

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشکده مهندسی شیمی و مواد

پایان نامه کارشناسی ارشد مهندسی سرامیک

ساخت و بررسی خصوصیات میکرو لوله‌های الکترولیت پیل سوختی اکسید جامد پایه

زیرکونیا تهیه شده به روش اکستروژن

نگارنده: لقمان نمکی قره‌ناو

اساتید راهنما:

دکتر مجتبی قطعی

دکتر سید هادی قادری

تیرماه ۱۳۹۸

شماره: ۹۸، ۷۴  
تاریخ: ۹۸، ۷، ۲

باسمه تعالی



مدیریت تحصیلات تکمیلی

**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 خانم / آقای لقمان نسکی قرناو با شماره دانشجویی ۹۵۱۵۵۱۲ رشته مهندسی مواد گرایش سرامیک تحت عنوان ساخت و بررسی خصوصیات میکرولوله های الکتروولت پیل سوختی اکسید جامد پایه زیرکونیا تهیه شده به روش اکستروژن که در تاریخ ۱۳۹۸/۰۴/۲۴ با حضور هیأت محترم داوران در دانشگاه صنعتی شاهرود برگزار گردید به شرح ذیل اعلام می گردد:

| قبول (با درجه: <input checked="" type="checkbox"/> <b>خیلی خوب</b> ) <input type="checkbox"/> <b>مردود</b> |                         |            |       |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------|------------|-------|
| نوع تحقیق: <input type="checkbox"/> نظری <input checked="" type="checkbox"/> عملی                          |                         |            |       |
| عضو هیأت داوران                                                                                            | نام و نام خانوادگی      | مرتبه علمی | امضاء |
| ۱- استاد راهنمای اول                                                                                       | دکتر مجتبی قنلی         | استادیار   |       |
| ۲- استاد راهنمای دوم                                                                                       | دکتر سید هادی قادری     | استادیار   |       |
| ۳- استاد مشاور                                                                                             |                         |            |       |
| ۴- نماینده تحصیلات تکمیلی                                                                                  | دکتر ماشاءالله رشادکنلی | استادیار   |       |
| ۵- استاد منتحن اول                                                                                         | دکتر مصطفی حاجیان جیری  | استادیار   |       |
| ۶- استاد منتحن دوم                                                                                         | دکتر محمدجعفر مولایی    | استادیار   |       |



نام و نام خانوادگی رئیس دانشکده: محمدجعفری

تاریخ و امضاء و مهر دانشکده:

تصوه: در صورتی که کسی مردود شود حداکثر یکبار دیگر (در مدت مجاز تحصیل) می تواند از پایان نامه خود دفاع نماید (دفاع مجدد نباید زودتر از ۶ ماه برگزار شود).

تقدیم به پدرم:

کوهی استوار و حامی من در طول تمام زندگی؛

تقدیم به مادرم:

سنگ صبوری که الفبای زندگی به من آموخت؛

تقدیم به برادرانم:

که همواره در طول تحصیل محتمل زحماتم بودند و تکیه گاه من در مواجهه با

مشکلات و وجودشان مایه دلگرمی من است؛

تقدیم به خواهرانم:

که وجوشان شادی بخش و صفایشان مایه آرامش من است؛

حمد و سپاس خداوند متعال را که نعمت سلامتی و توفیق تحصیل علم و دانش را به من عنایت فرمود. لذا اکنون که در سایه‌سار بنده‌نوازی‌هایش پایان‌نامه حاضر به انجام رسیده است، بر خود الزام می‌دانم تا مراتب سپاس را از بزرگوارانی به‌جا آورم که اگر دست یاری‌گرشان نبود، هرگز این پایان‌نامه به انجام نمی‌رسید.

ابتدا به مصداق (( من لم یشکر المخلوق لم یشکر الخالق )) بسی شایسته است از زحمات و مساعدت‌های بی‌شائبه و دلسوزانه‌ی استاد بزرگوارم جناب آقای دکتر مجتبی قطعی تشکر و قدردانی نمایم، سلامتی و توفیق روزافزونشان را از خداوند متعال خواستارم. از جناب آقای دکتر سید هادی قادری که از محضر پرفیضشان بهره‌مند شدم تشکر می‌نمایم. همچنین از تمامی کسانی که مرا در انجام این پایان‌نامه یاری نمودند صمیمانه سپاسگزارم.

## تعهدنامه

این جانب **لقمان نمکی قره‌ناو** دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته سرامیک دانشکده مهندسی شیمی و مواد دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان‌نامه با موضوع **ساخت و بررسی خصوصیات میکرو لوله‌های الکترولیت پیل سوختی اکسید جامد پایه زیرکونیا تهیه‌شده به روش اکستروژن تحت راهنمایی دکتر مجتبی قطعی** متعهد می‌شوم:

- تحقیقات در این پایان‌نامه توسط این جانب انجام شده است و از صحت و اصالت برخوردار است.
- در استفاده از نتایج پژوهش‌های محققان دیگر به مرجع مورداستفاده استناد شده است.
- مطالب مندرج در پایان‌نامه 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 پایان‌نامه تأثیرگذار بوده‌اند در مقالات مستخرج از پایان‌نامه رعایت می‌گردد.
- در کلیه مراحل انجام این پایان‌نامه، در مواردی که از موجود زنده (یا بافت‌های آن‌ها) استفاده شده است ضوابط و اصول اخلاقی رعایت شده است.
- در کلیه مراحل انجام این پایان‌نامه، 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:

امضاء دانشجو

### مالکیت نتایج و حق نشر

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

## چکیده

پیل‌های سوختی دستگاه‌های الکتروشیمیایی هستند که انرژی شیمیایی ذخیره‌شده در سوخت را به‌طور مستقیم به انرژی الکتریکی تبدیل می‌کنند. این نوع پیل به‌صورت صفحه‌ای و لوله‌ای طراحی می‌شوند که نوع میکرو لوله‌ای آن به دلیل چگالی توان حجمی بالاتر، شروع به کار سریع‌تر، ثبات در برابر سیکل‌های حرارتی و ... از اهمیت بیشتری برخوردار است. در این پژوهش از روش اکستروژن به دلیل توزیع چگالی یکنواخت لایه، مقادیر کم مواد افزودنی، تولید میکرو لوله با ضخامت کم و طول زیاد، سرعت بالا و اقتصادی بودن فرایند، برای تولید لایه الکترولیت میکرو لوله پیل سوختی اکسید جامد استفاده شد. برای انجام این پژوهش پس از طراحی و ساخت قالب اکستروژن، ترکیب بهینه خمیر 8YSZ و خمیر گرافیت بر اساس خواص رئولوژی به‌دست‌آمده از آزمون‌های اندازه‌گیری ویسکوزیته، جاروب فرکانسی و اندازه‌گیری نوسانی مشخص شد و سپس خمیرها به‌صورت هم‌زمان اکستروژن شد. ترکیب بهینه خمیر الکترولیت به درصد وزنی، دارای ۷۷/۵٪ پودر 8YSZ، ۱۷٪ آب مقطر دیونیزه، ۳٪ گلیسرین و ۲/۵٪ متیل سلولز بود. ترکیب بهینه خمیر هسته نیز به درصد وزنی، دارای ۷۹٪ پودر گرافیت، ۱۲/۵٪ آب مقطر دیونیزه، ۲٪ گلیسرین و ۶/۵٪ متیل سلولز بود. همچنین به‌منظور بررسی خواص رئولوژی نمونه تر اکستروژن شده، آزمون کشش و آزمون آنالیز مکانیکی-دینامیکی برحسب دما انجام شد. به‌منظور بررسی تأثیر دمای تف‌جوشی بر چگالی، متوسط اندازه ضخامت جداره، سختی، چقرمگی شکست، استحکام خمشی و توزیع وایبل، نمونه‌ها در سه دمای ۱۳۰۰، ۱۴۰۰، ۱۵۰۰ °C تف‌جوشی شدند. آزمون میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی نیز به‌منظور بررسی تخلخل بر روی نمونه تر و نمونه‌های تف‌جوشی شده انجام گرفت. نتایج آزمون‌ها نشان داد که با استفاده از روش اکستروژن و هسته فدا شونده و تف‌جوشی در دمای ۱۵۰۰ °C، لایه الکترولیت میکرو لوله با متوسط ضخامت جداره  $131 \pm 17 \mu\text{m}$  تولید شده که دارای استحکام خمشی  $258 \pm 17 \text{ MPa}$  و سختی  $\text{GPa}$   $18 \pm 0/5$  می‌باشد.

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

## فهرست مطالب

|                                                   |    |
|---------------------------------------------------|----|
| فصل اول: مقدمه .....                              | ۱  |
| ۱-۱- تاریخچه و معرفی .....                        | ۲  |
| ۲-۱- اجزا پیل سوختی .....                         | ۳  |
| ۳-۱- انواع پیل‌های سوختی .....                    | ۴  |
| ۱-۳-۱- پیل سوختی قلیایی AFC .....                 | ۵  |
| ۲-۳-۱- پیل سوختی پلیمری PEMFC .....               | ۶  |
| ۳-۳-۱- پیل سوختی متانولی DMFC .....               | ۸  |
| ۴-۳-۱- پیل سوختی اسید فسفریک PAFC .....           | ۹  |
| ۵-۳-۱- پیل سوختی کربنات مذاب MCFC .....           | ۱۰ |
| ۶-۳-۱- پیل سوختی اکسید جامد SOFC .....            | ۱۱ |
| ۴-۱- طراحی پیل‌های سوختی .....                    | ۱۵ |
| ۱-۴-۱- پیل سوختی اکسید جامد صفحه‌ای .....         | ۱۵ |
| ۲-۴-۱- پیل سوختی اکسید جامد لوله‌ای .....         | ۱۷ |
| ۱-۲-۴-۱- پیل‌های لوله‌ای با قطر بزرگ .....        | ۱۷ |
| ۲-۲-۴-۱- پیل سوختی اکسید جامد میکرو لوله‌ای ..... | ۱۹ |
| ۵-۱- روش‌های ساخت SOFC های میکرو لوله‌ای .....    | ۲۰ |
| ۱-۵-۱- لایه نشانی غوطه‌وری .....                  | ۲۱ |
| ۲-۵-۱- رسوب بخار شیمیایی CVD .....                | ۲۱ |



|    |                                                |
|----|------------------------------------------------|
| ۲۲ | ۱-۵-۳- رسوب‌دهی به روش الکتروفورتیک EPD        |
| ۲۲ | ۱-۵-۴- پوشش دهی با استفاده از قلم‌مو           |
| ۲۲ | ۱-۵-۵- پوشش دهی به‌صورت اسپری                  |
| ۲۳ | ۱-۵-۶- اکستروژن                                |
| ۲۶ | ۱-۶- طراحی قالب اکستروژن                       |
| ۲۸ | ۱-۷- رئولوژی (Rheology)                        |
| ۲۹ | ۱-۷-۱- شرایط بنیادین در رئولوژی                |
| ۳۲ | ۱-۷-۲- رفتار خطی و ویسکوالاستیک                |
| ۳۶ | ۱-۷-۳- روش‌های اندازه‌گیری رئولوژی             |
| ۳۶ | ۱-۷-۳-۱- رئومتری موئینگی (Capillary rheometry) |
| ۳۷ | ۱-۷-۳-۲- اندازه‌گیری نوسانی                    |
| ۳۸ | ۱-۷-۳-۳- جاروب فرکانسی (Frequency sweep)       |
| ۳۹ | ۱-۷-۳-۴- آزمون کشش (Tension experiment)        |
| ۴۰ | ۱-۸- مروری بر مطالعات گذشته                    |
| ۵۸ | ۱-۹- معرفی پژوهش حاضر                          |
| ۵۹ | <b>فصل دوم: روش آزمایشگاهی</b>                 |
| ۶۰ | ۲-۱- تجهیزات و مواد اولیه                      |
| ۶۲ | ۲-۲- طراحی قالب                                |
| ۶۴ | ۲-۳- روش انجام آزمایش                          |

|    |                                                              |
|----|--------------------------------------------------------------|
| ۶۵ | ۱-۳-۲ ساخت چسب .....                                         |
| ۶۵ | ۲-۳-۲ ساخت دوغاب و خمیر .....                                |
| ۶۷ | ۳-۳-۲ آزمون‌های رئولوژی .....                                |
| ۶۹ | ۴-۳-۲ اکستروژن و خشک کردن .....                              |
| ۷۲ | ۵-۳-۲ تفجوشی .....                                           |
| ۷۳ | ۴-۲ بررسی ضخامت جداره و چگالی .....                          |
| ۷۵ | ۵-۲ آزمون میکرو سختی سنجی .....                              |
| ۷۶ | ۶-۲ آزمون استحکام .....                                      |
| ۸۰ | ۷-۲ آزمون میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FESEM) .....  |
| ۸۱ | <b>فصل سوم: نتایج و بحث</b> .....                            |
| ۸۲ | ۱-۳ نتایج آزمون‌های رئولوژی و انتخاب ترکیب خمیر بهینه .....  |
| ۸۲ | ۳-۱-۱ نتایج آزمون ویسکوزیته .....                            |
| ۸۷ | ۳-۱-۲ نتایج آزمون جاروب فرکانسی .....                        |
| ۹۲ | ۳-۱-۳ نتایج آزمون مدول یانگ .....                            |
| ۹۲ | ۳-۱-۴ نتایج آزمون کشش .....                                  |
| ۹۴ | ۳-۱-۵ نتایج آنالیز مکانیکی-دینامیکی .....                    |
| ۹۵ | ۳-۲ نتایج تأثیر تفجوشی بر ضخامت و چگالی لایه الکترولیت ..... |
| ۹۸ | ۳-۳ نتایج میکرو سختی سنجی و چقرمگی شکست .....                |
| ۹۸ | ۳-۳-۱ نتایج میکرو سختی سنجی .....                            |

|          |                                                      |
|----------|------------------------------------------------------|
| ۱۰۰..... | ۳-۳-۲- نتایج چقرمگی شکست                             |
| ۱۰۰..... | ۳-۴- نتایج آزمون استحکام خمشی و توزیع وایبل          |
| ۱۰۰..... | ۳-۴-۱- نتایج آزمون استحکام خمشی                      |
| ۱۰۳..... | ۳-۴-۲- نتایج توزیع وایبل                             |
| ۱۰۵..... | ۳-۵- نتایج آزمون میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی |
| ۱۰۶..... | ۳-۶- نتایج رسانایی الکتریکی                          |
| ۱۰۹..... | فصل چهارم: نتیجه گیری                                |
| ۱۱۰..... | ۴-۱- نتیجه گیری                                      |
| ۱۱۱..... | ۴-۲- پیشنهاد برای کارهای آینده                       |
| ۱۱۲..... | پیوست ها                                             |
| ۱۲۰..... | فهرست منابع                                          |

## فهرست شکل‌ها

- شکل ۱-۱ شماتیک اجزا و اساس کارکرد یک پیل سوختی ..... ۵
- شکل ۲-۱ رسانایی یونی زیرکونیای تثبیت شده با ایتریا در دمای  $1000^{\circ}\text{C}$  ..... ۱۳
- شکل ۳-۱ تصویر شماتیکی از پیل سوختی اکسید جامد الف) صفحه‌ای، ب) لوله‌ای ..... ۱۵
- شکل ۴-۱ انواع پیل‌های صفحه‌ای بر اساس ساختار ۱) پشته‌بان خارجی، ۲) الکترولیت پشته‌بان، ۳) آند پشته‌بان، ۴) کاتد پشته‌بان ..... ۱۶
- شکل ۵-۱ تصویر یک سری پیل سوختی اکسید جامد لوله‌ای کاتد پشته‌بان ..... ۱۸
- شکل ۶-۱ تصویر شماتیک قالب اکستروژن ..... ۲۳
- شکل ۷-۱ تصویر چند سطح مختلف اکستروژن شده ..... ۲۵
- شکل ۸-۱ شماتیک مدل دوصفحه‌ای ..... ۳۰
- شکل ۹-۱ منحنی جریان برای توصیف رفتارهای رئولوژیکی ..... ۳۲
- شکل ۱۰-۱ منحنی‌های ویسکوزیته برای توصیف رفتار رئولوژیکی ..... ۳۲
- شکل ۱۱-۱ دوره فشار و تغییر شکل در زمان اندازه‌گیری نوسان ..... ۳۳
- شکل ۱۲-۱ نمودارهای یک رئومتری با نمودارهای معمول  $P(t)$ ،  $V(t)$  و  $\tau(\gamma)$  ..... ۳۷
- شکل ۱۳-۱ شماتیک اندازه‌گیری نوسانی به روش cone-plate ..... ۳۸
- شکل ۱۴-۱ یک نمونه رئوگرام آزمون جاروب فرکانسی ..... ۳۹
- شکل ۱۵-۱ نمودار تاثیر درصد وزنی مایع بر جریان تنش تسلیم واگرا ..... ۵۳
- شکل ۱۶-۱ نمودار تاثیر درصد وزنی مایع بر فاکتور سرعت واگرا ..... ۵۳
- شکل ۱۷-۱ نمودار تاثیر درصد وزنی مایع بر تنش برشی دیواره ..... ۵۴
- شکل ۱۸-۱ نمودار تاثیر درصد حجمی مایع بر جریان تنش تسلیم واگرا ..... ۵۷
- شکل ۱۹-۱ نمودار تاثیر درصد حجمی مایع بر فاکتور سرعت واگرا ..... ۵۷
- شکل ۲۰-۱ نمودار تاثیر درصد حجمی مایع بر تنش برشی دیواره ..... ۵۷

- شکل ۱-۲ تصویر طرح قالب اکسترود مورد استفاده در این پروژه. .... ۶۳
- شکل ۲-۲ مراحل و روند کلی انجام آزمایش. .... ۶۴
- شکل ۳-۲ تصویر شکل ظاهری محلول چسب متیل سلولز. .... ۶۵
- شکل ۴-۲ دوغاب لایه الکترولیت. .... ۶۶
- شکل ۵-۲ شکل ظاهری خمیر الکترولیت (خمیر سفید) و خمیر هسته (خمیر سیاه). .... ۶۶
- شکل ۶-۲ تصویر دستگاه رئومتر. .... ۶۹
- شکل ۷-۲ تصویر اسپیندل دستگاه رئولوژی (الف) اسپیندل صفحه-صفحه، (ب) اسپیندل UXF  
آزمون کشش. .... ۶۹
- شکل ۸-۲ قطعات باز شده قالب. .... ۷۰
- شکل ۹-۲ تصویر قالب سرهم شده. .... ۷۱
- شکل ۱۰-۲ اکسترود کردن خمیرها. .... ۷۱
- شکل ۱۱-۲ نحوه قرارگیری نمونه‌ها بر صفحه پلی‌اتیلنی شیاردار. .... ۷۲
- شکل ۱۲-۲ تصویر ظرف پخت شیاردار ساخته شده. .... ۷۲
- شکل ۱۳-۲ تصویر نمونه مانت شده. .... ۷۳
- شکل ۱۴-۲ روش اندازه‌گیری ضخامت لایه الکترولیت. .... ۷۴
- شکل ۱۵-۲ دستگاه محاسبه چگالی به روش ارشمیدس. .... ۷۴
- شکل ۱۶-۲ پارامترهای مورد استفاده در اندازه‌گیری چقرمگی شکست. .... ۷۶
- شکل ۱۷-۲ دستگاه آزمون خمش، (الف) دستگاه آزمون خمش سه نقطه، (ب) دستگاه آزمون خمش  
چهار نقطه. .... ۷۷
- شکل ۱۸-۲ تصویر نگه‌دارنده نمونه طراحی شده برای انجام آزمون خمش سه نقطه. .... ۷۸
- شکل ۱-۳ نمودار تأثیر درصد وزنی گلیسرین بر تغییرات نرخ برش با ویسکوزیته خمیر الکترولیت.  
..... ۸۳

