱ بر ثانیه تعیین و در جدول ۳-۱ آورده شده است. برای محاسبه نرخ برشی خمیر و پیشبینی رفتار خمیر در لحظه اکسترود (روزنه خروجی قالب)، نرخ برش خمیر با استفاده از معادله ۳-۱ [۳۶] محاسبه شد.

$$\dot{Y} = \frac{4Q}{\pi r^3}$$
معادله ۱-۳

که در این معادله :

 $\dot{Y} = (s^{-1})$ نرخ برش (s^{-1}) نرخ برش Q = (mm^3.s^{-1})حجم خروجی از قالب در واحد زمان r = (mm) شعاع روزنه خروجی قالب در مرحله اکسترود، خمیر آندی و خمیر گرافیتی از سه راهگاه مجزا با قطر یکسان شش میلیمتر وارد قالب شده و با سرعت ۰/۲ میلیمتر بر ثانیه به صورت همزمان از یک خروجی به قطر یک میلیمتر اکسترود می شوند. پس حجم خروجی قالب برابر است با :

 $Q = 3 \times A \times V$   $Q = 3 \times \pi r^{2} \times V$  $Q = 3 \times \pi \times (3^{2}) \times 0.2 = 16.956 \text{ (mm}^{3}.\text{s}^{-1}\text{)}$ 

و بر اساس حجم خروجی قالب، نرخ برش در لحظه اکسترود برابر است با :

$$\dot{\mathbf{Y}} = \frac{4 \times 16.956}{\pi \times (0.5^3)} = 172.8 \text{ s}^{-1}$$

با توجه به نرخ برش بهدست آمده و نمودار شکل ۳-۴ ویسکوزیته خمیرهای Wt Gr % NiYSZ 0% Wt Gr و ۱۸۴۰ م NiYSZ 20% Wt Gr و خمیر گرافیتی در لحظه اکسترود به ترتیب برابر با ۱۰/۱۰، ۱۴۱۰ و ۱۸۴۰ و پاسکال-ثانیه است. درحالی که ویسکوزیته این خمیرها در نرخ برش ۱/۱ بر ثانیه، به ترتیب برابر با ۲۵۶۲۲، ۶۹۹۴/۹ و ۶۹۰۸/۶ پاسکال-ثانیه است.

در این خمیرها، زنجیرههای پلیمری به صورت تودهای هستند که با افزایش نیرو (نرخ برش)، این زنجیرهها در یک راستای سیلان قرارگرفته و سیالیت افزایش مییابد؛ پس نتیجه میشود که در هنگام اکسترود با افزایش نرخ برش ویسکوزیته خمیر کاهشیافته و سطح مقطع موردنظر بهآسانی تشکیل میشود و بعد از اتمام اکسترود که نرخ برش صفر میشود، ویسکوزیته نمونه بالا رفته و به همین دلیل شکل نمونه اکسترود شده حفظ میشود.

### ۳-۱-۳ نتایج آزمون دینامیکی-مکانیکی

نمودار شکل ۳-۵ که مربوط به آزمون دینامیکی-مکانیکی نمونههای خام Wt Gr و NiYSZ 10%Wt Gr و NiYSZ 20%Wt Gr کششی NiYSZ 20%Wt Gr اکسترود شده است، نشان میدهد که مدول یانگ نمونهها در تنشهای کششی مختلف رفتار جامد ویسکوالاستیک (''E'>E) را نشان میدهد.



شکل ۳- ۴ نمودار رابطه نرخ برش در لحظه اکسترود با ویسکوزیته خمیرها



شکل ۳- ۵ نمودار تغییرات 'E و "E با تنش کششی نمونههای اکسترود شده

این یکنواختی رفتار، نشاندهنده یکنواخت بودن ساختار نمونه اکسترود شده است. با استفاده از نمودار شکل ۳–۵ و معادله ۳–۲ میتوان مدول یانگ نمونههای اکسترود شده را برحسب تنش کششی نوسانی محاسبه کرد که برای نمونههای NiYSZ 10%Wt Gr و NiYSZ 20%Wt Gr به ترتیب برابر با ۱/۱۹۲ و ۲/۰۲۱ گیگاپاسکال به دست آمد.

$$E^* = \sqrt{E^{\prime 2} + E^{\prime \prime 2}}$$

در شکل۳–۵ مشاهده می شود که نمونه Wt Gr ۲۵۷ NiYSZ با اینکه درصد گرافیت (خاصیت روانساز) بالاتری دارد، مدول های ذخیره و اتلاف بالاتری دارد و همچنین بعد از انجام محاسبات مشاهده شد که این نمونه مدول یانگ بالاتری دارد؛ علت این مسئله این است که نمونه موردنظر دارای درصدپودر بالاتری است. در این آزمون برای نمونه NiYSZ 0%Wt Gr چندبار تکرار شد که در هر بار آزمون با شکست مواجه شده و نتیجهای حاصل نشد.