- شکل ۳-۲ تصویر خمیر ۱ پس از اکستروود. .... ۸۴
- شکل ۳-۳ تصویر خمیر ۳ پس از اکستروود. .... ۸۴
- شکل ۳-۴ نمودار تأثیر درصد وزنی چسب بر تغییرات نرخ برش با ویسکوزیته خمیر الکترولیت. ۸۵
- شکل ۳-۵ تصویر قالب در هنگام اکستروود کردن خمیر ۶. .... ۸۶
- شکل ۳-۶ تأثیر غالب بودن  $G'$  و  $G''$  بر رفتار مواد. .... ۸۷
- شکل ۳-۷ نمودار تأثیر درصد وزنی گلیسیرین بر تغییرات فرکانس زاویه‌ای با مدول ذخیره‌سازی و مدول افتی. .... ۸۸
- شکل ۳-۸ نمودار تأثیر درصد وزنی چسب بر تغییرات فرکانس زاویه‌ای با مدول ذخیره‌سازی و مدول افتی. .... ۸۹
- شکل ۳-۹ نمودار رابطه‌ی نرخ برش با ویسکوزیته خمیر الکترولیت و خمیر هسته. .... ۹۰
- شکل ۳-۱۰ نمودار رابطه فرکانس زاویه‌ای با مدول ذخیره‌سازی و مدول افتی خمیر الکترولیت و خمیر هسته. .... ۹۰
- شکل ۳-۱۱ نمودار رابطه‌ی نرخ برش در لحظه اکستروود با ویسکوزیته خمیر الکترولیت و خمیر هسته. .... ۹۲
- شکل ۳-۱۲ نمودار رابطه تنش کششی با  $E'$  و  $E''$  نمونه اکستروود شده. .... ۹۳
- شکل ۳-۱۳ نمودار تنش-کرنش نمونه اکستروود شده. .... ۹۴
- شکل ۳-۱۴ نمونه از منحنی تنش-کرنش مواد غیر خط. .... ۹۴
- شکل ۳-۱۵ نمودار DMTA نمونه اکستروود شده. .... ۹۵
- شکل ۳-۱۶ نمودار تأثیر دمای تفجوشی بر قطر میکرو لوله، ضخامت جداره و انحراف معیار آن ۹۷
- شکل ۳-۱۷ تصویر نمونه تفجوشی شده در دمای  $1500^{\circ}\text{C}$ . .... ۹۸
- شکل ۳-۱۸ نمودار وایبل نمونه‌های تفجوشی شده در دماهای مختلف. .... ۱۰۵
- شکل ۳-۱۹ تصاویر FESEM لایه الکترولیت (الف) تر، (ب) تفجوشی شده در دمای  $1300^{\circ}\text{C}$  (ج)

تفجوشی شده در دمای °C ۱۴۰۰ (د) تفجوشی شده در دمای °C ۱۵۰۰..... ۱۰۶

شکل ۲۰-۳ رسانایی الکتریکی نمونه تفجوشی شده در دمای °C ۱۵۰۰..... ۱۰۷

## فهرست جدول‌ها:

|                                                                                  |     |
|----------------------------------------------------------------------------------|-----|
| جدول ۱-۱ طبقه‌بندی پیل‌های سوختی بر اساس دمای عملیاتی، واکنش‌ها و حامل بار       | ۶   |
| جدول ۲-۱ مقایسه انواع پیل‌های سوختی اکسید جامد                                   | ۲۰  |
| جدول ۱-۲ خواص پودر 8YSZ مورد استفاده                                             | ۶۰  |
| جدول ۲-۲ خواص پودر گرافیت مورد استفاده                                           | ۶۱  |
| جدول ۳-۲ خواص متیل سلولز مورد استفاده                                            | ۶۱  |
| جدول ۴-۲ خواص گلیسرین مورد استفاده                                               | ۶۱  |
| جدول ۵-۲ درصد وزنی اجزا خمیر الکترولیت                                           | ۶۷  |
| جدول ۶-۲ درصد وزنی اجزا خمیر هسته                                                | ۶۸  |
| جدول ۱-۳ تنش تسلیم خمیرهای ساخته شده                                             | ۸۶  |
| جدول ۲-۳ نتایج اندازه‌گیری ضخامت لایه الکترولیت در دماهای مختلف تفجوشی           | ۹۶  |
| جدول ۳-۳ مقایسه ابعاد میکرو لوله‌های تفجوشی شده در دماهای مختلف تفجوشی           | ۹۷  |
| جدول ۴-۳ نتایج به دست آمده از آزمون میکرو سختی سنجی نمونه تفجوشی شده در دمای     |     |
| ۱۳۰۰°C                                                                           | ۹۸  |
| جدول ۵-۳ نتایج به دست آمده از آزمون میکرو سختی سنجی نمونه تفجوشی شده در دمای     |     |
| ۱۴۰۰°C                                                                           | ۹۹  |
| جدول ۶-۳ نتایج به دست آمده از آزمون میکرو سختی سنجی نمونه تفجوشی شده در دمای     |     |
| ۱۵۰۰°C                                                                           | ۹۹  |
| جدول ۷-۳ میانگین سختی و انحراف معیار نمونه‌های تفجوشی شده در دماهای مختلف        | ۹۹  |
| جدول ۸-۳ چقرمگی شکست نمونه‌های تفجوشی شده در دماهای مختلف                        | ۱۰۰ |
| جدول ۹-۳ نتایج به دست آمده از آزمون خمش سه نقطه نمونه تفجوشی شده در دمای ۱۳۰۰ °C |     |
|                                                                                  | ۱۰۱ |



جدول ۱۰-۳ نتایج به دست آمده از آزمون خمش سه نقطه نمونه تفجوشی شده در دمای  $1400^{\circ}\text{C}$

۱۰۱.....

جدول ۱۱-۳ نتایج به دست آمده از آزمون خمش سه نقطه نمونه تفجوشی شده در دمای  $1500^{\circ}\text{C}$

۱۰۲.....

جدول ۱۲-۳ میانگین استحکام خمشی و انحراف معیار نمونه های تفجوشی شده در دماهای

مختلف. ۱۰۲.....

جدول ۱۳-۳ داده های به دست آمده مدول وایبل نمونه تفجوشی شده در دمای  $1300^{\circ}\text{C}$ ..... ۱۰۳

جدول ۱۴-۳ داده های به دست آمده مدول وایبل نمونه تفجوشی شده در دمای  $1400^{\circ}\text{C}$ ..... ۱۰۴

جدول ۱۵-۳ داده های به دست آمده مدول وایبل نمونه تفجوشی شده در دمای  $1500^{\circ}\text{C}$ ..... ۱۰۴

جدول ۱۶-۳ خواص وایبل نمونه های تفجوشی شده در دماهای مختلف ..... ۱۰۵



## فصل اول

### مقدمه

افزایش مصرف انرژی، افزایش آگاهی عمومی برای حفاظت از محیط زیست و افزایش قیمت سوخت های فسیلی باعث شده است بسیاری از محققان به دنبال منابع انرژی تجدید پذیر جایگزین باشند. منابع سوخت فسیلی محدود هستند و انتظار می رود در اوایل قرن آینده به پایان برسند. در سال های آینده، تقاضای جهانی سوخت فسیلی بیش از تولید جهانی این سوخت می شود که انتظار می رود بحران کمبود انرژی را به همراه داشته باشد؛ مگر اینکه سوخت جایگزین قابل استفاده ای به کار برده شود. سیستم های تولید انرژی مانند توربین های بادی، سلول های خورشیدی، میکروتوربین ها و پیل های سوختی می توانند نقش مهمی در رفع نیاز مصرف کنندگان به انرژی پاک ایفا کنند. در میان انواع مختلف سیستم های تولید انرژی در مقیاس کوچک، پیل های سوختی توجه بیشتری را به خود جلب کرده اند، زیرا می توانند هم زمان برق و حرارت را تأمین کنند [۱-۳].

## ۱-۱- تاریخچه و معرفی

اختراع پیل های سوختی<sup>۱</sup> به عنوان سیستم های تبدیل انرژی از اواسط قرن نوزدهم آغاز شد. اختراع اولین پیل سوختی به عنوان یک سیستم تبدیل انرژی الکتریکی به سر ویلیام گروو<sup>۲</sup> نسبت داده می شود؛ اما این دستگاه توسط کریستین فریدریش شونباين<sup>۳</sup> (پروفسور دانشگاه برلین از سال ۱۸۲۹ تا ۱۸۶۸ که در تماس نزدیکی با سر گروو بود) اختراع شد. در هر صورت، پیل های سوختی یکی از قدیمی ترین فن آوری های تبدیل انرژی برق شناخته شده برای انسان است [۴].

پیل های سوختی دستگاه های الکتروشیمیایی هستند که انرژی شیمیایی ذخیره شده در سوخت را به طور مستقیم به انرژی الکتریکی تبدیل می کنند. این دستگاه ها به علت حذف چرخه کارنو از بازدهی بالایی نسبت به نیروگاه های مرسوم برخوردارند و همچنین به علت ایجاد کمترین آلودگی زیست محیطی (کمتر از یک سوم نیروگاه های معمولی) انقلابی را در زمینه تولید نیرو به وجود آورده اند.

---

<sup>۱</sup> Fuel cells

<sup>۲</sup> Sir William Grove

<sup>۳</sup> Christian Friedrich Schönbein

ویژگی‌های اصلی و جذاب سیستم‌های پیل سوختی، انعطاف‌پذیری در اندازه، عملکرد بی‌صدا و تولید کم گازهای گلخانه‌ای (نزدیک به صفر) است. این ویژگی‌ها، پیل‌های سوختی را به‌عنوان کاندیداهای اصلی برای ارائه سیستم‌های الکتریکی گسترده برای یک اقتصاد پایدار ارائه می‌دهد، درحالی‌که به حفظ محیط‌زیست نیز کمک می‌کنند. پیل‌های سوختی با توجه به بازده بالا و تولید کم گازهای گلخانه‌ای (بسته به نوع سلول سوختی) می‌توانند جایگزین موتورهای احتراق داخلی باشند و همچنین به دلیل چگالی انرژی بالا و زمان شارژ مجدد پایین، می‌توانند جایگزین باتری برای لوازم الکترونیکی قابل حمل باشند [۵-۸].

اصول عملیاتی پیل‌های سوختی شبیه به باتری‌ها است، یعنی مانند باتری، از یک سری واکنش‌های الکتروشیمیایی برای تولید برق استفاده می‌کنند، اما از بین نمی‌روند، نیازی به شارژ ندارند و به مدت طولانی عمل می‌کنند [۹].

## ۲-۱- اجزا پیل سوختی

پیل‌های سوختی، از دولایه الکتروکاتود<sup>۱</sup> و آند<sup>۲</sup> که رسانای الکتریکی هستند و یک‌لایه الکتrolیت<sup>۳</sup> که رسانای یونی است و بین دولایه الکتروکاتود قرار می‌گیرد، تشکیل می‌شوند [۳]. ساختار این لایه‌ها به‌گونه‌ای است که الکترودها متخلخل و الکتrolیت متراکم است، به این دلیل که اتم گاز سوختنی که از طرف آند وارد می‌شود بتواند از تخلخل‌ها عبور کرده و به الکتrolیت برسد. با توجه به دمای پیل سوختی زمانی که اتم گاز سوختنی به الکتrolیت رسید، واکنش داده و به یون تبدیل می‌شود که حاصل این واکنش آزاد شدن الکترون است. یون از الکتrolیت عبور کرده و به سمت کاتد حرکت می‌کند (همان‌طور که گفته شد الکتrolیت رسانای یونی است). زمانی که یون به کاتد می‌رسد بر اثر واکنش با اکسیژن موجود در سمت کاتد، یون دوباره به اتم تبدیل‌شده و الکترون می‌گیرد.

---

<sup>۱</sup> Cathode

<sup>۲</sup> Anode

<sup>۳</sup> Electrolyte

الکترون‌هایی که طی این واکنش‌های الکتروشیمیایی آزاد می‌شوند را با استفاده از سیم‌های رسانا (دو سیم رسانا استفاده می‌شود که یکی از آن‌ها بین لایه کاتد و الکتrolیت و دومی بین لایه آند و الکتrolیت قرار می‌گیرند) از سیستم جمع کرده و جریان الکتریکی در مدار خارجی برقرار می‌شود (شکل ۱-۱) [۳].

### ۱-۳- انواع پیل‌های سوختی

شایع‌ترین طبقه‌بندی پیل‌های سوختی بر طبق نوع الکتrolیت مورد استفاده در پیل‌ها، دمای کار و یون حامل بار در الکتrolیت انجام می‌شود:

۱. پیل سوختی قلیایی ( $\text{AFC}^1$ )
۲. پیل سوختی پلیمری ( $\text{PEMFC}^2$ )
۳. پیل سوختی متانولی ( $\text{DMFC}^3$ )
۴. پیل سوختی اسید فسفریک ( $\text{PAFC}^4$ )
۵. پیل سوختی کربنات مذاب ( $\text{MCFC}^5$ )
۶. پیل سوختی اکسید جامد ( $\text{SOFC}^6$ ) [۶].

---

<sup>۱</sup> Alkaline Fuel Cell

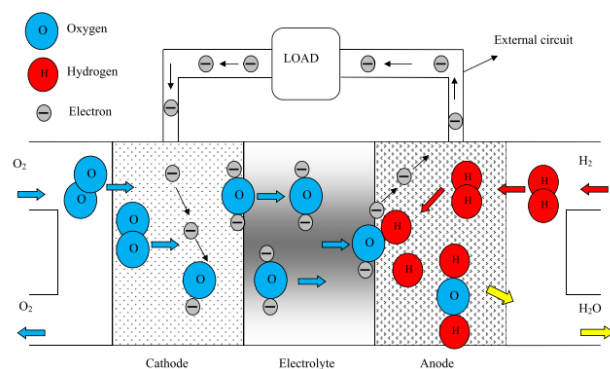
<sup>۲</sup> Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell

<sup>۳</sup> Direct Methanol Fuel Cell

<sup>۴</sup> Phosphoric Acid Fuel Cell

<sup>۵</sup> Molten Carbonate Fuel Cell

<sup>۶</sup> Solid Oxide Fuel Cell



شکل ۱-۱ شماتیک اجزا و اساس کارکرد یک پیل سوختی [۱۰].

این طبقه‌بندی به‌طور دقیق‌تر و بر اساس واکنش‌های انجام‌شده کاتد و آنود در جدول ۱-۱ آورده شده است [۱۱، ۱۲].

### ۱-۳-۱- پیل سوختی قلیایی AFC

اولین تکنولوژی پیل سوختی قلیایی در دهه ۱۹۵۰ میلادی توسط گروهی از محققان در دانشگاه کمبریج توسعه داده شد. آن‌ها با استفاده از آنود نیکلی، کاتد اکسید نیکل به همراه لیتیم و الکترولیت با ۳۰٪ وزنی هیدروکسید پتاسیم توانستند به قدرت ۵ kW دست پیدا کنند که می‌توانست در دمای ۲۰۰ °C و فشار ۵ MPa کار کند. برای اولین بار از این پیل‌ها در شاتل‌های فضایی برای تولید انرژی، خنک‌سازی بخش‌های شاتل و تولید آب آشامیدنی استفاده شد [۱۳].

استفاده از لیتیم باعث افزایش مقاومت در برابر خوردگی و افزایش هدایت الکتریکی اکسید نیکل می‌شود. هیدروکسید پتاسیم در بین تمام هیدروکسیدهای قلیایی دارای بیشترین هدایت الکتریکی است و به همین دلیل بهترین الکترولیت مورد استفاده در پیل‌های سوخت قلیایی است. به‌طور معمول بهترین هدایت الکتریکی هیدروکسید پتاسیم در غلظت ۳۰٪ است [۱۳].

الکترولیت هیدروکسید پتاسیم (معمولاً در غلظت ۳۰-۴۵ درصد وزنی) که در این پیل‌های سوختی‌ها استفاده می‌شود، دارای مزیت‌هایی نسبت به پیل‌های سوختی اسیدی، از جمله: سریع بودن سینتیک احیا اکسیژن، عدم نیاز به استفاده از فلزات کمیاب و همچنین بالا بودن راندمان آن (پیل

سوختی قلیایی بالاترین راندمان را در بین پیل‌های سوختی دارد) است.

ولی حذف کامل دی‌اکسید کربن از گازهای ورودی به آند و کاتد، چالش اصلی است که در کاربرد این نوع از پیل‌های سوختی وجود دارد؛ یعنی حتی مقدار ناچیز دی‌اکسید کربن هوا (حدود ۳۵۰ ppm) کافی است تا باعث رسوب ذرات جامد بر روی الکترود متخلخل شده و عملکرد این پیل سوختی را دچار مشکل کند [۱۳، ۱۴].

جدول ۱-۱ طبقه‌بندی پیل‌های سوختی بر اساس دمای عملیاتی، واکنش‌ها و حامل بار [۱۱]

| پیل   | دمای عملیاتی °C | واکنش در آند                                     | واکنش در کاتد                                        | حامل بار در الکترولیت |
|-------|-----------------|--------------------------------------------------|------------------------------------------------------|-----------------------|
| AFC   | <۱۰۰            | $H_2 + 2OH^- \rightarrow 2H_2O + 2e^-$           | $\frac{1}{2}O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow 2OH^-$     | $OH^-$                |
| PEMFC | ۶۰-۱۲۰          | $H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$                    | $\frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$      | $H^+$                 |
| DMFC  | ۶۰-۱۲۰          | $CH_3OH + H_2O \rightarrow CO_2 + 6H^+ + 6e^-$   | $\frac{3}{2}O_2 + 6H^+ + 6e^- \rightarrow 3H_2O$     | $H^+$                 |
| PAFC  | ۱۶۰-۲۲۰         | $H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$                    | $\frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$      | $H^+$                 |
| MCFC  | ۶۰۰-۸۰۰         | $H_2 + CO_3^{2-} \rightarrow H_2O + CO_2 + 2e^-$ | $\frac{1}{2}O_2 + CO_2 + 2e^- \rightarrow CO_3^{2-}$ | $CO_3^{2-}$           |
| SOFC  | ۶۰۰-۱۰۰۰        | $H_2 + O^{2-} \rightarrow H_2O + 2e^-$           | $\frac{1}{2}O_2 + 2e^- \rightarrow O^{2-}$           | $O^{2-}$              |

### ۱-۳-۲- پیل سوختی پلیمری PEMFC

پیل‌های سوختی پلیمری که به نام  $SPEFC^1$  (پیل‌های سوختی با الکترولیت پلیمری جامد) نیز شناخته می‌شوند از غشای تبادل پروتون به عنوان الکترولیت استفاده می‌کنند. در اطراف غشا جامد، دو الکترود متخلخل از جنس پلاتین قرار می‌گیرد و به دلیل مکانیزم هدایت یونی (پروتون) غشا پلیمری گازهای ورودی به این نوع پیل سوختی باید مرطوب باشند. این پیل‌های سوختی در دمای پایین (معمولاً بین ۸۵ °C تا ۱۰۵) عمل می‌کنند [۱۴].

درواقع در این پیل‌ها الکترولیت نوعی پلاستیک است که از مولکول‌های پلیمر تشکیل شده و به آن

<sup>۱</sup> Solid Polymer Electrolyte Fuel Cells



غشا می‌گویند. غشای پلیمری با توجه به ویژگی الکترولیت، الکترولیتی غیرعادی است؛ زیرا در حضور آب به سرعت توسط غشا جذب می‌شود (غشای پلیمری برای فعال بودن باید مرطوب نگه‌داشته شود). یون‌های منفی در ساختمان الکترولیت نگه‌داشته می‌شوند و تنها یون‌های مثبت آزاد برای انتقال بار مثبت در طول غشا حرکت می‌نمایند. به همین دلیل به غشا پلیمری مبادله کننده پروتون نیز می‌گویند. انتقال یون‌های هیدروژن در طول غشا در جهت آند به کاتد اساس کار پیل‌های سوختی پلیمری را تشکیل می‌دهد [۱۵].

در پیل سوختی پلیمری واکنش احیا اکسیژن حدوداً سه برابر کندتر از واکنش اکسایش هیدروژن صورت می‌گیرد. بنابراین چالش اصلی در بهبود عملکرد این پیل سوختی دستیابی به فعالیت الکتروکاتالیستی مناسب در واکنش کاتد است [۱۵].

این نوع پیل‌های سوختی برای اولین بار در دهه‌ی ۶۰ میلادی در پروژه‌ی فضایی جمینی<sup>۱</sup> در ناسا برای تولید برق و آب پاکیزه برای فضانوردان مورد استفاده قرار گرفت. غشاء مورد استفاده در این پیل، پلیمر پلی استایرن سولفونات<sup>۲</sup> (PSS) بود که دارای پایداری پایینی بود. برای حل این مشکل شرکت دوپونت غشای نفیون<sup>۳</sup> را طراحی و ساخت که یک موفقیت بزرگ در زمینه پیل‌های سوختی پلیمری بود [۱۵].

این غشا شامل یک ساختار مبتنی بر poly-tetrafluoroethylene (PTFE) است و در محیط‌های کاهش و اکسیداسیون شیمیایی بی‌اثر است که دارای اسیدیته، هدایت و همچنین پایداری بالاتری نسبت به غشاهای پلی استایرن سولفونات است. در سال ۱۹۸۷ Ballard شروع به استفاده از غشای Dow همراه با نفیون و برخی دیگر از پلیمرهای مبتنی بر PTFE در پیل‌های سوخت پلیمری کرد که حدود چهار برابر تراکم جریان بالاتر با همان ولتاژ نسبت به نفیون بود [۱۵].