۳-۱-۴ نتایج آزمون کشش

معادله ۲-۲

منحنیهای تنش-کرنش بهدست آمده از آزمون کشش برای نمونههای اکسترود شده با صفر، ۵، ۱۰ و ۲۰ درصد وزنی گرافیت در شکلهای۳-۶، ۳-۷، ۳-۸ و شکل ۳-۹ نشان داده شده است. مشاهده می شود که نمودار در محدوده الاستیک و در تنشهای پایین یک شکستگی دارد. این ناحیه به دلیل وجود گلیسیرین (کاهش اصطکاک به دلیل قرار گرفتن بین دانهها) به وجود آمده است. یعنی در تنشهای پایین، ابتدا گلیسیرین که عهدهدار رفتار ویسکوز است عمل کرده و کرنش بیشتری به وجود می آید ولی چون درصد وزنی آن پایین است تاثیر کمی بر کرنش دارد و در تنشهای بالاتر چسب که عهدهدار رفتار الاستیک است، عمل می کند. یک نمونه از این رفتار در شکل ۳-۱۰ نشان داده شده است. مقادیر تنش تسلیم، استحکام کششی نهایی و مدول یانگ نمونههای اکسترود شده خام که از شیبخط نمودارها در محدوده الاستیک به دست می آید، در جدول ۳-۲ آورده شد. مشاهده می شود که با افزایش درصد وزنی گرافیت تا ۱۰٪، مدول یانگ نیز افزایشیافته و بعدازآن یعنی با افزایش تا ۲۰٪ تغییری در مدول یانگ حاصل نشده است. با افزایش درصد وزنی گرافیت تا ۵٪، تنش تسلیم کاهشیافته و سپس با افزایش به



شکل ۳- ۶ نمودار تنش-کرنش نمونه NiYSZ 0% Wt Gr



شکل ۳- ۷ نمودار تنش-کرنش نمونه Wt Gr %Wt Gr







شکل ۳- ۹ نمودار تنش-کرنش نمونه Wt Gr ۱۹% NiYSZ
	تنش تسليم (MPa)	استحکام کششی نهایی (MPa)	مدول یانگ (GPa)
NiYSZ 0%Wt G	١/۴١	7/78	•/٢
NiYSZ 5%Wt G	١/٣٩	۳/۵۱	۰/٣
NiYSZ 10%Wt G	۲/۱۳	۳/۳۸	٠/۴
NiYSZ 20%Wt G	١/٧	4/44	•/۴

جدول ۳- ۲ نتایج حاصل از منحنیهای تنش-کرنش نمونههای اکسترود شده خام



شکل ۳- ۱۰ منحنی تنش کرنش مواد غیرخطی [۳۷]

استحکام کششی نهایی با افزایش درصد وزنی گرافیت تا ۵٪ افزایش یافته و سپس با افزایش به ۱۰٪ گرافیت، استحکام آن نسبت به حالت اولیه افزایش یافته ولی نسبت به درصد وزنی ۵٪ روند کاهشی داشته است. در درصد وزنی ۲۰٪ نیز استحکام آن نسبت به نمونه اولیه افزایشیافته است. در مجموع افزایش درصدوزنی گرافیت روی این خواص تغییرات زیادی نگذاشته است.

## ۲-۳ نتایج تأثیر تفجوشی بر ضخامت جداره و چگالی میکرو لولهها

نتایج بررسی ضخامت جداره میکرو لولهها پس از تفجوشی در دماهای ۹۰۰، ۱۰۰۰، ۱۱۰۰، ۱۲۵۰ و ۱۴۵۰ درجه سانتی گراد در جدول ۳–۳ آورده شده است. با توجه به میانگین ضخامت جداره میکرو لوله در دماهای مختلف تفجوشی، مشاهده میشود که با افزایش دمای تفجوشی میانگین ضخامت جداره نمونهها کاهش مییابد. دادههای اندازه گیری چگالی میکرو لولهها در سه دمای مختلف ۹۰۰، ۱۱۰۰ و ۱۴۰۰ درجه سانتی گراد و در درصد وزنیهای مختلف صفر، ۱۰ و ۲۰ درصد وزنی گرافیت در جداول ۳–۴، ۳–۵ و ۳–۶ آورده شده است. تأثیر افزایش دمای تفجوشی و افزایش درصد وزنی تخلخلساز روی تغییرات چگالی نمونهها در شکل ۳–۱۱ آورده شده است. با توجه به شکل، مشاهده میشود که چگالی نمونهها با افزایش دمای تفجوشی، افزایشیافته است.

	ضخامت(µm)	<b>ضخامت(µ</b> m)	ضخامت(µm)	ضخامت( <b>µ</b> m)	ضخامت( <b>µ</b> m)
	۹۰۰ °C	۰۰۰۰ °C	11++ °C	1800 °C	1400 °C
	۲۲ • /۲	١٩۶/۵	١٩۶/۵	۱ ۸۶/۳	۱۷۴/۸
	4 7 1 / K	١٩٨	१९۴/٨	۱۹۰/۲	۱۸۷/۵
	Y 4V/8	۲۱۰/۴	۲ • ۹/۲	۱۹۵/۴	<b>। ९٣/</b> ۶
	787/8	۲۳۰/۲۵	۲۱۸/۶	۲۰۳/۷	१९४/४
	۲۶۸/۷	۲۴۵	214/4	۲۲۳/۸	718
	<b>TY •</b> / <b>T</b>	T DD/V	YYX/Y	784	۲۲۷/۳
	KAN/K	YVA/Y	YY1/0	۲۴۴/۷	۲۳۷/۱
میانگین	202/0	22./0	719/1	111/1	7+8/8