---

<sup>۱</sup> Gemini program

<sup>۲</sup> Polystyrene sulfonate

<sup>۳</sup> Nafion

روش‌های بسیاری برای ساخت غشا مورد استفاده قرار گرفته است که جدیدترین آن‌ها روش پیوند تشعشعی<sup>۱</sup> یا پلیمریزاسیون پلاسما<sup>۲</sup> است. این روش به لایه‌های نازک با زنجیره‌های عرضی بسیار یکنواخت و باثبات شناخته شده است (در این نوع پیل‌های سوختی با افزایش ضخامت غشا، ظرفیت الکتریکی پیل به میزان قابل توجهی کاهش می‌یابد) و تا زمانی که پایداری مکانیکی و الکتروشیمیایی داشته باشند کارایی خوبی دارند [۱۴، ۱۵].

### ۱-۳-۳- پیل سوختی متانولی DMFC

پیل سوختی متانول یک فرم خاص پیل‌های سوختی با درجه حرارت پایین است که بر اساس تکنولوژی پیل سوختی پلیمری عمل می‌کند و قادر است متانول مایع را مستقیماً به عنوان سوخت مصرف کند. پیل‌های سوختی که مستقیماً سوخت‌های آلی مانند متانول را مصرف می‌کنند به علت دانسیته انرژی بالا و قابلیت ذخیره‌سازی ساده و حمل و نقل آسان سوخت مایع، جهت مصارف حمل و نقل بسیار مناسب هستند. تحقیق و توسعه بر روی پیل سوختی متانولی از سال ۱۹۹۲ با حمایت وزارت دفاع آمریکا به شدت گسترش یافت و در بحث آب‌بندی این تکنولوژی در سال‌های ۱۹۹۴ تا ۱۹۹۶ به پیشرفت‌های مهمی نائل آمد [۱۶].

پیل‌های سوختی متانولی دارای مجموعه غشاء الکترود، مخزن ذخیره‌سازی محلول آب و متانول و واحد تأمین‌کننده اکسیژن به عنوان اجزاء اصلی هستند. پیل سوختی متانولی نیازی به مبدل نداشته و متانول به طور مستقیم در داخل پیل مصرف می‌گردد. متانول در آند اکسید شده و گاز دی‌اکسید کربن، پروتون و الکترون تولید می‌شود. در واکنش اکسید شدن متانول به آب نیاز است و به همین دلیل متانول به صورت محلول آبی (معمولاً با غلظت ۲ تا ۸ درصد وزنی) وارد پیل می‌شود. در کاتد نیز اکسیژن احیاء شده و آب تولید می‌گردد [۱۶].

غشا پیل سوختی متانولی از نوع پلیمری و عمدتاً غشا نفیون ساخت شرکت دوپونت می‌باشد. لایه

---

<sup>۱</sup> Radiation grafting

<sup>۲</sup> Plasma polymerisation

آند از آلیاژ پلاتین-روتینیوم و لایه کاتد پلاتین سیاه است. الکترودها از لایه‌های کربن ضد آب تشکیل شده‌اند. این لایه کربن در کاتد موجب جلوگیری از تجمع آب می‌شود و در آند باعث عبور سریع محلول آب با متانول و تسهیل آزادسازی گاز  $\text{CO}_2$  تولیدشده در هنگام اکسید شدن متانول می‌شود که باعث بالا رفتن راندمان پیل می‌شود [۱۶].

چگالی قدرت بالا، دما و فشار عملکرد پایین، سادگی ساختار و مدیریت حرارت پیل و ضریب اطمینان بالای سیستم، پیل سوختی متانولی را به جایگزین مناسبی برای باتری‌ها در کاربردهای نظامی و قابل حمل تبدیل نموده است.

یکی از مشکلات پیل سوختی متانولی عبور متانول از غشا است. وجود متانول در کاتد باعث افت عملکرد کاتد شده و این امر باعث افت ولتاژ کلی پیل می‌شود. از طرف دیگر عبور متانول از غشا، باعث به هدر رفتن سوخت و در نتیجه کاهش راندمان سیستم می‌گردد. به همین دلیل عملکرد این پیل سوختی در مقایسه با پیل‌های سوختی دیگر پایین بوده و مشکلی بر سر راه تجاری‌سازی آن به شمار می‌رود [۱۴، ۱۶].

#### ۱-۳-۴- پیل سوختی اسید فسفریک PAFC

پیل‌های سوختی اسید فسفریک از پیشرفته‌ترین انواع پیل سوختی جهت کاربردهای غیر فضایی به شمار می‌روند. هدف اولیه از ساخت و توسعه این پیل‌ها استفاده از آن‌ها به عنوان مولد برق کمکی بخصوص در زمان اوج مصرف برق بود. در حال حاضر کشورهایی همچون ژاپن و ایتالیا بر روی این کاربرد پیل سوختی اسید فسفریک مطالعه می‌کنند [۱۷].

نیروگاه‌های برق بر پایه پیل‌های سوختی اسید فسفریک در سراسر جهان نصب شده‌اند که خروجی‌هایی تا ۲۰ MW دارند. از این دستگاه‌ها برای برق‌رسانی به شهرها و مراکز خرید یا برای تولید برق، گرما و آب گرم بیمارستان‌ها استفاده می‌شود [۱۴].

در ابتدای توسعه این پیل، از اسید فسفریک رقیق شده برای جلوگیری از خوردگی برخی از اجزای

پیل استفاده می‌شد. ولی امروزه با مواد پیشرفته موجود برای ساخت پیل، می‌توان غلظت اسید را با استفاده از قالب‌هایی بر پایه  $\text{SiC}^1$  تقریباً به ۱۰۰٪ رساند که این امر باعث افزایش هدایت الکترولیت می‌شود [۱۷].

مزایای پیل‌های سوختی اسید فسفریک ساخت ساده آن، پایداری حرارتی، شیمیایی و الکتروشیمیایی و پایین بودن دمای عملیاتی (۱۵۰ تا ۲۰۰ °C) است. این عوامل به پیشرفت این پیل‌ها (نسبت به سایر پیل‌های سوختی) و تبدیل آن‌ها به سیستم‌های تجاری کمک می‌کند [۱۷].

مشکل عمده پیل‌های سوختی اسید فسفریک این است که سرعت احیای اکسیژن در این پیل‌ها به مراتب کمتر از سایر انواع پیل‌های اسیدی همچون پیل‌های سوختی اسیدسولفوریک یا اسید پرکلریک است [۱۴، ۱۷].

### ۱-۳-۵- پیل سوختی کربنات مذاب MCFC

توسعه پیل‌های سوختی کربنات مذاب در اواسط قرن بیستم آغاز شد. الکترولیت این پیل سوختی، کربنات قلیایی مذاب (ترکیب ۳۲٪ کربنات پتاسیم و ۶۸٪ کربنات لیتیوم) می‌باشد که این ترکیب در یک قالب از جنس لیتیوم آلومینیت ( $\text{LiAlO}_2$ ) نگهداری می‌شود. الکتروود کاتد از اکسید نیکل به همراه اکسید لیتیوم تولیدشده و الکتروود آند از آلیاژ نیکل کرم (حاوی ۲ تا ۱۰٪ کروم) ساخته می‌شود [۱۸].

این پیل در حرارت ۶۰۰-۷۰۰ °C کار می‌کند، از این‌رو دارای مزایایی از قبیل موارد زیر است:

۱- الکتروودها عملکرد خوبی از خود نشان می‌دهند و به همین علت در پیل سوختی کربنات مذاب (برعکس پیل‌های سوختی حرارت پایین) احتیاجی به استفاده از کاتالیست گران‌قیمت نیست.

۲- به علت کارکرد در دمای بالا، حرارت تولیدشده در این پیل سوختی از کیفیت بالایی برخوردار است و گرمای تولیدی قابل مصرف در صنایع، منازل و ... است.

---

<sup>1</sup> Silicon carbide

۳- از حرارت تولیدشده می‌توان در سیستم‌های تولید دومنظوره (تولید حرارت و برق) و یا

جهت تبدیل سوخت‌های فسیلی به هیدروژن در مبدل استفاده کرد.

در پیل سوختی کربنات مذاب، آند علاوه بر خاصیت الکتروکاتالیستی، از جنبه مکانیکی تقویت کننده لایه‌های کاتد و لایه نازک الکترولیت است. در این پیل سوختی جهت کاهش مقاومت الکتریکی و دستیابی به عملکرد بهتر، ضخامت الکتروکاتد را در مقایسه با آند بسیار نازک‌تر می‌سازند [۱۸].

لایه کاتد این پیل‌ها از جنس NiO است. مشکلی که در کاتد این پیل‌ها رخ می‌دهد این است که زمانی ذرات NiO رشد می‌کنند باعث کاهش سطح فعال می‌شود. تخلخل‌ها بسته می‌شوند و می‌تواند باعث اتصال کوتاه سلول شود. از معایب دیگر این پیل می‌توان به حساسیت زیاد پیل به سولفور، حل شدن اکسید نیکل و احتیاج به چرخه دی‌اکسید کربن اشاره کرد [۱۴، ۱۸].

#### ۱-۳-۶- پیل سوختی اکسید جامد SOFC

پیل‌های سوختی اکسید جامد با درجه حرارت بالا، اثربخش‌ترین دستگاه‌های الکتروشیمیایی تبدیل سوخت‌های هیدروکربنی به الکتریسیته هستند [۱۹] که در سال‌های اخیر برای تولید برق کارآمد بوده و توجه زیادی را به خود جلب کرده‌اند. الکترولیت اکسید جامد این پیل ساخته شده از یک ماده سرامیکی مانند زیرکونیا تثبیت شده با ایتریا (YSZ)<sup>۱</sup> است که به عنوان هادی یون‌های اکسیدی در دمای ۶۰۰ تا ۱۰۰۰ °C عمل می‌کند و به طور معمول لایه آند از زیرکونیا تثبیت شده با ایتریا به همراه فلز نیکل (Ni / YSZ) و کاتد از سریم دوپ شده در لانتانیم منگنز (Sr-LaMnO<sub>3</sub>) است [۶].

زیرکونیای خالص یک ماده پلی‌مورف است. این بدین معناست که در طول گرم و سرد شدن، شبکه بلوری آن تغییر می‌کند. بر این اساس، از دمای محیط تا ۱۱۷۰ °C زیرکونیای مونوکلینیک، از دمای ۱۱۷۰ °C تا ۲۳۷۰ °C زیرکونیای تتراگونال و از دمای ۲۳۷۰ °C تا نقطه ذوب، زیرکونیای مکعبی پایدار است. در حین سرد شدن، استحاله‌ی تتراگونال به مونوکلینیک با انقباض حجمی ۳ تا ۴٪ رخ

---

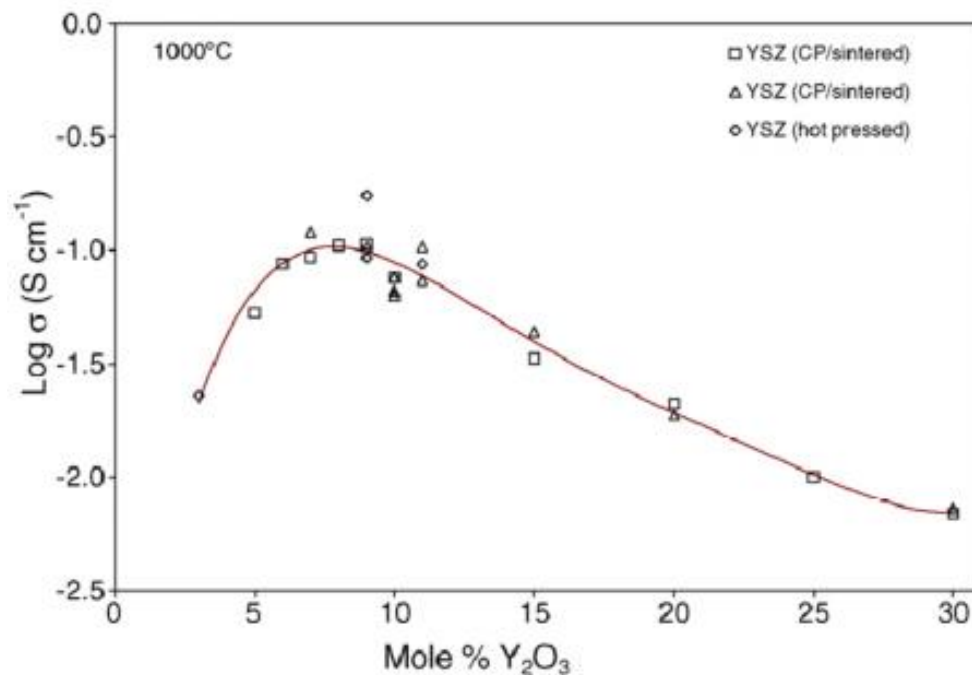
<sup>۱</sup> Ytria Stabilized Zirconia

می‌دهد. تنش‌های ناشی از این انبساط باعث به وجود آمدن ترک‌هایی در زیرکونیای خالص می‌شود. زیرکونیای پایدار شده با استفاده از برخی اکسیدهای فلزی (اکسید کلسیم، اکسید منیزیم، اکسید سرب، اکسید ایتربیم، اکسید کروم، اکسید اسکاندیم و ...) ساخته می‌شود [۱۴].

ایتربیم به منظور تثبیت فاز فلئوئوریت مکعبی و همچنین افزایش هدایت یونی، به زیرکونیا اضافه می‌شود. شکل ۱-۲ نشان می‌دهد که هدایت یونی YSZ با افزودن ایتربیم تا حدود ۸٪ مولی، افزایش می‌یابد و سپس با افزایش ایتربیم (بیشتر از ۸٪ مولی)، هدایت یونی کاهش می‌یابد. افزایش هدایت یونی به این دلیل رخ می‌دهد که زیرکونیا یک عنصر چهار ظرفیتی ( $Zr^{4+}$ ) و ایتربیم یک عنصر سه ظرفیتی ( $Y^{3+}$ ) است. با جایگزین شدن ایتربیم در ساختار زیرکونیا عیب جای خالی اکسیژن به وجود می‌آید. این عیوب باعث افزایش هدایت یونی می‌شود. افزایش بیش از حد ایتربیم به دلیل تجمع عیوب، هدایت یونی را کاهش می‌دهد [۲۰].

در اوایل به دلیل رسانایی کم یونی الکترولیت‌های جامد، نیاز به کارکرد سلول در دمای حدود  $1000^{\circ}C$  بود، اما اخیراً سلول‌هایی با ضخامت کم الکترولیت و کاتد بهبود یافته، باعث کاهش دمای کاری به  $650^{\circ}C$  تا  $850^{\circ}C$  شده است که تلاش می‌شود این دما بیشتر کاهش داده شود [۷].

به دلیل کارکرد در دمای بالای پیل سوختی اکسید جامد، می‌توان از مونوکسید کربن به عنوان سوخت استفاده کرد. این ویژگی باعث می‌شود که پیل سوختی اکسید جامد قابلیت مصرف سوخت‌های گوناگونی (مانند گاز طبیعی و پروپان) را داشته و نیازی به هیدروژن خالص نداشته باشد. این امر باعث عدم استفاده از مبدل سوخت و بالا رفتن راندمان سیستم پیل سوختی می‌گردد. همچنین به دلیل کارکرد در حرارت بالا امکان ادغام مبدل سوخت در پیل سوختی و استفاده از حرارت پیل سوختی در مبدل به وجود آمده و این امر سبب افزایش راندمان سیستم می‌شود [۲۱].



شکل ۲-۱ رسانایی یونی زیرکونیای تثبیت شده با ایتریا در دمای ۱۰۰۰ °C [۲۰].

پیل سوختی اکسید جامد دارای مزایای فراوانی است و بسیاری از شرکت‌ها فعالیت‌های خود را بر روی توسعه پیل‌های سوختی اکسید جامد متمرکز نموده‌اند. قابلیت‌های گوناگون پیل سوختی اکسید جامد که باعث ایجاد توان رقابتی این تکنولوژی با تکنولوژی‌های متداول در صنعت برق می‌گردد، عبارت‌اند از:

- (۱) پیل سوختی اکسید جامد دارای بالاترین چگالی توان و بازدهی (خروجی الکتریسته نسبت به ورودی سوخت) در میان پیل‌های سوختی موجود است. راندمان پیل سوختی اکسید جامد بدون بازیافت حرارتی (استفاده حرارت تولیدشده برای گرمایش) ۶۰٪ و با احتساب بازیافت حرارتی بالغ بر ۷۵٪ است.
- (۲) پیل سوختی اکسید جامد نیازی به مبدل سوخت مجزا ندارد. به واسطه دمای کارکرد بالا، هیدروژن از طریق فرایند تبدیل کاتالیستی (سوخت‌های فسیلی) مستقیماً درون پیل و یا خارج از آن در ناحیه پرحرارت سیستم، تولید می‌شود.
- (۳) از آنجاکه مونواکسید کربن در این پیل به‌عنوان سوخت مصرف می‌شود، پیل سوختی اکسید

جامد می‌تواند از گاز طبیعی مستقیماً به‌عنوان سوخت استفاده نماید. بنابراین پیل سوختی اکسید جامد در مناطقی که سیستم توزیع گاز طبیعی وجود دارد، به سهولت قابل استفاده است و این امر برای توسعه در بازار یک مزیت محسوب می‌شود.

(۴) تکنولوژی پیل سوختی اکسید جامد، می‌تواند سهم عمده‌ای از بازار نیروگاه‌های غیرمتمرکز را به خود اختصاص دهد. در مناطق دورافتاده که به‌واسطه طولانی شدن مسافت، هزینه‌های سوخت‌رسانی افزایش می‌یابد، کاربرد پیل سوختی اکسید جامد به دلیل راندمان بالای این سیستم و نیاز به سوخت کمتر بهترین راه‌حل اقتصادی است.

(۵) به علت کارکرد پیل سوختی اکسید جامد در درجه حرارت بالا، گرمای اتلافی سیستم از کیفیت بالایی برخوردار بوده و قابل استفاده در مولدهای چند منظوره<sup>۱</sup> به‌صورت تولید برق مصرفی به همراه گرمایش محیط و تهیه آب گرم است.

(۶) در این پیل سوختی استفاده از گازها (هیدروژن و هوا) به‌صورت خشک و یا مرطوب امکان‌پذیر است.

(۷) در ساخت پیل‌های سوختی اکسید جامد از فلزات گران‌قیمت و کمیاب استفاده نمی‌شود. بنابراین در تولید انبوه این نوع پیل سوختی، مشکل کمبود مواد اولیه و یا زیاد شدن قیمت مواد اولیه به وجود نخواهد آمد.

(۸) در پیل‌های سوختی اکسید جامد از الکترولیت‌های مایع که سبب بروز مشکلاتی (مانند حمل‌ونقل) می‌گردند، استفاده نمی‌شود.

(۹) به علت حرارت بالا، اثر سمی شدن<sup>۲</sup> کاتالیست به حداقل می‌رسد (آلوده شدن کاتالیست به ترکیباتی نظیر مونواکسید کربن، گوگرد و ... را سمی شدن کاتالیست گویند که منجر به افت راندمان پیل سوختی می‌گردد) [۲۲].

---

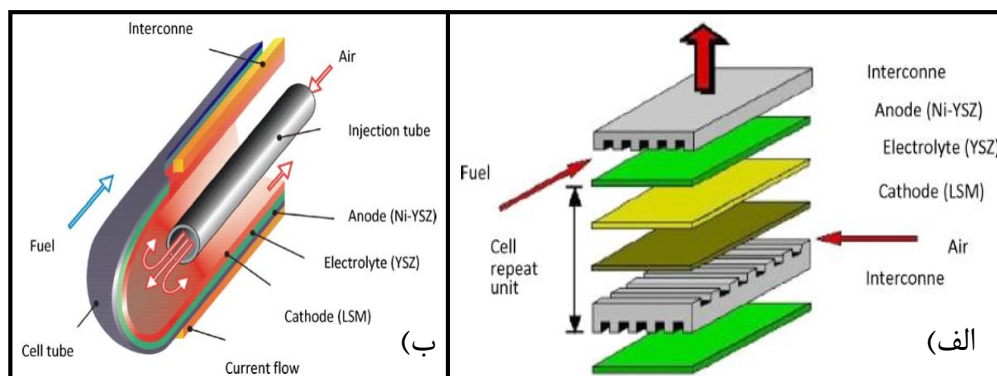
<sup>۱</sup> Cogeneration

<sup>۲</sup> Poisoning



#### ۴-۱- طراحی پیل‌های سوختی

طراحی پیل‌های سوختی اکسید جامد به دو صورت صفحه‌ای و لوله‌ای صورت می‌پذیرد که به صورت شماتیک در شکل ۳-۱ نشان داده شده است.



شکل ۳-۱ تصویر شماتیکی از پیل سوختی اکسید جامد (الف) صفحه‌ای، (ب) لوله‌ای [۲].