جدول ۳-۳ ضخامت جداره میکرو لولهها در دماهای مختلف

، معيار	انحراف	¥ £/1 V	۲۸/٦۲	۲٤/•٨	* 1/* V	۱۹/۰۱
		مای C° ۹۰۰	نه تفجوشی شده در د	۲- ۴ محاسبه چگالی نمو	جدول '	
•	Wt%	Graphite	• '/.	۱۰٪.	۲۰%	_
	، (گرم)	وزن خشک	•/• 479	۰/۰۳۰۸	•/•٢٧٩	
	م)	وزن تر (گر	•/•٣٣۶	•/• ٣٣	•/•٢١١	_
	(g.cn	چگالی ( <sup>a-3</sup>	4/39	۳/۹۵	٣/٧	

جدول ۳- ۵ محاسبه چگالی نمونه تفجوشی شده در دمای <sup>°</sup> ۱۱۰۰

Wt% Graphite	<b>•</b> '/.	۱۰٪.	۲۰%
وزن خشک (گرم)	•/• 479	•/•٣۶•	•/•٢٩
وزن تر (گرم)	•/•٣۴٨	•/• TVD	•/•٢١۶
چگالی (g.cm <sup>-3</sup> )	۵/۱	4/24	٣/٩٨

جدول ۳- ۶ محاسبه چگالی نمونه تفجوشی شده در دمای ℃ ۱۴۰۰

Wt% Graphite	<b>*</b> '/.	۱۰٪	۲۰%
وزن خشک (گرم)	•/•٣۶٧	•/•۳۵۵	•/•٣•۵
وزن تر (گرم)	۰/۰۳۰۵	•/• ٢٨٣	•/•74
چگالی (g.cm <sup>-3</sup> )	۵/۹۲	4/94	4/89

با افزایش دمای تفجوشی چگالی نمونه ها افزایش یافته است زیرا که با افزایش دما ذرات بهصورت سطحی به هم جوشخورده و تخلخلها کوچکتر و کمتر میشوند، بنابراین چگالی افزایش مییابد. همچنین مشاهده میشود که با افزایش درصدوزنی تخلخلساز، چگالی نمونه ها کاهش یافته است.



شکل ۳- ۱۱ نمودار تأثیر افزایش دمای تفجوشی و درصد وزنی تخلخلساز روی چگالی نمونهها

## ۳-۳ نتایج تعیین درصد تخلخل

به منظور بررسی تاثیر دمای تفجوشی روی تخلخلها، درصد تخلخل نمونهها در سه دمای ۹۰۰، ۱۱۰۰ و ۱۴۰۰ درجه سانتی گراد و در سه درصد وزنی تخلخلزا شامل صفر، ۱۰ و ۲۰ درصد وزنی محاسبه شد. نتایج در جدول ۳–۷ آورده شده است. همانطور که انتظار میرفت با افزایش دمای تفجوشی، درصد تخلخلها کاهش یافته است.

درصد وزنی گرافیت	•'/.	۱۰٪.	۲۰%
درصد تخلخل در °۹۰۰	۳۷/۴۴	۴۳/۳۲	48/91
درصد تخلخل در <sup>°</sup> ۵۱۰۰	۲۶/۸۲	<b>۳۹/۳۱</b>	۴۲/۸۹
درصد تخلخل در °C۱۴۰۰	۱۵/•۶	<b>۲۹/۲۶</b>	37/VI

جدول ۳ -۷ تاثیر دمای تفجوشی بر درصد تخلخل نمونههای مختلف

## ۴-۳ نتایج آزمون میکروسختی سنجی

میانگین نتایج آزمون میکروسختی سنجی نمونه های NiYSZ 5%wt Gr ،NiYSZ 0%wt Gr و ۱۴۰۰ درجه سانتی گراد در جدول ۸–۸ آورده شده است. مشاهده می شود که با افزایش درصد وزنی تخلخلزا در دمای یکسان، سختی کاهش اورده شده است که دلیل آن وجود تخلخل بیشتر در نمونههاست. همچنین مشاهده می شود که در یک درصد وزنی خاص با افزایش دمای تفجوشی، سختی نیز افزایش می یابد. این افزایش سختی به دلیل چگال شدن نمونهها با افزایش دما است.

## **۵-۳** نتایج آزمون استحکام خمشی و توزیع ویبول

در این قسمت ابتدا نتایج به دست آمده از آزمون استحکام خمشی نمونه های NiYSZ 0%wt Gr تفجوشی شده در دماهای مختلف مقایسه شده و سپس پراکندگی آماری داده ها و احتمال بقای نمونهی تفجوشی شده در دماهای مختلف به وسیله توزیع ویبول بررسی می شود.