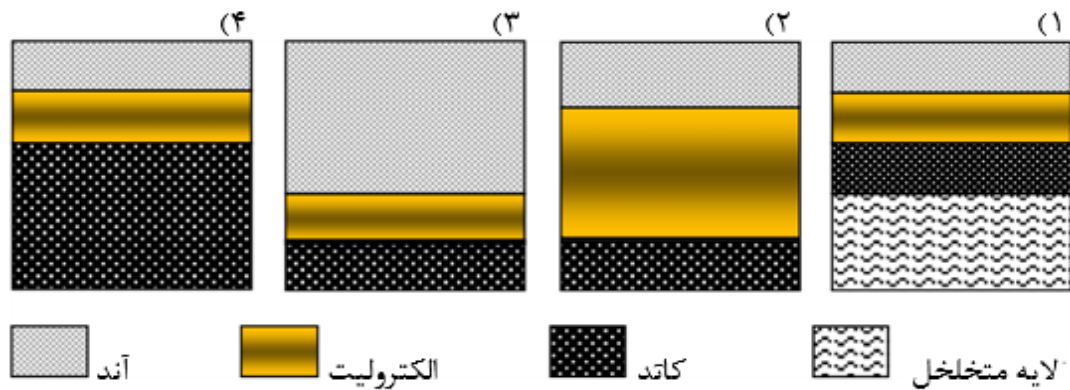
#### ۴-۱-۱ پیل سوختی اکسید جامد صفحه‌ای

طراحی پیل سوختی اکسید جامد تابع عوامل مختلفی، از جمله هزینه تولید، فرآیندهای تولید و مقیاس تولید است. در اوایل طراحی صفحه‌ای در بسیاری از انواع سلول‌های سوختی مورد استفاده قرار می‌گرفت که با توجه به هندسه سلولی و فرایند تولید ساده، توجه زیادی را به خود جلب کرده بود. در یک پیل سوختی اکسید جامد صفحه‌ای، اجزای پیل، صفحات مسطحی هستند که سطح آن‌ها به یکدیگر متصل می‌شوند. مواد مورد استفاده رایج برای ساخت این پیل‌ها، زیرکونیای تثبیت شده با ایتریا (YSZ) برای الکترولیت، لانتانیم استرانتیوم منگنیت (<sup>۱</sup>LSM) برای کاتد و نیکل زیرکونیا به عنوان سرمت (YSZ / Ni) برای آند است [۲۲].

طرح‌های صفحه‌ای را می‌توان به دو دسته گسترده خود پشتیبان و پشتیبان خارجی تقسیم کرد. در طرح‌های خود پشتیبان، ضخیم‌ترین لایه از اجزای پیل، به عنوان پشتیبان ساختار عمل می‌کند. بنابراین، پیل‌های صفحه‌ای می‌توانند به صورت الکترولیت پشتیبان، آند پشتیبان و یا کاتد پشتیبان

<sup>۱</sup> lanthanum strontium manganite

ساخته شوند. در طراحی پشتیبان خارجی، پیل به صورت لایه‌های نازک بر روی یک بستر متخلخل متصل شده است. این ساختارها را می‌توان در شکل ۴-۱ مشاهده کرد [۱۰].



شکل ۴-۱ انواع پیل‌های صفحه‌ای بر اساس ساختار (۱) پشتیبان خارجی، (۲) الکترولیت پشتیبان، (۳) آند پشتیبان، (۴) کاتد پشتیبان [۱۰].

پیل‌های سوختی اکسید جامد صفحه‌ای بر اساس طرح‌هایشان معایبی به شرح زیر دارند [۱۰، ۲۲]:

- (۱) مقاومت بیشتر به علت هدایت الکتریکی کم
- (۲) دمای عملیاتی بیشتر برای کاهش تلفات اهمی در پیل‌های سوختی الکترولیت پشتیبان ضروری است.
- (۳) هدایت پایین در پیل‌های آند پشتیبان
- (۴) محدود شدن انتقال جرم در آند پشتیبان و کاتد پشتیبان به دلیل ضخامت زیاد لایه آند و کاتد در این نوع پیل‌ها
- (۵) افزایش پیچیدگی به علت اضافه کردن یک لایه جدید در طرح‌های پشتیبان خارجی
- (۶) هزینه بالای ساخت و یکپارچه‌سازی
- (۷) مشکل آب‌بندی کردن در دمای بالا
- (۸) راه‌اندازی و خاموش شدن آهسته
- (۹) ثبات عملکرد پایین در درازمدت

۱۰) پایداری پایین در سیکل‌های حرارتی.

#### ۱-۴-۲- پیل سوختی اکسید جامد لوله‌ای

در حال حاضر دو نوع کلی از پیل‌های لوله‌ای وجود دارد:

۱. پیل‌های لوله‌ای با قطر بزرگ (بیشتر از ۱۵ mm)

۲. پیل‌های میکرو لوله‌ای با قطر بسیار کوچک (کمتر از ۵ mm) [۲۲].

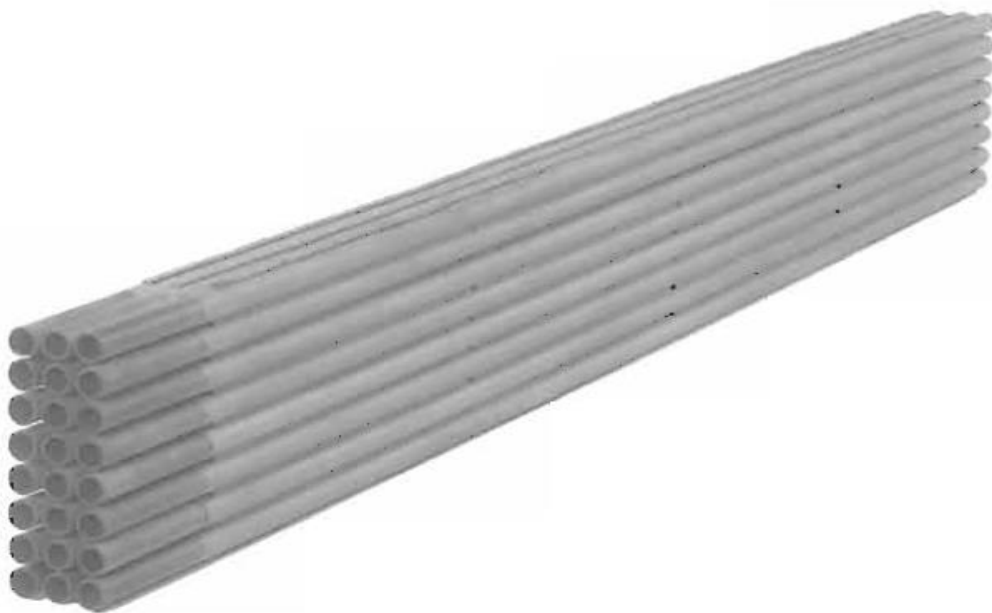
#### ۱-۴-۲-۱- پیل‌های لوله‌ای با قطر بزرگ

طرح‌های اولیه این لوله به گونه‌ای بود که در ساخت اجزا از زیرکونیا تثبیت‌شده با کلسیا استفاده می‌شد. در ساخت این لوله‌ها از یک پشتیبان متخلخل (PST)<sup>۱</sup> به عنوان عضو سازه که به دور لایه کاتد پیل قرار می‌گرفت، استفاده می‌شد. این لایه به عنوان یک عضو کاربردی اجازه عبور اکسیژن به لایه کاتد را می‌داد. این نوع پیل‌های لوله‌ای چرخه‌های حرارتی از دمای اتاق تا ۱۰۰۰ °C را برای ۱۰۰ بار می‌توانند بدون هیچ آسیب مکانیکی و یا تغییر عملکرد الکتریکی تحمل کنند که این توانایی برای هر SOFC ضروری است [۱۴].

لوله پشتیبانی متخلخل توسط اکستروژن و پس از تفجوشی در دمای بالا ساخته می‌شد، اگرچه این لایه به اندازه کافی متخلخل بود ولی دارای یک مقاومت ذاتی برای جریان هوا به سمت کاتد بود. برای کاهش این مقاومت به جریان هوا، ضخامت لوله پشتیبانی متخلخل از ۲ mm به ۱/۲ mm کاهش یافت و کم‌کم لوله پشتیبانی متخلخل به طور کامل حذف شد و یک لوله دوپ شده با  $\text{LaMnO}_3$  جایگزین آن شد که به عنوان لایه کاتد عمل می‌کند و بر روی آن اجزای دیگر پیل ساخته می‌شود. این لوله‌ی پشتیبان بر پایه لانتانیم منگنات<sup>۲</sup> با قطر ۲۲۰ mm، ضخامت دیواره ۲/۲ mm، طول حدود ۱۸۰ cm و تخلخل حدود ۳۰-۳۵٪ از طریق اکستروژن تولید می‌شود (شکل ۱-۵).

<sup>۱</sup> Porous support tube

<sup>۲</sup> Lanthanum manganite-based



شکل ۱-۵ تصویر یک سری پیل سوختی اکسید جامد لوله‌ای کاتد پشتیبان [۱۴].

لایه الکتrolیت، (زیرکونیا دوپ شده با حدود ۱۰ درصد مولی اتیتریا یا 10YSZ)، با ضخامت حدود  $40\text{ }\mu\text{m}$  توسط فرآیند رسوب بخار الکتروشیمیایی (EVD)<sup>۱</sup> ساخته می‌شد. لایه آند Ni / YSZ، با ضخامت  $150\text{ }\mu\text{m}$  -  $100\text{ }\mu\text{m}$ ، به وسیله یک فرایند دومرحله‌ای بر روی الکتrolیت رسوب داده می‌شود. در مرحله اول، دوغاب پودر نیکل بر روی الکتrolیت قرار می‌گیرد و در مرحله دوم، YSZ در اطراف ذرات نیکل با فرآیند EVD رسوب داده و رشد می‌کند. ساخت SOFC لوله‌ای با این روش معایبی به شرح زیر دارد که تولید این لوله‌ها را با مشکل مواجه می‌کند:

۱. تکنیک EVD که برای تشکیل لایه الکتrolیت و آند به کار برده می‌شود پیچیده است.
۲. تکنیک EVD برای تشکیل لایه به صورت سهمی عمل می‌کند یعنی با گذشت زمان سرعت تشکیل لایه کم می‌شود.
۳. نیاز به تجهیزات خلأ دارد که باعث می‌شود این فرایند به یک فرایند با هزینه بالا تبدیل شود که برای تولید SOFC لوله‌ای به صرفه نیست [۲۲].

<sup>۱</sup> Electrochemical Vapour Deposition

#### ۱-۴-۲- پیل سوختی اکسید جامد میکرو لوله‌ای

اولین گزارش‌های کار بر روی SOFC های میکرو لوله‌ای در اوایل دهه ۱۹۹۰ توسط کوین کندال<sup>۱</sup> بود که امکان اکستروژن لوله‌های الکترولیتی YSZ نازک با قطر ۵-۱ mm و ضخامت جداره بین ۲۰۰ تا ۳۰۰  $\mu\text{m}$  با هدایت یونی و استحکام خوب را ساخته بود [۲۱].

SOFC های میکرو لوله‌ای دو مزیت عمده نسبت به لوله‌ای قطر بزرگ دارد:

۱. چگالی توان حجمی<sup>۲</sup> بیشتر با کاهش قطر لوله: SOFC میکرو لوله‌ای با قطر ۲ mm می‌تواند

ظرفیت ده برابر بیشتر از پیل‌های لوله‌ای با قطر ۲۰ mm را فراهم کند؛ یعنی با ساخت

میکرو لوله‌هایی با قطر ۰٫۲ mm می‌توان به بیشترین توان رسید، اما این کار مشکل است

زیرا اتصالات بعد از آن بیشتر و پیچیده می‌شود.

۲. دومین مزیت عمده طراحی میکرو لوله‌ای مقاومت به شوک حرارتی بالا است. SOFC

لوله‌های با قطر بزرگ زمانی که سریع گرم می‌شوند مستعد به ایجاد ترک هستند، اما

SOFC های میکرو لوله‌ای حتی زمانی که کمتر از ۵ ثانیه تا دمای عملیاتی (در حدود  $^{\circ}\text{C}$

۸۵۰) گرم می‌شوند مقاومت به شوک حرارتی را حفظ کرده و ترک نمی‌خورند که این خود

یعنی پایین آمدن زمان شروع به کار پیل همراه با مقاومت به شوک حرارتی که بسیار مهم

است [۲۲-۲۴].

مزایای SOFC میکرو لوله‌ای نسبت به SOFC های صفحه‌ای و لوله‌ای در جدول ۱-۲ به‌منظور

مقایسه آورده شده است [۲۵-۲۷]. طراحی SOFC میکرو لوله‌ای به‌گونه‌ای است که اجزا پیل به‌صورت

لایه‌های نازک (به شکل استوانه‌ای که می‌تواند ته بسته یا دو سر باز با توجه به کارایی و وسیله‌ی

مورد استفاده) ساخته می‌شود. میکرو لوله‌های SOFC نیز مانند طرح‌های صفحه‌ای می‌توانند بسته به

---

<sup>۱</sup> Kevin Kendall

<sup>۲</sup> Volumetric power density

لایه نگه‌دارنده‌ای که مقاومت مکانیکی را فراهم می‌کند، به‌صورت آند پشتیبان، کاتد پشتیبان و یا الکترولیت پشتیبان طراحی و ساخته شوند [۲۷].

استفاده از طراحی آند پشتیبان در مقایسه با الکترولیت پشتیبان، چون دارای لایه الکترولیتی نازک‌تری است، کاهش تلفات مقاومتی الکترولیت و بازده هدایت یونی بهتری را در دماهای پایین‌تر فراهم می‌کند و عملکرد بهتری دارد؛ اما چون لایه الکترولیتی نازک دارد احتمال بروز ترک در این لایه بیشتر می‌شود و هنگام به وجود آمدن ترک بازده پیل به‌شدت افت می‌کند. همچنین چون لایه آند متخلخل است استحکام مکانیکی پیل پایین می‌آید؛ پس در مطالعات جدید از SOFC های میکرو لوله‌ای الکترولیت پشتیبان استفاده می‌شود [۲۳، ۲۸].

جدول ۱-۲ مقایسه انواع پیل‌های سوختی اکسید جامد [۲۷-۲۵]

| ویژگی                         | صفحه‌ای   | SOFC لوله‌ای | SOFC میکرو لوله‌ای |
|-------------------------------|-----------|--------------|--------------------|
| چگالی توان                    | زیاد      | پایین        | بسیار زیاد         |
| چگالی توان حجمی               | زیاد      | پایین        | بسیار زیاد         |
| آب‌بندی کردن در دمای بالا     | مشکل      | آسان         | آسان               |
| شروع به کار                   | آهسته     | سریع         | بسیار سریع         |
| ساخت اتصال‌دهنده              | قیمت بالا | مشکل         | لازم ندارد         |
| هزینه تولید                   | پایین     | بالا         | پایین              |
| ثبات در برابر سیکل‌های حرارتی | پایین     | بالا         | بسیار بالا         |
| مقاومت در برابر شک حرارتی     | کم        | متوسط        | زیاد               |

#### ۵-۱- روش‌های ساخت SOFC های میکرو لوله‌ای

روش‌های زیر برای ساخت SOFC های میکرو لوله‌ای استفاده می‌شود که هر کدام به‌صورت مختصر توضیح داده می‌شود.

۱. لایه نشانی غوطه‌وری<sup>۱</sup>

۲. رسوب بخار شیمیایی CVD<sup>۲</sup>

۳. رسوب‌دهی به روش الکتروفوریتیک EPD<sup>۳</sup>

۴. پوشش دهی به‌صورت اسپری<sup>۴</sup>

۵. پوشش دهی با استفاده از قلم‌مو<sup>۵</sup>

۶. اکستروژن<sup>۶</sup> [۲۰].

### ۱-۵-۱- لایه نشانی غوطه‌وری

فرایند لایه نشانی غوطه‌وری به‌طور گسترده‌ای برای تولید پوشش‌های نازک سرامیکی بر روی انواع زیرلایه‌ها استفاده می‌شود.

در این فرآیند، زیرلایه به‌صورت جزئی یا کامل در محلول پیش‌ماده غوطه‌ور شده و سپس با یک زاویه و سرعت مشخص از محلول پیش‌ماده بیرون کشیده می‌شود که ضخامت لایه تشکیل‌شده به آن دو پارامتر بستگی دارد. در مقایسه با سایر روش‌های ساخت، فرآیند لایه نشانی غوطه‌وری روشی آسان و ارزان برای تهیه فیلم‌های نازک است. با این حال، عیب هندسه قطره<sup>۷</sup> کاربرد آن را در لوله‌هایی با طول زیاد محدود می‌کند [۲۰، ۲۹، ۳۰].

### ۱-۵-۲- رسوب بخار شیمیایی CVD

CVD شامل یک جریان گاز پیش‌ماده در یک محفظه است که در محفظه زیر لایه‌ی پیش گرم شده

---

<sup>۱</sup> Dip coating

<sup>۲</sup> Chemical Vapor Deposition

<sup>۳</sup> Electrophoretic deposition

<sup>۴</sup> Spray coating

<sup>۵</sup> Brush painting

<sup>۶</sup> Extrusion

<sup>۷</sup> Drop geometry

وجود دارد و واکنش‌های شیمیایی بر روی زیر لایه رخ می‌دهد. در نتیجه‌ی این واکنش شیمیایی، بخار پیش ماده به روی سطح زیر لایه که معمولاً حدود  $1000^{\circ}\text{C}$  گرم شده است به صورت یک فیلم نازک رسوب می‌کند. برای تشکیل لایه در SOFC های میکرو لوله‌ای با این روش باید از پیش ماده جامد استفاده شود. از آنجایی که دمای تبخیر مواد سازنده SOFC بالا است استفاده از این روش بسیار هزینه‌بر است و یک عیب بزرگ برای این روش به شمار می‌آید [۳۰].

### ۱-۵-۳- رسوب‌دهی به روش الکتروفور تیک EPD

EPD یک روش رسوب‌دهی ساده و سریع برای تولید فیلم‌های نازک از ذرات کلئیدی است. فرایند رسوب‌دهی به روش الکتروفور تیک به این گونه است که ابتدا ذرات پودر مورد نظر را به صورت یک سیستم کلئیدی پایدار می‌سازند سپس یک نیروی میدان الکتریکی خارجی به سیستم اعمال می‌شود. بر اثر این نیروی الکتریکی ذرات به سطح زیر لایه می‌چسبند و به صورت یک لایه متراکم بر زیر لایه رسوب می‌کنند. این روش امکان تشکیل چند لایه قبل از تفجوشی را فراهم می‌کند [۲۰].

### ۱-۵-۴- پوشش دهی با استفاده از قلم‌مو

در این روش سوسپانسیون (متشکل از پودر مورد نظر، پلاستی‌سایزر، چسب و...) به طور مستقیم روی سطح زیر لایه با یک قلم‌مو اعمال می‌شود.

این روش پوشش دهی، آسان و اقتصادی است؛ اما کنترل ضخامت و ترکیب لایه‌ی تشکیل شده ضعیف است. در SOFC به منظور تشکیل لایه‌های الکترو د (کاتد و آند) به ندرت استفاده می‌شود [۲۰].

### ۱-۵-۵- پوشش دهی به صورت اسپری

این روش شامل تولید یک آئروسول<sup>۱</sup> ریز از یک سوسپانسیون کلئیدی است که به سمت سطح زیر لایه با سرعت بالایی با استفاده از فشار گاز اسپری می‌شود. متغیرهای این روش گرما و میدان الکتریکی

---

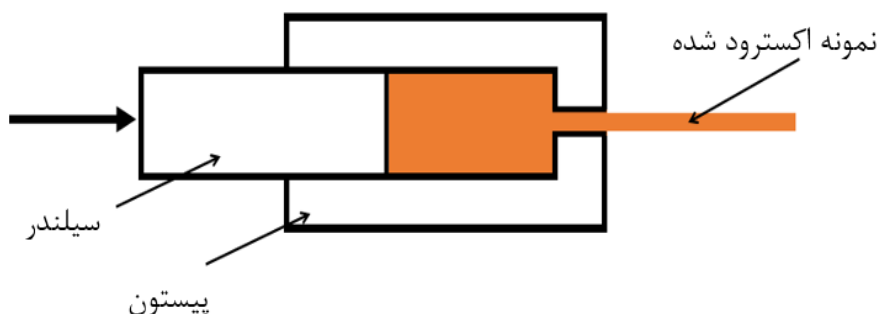
<sup>۱</sup> Aerosol



خارجی است. با استفاده از این روش می‌توان روی قطعات با هندسه پیچیده پوشش اعمال کرد. معمولاً این روش برای تولید لایه‌های متخلخل استفاده می‌شود [۲۰، ۳۰].