### ۳–۵–۱ نتایج آزمون استحکام خمشی

مقادیر استحکام خمشی برای نمونه های لولهای Wi Gr تفجوشی شده در دماهای ۹۰۰، ۱۲۵۰ و ۱۴۰۰ درجه سانتی گراد در جداول ۳–۹ تا ۳–۱۱ آورده شده است. میانگین استحکام خمشی و انحراف معیار نمونه ها در جدول ۳–۱۲ آورده شده است، نشان می دهد که با افزایش دمای تفجوشی، استحکام خمشی نمونه ها افزایش یافته است.

درصد وزنی گرافیت	<b>۰</b> ٪.	۵٪.	۲۰%
میانگین سختی در دمای (GPa) C <sup>o</sup> C (GPa	•/٩	٠/٨٣	•/۵Y
میانگین سختی در دمای (GPa) C° (I400 °C	$\Upsilon/\Lambda$	۲/• ۱	• / Y )

جدول ۳ -۸ میانگین سختی نمونه های تفجوشی شده با درصدوزنیهای تخلخلزای مختلف

شمارہ تست	نیروی شکست (N)	فاصله بین دو نگهدارنده (mm)	قطر خارجی (mm)	قطر داخلی (mm)	استحکام خمشی (MPa)
١	•/\٩	۲.	١/١۵	• /۶٣	Y
٢	•/١٩	۲.	١/١۵	•/84	γ
٣	•/)\Y	۲.	١/١۵	•/84	8/58
۴	•/١٨	۲۰	١/١۵	•/9٣	9/94
۵	•/٢•	۲.	١/١۵	•/9٣	۷/۳۷
۶	•/17	۲.	١/١۵	• /84	9/79
Y	۰/۲۱	۲.	١/١۵	• /8٣	٨/٨

جدول ۳- ۹ نتایج بهدستآمده از آزمون خمش سهنقطه برای NiYSZ 0% wt Gr تفجوشی شده در دمای C° ۹۰۰

جدول ۳- ۱۰ نتایج بهدستآمده از آزمون خمش سهنقطه برای NiYSZ 0% wt Gr تفجوشی شده در دمای ℃ ۱۲۵۰

شماره تست	نیروی شکست (N)	فاصله بین دو نگهدارنده (mm)	قطر خارجی (mm)	قطر داخلی (mm)	استحکام خمشی (MPa)
١	١/•٢	۲.	1/170	•/\	42/99
٢	•/٩۶	۲.	١/١٢۵	• / Y	<b>۴۰</b> /۴۷
٣	١/•٢	۲.	١/١٢۵	• /Y	४४/९९
k	١/•٩	۲.	1/170	• / Y	40/90
۵	•/97	۲.	۱/۱۲۵	• / Y	٣٨/٧٨

۶	۱/۰۶	۲.	١/١٢۵	• / Y	44/81
٧	٠/٩٩	۲۰	1/170	• /Y	41/14

جدول ۳- ۱۱ نتایج بهدستآمده از آزمون خمش سهنقطه برای NiYSZ 0% wt Gr تفجوشی شده در دمای ℃ ۱۴۰۰

	نیروی شکست	فاصله بين دو	قطر خارجي	قطر داخلی	استحكام خمشي
سمارة تست	(N)	نگەدارندە (mm)	(mm)	(mm)	(MPa)
١	۲/۱۱	۲.	)/)•	• /۶٩	۹۵/۷۱
٢	۲/•۴	۲.	)/)•	• /۶٩	٩٢/۵٣
٣	١/٩۵	۲.	)/)•	• /۶٩	۸۸/۴۵
۴	١/٩	۲.	)/)•	• /۶٩	<i>እዮ/</i> ነ እ
۵	۲/•۴	۲.	١/١٠	• /۶٩	٩٢/۵٣
۶	1/9٣	۲۰	١/١٠	• /۶٩	۸۷/۵۴
۷	١/٨	۲۰	١/١٠	• /۶٩	۸۱/۶۵

جدول ۳-۱۲ میانگین استحکام خمشی و انحراف معیار NiYSZ 0% wt Gr های تفجوشی شده

دمای تفجوشی (°°)	میانگین استحکام خمشی (MPa)	انحراف معيار
۹	۶/አ۹	• / ۵ ۱
170.	42/01	۲/۲۵
14	٨٩/٢٢	۴/۳۷

## ۳-۵-۲ نتایج توزیع ویبول

دادههای بهدستآمده برای تعیین مدول ویبول نمونه های تفجوشی شده در دماهای ۹۰۰، ۱۲۵۰ و

Inσ<sub>i</sub> برحسب innσ<sub>i</sub> برحسب innσ<sub>i</sub> در جداول ۳–۱۳ تا ۳–۱۵ آورده شده و سپس نمودار Inln(1/S) برحسب inn<sub>0</sub> دما، طبق آنها رسم شده است که این نمودار در شکل ۳–۱۲ آمده است. مشاهده می شود که با افزایش دما، شیب خط افزایشیافته است. افزایش شیب خط که همان مدول ویبول است، پراکندگی کمتر دادهها را نشان می دهد. همچنین مدول ویبول نسبت عکس با میزان تخلخل و عیوب دارد. پس افزایش مدول ویبول از طرفی کاهش عیوب را نشان داده و از طرفی افزایش چگالی را تائید می کند.