#### ۱-۵-۶- اکستروژن

اکستروژن یک فرایند مورد استفاده در بسیاری از شاخه‌های صنعت سرامیک است. سفالگری و همچنین محصولات سرامیکی و صنعتی از آجر تا کاتالیزورهای با کارایی بالا، با این روش ساخته می‌شوند. قطعات سرامیکی برای بیش از ۱۵۰ سال است که با موفقیت اکستروژن می‌شوند. اولین دستگاه اکستروژن برای ساخت آجر از خاک رس در سال ۱۸۳۵ ساخته شد [۳۱]. اکستروژن شامل فشرده‌سازی یک ماده‌ی خمیری شکل است که از طریق یک روزنه به ایجاد شکلی خاص منجر می‌شود (شکل ۶-۱).



شکل ۶-۱ تصویر شماتیک قالب اکستروژن [۲۲].

ساخت مواد سرامیکی توسط اکستروژن به‌طور گسترده‌ای برای به دست آوردن محصولات با شکل سطح مقطع ثابت استفاده می‌شود. اکثر این محصولات برای قطعات کاربردی مانند فیلتر، مصالح ساختمانی، پیل‌های سوختی، عایق‌ها و غیره طراحی شده‌اند. عمدتاً موادی که به روش اکستروژن ساخته می‌شوند باید دارای خصوصیات ریزساختاری، توزیع اندازه ذره، نفوذپذیری مایع و گاز و خواص مکانیکی خاصی باشند [۳۱].

مواد سرامیکی با خواصی مانند دیرگدازی، سختی زیاد، مقاومت به خوردگی، استحکام فشاری بالا، تراکم نسبی کم، هدایت حرارتی کم و مقاومت به شوک حرارتی بالا شناخته می‌شوند که همه این

خواص به ویژگی‌های ریزساختاری سرامیک (تخلخل، استحکام مکانیکی، شکل، اندازه حفره‌ها و ...) بستگی دارد. این ویژگی‌ها به شدت وابسته به شرایط، روش‌های آماده‌سازی و ساختی است که برای تولید قطعه سرامیکی استفاده می‌شود. در سال‌های اخیر برای توسعه مواد سرامیکی، راهکارهای فراوانی در پیش گرفته شده است، اما در این زمینه اکستروژن یک استراتژی شکل‌دهی عالی برای ساخت قطعات سرامیکی با مقطع ثابت و ویژگی‌های ریزساختاری همگن است که در ساخت بدنه‌های سرامیکی ساده و مدرن کاربرد دارد [۳۱].

ساخت لایه‌های یک SOFC میکرو لوله‌ای توسط روش‌هایی مانند لایه نشانی غوطه‌وری، پوشش دهی با استفاده از قلم‌مو و ... برای دست‌یافتن به ضخامت موردنظر هر لایه مستلزم اعمال چند بار پوشش است؛ که این خود یعنی صرف وقت و هزینه‌ی بیشتر. علاوه بر این برخی از چالش‌های دیگر مانند چسبندگی یکنواخت بین لایه‌های مختلف وجود دارد. یکنواخت نبودن چسبندگی بین لایه‌ها، افزایش افت اهمی و مقاومت ولتاژ را به وجود می‌آورد. در مقابل این روش‌ها، تکنیک ساخت نوآورانه‌ی اکستروژن به وجود آمده که حتی امکان ساخت چندلایه از میکرو لوله‌های سرامیکی را در یک مرحله فراهم می‌کند. این فرایند به‌طور کلی معایب روش‌های قبلی را پوشش داده است، به این معنی که به‌طور چشمگیری ساخت میکرو لوله‌ها را ساده، سریع و کم‌هزینه می‌کند. همچنین این روش چسبندگی بین لایه‌ها را افزایش می‌دهد [۳۲]. این تکنیک شکل‌دهی عمدتاً برای ساخت اقلام سرامیکی با سطح مقطع ثابت با شکل‌های ساده و پیچیده استفاده می‌شود (شکل ۱-۷).

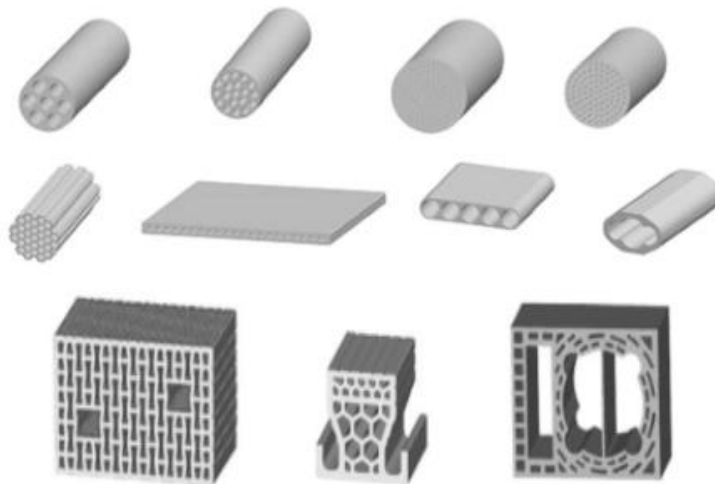
مواد اولیه مورد استفاده در این فرآیند کاملاً متفاوت است از آنچه در فرآیندهای دیگر استفاده می‌شود: در واقع اجسام آماده اکستروژن دارای رطوبت بالای ۱۴-۱۵٪ وزنی هستند و بسته به مواد اولیه این رقم می‌تواند تا ۲۰ الی ۲۲٪ وزنی تغییر کند [۳۳].

به‌طور کلی، این تکنیک ساخت تک مرحله شامل سه مرحله اصلی است:

۱. تهیه خمیر متشکل از ذرات پودر لایه موردنظر، چسب، پلاستی‌سایزر و ...

۲. شارژ کردن قالب اکستروژن با استفاده از خمیر تهیه‌شده

### ۳. تفجوشی میکرو لوله‌ی به‌دست‌آمده در دمای بالا



شکل ۱-۷ تصویر چند سطح مختلف اکستروژن شده [۳۴].

این مراحل نقش مهمی در تولید میکرو لوله‌ی موردنظر دارند و برای تهیه غشای سرامیکی باید به ترتیب از مرحله اول شروع کرد [۳۵].

اکستروژن یک فرایند بسیار اقتصادی و روش مؤثر برای تولید میله‌ها و لوله‌ها است. از آنجاکه اکستروژن بر اساس فرم دادن پلاستیک است، شرایط مکانیکی خاصی برای اکستروژن وجود دارد: اولین نیاز، سیلان<sup>۱</sup> است: ماده‌ای که اکستروژن می‌شود باید در طول فرایند اکستروژن به‌اندازه کافی خمیری<sup>۲</sup> (سیلان پذیر<sup>۳</sup>) باشد تا مقطع موردنظر را تشکیل دهد که این موضوع به ویسکوزیته‌ی خمیر مربوط می‌شود.

نیاز دوم استحکام ماده تر است: پس از اکستروژن مواد با مقطع موردنظر، ماده تر باید به‌اندازه کافی استحکام داشته باشد تا در برابر تغییر شکل (فروریختن<sup>۴</sup> بر اثر وزن خود) مقاومت کند. اتصال‌دهنده یا چسب استفاده‌شده در ساخت خمیر تأثیری مؤثر بر فرایندهای قالب‌گیری خمیر اکستروژن شده خواهد

<sup>۱</sup> Flow

<sup>۲</sup> Plastic

<sup>۳</sup> Flowable

<sup>۴</sup> Slumping

داشت، زیرا چسبها نقش اساسی در سیالیت<sup>۱</sup> و حفظ شکل مقطع قطعه یا نمونه اکستروژن شده دارند [۳۶].

#### ۱-۶- طراحی قالب اکستروژن

طراحی ماشین آلات سرامیکی مانند اکسترودرها، نیاز به دانشی از پارامترهای فرایند از قبیل توان عملیاتی، فشار موردنیاز برای اکستروژن، نیرو و قدرت دستگاه اکستروژن دارند. تحقیقات نشان می‌دهد که چنین مقادیری به شدت وابسته به خواص رئولوژیکی خمیر اکستروژن است. حتی کیفیت محصولات سرامیکی فنی و پیشرفته بستگی به دانش لازم برای بهینه‌سازی پارامترهای مواد، فرآیندهای قالب‌سازی و شکل‌دهی دارد.

روش اکستروژن به‌طور گسترده‌ای در تولید SOFC های میکرو لوله‌ای استفاده می‌شود. مهم‌ترین بخش ماشین اکستروژن، بخشی است که در آن خمیر سرامیکی به شکل سطح مقطع موردنظر تبدیل می‌شود که به اسم دای (Die) شناخته می‌شود. در این بخش، همگن بودن خمیر سرامیکی در هنگام عبور خیلی مهم است زیرا همگن بودن خمیر از اعوجاج نمونه اکستروژن شده جلوگیری می‌کند. علاوه بر این، قالب باید درجه حرارت مناسبی برای شکل دادن به مواد سرامیکی را داشته باشد. قالب همچنین باید بسیار دقیق طراحی شود زیرا قطر لوله و ضخامت دیواره در طول مرحله اکستروژن شکل می‌گیرد. در طول اکستروژن، اشتباهات بعدی در لایه پشتیبانی مانند تفاوت در قطر یا ضخامت دیوار به علت انتخاب نادرست پارامترهای تولید ممکن است رخ دهد. این خطاها در طی مراحل خشک‌کردن و تفجوشی تجمع می‌یابند و روی یکنواختی ابعاد سلول تأثیر منفی می‌گذارند [۳۷].

در فرآیند اکستروژن دو یا چندلایه، مهم است اطمینان حاصل شود که تمام جریان‌های خمیر سرامیکی از دای با سرعت ثابت و یکپارچه خارج می‌شوند؛ زیرا این کار باعث جلوگیری از ایجاد تنش بین لایه‌ها، تغییر شکل و بی‌ثباتی نمونه تر اکستروژن شده می‌شود [۳۸].

یک استراتژی در طراحی قالب اکستروژن و در طول فرآیند اکستروژن، این است که خمیر کربن

---

<sup>۱</sup> Fluidities

مناسب نیز در همان زمان به عنوان لایه مرکزی (هسته) اکسترود شود. مواد هسته نمونه اکسترود شده، پس از آن که در مرحله تفجوشی سوزانده می شوند، میله ی اکسترود شده به شکل لوله تشکیل و تفجوشی می شود. این استراتژی، با استفاده از هسته فدا شونده، می تواند به طور قابل توجهی مشکلاتی که در ساخت لوله ها با استفاده از ماندل وجود دارد که به طور معمول بخشی اجتناب ناپذیر از اکستروژن است را کاهش دهد و یا کامل حذف کند. همچنین به منظور دستیابی به ابعاد کوچک مورد نیاز برای میکرو لوله، استفاده از یک خمیر هسته فدا شونده را می توان جایگزین هسته جامد یا ماندل کرد [۳۹].

عواملی در طراحی قالب اکسترود باید رعایت شود که در ذیل به آن ها اشاره شده است:

- ۱- خواص رئولوژیکی خمیر اکستروژن: خواص رئولوژی خمیر مورد استفاده برای ساخت بدنه سرامیکی باید در طراحی و ساخت ابزار اکستروژن مورد نظر قرار بگیرد، زیرا این خواص مجموع کل پارامترهای تعیین کننده را تشکیل می دهند و جز عواملی است که در خواص قطعه نهایی تأثیر زیادی دارد.
- ۲- توانایی اکسترودر: سائز و طراحی سیلندر و مخزن خمیر اکسترودر، هندسه قطعه ای که تولید می شود (مقاطع ساده یا پیچیده)، دقت ابعادی سیلندر و مخزن خمیر از عواملی است که توانایی اکسترودر را مشخص می کند و باید در طراحی مدنظر باشد.
- ۳- مراحل بعدی قطعات تر اکستروود شده: خشک کردن، تفجوشی، حمل و نقل و سیستم های جابه جایی جز مراحل بعد از اکستروود است که بسته به این شرایط ممکن است طراحی قالب اکستروود تغییر کند.
- ۴- الزامات و مشخصات محصول نهایی: باید قالب به گونه طراحی شود که شکل نهایی، دقت ابعادی، کیفیت سطح، استانداردها و تأییدیه های محصول نهایی مورد نظر را به درستی بتواند اعمال کند.

#### ۷-۱- رئولوژی (Rheology)

اصطلاح رئولوژی برگرفته‌شده از دو واژه یونانی (rheo) به معنی سیلان و (logia) به معنای مطالعه است. پس همان‌طور که از معنی کلمه پیدا است، رئولوژی به‌عنوان مطالعه سیلان و تغییر شکل ماده تعریف می‌شود که رابطه بین نیرو، تغییر شکل و زمان را در مواد مایع و نیمه جامد توصیف می‌کند. آزمایش‌های رئولوژیکی نه‌تنها اطلاعاتی در مورد رفتار سیلان مایعات، بلکه رفتار تغییر شکل جامدات را نیز نشان می‌دهد. پس بااین‌حال می‌توان گفت که رئولوژی شاخه‌ای از فیزیک و شیمی فیزیک است [۴۱].

مثال‌های بیشتری از رئولوژی کاربردی، در زمینه‌های مختلف در علوم و مهندسی طبیعی یافت می‌شود که در ذیل به چند مورد از این زمینه‌ها اشاره شده است:

۱. رنگ‌ها و جلاها (جلا دادن به سطوح و نگه‌داری)
۲. محلول‌های پلیمری و مذاب‌ها (اکستروژن پلیمری)
۳. مشخصه‌یابی پلیمرها (بیان وزن مولکولی و توزیع وزن مولکولی)
۴. تولید مواد با کارایی بالا (سرامیک)
۵. رفتار جریان مواد غذایی (سس‌ها و خمیرها)
۶. محصولات آرایشی و بهداشتی (خمیردندان، کرم، شامپو)
۷. زمین‌شناسی (شبیه‌سازی جریان آتش‌فشانی)
۸. پزشکی (رئولوژی خون، مطالعه خواص جریان خون و عناصر آن مانند پلاسما و سلول‌ها)
۹. محصولات دارویی
۱۰. الکترونیک [۴۲].

---

<sup>۱</sup> Efficiency

بسیاری از محصولات سرامیکی به وسیله اکستروژن تولید می‌شوند که در حالت اولیه و خام، اکستروژن پذیری ندارند و باید با استفاده از روش‌های مناسب و افزودنی‌های مختلف به گونه‌ای ساخته شوند تا رئولوژی یا خواص جریان آن‌ها تنظیم باشد. این خواص که برای اکستروژن اهمیت دارند در حقیقت می‌توانند با استفاده از اندازه‌گیری‌های رئولوژیکی که با دستگاه رئومتر اندازه گرفته می‌شوند، مشخص و تعیین شوند. دستگاه رئومتر امکان انجام بسیاری از آزمایش‌های اکستروژن‌پذیری مختلف، از آزمون‌های ساده تا تعیین خواص پیچیده خمیر اکستروژن‌شونده به منظور دستیابی به فرآیند و محصول بهینه را فراهم می‌کند [۴۲].

تنها شرطی که ترکیب اکستروژن باید انجام دهد، این است که حالت پلاستیسیته کافی را داشته باشد. با این حال، همیشه رسیدن به این خواص آسان نیست. تعریف کلاسیک در مورد حالت پلاستیسیته که توسط هاس<sup>۱</sup> نوشته شده است به شرح زیر است: «پلاستیسیته توانایی ماده جامد در واکنش به نیروهای خارجی اعمال شده است که با تغییرات دائمی در شکل و بدون از دست دادن انسجام ذراتی که این ماده را تشکیل می‌دهند همراه است» که این تعریف به رفتار رئولوژیکی مواد اشاره دارد [۳۴].

#### ۱-۷-۱- شرایط بنیادین در رئولوژی

برای توصیف رفتار جریان مواد، مواد تحت نیروهای تعریف شده قرار می‌گیرند و تغییرات جزئی حاصل وابسته به پارامترهای مختلف شرح داده می‌شود. بسته به جهت نیروی مؤثر، موارد مربوط به رئومتری مانند کشیدگی<sup>۲</sup>، کرنش فشاری<sup>۳</sup> و کرنش برشی<sup>۴</sup> مشخص می‌شود. اثرات ناشی از آزمایش برش یک مایع و اصطلاحات مرتبط با آن در رئولوژی را می‌توان به کمک یک مدل دو صفحه‌ای که در شکل ۸-۱ آورده شده است، توضیح داد. در این مدل، مایع بین دو ورق موازی (منطقه A) قرار می‌گیرد و سپس

---

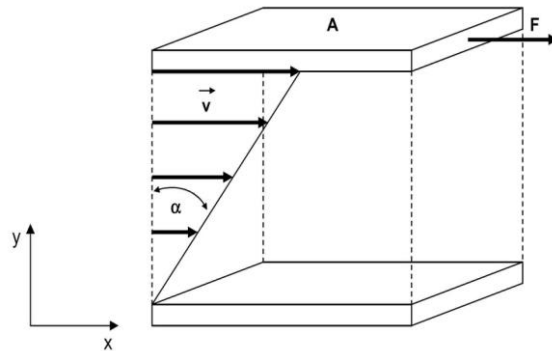
<sup>۱</sup> Haase

<sup>۲</sup> Elongation

<sup>۳</sup> Compression strain

<sup>۴</sup> Shear strain

صفحه بالایی نسبت به صفحه ثابت پایینی با سرعت ثابتی حرکت می‌کند. به همین دلیل نیروی  $F$  به علت اصطکاک داخلی اعمال می‌شود و باعث به وجود آمدن کرنش برشی در مایع مورد آزمون می‌شود. این کرنش برشی موجب یک جریان آرام با سرعت  $v$  می‌شود که این جریان به‌طور خطی از صفحه متحرک به صفحه ثابت کاهش می‌یابد [۴۱].



شکل ۸-۱ شماتیک مدل دوصفحه‌ای [۴۱].

گرادیان نرخ برش حاصل به‌سرعت تغییر شکل یا سرعت برشی گفته می‌شود:

$$\frac{dv}{dy} = \frac{d}{dy} \left( \frac{dx}{dt} \right) = \frac{d}{dt} \left( \frac{dx}{dy} \right) = \frac{dy}{dt} = \dot{\gamma} \quad (\text{معادله ۱-۱})$$

$$\dot{\gamma} = \text{نرخ برش}$$

$$\frac{dv}{dy} = \text{گرادیان یا شیب سرعت}$$

$$\text{تغییر شکل} \quad \gamma \equiv \frac{dx}{dy} = \tan \alpha \quad (\text{معادله ۲-۱})$$

$$\text{سرعت تغییر شکل} \quad \dot{\gamma} \equiv \frac{dy}{dt} \quad (s^{-1}) \quad (\text{معادله ۳-۱})$$

نیروی اعمال‌شده در طول آزمایش مربوط به مساحت صفحه  $A$  می‌شود و تنش برشی  $\tau$

به‌دست‌آمده برابر است با سرعت تغییر شکل  $\dot{\gamma}$  در ویسکوزیته برشی  $\eta$  است:

$$\text{تنش برشی} \quad \tau = \frac{F}{A} = \eta \cdot \dot{\gamma} \quad (\text{Pa}) \quad (\text{معادله ۴-۱})$$



$$\eta \equiv \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \quad (\text{Pa} \cdot \text{s}) \quad \text{ویسکوزیته برشی ثابت} \quad (\text{معادله ۵-۱})$$

با توجه به وابستگی ویسکوزیته برشی ثابت به نرخ برش، رفتار جریان می‌تواند به‌عنوان نیوتونی، رقیق شونده<sup>۱</sup> برشی و غلیظ شونده<sup>۲</sup> برشی یا دیلاتانت (Dilatant) شناخته شود. رفتار جریان نیوتونی زمانی رخ می‌دهد که تغییرات ویسکوزیته نسبت به نرخ برشی به صورت خطی باشد و اگر ویسکوزیته با افزایش میزان برش کاهش پیدا کند، رفتار رقیق شونده<sup>۱</sup> برشی نامیده می‌شود، این رفتار در مایع‌های پلیمری و محلول‌های پلیمری دیده می‌شود و هنگامی که ویسکوزیته با افزایش میزان برش افزایش یابد، رفتار جریان به‌عنوان غلیظ شونده<sup>۲</sup> برشی شناخته می‌شود. نمونه‌هایی از منحنی‌های جریان و ویسکوزیته در شکل ۹-۱ و شکل ۱۰-۱ آورده شده است [۴۱].

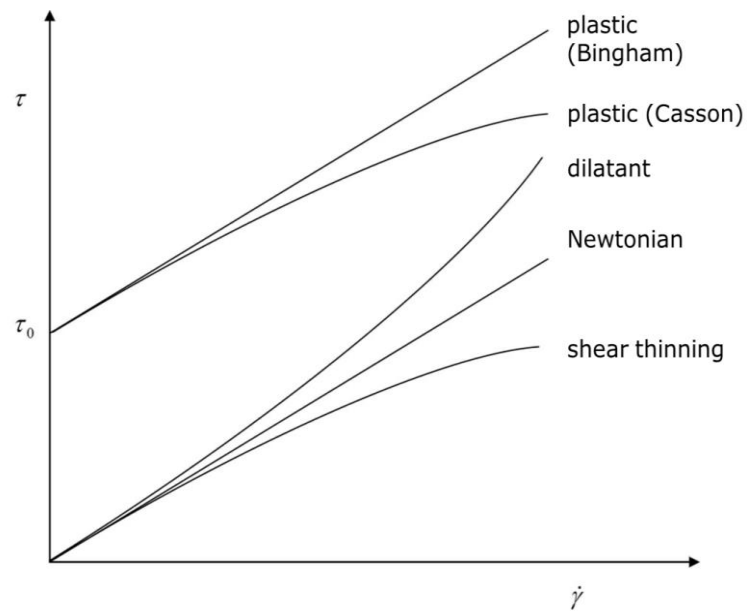
برای یک مایع نیوتونی، تناسب بین تنش برشی و نرخ تغییر شکل وجود دارد که این رابطه از قانون هوک تبعیت می‌کند. قانون هوک با معادله ثابت مدول برشی  $G$  تعریف می‌شود:

$$\tau = G \cdot \gamma \quad (\text{Pa}) \quad \text{تنش برشی} \quad (\text{معادله ۶-۱})$$

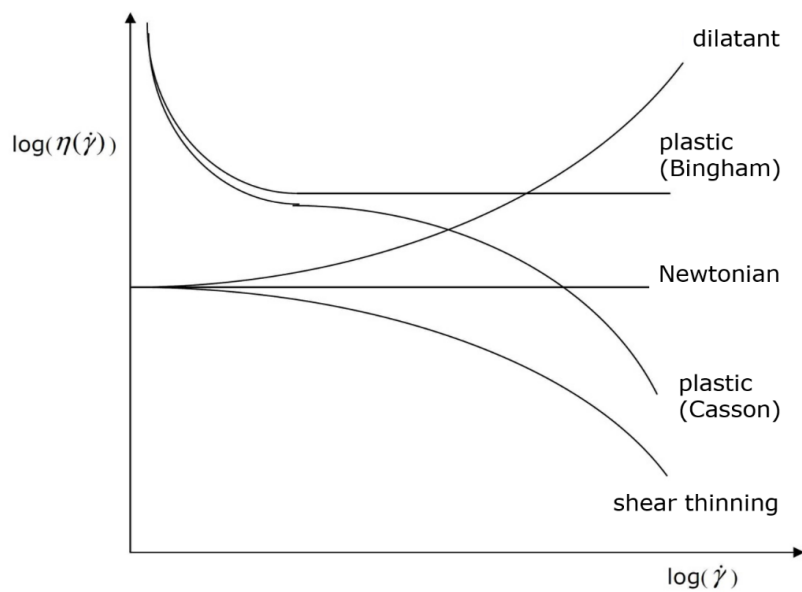
---

<sup>۱</sup> Shear thinning

<sup>۲</sup> Shear thickening



شکل ۹-۱ منحنی جریان برای توصیف رفتارهای رئولوژیکی [۴۱].



شکل ۱۰-۱ منحنی‌های ویسکوزیته برای توصیف رفتار رئولوژیکی [۴۱].

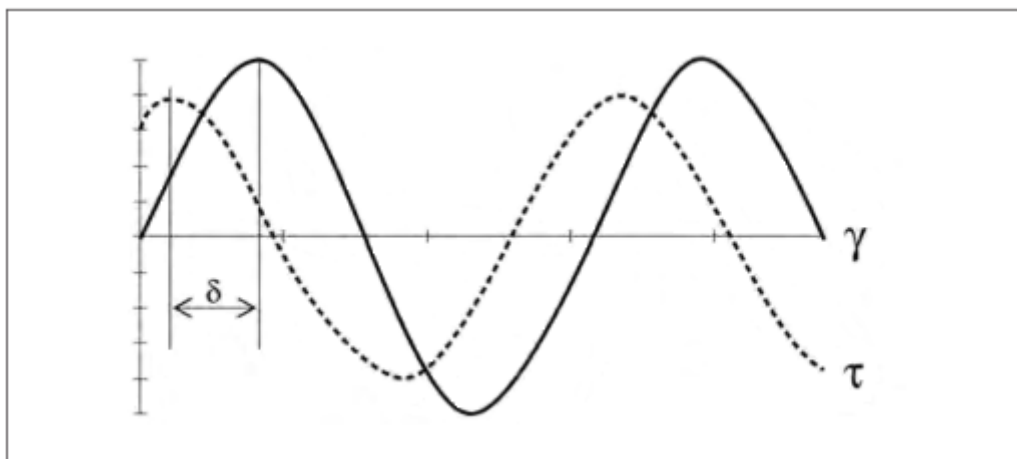
لازم به ذکر است که سیستم‌های الاستیک نیز وجود دارند (مانند مواد لاستیک) که از قانون هوک

تبعیت نمی‌کنند [۴۱].

### ۱-۷-۲- رفتار خطی و ویسکوالاستیک

بسیاری از مواد رفتار منحصراً ویسکوز و یا الاستیک را نشان نمی‌دهند، بلکه ترکیبی از این دو

خصوصیات را دارند. این رفتار به عنوان رفتار ویسکوالاستیک شناخته می‌شود. تئوری ویسکوالاستیسیته خطی، پدیده‌های رئولوژیکی از محلول‌های پلیمری و ذوب را توصیف می‌کند که برای حفظ ساختار حالت شبکه خود، با زنجیره‌های مولکولی درهم‌آمیخته متصل هستند. تئوری ویسکوالاستیک غیرخطی، پدیده‌های ویسکوالاستیکی را توصیف می‌کند که با تخریب موقت ساختار شبکه مرتبط هستند. خواص رئولوژی مواد برای توصیف ویسکوالاستیک خطی با استفاده از آزمایش‌های نوسانی معلوم می‌شود. به این ترتیب به طور جداگانه رفتار ویسکوز و الاستیک مواد تعیین می‌شود. اندازه‌گیری نوسانات کنترل‌شده با تغییر شکل در نمونه که در فاصله بین دو صفحه واقع شده است، با تغییر شکل متناوب  $\gamma(t)$  بارگذاری می‌شود و در نتیجه این تغییر شکل یک فشار متناوب  $\tau(t)$  القا می‌شود که جابه‌جایی فاز  $\delta$  نسبت به تغییر شکل از پیش تعیین‌شده را نشان می‌دهد (شکل ۱۱-۱) [۴۱].



شکل ۱۱-۱ دوره فشار و تغییر شکل در زمان اندازه‌گیری نوسان [۴۱].

تغییر شکل پیش فرض نتیجه فشار (پاسخ سیستم)

$$\gamma = \gamma_0 \cdot \cos\{\omega \cdot t\} \quad \longrightarrow \quad \tau = \tau_0 \cdot \cos\{\omega \cdot t + \delta\}$$

$\omega$  فرکانس شعاعی نوسان ( $\text{rad} \cdot \text{s}^{-1}$ )

$\tau_0$  دامنه فشار (Pa)

<sup>۱</sup> Periodic

$\gamma_0$  دامنه تغییر شکل

بر اساس جابه‌جایی<sup>۱</sup> فاز  $\delta$ ، رفتار رئولوژیکی می‌تواند طبقه‌بندی شود:

- رفتار الاستیک  $\delta = 0$
- رفتار ویسکوز  $\delta = \frac{\pi}{2}$
- رفتار ویسکوالاستیک  $0 < \delta < \frac{\pi}{2}$

برای ساده‌سازی محاسبات رئولوژی، توابع مختلط معرفی می‌شوند. انتقال به توابع مختلط با گسترش سویه و تغییر شکل بخش موهومی مربوطه انجام می‌شود. این کار اجازه می‌دهد که انتقال از توابع مثلثاتی به تابع الگوریتم مختلط انجام شود؛ بنابراین محاسبات به میزان قابل توجهی ساده می‌شود. در این صورت مقادیر رئولوژیکی زیر تعریف می‌شوند:

کرنش برشی مختلط:

$$\tau^* \equiv \tau_0(\cos\{\omega \cdot t + \delta\} + i \cdot \sin\{\omega \cdot t + \delta\}) = \tau_0 \cdot \exp\{i \cdot (\omega \cdot t + \delta)\} \quad (\text{معادله ۷-۱})$$

تغییر شکل مختلط:

$$\gamma^* \equiv \gamma_0(\cos\{\omega \cdot t\} + i \cdot \sin\{\omega \cdot t\}) = \gamma_0 \cdot \exp\{i \cdot \omega \cdot t\} \quad (\text{معادله ۸-۱})$$

سرعت تغییر شکل مختلط:

$$\dot{\gamma}^* \equiv \frac{d}{dt}(\gamma^*) = i \cdot \omega \cdot \gamma_0 \cdot \exp\{i \cdot \omega \cdot t\} \quad (\text{معادله ۹-۱})$$

رفتار ویسکوالاستیک را می‌توان با استفاده از مدول مختلط  $G^*$  توصیف کرد که به‌عنوان فاکتور

کرنش مختلط و تغییر شکل مختلط تعریف می‌شود [۴۱].

$$G^* \equiv \frac{\tau^*}{\gamma^*} = \frac{\tau_0}{\gamma_0} \cdot \exp\{i \cdot \delta\} = G' + i \cdot G'' \quad (\text{معادله ۱۰-۱})$$

در اینجا،  $G'$  مدول ذخیره‌سازی است و  $G''$  مدول افتی است. مدول ذخیره‌سازی نشان‌دهنده رفتار

الاستیک است، یعنی انرژی که با بازگرداندن نیروها به‌طور برگشت‌پذیر ذخیره می‌شود. مدول افتی

---

<sup>۱</sup> Displacement

نشان‌دهنده مقدار رفتار ویسکوز است، یعنی انرژی که به علت جریان ویسکوز ناپایدار است. برای  $G'$  و

$G''$  اعمال می‌شود:

$$G' = \frac{\tau_0}{\gamma_0} \cdot \cos \delta \quad (\text{Pa}) \quad (\text{معادله ۱-۱۱})$$

$$G'' = \frac{\tau_0}{\gamma_0} \cdot \sin \delta \quad (\text{Pa}) \quad (\text{معادله ۱-۱۲})$$

نسبت مدول افت به ذخیره‌سازی، ضریب اتلاف ( $\tan \delta$ ) نامیده می‌شود:

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'} \quad (\text{معادله ۱-۱۳})$$

ضریب اتلاف برای تخمین رفتار غالب (الاستیک یا ویسکوز) استفاده می‌شود که دارای طبقه‌بندی

زیر است:

•  $\tan \delta < 1$ : رفتار الاستیک غالب است

•  $\tan \delta > 1$ : رفتار ویسکوز غالب است

بر اساس معادله (۱-۱۰)، قدر مطلق مدول مختلط برابر است با:

$$|G^*| = \sqrt{G'^2 + G''^2} = \frac{\tau_0}{\gamma_0} \quad (\text{Pa}) \quad (\text{معادله ۱-۱۴})$$

مقدار قدر مطلق مدول مختلط برابر با نسبت دامنه تنش به دامنه تغییر شکل است [۴۱].

رفتار ویسکوالاستیک نیز با کمک ویسکوزیته مختلط  $\eta^*$  توصیف می‌شود که از تقسیم کرنش

برشی مختلط  $\tau^*$  بر سرعت تغییر شکل مختلط  $\dot{\gamma}^*$  به دست می‌آید [۴۱].

$$\eta^* = \frac{\tau^*}{\dot{\gamma}^*} = \frac{\tau_0}{i \cdot \omega \cdot \gamma_0} \cdot \exp\{i \cdot \delta\} = \frac{G^*}{i \cdot \omega} = \eta' - i \cdot \eta'' \quad (\text{معادله ۱-۱۵})$$

در این معادله  $\eta'$  یک اندازه‌گیری برای رفتار ویسکوز است و  $\eta''$  رفتار الاستیک را توصیف می‌کند.

پس  $\eta'$  و  $\eta''$  برابر هستند با:

$$\eta'' = \frac{\tau_0}{\gamma_0 \cdot \omega} \cdot \cos \delta = \frac{G'}{\omega} \quad (\text{Pa} \cdot \text{s}) \quad (\text{معادله ۱-۱۶})$$

$$\eta' = \frac{\tau_0}{\gamma_0 \cdot \omega} \cdot \sin \delta = \frac{G''}{\omega} \quad (\text{Pa} \cdot \text{s}) \quad (\text{معادله ۱-۱۷})$$

در نتیجه قدر مطلق ویسکوزیته مختلط برابر است با:

$$|\eta^*| = \sqrt{\eta'^2 + \eta''^2} = \frac{\sqrt{G'^2 + G''^2}}{\omega} = \frac{\tau_0}{\gamma_0 \cdot \omega} = \frac{\tau_0}{\dot{\gamma}_0} \quad [\text{Pa} \cdot \text{s}] \quad (\text{معادله ۱-۱۸})$$

پس، قدر مطلق ویسکوزیته مختلط وابسته به نسبت دامنه تنش و نرخ دامنه تغییر شکل است

[۴۱].

### ۱-۷-۳- روش‌های اندازه‌گیری رئولوژی

- رئومتری موینگی
- اندازه‌گیری نوسان
- جابجایی فرکانس
- آزمون کشش

#### ۱-۷-۳-۱- رئومتری موینگی (Capillary rheometry)

فرایندهای سیلان که در طول اکستروژن رخ می‌دهند بسیار پیچیده هستند و به‌سختی تفکیک می‌شوند، مانند تفکیک جریان برشی از نقطه تسلیم، لغزش دیوار از حد لغزش و یا اثرات کشش و زمان (تیکستروپی)<sup>۱</sup>. این اثرات باید در فرایندهای اندازه‌گیری قابل‌شناسایی باشد. برای تعیین چنین اثراتی می‌توان از رئومتری موینگی استفاده کرد.

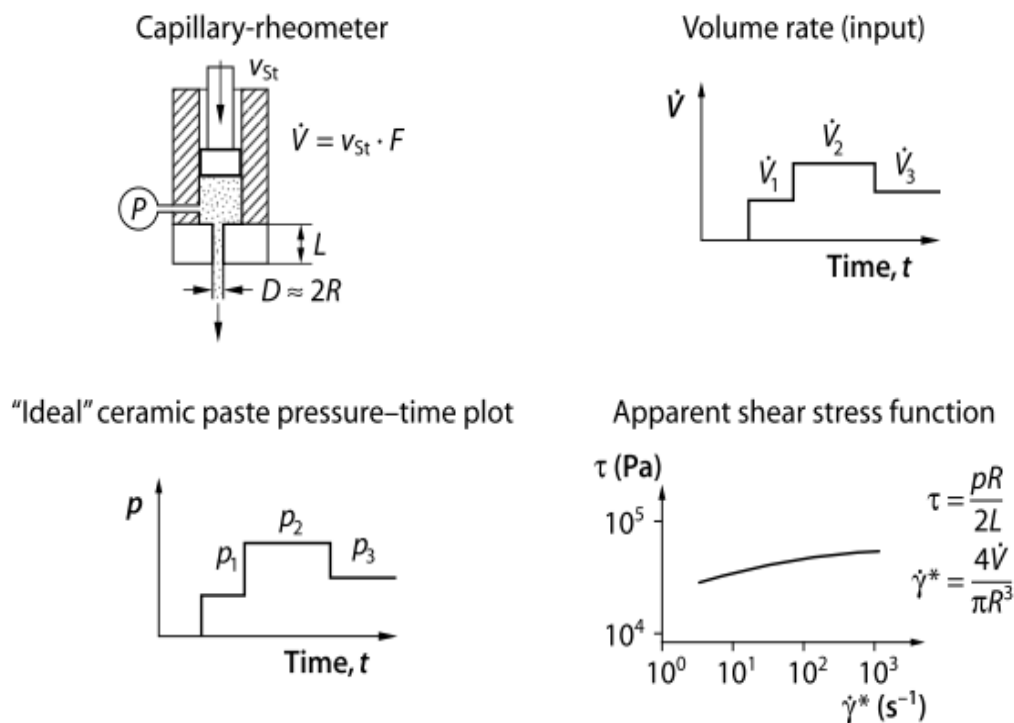
تیکستروپی تمایل برخی ژله‌ها و امولسیون‌ها به آب‌گونه شدن در اثر تکان و دوباره سفت شدن در اثر عدم حرکت است. این خاصیت در آن دسته از سیالات که در شرایط عادی ویسکوز هستند، ولی در طی زمان باهم زدن روان می‌شوند رخ می‌دهد یا به عبارتی تیکستروپی به «پدیده‌ی کاهش ویسکوزیته‌ی سیالات تحت تنش برشی ثابت با گذشت زمان» گفته می‌شود.

جریان موجود در یک رئومتری موینگی می‌تواند به‌آسانی متناسب باشد با نوع جریانی که قالب اکستروژن با آن مواجه می‌شود و معمولاً توصیف کیفی خوبی از رفتار اکستروژن ارائه می‌دهد و

<sup>۱</sup> Thixotropy

می‌تواند به عنوان آزمایش‌هایی برای مشخص کردن ترکیبات سرامیکی استفاده شود. شکل ۱-۱۲ عملکرد یک رئومتر موینگی با فشار بالا و منحنی‌های کلی برای تعیین ترکیبات سرامیکی مانند جریان حجمی  $\dot{V}$  و فشار  $p$  را به عنوان تابعی از زمان  $(t)$  و همچنین رابطه بین تنش برشی و نرخ برش  $\tau(\dot{\gamma})$  را نشان می‌دهد [۴۰].

هدف از انجام آزمون رئومتر موینگی، مشخص کردن خصوصیات رئولوژی ترکیبات خمیر سرامیکی با استفاده از آزمون‌های تعیین خواص مواد به منظور تکمیل روند اکستروژن است.



شکل ۱-۱۲ نمودارهای یک رئومتر با نمودارهای معمول  $V(t)$ ،  $P(t)$  و  $\tau(\dot{\gamma})$  [۴۰].

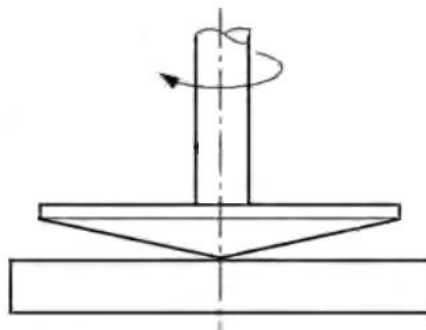
### ۱-۷-۳-۲- اندازه‌گیری نوسانی

اندازه‌گیری نوسانی برای مطالعه رفتار ویسکوالاستیک خطی استفاده می‌شود، برای انجام این روش با استفاده از رئومتر، نمونه در فاصله بین یک صفحه بالایی یا مخروط و یک صفحه پایینی قرار می‌گیرد. این روش همچنین به اسم plate-plate یا cone-plate نیز شناخته می‌شود (شکل ۱-۱۳) که در اصل، هر دو هندسه مناسب برای اندازه‌گیری نوسان هستند [۴۲].

### ۱-۷-۳-۳- جاروب فرکانسی (Frequency sweep)

در آزمون فرکانس، فرکانس شعاعی  $\omega$  متغیر است، درحالی که دامنه تغییر شکل  $\gamma_0$  تحت کنترل و ثابت نگه داشته می شود، همچنین دامنه کرنش  $\tau_0$ <sup>۱</sup> نیز برای آزمون ها کنترل شده و ثابت نگه داشته می شود.