j	$\mathbf{S_{j}}$	$\sigma_j(MPa)$	$\ln \sigma_j$	-lnln(1/S)
١	٠/٩٠۵	8/88	١/٨٣	۲/۳۲۲
٢	• /YY	8/78	١/٨٣	1/841
٣	•/885	8/84	١/٨٩	•/४९١
۴	• /۵	٧	1/94	• /٣۶۶
۵	•/٣۶۴	٧	1/94	_•/• • ٩
۶	•/४४٩	٧/٣٧	<b>।</b> /९९	-•/\\\\
٧	•/•94	۷/۷۴	۲/•۴	-•/ <b>\</b> ∕۶

جدول ۳- ۱۳ دادههای مدول ویبول نمونه NiYSZ 0% wt Gr تفجوشی شده در دمای <sup>°</sup>

جدول ۳- ۷ دادههای مدول ویبول نمونه NiYSZ 0% wt Gr تفجوشی شده در دمای ℃ ۱۲۵۰

j	$S_j$	σ <sub>j</sub> (MPa)	$\ln \sigma_j$	-lnln(1/S)
١	۰/۹۰۵	۳۸/۷۸	۳/۶۵	٢/٣٢٢
۲	• /YY	4./41	٣/٧٠	١/٣۴٧
٣	•/885	41/12	٣/٧٣	•/٧٩١
۴	• /۵	47/99	٣/٧۶	• /٣۶۶

۵	•/٣۶۴	१९७१	٣/٧۶	-•/•• <b>٩</b>
۶	•/٣٢٩	۴۴/۶ <b>۸</b>	٣/٧٩	-•/٣٨Y
γ	•/• 94	۴۵/۹۵	$\gamma/\lambda\gamma$	-•/ <b>\</b> ∕۶

جدول ۳- ۱۵ دادههای مدول ویبول نمونه NiYSZ 0% wt Gr تفجوشی شده در دمای C° ۱۴۰۰

j	$\mathbf{S}_{\mathbf{j}}$	σ <sub>j</sub> (MPa)	ln σ <sub>j</sub>	-lnln(1/S)
١	۰/۹۰۵	۸۱ <i>/</i> ۶۵	4/4.1	۲/۳۲۲
٢	• /YY	٨۶/١٨	4/408	1/841
٣	•/880	λ٧/۵۴	4/414	• / ٧٩ ١
۴	• /۵	۸۸/۴۵	۴/۴۸۲	• /٣۶۶
۵	•/٣۶۴	٩٢/۵٣	4/221	-•/••٩
6	•/٢٢٩	۹۲/۵۳	4/221	-•/٣٨Y
γ	•/• 94	۹۵/۷۱	4/281	-•/ <b>λ</b> ۶

جدول ۳- ۸ خواص ویبول NiYSZ 0% wt Gr های تفجوشی شده در دماهای مختلف

دمای تفجوشی	۹۰۰ °C	1820 °C	1400 °C
استحكام ويبول (MPa)	V/1FV	۴۳/۵۸۰	۹۱/۳۳۵
مدول ويبول	17/984	۱۸/۵۸۶	۲۰/۰ ۱
تنش با احتمال بقای ۹۹/۹٪ (MPa)	۴/۱۸۸	٣•/•٢۶	84/885

سه پارامتر استحکام ویبول، مدول ویبول و تنش با احتمال بقای ۹۹/۹٪ برای نمونه های تفجوشی شده در دماهای مختلف در جدول ۳–۱۶ به منظور مقایسه آورده شده است.



شکل ۳- ۱۲ نمودار ویبول NiYSZ 0% wt Gr های تفجوشی شده

# ۶-۳ نتایج آزمون میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی

در این بخش تصاویر FE-SEM لایه آندی با درصد تخلخل سازهای صفر، ۵ و ۲۰ درصد وزنی تفجوشی شده در دو دمای ۱۰۰۰ و ۱۴۰۰ درجه سانتی گراد آورده شده است. تمایی بهدی تآوده نشان می دهد که نیبنه ها به میت هیگن اک تبعد شده میال ای تخلخا های نباد

تصاویر بهدست آمده نشان میدهد که نمونهها به صورت همگن اکسترود شده و دارای تخلخلهای زیاد است.

تغییرات درصد تخلخلها با افزایش تخلخلساز از صفر تا بیست درصد وزنی در دو دمای ۱۰۰۰ و ۱۴۰۰ درجه سانتی گراد در دو شکل ۳–۱۳ و ۳–۱۴ نشان داده شده است. در هر دو تصویر مشاهده می شود که با افزایش درصد تخلخلساز میزان تخلخلها افزایش یافته است.