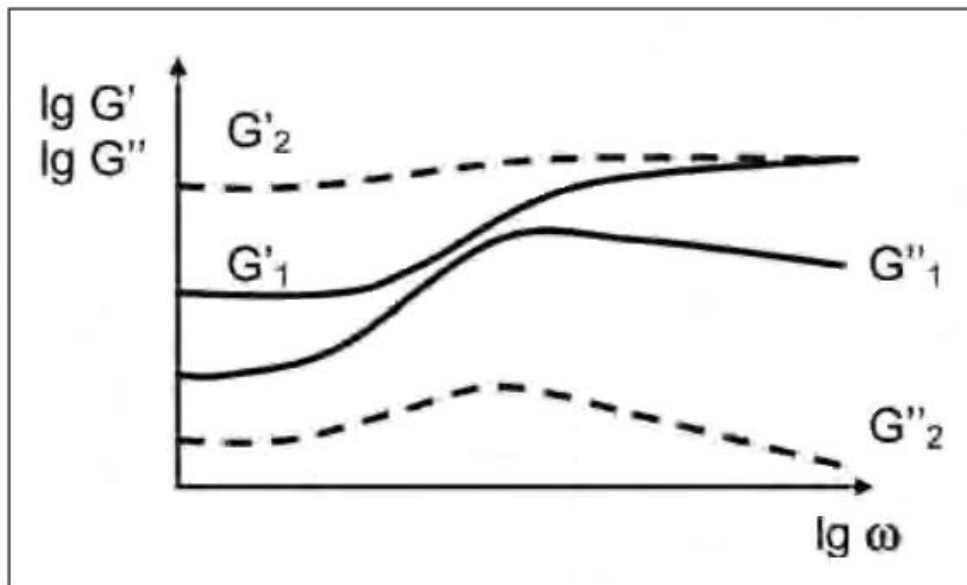
به طور معمول، مدول ذخیره سازی  $G'(\omega)$ ، مدول افتی  $G''(\omega)$  و مقدار مطلق ویسکوزیته مختلط  $|\eta^*|$  اندازه گیری می شوند و در برابر فرکانس شعاعی  $\omega$  در یک فریم مرجع دوگانه لگاریتمی که به اسم رئوگرام شناخته می شود، رسم می شوند؛ زیرا توابع ارزش رئولوژیکی مواد به نسبت فرکانس شعاعی بیش از چند مرتبه تغییر می کند. داده ها در فرکانس های پایین رفتار نمونه ها را در تغییرات کند کرنش و در فرکانس های بالا تغییرات سریع کرنش را توصیف می کنند. نمونه رئوگرام این آزمون در شکل ۱-۱۴ آورده شده است [۴۲].



شکل ۱-۱۳ شماتیک اندازه گیری نوسانی به روش cone-plate [۴۱].

<sup>۱</sup> Strain amplitude





شکل ۱-۱۴ یک نمونه رئوگرام آزمون جاروب فرکانسی [۴۱].

#### ۱-۳-۴- آزمون کشش (Tension experiment)

این آزمون یک آزمون چرخشی است که در آن رفتار رئولوژیکی وابسته به زمان ثبت می‌شود. در این آزمون نرخ تغییر شکل از پیش تعیین شده است و تغییرات کرنش وابسته به زمان اندازه‌گیری می‌شود. در حالت ایده آل آزمون، فرکانس زاویه‌ای از حالت ساکن به یک مقدار ثابت افزایش می‌یابد [۴۱]. مایعات ویسکوالاستیک افزایش تأخیری در تنش برشی را نشان می‌دهند که اگر تنش برشی وابسته به زمان، وابسته به نرخ تغییر شکل ثابت باشد، ویسکوزیته وابسته به زمان (گذرا)  $\eta^+(t)$  با استفاده معادله ۱-۱۹ تعیین می‌شود.

$$\eta^+(t) \equiv \frac{\tau(t)}{\dot{\gamma}} \quad (\text{Pa} \cdot \text{s}) \quad (\text{معادله ۱-۱۹})$$

در مورد مایعات ویسکوالاستیک، ویسکوزیته گذرا با یک مقدار مرزی که با زمان اندازه‌گیری پیشرفت می‌کند، تقریب زده می‌شود. این مقدار مرزی، ویسکوزیته برشی ثابت  $\eta$  (مستقل از زمان) نامیده می‌شود:

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \eta^+(t, \dot{\gamma}) = \eta \cdot \dot{\gamma} \quad (\text{Pa} \cdot \text{s}) \quad (\text{معادله ۱-۲۰})$$

## ۸-۱- مروری بر مطالعات گذشته

در بخش‌های قبل، تاریخچه‌ی مختصری از اختراع پیل سوختی تا انواع پیل‌های سوختی و روش‌های تولید آن‌ها گفته شد. حال به کارهای محققین پیشین که پیرامون موضوع ساخت میکرو لوله‌های اکسید جامد به روش اکستروژن بوده، پرداخته می‌شود.

هسیه و همکاران [۸] اثرات درصد اجزا تشکیل‌دهنده خمیر و فرایند تفجوشی را بر روی خواص مکانیکی SOFC های میکرو لوله‌ای الکترولیت پشتیبان ساخته‌شده به دو روش اکستروژن و غوطه‌وری، موردبررسی قرار دادند. آن‌ها برای ساخت خمیر الکترولیت، پودر زیرکونیای پایدار شده با اسکاندیم (<sup>۱</sup>ScSZ)، متیل سلولز به‌عنوان چسب، روغن خوراکی به‌عنوان روان‌ساز، ماده فعال سطحی<sup>۲</sup> و آب مقطر را به مدت ۶ ساعت آسیاب کردند و پس از آن به سرعت  $1/5 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$  اکستروژن را انجام دادند که پس از خشک شدن میکرو لوله‌ها دارای قطر خارجی ۵ mm، ضخامت جداره ۰/۳ mm و طول ۴۰ mm بودند. میکرو لوله‌ها را در دماهای مختلف  $1450-1100^\circ\text{C}$  تفجوشی کردند و پس از آن لایه آند را با ترکیب پودر NiO و ScSZ به روش غوطه‌وری بر روی لایه داخلی الکترولیت پوشش دادند. پس از آن لایه کاتد را نیز با ترکیب پودر <sup>۳</sup>GDC و LSM به روش غوطه‌وری بر روی لایه خارجی الکترولیت پوشش دادند.

پس از انجام آزمایش‌ها مشخص شد که خواص مکانیکی میکرو لوله‌های اکستروژن شده بستگی زیادی به درصد اجزا تشکیل‌دهنده خمیر دارد و خمیر ScSZ با نسبت چسب به روغن ۱:۱ به‌عنوان بهترین فرمول برای تولید میکرو لوله الکترولیت متراکم با چگالی تئوری ۹۷٪ و استحکام خمشی ۱۹۰ MPa بعد از تفجوشی در دمای  $1400^\circ\text{C}$  را دارد. پس از سیکل‌های حرارتی بین  $30-800^\circ\text{C}$  با سوخت  $97\% \text{ N}_2$  و  $3\% \text{ H}_2$  در آند و هوا بر روی کاتد، بر اساس نتایج SEM نشان داده شد که در

---

<sup>۱</sup> Scandium Stabilized Zirconia

<sup>۲</sup> Surfactants

<sup>۳</sup> Gadolinium Doped Ceria

میکرو لوله‌ها هیچ لایه‌لایه شدگی<sup>۱</sup> به وجود نیامده و چسبندگی بین لایه الکترولیت و آند حفظ شده بود. همچنین مشاهده کردند که پیل ساخته شده با ضخامت الکترولیت ۲۱۰ μm در دمای ۹۰۰ °C و ۹۲۰ °C بیشترین چگالی قدرت<sup>۲</sup> (۰/۲۶ و ۰/۲۳ W·cm<sup>-2</sup>) و ولتاژ مدارباز (۱/۰۸ V) را داشت.

جاردیل و همکاران [۳۶] مراحل فرآیند ساخت میکرو لوله‌های YSZ به روش PEM<sup>۳</sup> را مورد بررسی قرار دادند. برای این کار از مواد اولیه‌ی پودر YSZ و یک چسب چندمنظوره ترموپلاستیکی بر پایه پلی پروپیلن<sup>۴</sup> و پارافین استفاده کردند. آن‌ها برای کاهش ویسکوزیته پودر YSZ، سطح پودر را با اسید استئاریک پوشش دادند. این کار اجازه می‌دهد بارگذاری جامد تا حجم ۵۸٪ افزایش یابد و لوله‌های تفجوشی شده با تراکم بالاتر از ۹۷٪ و ضخامت دیواره کمتر از ۲۰۰ μm به دست آید. پس از ترکیب پودر و چسب از یک اکسترودر پیچشی<sup>۵</sup> برای تهیه خمیر اولیه برای قالب‌گیری اکستروژن استفاده کردند، در طول اکسترودر دمای دهانه تا نازل اکسترودر را در محدوده ۱۸۰-۱۷۰ °C کنترل کردند. خصوصیات رئولوژیکی تمام مخلوط‌های آماده شده در یک رئومتر در ۱۸۰ °C در طیف وسیعی از نرخ برشی از ۱۰۰ تا ۱۰۰۰۰ s<sup>-1</sup> با کنترل دمای ۱± °C انجام شد. آن‌ها توانستند با این روش میکرو لوله‌هایی با قطر خارجی ۴ mm و ضخامت جداره ۰/۵ mm تولید کنند.

آزمایش‌های آن‌ها نشان داد که چسب مورد استفاده برای تهیه خمیر با بهترین خواص رئولوژی، با استفاده از ۵۰٪ حجمی پلی پروپیلن، ۴۶٪ حجمی پارافین و ۴٪ حجمی اسید استئاریک ساخته شده بود. همچنین هنگامی که سطح پودر YSZ قبل از ترکیب با چسب، با اسید استئاریک پوشش داده شده بود، به طور قابل توجهی ویسکوزیته خمیر را کاهش داده بود. هدایت الکتریکی پیل به وسیله افزایش چگالی لایه الکترولیت و چسبندگی الکترولیت به الکترودها افزایش می‌یابد. آن‌ها توانستند با استفاده

<sup>۱</sup> Delamination

<sup>۲</sup> Power densities

<sup>۳</sup> Powder Extrusion Moulding

<sup>۴</sup> Polypropylene

<sup>۵</sup> Single screw extruder

از بهینه کردن درصد چسب به چگال شدن لایه الکترولیت (تراکم بالاتر از ۹۷٪) دست یابند.

تائو و همکاران [۳۲] ساخت یک مرحله‌ای سه لایه الکترولیت، تابعی آندی (AFL)<sup>۱</sup> و آند را با استفاده از روش اکستروژن انجام داده و مشخصه‌های آن را بررسی کردند. میکرو لوله‌های ساخته‌شده‌ی آن‌ها شامل یک لایه الکترولیت (CGO)<sup>۲</sup>، یک لایه تابعی آند و یک لایه آند NiO(40wt%)/CGO(60wt%) با درصد تخلخل متفاوت بود.

آن‌ها برای به دست آوردن خمیر هر یک از لایه‌ها از پلی‌اتر سولفون (PESf)<sup>۳</sup> به‌عنوان چسب، دی‌متیل سولفوکسید (DMSO)<sup>۴</sup> به‌عنوان حلال و پلی‌اتیلن‌گلیکول به‌عنوان پراکنده‌ساز با درصدهای متفاوتی استفاده کردند، به‌طوری‌که ابتدا پودر سرامیکی را با حلال و پراکنده‌ساز به مدت ۳-۴ آسیاب کردند، سپس چسب را اضافه کرده و دوباره ۲-۳ روز آسیاب کردند و قبل از وارد کردن خمیرها به داخل سیلندرهای اکستروژن، خمیرها را تحت خلأ قراردادند که حباب‌های حبس شده حذف شود و بعد از آن خمیرهای ریخته شده داخل سیلندرهای اکستروژن را به‌صورت هم‌زمان و با سرعت‌های متفاوت برای هر خمیر، اکستروژن کرده و سپس داخل کوره تفجوشی کردند.

تحقیقات آن‌ها نشان داد که با تنظیم سرعت اکستروژن خمیر AFL در طی اکستروژن هم‌زمان، می‌توان به ضخامت‌های مختلفی از AFL با چسبندگی زیاد بین لایه‌ها دست‌یافت. ایجاد یک AFL بین آند و الکترولیت باعث افزایش کیفیت رسیدن گاز<sup>۵</sup> به لایه الکترولیت و مقاومت الکتریکی می‌شود و علاوه بر این، هدایت الکتریکی مناسب حفظ‌شده است.

مانی و همکاران [۳] برای ساخت پیل سوختی میکرو لوله‌ای اکسید جامد به روش اکستروژن چندلایه، ابتدا یک قالب اکستروژن را مدل‌سازی کردند و سپس آن را ساختند. قالب ساخته‌شده

---

<sup>۱</sup> Anode Functional Layer

<sup>۲</sup> Cerium-gadolinium oxide

<sup>۳</sup> Polyethersulfone

<sup>۴</sup> Dimethyl sulfoxide

<sup>۵</sup> Gastightness

به‌گونه‌ای بود که توانایی ساخت لوله‌ی ۵ لایه را داشت. آن‌ها قالب را به‌گونه‌ای طراحی کرده بودند که نیاز به ماندل نداشت و به‌جای آن از خمیر کربن استفاده می‌کردند که در مرحله‌ی تفجوشی از سیستم حذف می‌شد. درواقع اکسترودر به‌گونه‌ای طراحی شده بود که ۶ خمیر (چهار خمیر برای لایه‌های مختلف آند، یک خمیر برای الکتrolیت و یک خمیر کربن) را به‌صورت هم‌زمان اکسترود می‌کرد. خمیر مربوط به هر لایه از طریق چهار سیلندر که بر روی یک صفحه وجود دارد وارد اکسترودر می‌شود. آن‌ها برای انتقال بار به اکسترودر از یک ماشین پرس یونیورسال که به‌صورت یکنواخت و با سرعت مشخص همه خمیرها را هم‌زمان اکسترود می‌کرد، استفاده کردند.

آن‌ها برای ساخت خمیر لایه الکتrolیت که به‌عنوان لایه خارجی میکرو لوله بود از YSZ و برای ۴ لایه آند از NiO-YSZ استفاده کردند، به‌گونه‌ای که لایه بعد از الکتrolیت کمترین مقدار NiO را داشت و لایه‌های بعدی به ترتیب درصد NiO بیشتری داشتند. همچنین از پودر کربن به‌عنوان تخلخل ساز استفاده کردند.

پس از انجام آزمایش‌ها نتیجه گرفتند که مدل‌سازی اولیه، به ساخت اکسترودر با شرایط مطلوب از نظر فشار و ایجاد لایه‌ها با ضخامت یکنواخت کمک می‌کند و همچنین پس از انجام تصویربرداری SEM پی بردند هرچند که طراحی اکسترودر آن‌ها خیلی پیچیده است ولی می‌تواند لوله‌هایی با دقت بالا در طول و ضخامت تولید کند.

احمد و همکاران [۳۵] تأثیر اندازه ذرات پودر سرامیکی مورد استفاده در ساخت لایه الکتrolیت را بر کاهش ضخامت و افزایش تراکم در روش اکستروژن مورد بررسی قرار دادند. آن‌ها برای ساخت خمیر مورد استفاده در اکسترودر از پودر YSZ با اندازه ذرات متفاوت میکرون، زیر میکرون و نانو برای الکتrolیت، پودر Ni-YSZ برای لایه آند، پلی اترسولفون به‌عنوان چسب، پلی اتیلن گلیکول به‌عنوان پراکنده‌ساز و متیل‌پیرولیدون به‌عنوان حلال استفاده کردند. ابتدا پودر سرامیکی را همراه با چسب، پراکنده‌ساز و حلال و با استفاده از آسیاب سیاره‌ای به مدت ۴۸ ساعت آسیاب سپس گلوله‌ها را با نسبت ۱:۱۰ به محلول اضافه کرده و به مدت ۲۴ ساعت آسیاب کرده و در مرحله آخر با استفاده از

خلاً حباب‌های داخل خمیر را خارج کرده و خمیر را اکسترود کردند. میکرو لوله‌های اکسترود شده را در دمای اتاق خشک و سپس در دمای  $1450^{\circ}\text{C}$  به مدت ۲ ساعت تفجوشی کردند.

آن‌ها پس از انجام آزمایش‌های خود به این نتیجه رسیدند که بهترین خواص (کاهش ضخامت، افزایش تراکم و عایق بودن در مقابل گاز) لایه الکترولیت با ترکیب ۷۰٪ پودر YSZ با اندازه ذرات زیر میکرون همراه با ۳۰٪ پودر YSZ با ذرات نانو به دست آمده بود. همچنین ترکیب این لایه با لایه ضخیم آند، بیشترین استحکام خمشی ( $85\text{ MPa}$ ) را داشت. علاوه بر این تراوایی<sup>۱</sup> این لایه خیلی پایین بود.

کلایز و همکاران [۲۷] عملکرد ترمودینامیکی و الکتروشیمیایی پیل‌های سوختی میکرو لوله‌ای آند پشتیبان توسط گاز هیدروژن در دمای کارکرد  $450-550^{\circ}\text{C}$  را با استفاده از آزمون آزمایشگاهی متشکل از: یک کوره لوله‌ای عمودی، بار الکتریکی<sup>۲</sup>، گالوانواستات<sup>۳</sup>، لوله تأمین‌کننده‌ی گاز، دماسنج، فشارسنج و جریان‌سنج مورد آزمایش و بررسی قرار دادند. این تحلیل تجربی در دماها و جریان سوخت مختلف را به منظور بررسی اثرات این دو پارامتر بر عملکرد الکتروشیمیایی سلول انجام دادند.

آن‌ها برای ساخت خمیر لایه آند، پودر  $\text{NiO}$  و سریای دوپ شده در گادولینیوم (GDC) به همراه چسب سلولز و آب مقطر را به مدت ۱-۲ ساعت در همزن صنعتی هم زدند. سپس خمیر به دست آمده را به مدت یک شبانه‌روز استراحت داده و لوله‌هایی به قطر  $1/8\text{ mm}$  و طول  $30\text{ mm}$  را با استفاده از دستگاه اکسترود پیچشی<sup>۴</sup> تولید کردند. پس از خشک شدن میکرو لوله‌ها، لایه‌ی الکترولیت از جنس GDC را به روش غوطه‌وری بر میکرو لوله تولید شده پوشش دادند. میکرو لوله‌های به دست آمده را در دمای  $1450^{\circ}\text{C}$  تفجوشی کرده و سپس لایه کاتد از جنس  $\text{LSCF}$ <sup>۵</sup> و GDC را نیز به روش غوطه‌وری بر میکرو لوله تفجوشی شده پوشش دادند. پس از خشک کردن، لایه پوشش داده شده را در دمای  $1000^{\circ}\text{C}$  تفجوشی کردند.

<sup>۱</sup> Permeability

<sup>۲</sup> Electrical load

<sup>۳</sup> Galvanostat

<sup>۴</sup> Ram extruder

<sup>۵</sup> Lanthanum Strontium Cobalt Ferrite

نتایج آزمایش‌های آن‌ها نشان داد که عملکرد ترمودینامیکی و الکتروشیمیایی پیل‌های ساخته‌شده، به‌شدت به دمای کارایی آن‌ها بستگی دارد. همچنین انتخاب مقدار مناسب جریان سوخت برای دستیابی به مقادیر بالای بهره‌وری برق، مصرف سوخت و چگالی قدرت لازم است. همچنین ثابت کردند که بهترین کارایی پیل در دمای  $550^{\circ}\text{C}$  و جریان سوخت ( $2\text{ Scm}^3\cdot\text{m}^{-1}$ ) بود. علاوه بر این، نتایج نشان داد که پیل‌های تحت بررسی، قادر به دستیابی مقادیر بسیار بالایی از چگالی قدرت هستند.

دروشیتز و همکاران [۴۳] خواص الکتروشیمیایی پیل‌های سوختی میکرو لوله‌ای اکسید جامد را که به روش اکستروژن ساخته بودند مورد بررسی قرار دادند. آن‌ها لایه آند ( $\text{NiO}-\text{CGO}$ ) و الکتrolیت ( $\text{CGO}$ ) را به‌صورت هم‌زمان اکستروژن کردند که با این روش لوله‌هایی با قطر داخلی  $0.8\text{ mm}$  را تولید و در دمای  $1500^{\circ}\text{C}$  تفجوشی کردند و سپس لایه کاتد ( $\text{CGO}-\text{LSCF}$ ) را به روش رنگ کردن بر روی الکتrolیت نشاندهند و در دمای  $1200^{\circ}\text{C}$  تفجوشی کردند.

آزمایش‌های صورت گرفته نشان داد که عملکرد پیل‌های سوختی میکرو لوله‌ای ساخته‌شده با اکستروژن هم‌زمان الکتrolیت و آند به‌صورت قابل ملاحظه‌ای، با افزایش تخلخل آند و بهبود ساختارهای کاتدی، افزایش یافت و توسط طراحی بهبودیافته، تلفات پتانسیل را به حداقل رساندند. این پیل‌های بهبودیافته، حداکثر چگالی قدرت  $1186-5864\text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$  را در دمای  $450-570^{\circ}\text{C}$  داشته و همچنین در طول  $20\text{ mm}$  حداقل تخریب عملکرد را طی چهار دوره حرارتی از  $300^{\circ}\text{C}$  تا  $570^{\circ}\text{C}$  نشان دادند که مشخص می‌کند میکرو لوله‌های تولیدشده انعطاف‌پذیری حرارتی بالایی دارند.