در تصاویر ۳–۱۵، ۳–۱۶ و ۳–۱۷ که اثرات افزایش دمای تفجوشی را روی نمونههای با صفر، ۵ و ۲۰ درصد وزنی تخلخلساز نشان میدهد؛ مشاهده میشود که در اثر افزایش دما ذرات ریز بههم پیوستهاند



NiYSZ 5% (ب NiYSZ 0% (الف) ۵۰۰۰ الف) № NiYSZ 9 ب) شکل ۳–۱۳ تغییرات تخلخلها با افزایش درصد تخلخلساز در دمای ۵۰ NiYSZ ب ج) %NiYSZ 20





شکل ۳- ۱۴ تغییرات تخلخلها با افزایش درصد تخلخلساز در دمای C<sup>°</sup> ۱۴۰۰ الف) NiYSZ 5% ب) NiYSZ 5%



شکل ۳−۱۵ تغییرات نمونه %NiYSZ با افزایش دما الف) C° ۱۰۰۰ ب) C



شکل ۳− ۱۶ تغییرات نمونه %NiYSZ 5 با افزایش دما الف) C° ۱۰۰۰ ب) C



شكل ۳−۱۷ تغييرات نمونه %NiYSZ 20 با افزايش دما الف) C° ۱۰۰۰ ب) C° ۱۴۰۰

## EDS (Energy Dispersive Spectroscopy) نتايج آزمون (-8-۳

نتایج آنالیز آزمون EDS برای نمونه %NiYSZ تفجوشی شده در دمای ۱۴۰۰ درجه سانتی گراد در شکل ۳–۱۸ و نتایج آنالیز عنصری آن در جدول ۳–۱۷ آورده شده است.



Elt	Line	Int	Error	К	Kr	W%	A%	ZAF	Pk/Bg
С	Ка	61/1	2/5816	0/2496	0/1134	37/95	58/40	0/298	22/54
								7	
0	Ка	78/2	2/5816	0/1589	0/0722	28/30	32/70	0/255	24/09
								1	
Ni	Ка	61/2	0/4645	0/3375	0/1533	18/35	5/78	0/835	15/46
								5	
Y	La	24/8	1/1331	0/0351	0/0160	2/17	0/45	0/735	5/92
								3	
Zr	La	154/5	1/1331	0/2188	0/0994	13/23	2/68	0/751	15/64
								4	
				1/0000	0/4542	100/0	100/0		
						0	0		

جدول ۳-۱۷ نتایج آنالیز عنصری نمونه C° 1400 - %NiYSZ

فصل چهارم

نتیجه گیری

## ۴-۱ نتیجهگیری

ترکیب بهینه خمیر آند شــامل ۷۹/۵٪ پودر NiYSZ، ۳٪ گلیســیرین، ۱۵/۵٪ آب و ۲٪ وزنی متیل سلولز است.

خمیر آندی NiYSZ دارای 'G و "G بزرگتری نسبت به خمیرهای Wt Gr 210% Wt Gr و NiYSZ 210% Wt Gr 20% Wt Gr است؛ به این معناست که برای اکسترود آن باید نیروی برشی بیشتری اعمال کرد. با توجه به نتایج آزمونهای رئولوژی برای انجام یک اکسترود مناسب، ویسکوزیته دو خمیر آندی و گرافیتی باید مشابه و نزدیک به هم باشد.

تنش تسلیم خمیر گرافیتی ۱۷۹۷/۳ پاسکال، خمیر آندی ۰٪ برابر ۷۲۱۳ پاسکال و خمیر آندی ۲۰٪ برابر ۱۷۸۰ پاسکال به دست آمد که نشاندهنده اکسترود پذیری آسان تر خمیر %NiYSZ 200 و NiYSZ آ طبق نتایج آزمون دینامیکی-مکانیکی، میکرولولههای تولیدی NiYSZ 10%Wt Gr و NiYSZ و NiYSZ 10%Wt Gr و NiYSZ ت 20%Wt Gr در تنشهای کششی مختلف رفتار جامد ویسکوالاستیک ("E'>E) را نشان دادند؛ که این یکنواختی رفتار، نشاندهنده یکنواخت بودن ساختار نمونه اکسترود شده است. مدول یانگ این نمونهها برحسب تنش کششی نوسانی به ترتیب برابر با ۱۹۲۲ و ۲۰۲۱ گیگاپاسکال به دست آمد. آزمون استحکام خمشی سهنقطه روی نمونه های تفجوشی شده در دماهای ۹۰۰، ۱۲۵۰ و ۱۴۰۰ و ۱۴۰۰ درجه سانتی گراد انجام گرفت. میانگین استحکام در دمای ۹۰۰ برابر ۹/۲۲ مگاپاسکال، در دمای ازمون استحکام خمشی میانگین استحکام در دمای ۹۰۰ برابر با ۲/۱۲ مگاپاسکال، در دمای

با توجه به نتایج آزمون استحکام و تعیین درصد تخلخل، درصد بهینه گرافیت ۲۰٪ وزنی و دمای تفجوشی [] ۱۴۰۰ تعیین شد.

- ۲-۴ پیشنهاد برای کارهای آینده
- ۱) بررسی اثر سرعت تولید و اثر دما بر فرایند اکستروژن
- ۲) بررسی تاثیر سیستمهای چسب و روانساز مختلف بر خواص رئولوژیکی خمیر آندی
  - ۳) طراحی و ساخت قالب اکسترود سه لایه و چهارلایه
    - ۴) تولید میکرولوله های سه لایه

پيوستھا



پيوست الف – نقشه قالب اكسترود مونتاژ شده



پيوست ب - اندازه گذاري قطعات قالب



پیوست پ - اندازه گذاری صفحه ۱ قالب



پیوست ت - اندازه گذاری صفحه ۲ قالب



پیوست ث - اندازه گذاری صفحه ۳ قالب



پیوست ج - اندازه گذاری صفحه ۴ قالب



پیوست چ - اندازه گذاری صفحه ۵ قالب



پیوست ح - اندازه گذاری صفحه ۶ قالب

- T. Jardiel, B. Levenfeld, R. Jiménez, and A. Várez, "Fabrication of 8-YSZ thinwall tubes by powder extrusion moulding for SOFC electrolytes," *Ceramics International*, vol. 35, no. 6, pp. 2329-2335, 2009/08/01/ 2009.
- [2] V. Lawlor, S. Griesser, G. Buchinger, A. Olabi, S. Cordiner, and D. Meissner, "Review of the micro-tubular solid oxide fuel cell: Part I. Stack design issues and research activities," *Journal of power sources*, vol. 193, no. 2, pp. 387-399, 2009.
- [3] S. Mehetre, J. Ghatge, and P. Bandgar, "AN INTRODUCTION TO FUEL CELL TECHNOLOGY: BASICS AND TYPES."
- [4] P. Breeze and P. Breeze, "The Alkaline Fuel Cell," *Fuel Cells*, pp. 23-32, 2017.
- [5] S. Ganguly, S. Das, K. Kargupta, and D. Bannerjee, "Optimization of Performance of Phosphoric Acid Fuel Cell (PAFC) Stack using Reduced Order Model with Integrated Space Marching and Electrolyte Concentration Inferencing," *Computer Aided Chemical Engineering*, vol. 31, pp. 1010-1014, 2012.
- [6] J. Milewski, G. Discepoli, and U. Desideri, "Modeling the performance of MCFC for various fuel and oxidant compositions," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 39, no. 22, pp. 11713-11721, 2014.
- [7] B. Wang *et al.*, "Numerical analysis of operating conditions effects on PEMFC with anode recirculation," *Energy*, vol. 173, pp. 844-856, 2019.
- [8] E. Akbari, Z. Buntat, A. Nikoukar, A. Kheirandish, M. Khaledian, and A. Afroozeh, "Sensor application in Direct Methanol Fuel Cells (DMFCs)," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 60, pp. 1125-1139, 2016.
- [9] J. Larminie and A. Dicks, "Medium and High Temperature Fuel Cells." West Sussex, England: John Wiley & Sons, Ltd., 2013, pp. 163-228.
- [10] N. Hedayat, D. Panthi, and Y. Du, "Fabrication of anode-supported microtubular solid oxide fuel cells by sequential dip-coating and reduced sintering steps," *Electrochimica Acta*, vol. 258, pp. 694-702, 2017.
- [11] S. M. Jamil, M. H. D. Othman, M. A. Rahman, J. Jaafar, A. F. Ismail, and K. Li, "Recent fabrication techniques for micro-tubular solid oxide fuel cell support: A review," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 35, no. 1, pp. 1-22, 2015.
- [12] K. Kendall, N. Q. Minh, and S. C. Singhal, "Chapter 8 Cell and Stack Designs," S. C. Singhal and K. Kendall, Eds. Amsterdam: Elsevier Science, 2003, pp. 197-228.
- [13] D. Panthi and A. Tsutsumi, "Micro-tubular solid oxide fuel cell based on a porous yttria-stabilized zirconia support," *Scientific Reports*, vol. 4, no. 1, pp. 5754-5754, 2015.
- [14] (2011). 196, Micro-tubular solid oxide fuel cells and stacks.
- [15] K. Kendall, M. Kendall, and K. Kendall, "Introduction to SOFCs," *High-Temperature Solid Oxide Fuel Cells for the 21st Century*, pp. 1-24, 2016.
- [16] C. Ren, "Fabrication and Characterization of Anode-Supported Micro-Tubular Solide Oxide Fuel Cell by Phase Inversion Method," *Theses and Dissertations*, 2015.
- .p. 416, 1394. "ا. شير خور شيديان, "اكستروژن: فرآيندها-ماشين ها و قالب ها [17]

- .محمودشریعتی, "اکستروژن ضربهای (فورجینگ دقیق), " ۱۳۷۲ [18]
- [19] B. A. Horri, D. Dong, C. Selomulya, and H. Wang, "Rheological behaviour of NiO/YSZ slurries for drying-free casting," *Powder Technology*, vol. 223, pp. 116-122, 2012/06/01/ 2012.
- [20] T. G. Mezger, *The rheology handbook: for users of rotational and oscillatory rheometers.* Vincentz Network GmbH & Co KG, 2006.
- [21] Y. Du and N. M. Sammes, "Fabrication and properties of anode-supported tubular solid oxide fuel cells," *Journal of Power Sources*, vol. 136, no. 1, pp. 66-71, 2004/09/10/ 2004.
- [22] G. Matula, T. Jardiel, B. Levenfeld, and A. Varez, *Application of powder injection moulding and extrusion process to manufacturing of Ni-YSZ anodes*. 2009.
- [23] Z. Jiao, A. Ueno, and N. Shikazono, *Study on the correlation between Solid Oxide Fuel Cell Ni-YSZ anode performance and reduction temperature*. 2016, p. 032146.
- [24] M. E. Sotomayor, B. I. Arias-Serrano, J. Ciruelos, A. Várez, and B. Levenfeld, "Porous Ni-YSZ planar anodes by powder extrusion moulding employing PMMA as pore former," *Powder Metallurgy*, vol. 59, no. 4, pp. 281-287, 2016/08/07 2016.
- [25] J.-H. Song and N. M. Sammes, Fabrication of Anode-Supported Micro-Tubular Solid Oxide Fuel Cell Using an Extrusion and Vacuum Infiltration Technique. 2010.
- [26] J. Pusz, A. Mohammadi, and N. M. Sammes, "Fabrication and Performance of Anode-Supported Micro-Tubular Solid Oxide Fuel Cells," *Journal of Fuel Cell Science and Technology*, vol. 3, no. 4, pp. 482-486, 2006.
- [27] A. M. Ferriz, M. A. Laguna-Bercero, M. Ruperez, J. Mora, and L. C. Correas, "Modelling and Performance of a Microtubular YSZ-Based Anode Supported Solid Oxide Fuel Cell Stack and Power Module," *Energy Procedia*, vol. 29, pp. 166-176, 2012/01/01/ 2012.
- [28] H. Sumi, T. Yamaguchi, T. Suzuki, H. Shimada, K. Hamamoto, and Y. Fujishiro, "Effects of anode microstructures on durability of microtubular solid oxide fuel cells during internal steam reforming of methane," *Electrochemistry Communications*, vol. 49, pp. 34-37, 2014/12/01/ 2014.
- [29] H. Sumi *et al.*, "AC impedance characteristics for anode-supported microtubular solid oxide fuel cells," *Electrochimica Acta*, vol. 67, pp. 159-165, 2012/04/15/ 2012.
- [30] P. Pianko-Oprych, T. Zinko, and Z. Jaworski, "Modeling of thermal stresses in a microtubular Solid Oxide Fuel Cell stack," *Journal of Power Sources*, vol. 300, pp. 10-23, 2015/12/30/ 2015.
- [31] H. Monzón and M. Laguna-Bercero, *Highly stable microtubular cells for portable solid oxide fuel cell applications*. 2016.
- [32] B. Mani and M. H. Paydar, "Optimization of the rheology and sintering behavior of electrolyte and anode pastes to be used in co-extrusion of solid oxide fuel cells," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 35, no. 4, pp. 1227-1237, 2015/04/01/ 2015.
- [33] N. Yang, X. Tan, Z.-F. Ma, and A. Thursfield, *Fabrication and Characterization* of Ce0.8Sm0.201.9 Microtubular Dual- Structured Electrolyte Membranes for Application in Solid Oxide Fuel Cell Technology. 2009, pp. 2544-2550.
- [34] M. Barsoum and M. W. Barsoum, *Fundamentals of Ceramics*. Taylor & Francis, 2002.

- [35] "<u>https://www.anton-paar.com</u>."
- [36] A. Kumar and R. K. Gupta, *Fundamentals of polymer engineering*. CRC Press, 2018.
- [37] P. A. Janmey and M. Schliwa, "Rheology," *Current Biology*, vol. 18, no. 15, pp. R639-R641, 2008.

#### Abstract

Fuel cells are electrochemical devices that convert chemical to electrical energy. Two different there is of fuel cells exist including planar and tubular design, among which the tubular design has to better stability against thermal cycles, faster start up time and higher volumetric power and etc. In this research extrusion process was used to prepare micro tubular solid oxide fuel cells. After die design, the proper paste composition for anode material and graphite layer was determined by rheological analysis. The viscosity measurements, frequency sweep was were performed. The proper paste composition of the anode paste was 79.5 wt% powder NiOYSZ, 15.5 wt% water, 3 wt% glycerin and 2 wt% methyl cellulose and proper paste composition of the graphite paste was 59 wt% powder graphite, 35.5 wt% water, 2 wt% glycerin and 3.5 wt% methyl cellulose. In order to investigate the effect of graphite poreformer on density, viscosity and extrudability, pastes with 0, 5, 10 and 20 wt% poreformer was prepared. The tension test and DMA analysis was also done. The specimens were sintered at 900 °C, 1000 °C, 1100 °C, 1250°C and 1400 °C. The density, thickness, hardness and bending strength was measured. The microstructure of the samples was analyzed by FESEM.

**Keywords:** Solid oxide fuel cell, Micro tubular, Extrusion, Rheology, Mechanical properties, Anode.



Faculty of Chemical and Materials Engineering M.Sc. Thesis in Composite Engineering

# Investigation of the properties of Ni/YSZ composite microtubes prepared by the extrusion

By: Saeed Abbasi

Supervisor:

Dr Mojtaba Ghatee

September 2019