سوزوکی و همکاران [۴۴] عملکرد الکتروشیمیایی پیل سوختی اکسید جامد میکرو لوله‌ای با ضخامت لایه الکتrolیت کمتر از  $1\text{ }\mu\text{m}$  را مورد بررسی قرار دادند. آن‌ها برای لایه آند از پودر  $\text{Ni/YSZ}$ ، در لایه الکتrolیت از پودر  $\text{YSZ}$ ، در لایه کاتد از پودر  $\text{LSCF/GDC}$  و در لایه بین کاتد و الکتrolیت از

---

<sup>۱</sup> Cerium–Gadolinium Oxide

<sup>۲</sup> Lanthanum Strontium Cobalt Ferrite

پودر GDC استفاده کردند. ابتدا لایه آند را به روش اکستروود با مخلوط کردن پودر Ni/YSZ با پلی متیل متاکریلات (PMMA)<sup>۱</sup> به عنوان چسب و سلولز به عنوان تخلخل ساز برای یک ساعت آسیاب کردند پس از اضافه کردن آب به عنوان حلال به مدت ۳۰ دقیقه تحت خلأ قرار دادند. خمیر به دست آمده را به مدت ۱۵ ساعت استراحت دادند و سپس اکستروود کردند. پس از تشکیل لایه آند، لایه الکترولیت را به روش غوطه‌وری تشکیل و در دماهای مختلف °C ۱۴۰۰-۱۲۵۰ تفجوشی کردند. پس از آن لایه بین کاتد و الکترولیت را پوشش داده و در دمای °C ۱۱۰۰ تفجوشی کردند. در مرحله آخر لایه کاتد را پوشش و در دمای °C ۱۰۰۰ تفجوشی کردند.

نتیجه آزمایش‌های آن‌ها نشان داد که یک پوشش یکنواخت از الکترولیت و انقباض کنترل شده از لوله پشتیبانی، با تغییر درجه حرارت تفجوشی، منجر به تحقق یک الکترولیت چگال، بدون ترک و ضخامت خیلی کم بر روی یک لوله آندی متخلخل می‌شود. SOFC ساخته شده مقدار چگالی انرژی برابر با  $2000 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$  و  $3900$  را در دمای عملیاتی °C ۵۵۰ و ۶۰۰ داشت. از این رو سلول YSZ می‌تواند برای کارکرد در دمای زیر °C ۶۰۰ با بهینه‌سازی ساختار سلولی و شرایط عملیاتی مورد استفاده قرار گیرد.

مت و همکاران [۳۷] ساخت پیل‌های سوختی اکسید جامد میکرو لوله‌ای با استفاده از روش اکستروژن را مورد بررسی قرار دادند. آن‌ها ابتدا یک دستگاه اکستروود را طراحی و ساختند که توانایی ایجاد میکرو لوله‌هایی با قطر  $3-4/5 \text{ mm}$  را داشت. در این دستگاه برای کنترل قطر داخلی میکرو لوله از یک ماندل سوزنی<sup>۲</sup> استفاده کرده بودند. برای درست کردن خمیر اکستروود لایه آند، پودر NiO/8YSZ با مقدار مناسبی از تخلخل ساز<sup>۳</sup>، چسب، روان ساز (نوع چسب و روان ساز گزارش نشده است) و اتیل الکل به عنوان حلال را به مدت ۲۴ ساعت آسیاب کردند. سپس برای رسیدن به

---

<sup>۱</sup> Poly methyl methacrylate

<sup>۲</sup> Needle

<sup>۳</sup> Pore former



ویسکوزیته مناسب ترکیب را با استفاده از همزن مغناطیسی<sup>۱</sup> به یک محدوده مطلوب رساندند. پس از آن با یک همزن مکانیکی خمیر مناسب اکستروژن را به دست آورده و اکستروژن کردند و پس از خشک شدن میکرولوله‌ها به مدت ۴۸ ساعت، در دمای °C ۷۰۰-۱۳۰۰ تفجوشی کردند. لایه الکترولیت ۸YSZ و کاتد LSM/8YSZ را نیز به روش غوطه‌وری تحت خلأ<sup>۲</sup> پوشش دادند.

اثرات قابل توجه اکستروژن و پوشش غوطه‌وری از قبیل دمای قالب، فشار خلأ، زمان غوطه‌وری، خشک شدن، شرایط پیش انجماد و تفجوشی، درجه حرارت قبل از تفجوشی و ترکیب الکترولیت را مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که دمای قالب یکی از پارامترهای بحرانی است و دمای قالب در بین °C ۴۰ تا ۷۰ بسته به نوع ترکیبات خمیر مورد نیاز است. برای جلوگیری از ترک خوردن میکرولوله طی مراحل خشک کردن و تفجوشی، استفاده از صفحات طراحی شده به صورت شیاردار و دمای پیش تفجوشی °C ۱۰۰۰ بهتر است. آن‌ها توانستند حداکثر چگالی قدرت  $1400 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$  را در دمای °C ۷۰۰ به دست آوردند.

عثمان و همکاران [۴۵] پیل سوختی اکسید جامد میکرولوله‌ای را با استفاده از یک روش جدید اکستروژن هم‌زمان دولایه ساختند که شامل یک لایه الکترولیتی بر روی یک لایه آند داخلی متخلخل بود. مواد مورد استفاده برای ساخت خمیر پودر CGO و NiO، پلی‌اتر سولفون به عنوان چسب، متیل‌پیرولیدون یا دی‌متیل سولفوکسید به عنوان حلال و افزودنی پلی‌اتیلن گلیکول بود. ابتدا پودرها به همراه حلال و افزودنی به مدت ۴۸ ساعت آسیاب و سپس چسب را اضافه کردند و به مدت ۴۸ ساعت با استفاده از همزن مکانیکی همگن کردند و خمیرهای لایه آند و الکترولیت را ساختند. سپس خمیر را با استفاده از پمپ‌های سرنگی<sup>۳</sup> به داخل اکستروژن تزریق کرده و با یک فشار تعیین شده میکرولوله‌ها را تولید و در دمای °C ۱۵۰۰ به مدت ۲ ساعت تفجوشی کردند.

نتایج نشان داد که پیل تولید شده دارای حداکثر چگالی قدرت  $1000-440 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$  در دمای

---

<sup>۱</sup> Magnetic stirrer

<sup>۲</sup> Vacuum assist dip coating

<sup>۳</sup> Syringe pumps

۴۵۰-۵۸۰ °C بود که در مقایسه با SOFC های میکرو لوله‌ای که توسط گروه‌های تحقیقاتی دیگر تهیه شده بود دارای چگالی قدرت خروجی کمی بود؛ اما سه نتیجه مطلوب در ساخت پیل سوختی به دست آوردند: ۱- دمای تفجوشی را از ۱۵۵۰ °C به ۱۵۰۰ °C کاهش دادند. ۲- لایه کاتد را با ضخامت چند میکرون ساختند. ۳- جریان جمع شده از لایه داخلی (آند) را بهبود دادند.

پائول و بلکبورن [۳۸] بر روی اکستروژن هم‌زمان چندلایه (یک لایه میانی که در مرحله تفجوشی از سیستم حذف می‌شود، چهار لایه آند با درصد پودرهای مختلف و یک لایه الکترولیت) جهت کاهش هزینه در ساخت پیل‌های سوختی اکسید جامد میکرو لوله‌ای کار کردند. برای ساخت خمیر لایه الکترولیت از پودر YSZ و خمیر لایه‌های آند از پودر NiO/YSZ به همراه دوده (به عنوان تخلخل ساز) و یک سیستم افزودنی اختصاصی (گروه مواد کاربردی، دانشگاه بیرمنگام، انگلستان) که شامل چسب، حلال و روان‌ساز بود، استفاده کردند. بعد از تشکیل خمیر هر لایه که دارای خواص رئولوژی تقریباً یکسان بودند، خمیرها را به اکسترودر انتقال دادند و با یک سرعت کنترل شده میکرو لوله‌ها را اکسترودر کردند.

نتایج آن‌ها نشان داد که امکان تشکیل خمیر با خواص رئولوژیکی مطلوب (به صورتی که خمیر به تغییرات کوچک در درصد پودر سرامیکی نسبتاً غیر حساس باشد) وجود دارد. همچنین توانستند فشار مورد نیاز برای اکسترودر را با مدل‌سازی پیش‌بینی کنند و قالب اکسترودر میکرو لوله‌ای چندلایه با پیچیدگی‌های خاص را طراحی کردند که می‌توان با توسعه دادن قالب، یک پیل سوختی را به صورت کامل (هر سه لایه آند، الکترولیت و کاتد) در یک مرحله اکسترودر کرد.

رحمان و همکاران [۲۴] پیل‌های سوختی اکسید جامد میکرو لوله‌ای را به روش اکستروژن به گونه‌ای ساختند که هر میکرو لوله حاوی ۷ سلول بود. مواد مورد استفاده در آزمایش آن‌ها پودر 8YSZ، NiO-8YSZ و LSM به ترتیب در لایه‌های الکترولیت، آند و کاتد همراه با کربن فعال به عنوان تخلخل ساز در الکترودها، اتیل ونیل استات (EVA)<sup>۱</sup> به عنوان چسب و اسید استئاریک به عنوان

---

<sup>۱</sup> Ethylene Vinyl Acetate

روان‌ساز بود. آن‌ها برای درست کردن خمیر هر لایه، پودر سرامیکی، چسب و روان‌ساز را به نسبت ۱۰:۴۰:۵۰ و در دولایه الکتروود، کربن فعال، چسب و روان‌ساز به نسبت ۷:۴۵:۴۸ ترکیب کردند، سپس با استفاده از یک همزن برشی (همزن مکانیکی) در دمای  $120^{\circ}\text{C}$  به مدت ۴۰ دقیقه ترکیب را همگن کردند و خمیرهای به‌دست‌آمده را با استفاده از یک اکسترودر، اکستروود کردند و پس از خشک کردن، در دمای  $1300^{\circ}\text{C}$  به مدت ۳ ساعت تفجوشی کردند.

آن‌ها توانستند SOFC میکرو لوله‌ای با ۷ سلول در یک میکرو لوله با قطر خارجی حدود ۴ mm، قطر هر سلول داخلی ۰/۴۵ mm و طول ۳-۴ mm را بسازند. همچنین با استفاده از SEM پی بردند که ریزساختار لایه آند و کاتد متخلخل و لایه الکترولیت به چگالی نسبی بیشتر از ۹۶٪ رسیده است؛ بنابراین SOFC میکرو لوله‌ای ساخته‌شده دارای مساحت حجمی بیشتر و در نتیجه چگالی قدرت حجمی<sup>۱</sup> بیشتری است.

فانهایشی و همکاران [۴۶] باهدف توسعه فن‌آوری ساخت SOFC های میکرو لوله‌ای به روش اکستروژن برای تولید بسته‌های<sup>۲</sup> پیل به شکل مکعبی، تحقیقات خود را انجام دادند. آن‌ها برای درست کردن خمیر اکستروژن لایه آند از پودر NiO-GDC، چسب پلی متیل متاکریلات (PMMA) و سلولز به‌عنوان تخلخل ساز را به مدت ۱ ساعت مخلوط کردند و بعداز آن با اضافه کردن مقدار مشخصی آب، به مدت ۳۰ دقیقه تحت خلأ هم زدند. خمیر به‌دست‌آمده را قبل از اکستروود به مدت ۱۵ ساعت استراحت دادند. پس از اکستروود و خشک شدن، میکرو لوله‌هایی با قطر ۱ mm و ۲/۴ mm را ساختند. سپس لایه الکترولیت را به روش غوطه‌وری پوشش دادند و در دمای  $1400^{\circ}\text{C}$  به مدت ۱ ساعت تفجوشی کردند و پس از آن لایه کاتد را نیز پوشش و در دمای  $1300^{\circ}\text{C}$  تفجوشی کردند.

نتیجه‌ی آزمایش‌های آن‌ها نشان داد که ساختار آند را می‌توان با تغییر مقدار تخلخل بدون آسیب رساندن به کیفیت الکترولیت، کنترل کرد. بهترین ضریب نفوذ گاز در لایه کاتد با استفاده از LSCF با

---

<sup>۱</sup> Volumetric power density

<sup>۲</sup> Compact

اندازه دانه  $20\text{ }\mu\text{m}$  بود. این اجزاء به صورت موفقیت آمیزی برای بسته بندی SOFC میکرو لوله ای به شکل مکعب ( $3\text{ cm} \times 3\text{ cm} \times 3\text{ cm}$ ) با ۳۶ پیل میکرو لوله ای با قطر ۲ mm انجام شد.

لی و همکاران [۴۷] یک جمع کننده جریان جدید کامپوزیتی بر پایه نیکل برای SOFC میکرو لوله ای آند پشتیبان را به منظور کاهش هزینه، قابلیت تولید و بالا بردن کارایی SOFC، به روش اکستروژن چندلایه توسعه دادند. برای ساخت خمیرهای لایه ای آند از پودر NiO- CGO، لایه جمع کننده جریان NiO- CGO با درصد متفاوت و لایه الکترولیت از پودر CGO به همراه پلی اتر سلفون (PESf)، پلی اتیلن گلیکول و دی متیل سولفوکسید (DMSO) به ترتیب به عنوان چسب، پراکنده ساز و حلال استفاده کردند. خمیرهای به دست آمده را قبل از اکستروژن کردن به منظور حذف حباب های احتمالی تحت خلأ قرار دادند سپس آن ها را به صورت هم زمان اکستروژن و سرعت اکستروژن را به وسیله ی پمپ های تزریقی کنترل کردند. میکرو لوله های به دست آمده را تحت شرایط خاص تفجوشی کردند و پس از آن لایه کاتد را به روش غوطه وری پوشش و در دمای  $1100^{\circ}\text{C}$  تفجوشی کردند.

آن ها پس از انجام آزمایش هایشان نشان دادند که استفاده از ۱۰٪ وزنی پودر CGO در خمیر لایه جمع کننده جریان رفتارهای انقباضی را تنظیم می کند و منجر به مقاومت مکانیکی مناسب برای میکرو لوله های ساخته شده می شود. همچنین آزمون های عملکرد الکتروشیمیایی نشان داد که نمونه هایی با بیشترین ضخامت جمع کننده جریان آند (۱۵٪ ضخامت آند) بیشترین چگالی قدرت ( $1/0.7\text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) را نشان می دهند. استفاده از لایه جمع کننده جریان در تحقیقات آن ها نشان می دهد که تلفات اهمی که در مقالات دیگر حدود ۷۰٪ است به ۱۰-۶٪ رسیده است که ثابت می کند این جمع کننده جریان کامپوزیتی مناسب برای تولید در مقیاس بزرگ است.

لیو و همکاران [۴۸] پیل های سوختی اکسید جامد میکرو لوله ای الکترولیت پشتیبان از جنس

(<sup>۱</sup>LSGM) را به روش اکستروژن همراه با کاتد (<sup>۲</sup>LCNO) و (<sup>۳</sup>LCNCO) ساختند و خصوصیات آن را مورد بررسی و آزمایش قرار دادند. برای ساخت خمیر اکستروژن لایه الکترولیت، پودر LSGM به همراه متیل سلولز به عنوان چسب، روغن به عنوان روان ساز، سورفکتانت و مقدار مشخصی آب مقطر را به مدت ۶ ساعت مخلوط کردند و سپس خمیر به دست آمده را با یک دستگاه اکستروژن سفارشی با سرعت  $1/5 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$  اکستروژن کردند. با این روش میکرولوله‌هایی با قطر خارجی ۵ mm و ضخامت جداره  $0/3 \text{ mm}$  تولید کردند. سپس این میکرولوله‌های اکستروژن شده را در دمای  $1500^\circ \text{C}$  به مدت ۲ ساعت تفجوشی کردند. سپس لایه میانی از جنس <sup>۴</sup>LDC را روی الکترولیت و پس از آن لایه آند از جنس NiO- LDC را بر سطح داخلی میکرولوله به روش غوطه‌وری پوشش دادند و در دمای  $1350^\circ \text{C}$  به مدت ۳۰ دقیقه تفجوشی کردند. در مرحله آخر لایه کاتد از جنس LCNO و LCNCO را نیز به روش غوطه‌وری بر روی سطح بیرونی میکرولوله پوشش دادند و در دمای  $1100^\circ \text{C}$  به مدت ۲ ساعت تفجوشی کردند.

نتایج آزمایش آن‌ها نشان داد که جایگزینی یون‌های Cu با یون‌های Ni در شبکه‌های LCNO باعث افزایش تراکم و رشد دانه‌ها شد. همچنین لایه کاتد از جنس LCNCO هدایت الکتریکی بسیار بالاتری نسبت به کاتد از جنس LCNO در تمام درجه حرارت‌ها از خود نشان داد، زیرا مس دوپ شده باعث افزایش غلظت حامل‌های بار می‌شود. همچنین ثابت کردند که پیل‌های میکرولوله‌ای با الکترولیت LSGM، ضخامت  $263 \mu\text{m}$  و کاتد LCNCO-LSGM دارای کمترین مقاومت اهمی ( $0/89 \Omega \cdot \text{cm}^2$ )، کمترین مقدار مقاومت به قطبی شدن ( $0/69 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ) و بالاترین چگالی قدرت ( $1780 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$ ) در دمای  $750^\circ \text{C}$  بود.

پایدار و مانی [۴۹] بهینه‌سازی رفتار رئولوژی و تفجوشی خمیر آند و الکترولیت برای ساخت

<sup>۱</sup> Lanthanum Gallate, Strontium and Magnesium doped

<sup>۲</sup> Lanthanum Cerium Nickel Oxide

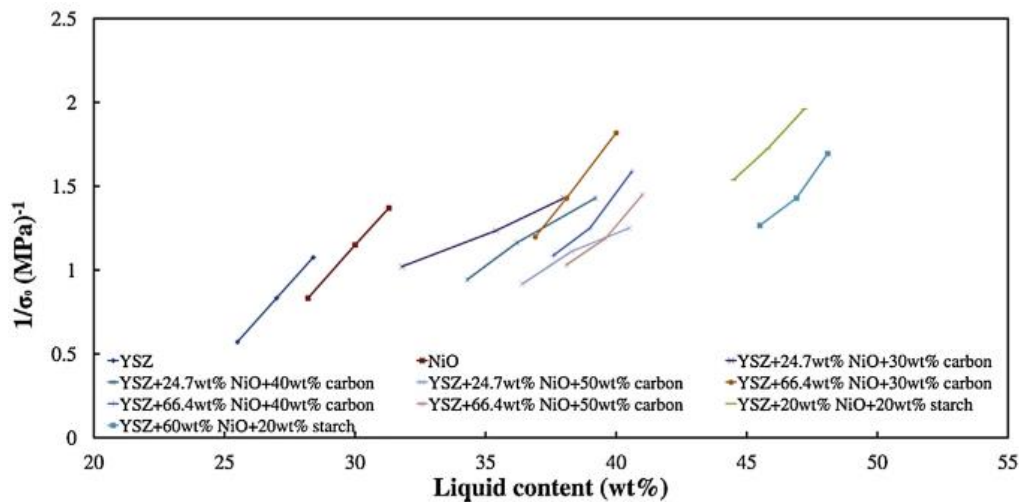
<sup>۳</sup> Lanthanum Cerium Nickel Copper Oxide

<sup>۴</sup> Lanthanum-Doped Ceria

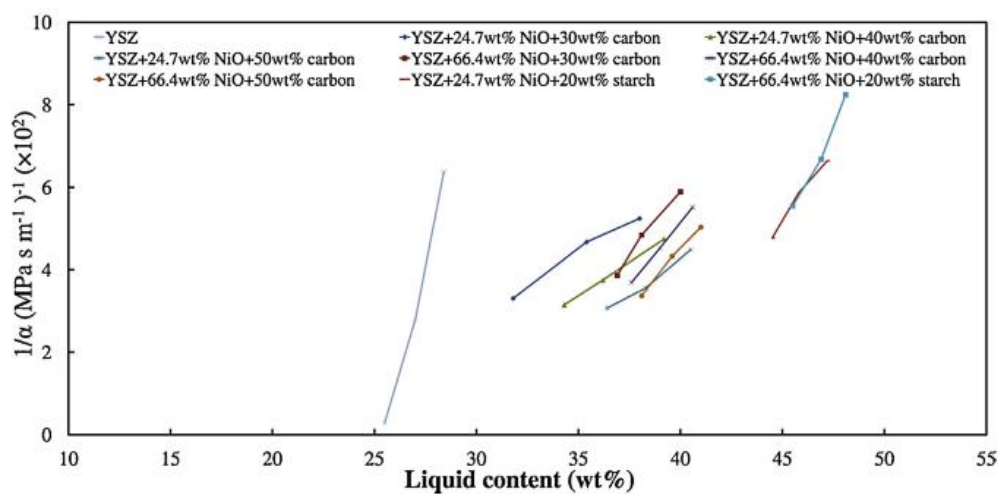
پیل‌های سوختی اکسید جامد به روش اکستروژن هم‌زمان را انجام دادند. برای انجام فرآیند اکستروژن هم‌زمان، چند خمیر آند و یک خمیر الکترولیت را با رفتارهای مشابه رئولوژیکی ساختند. به‌منظور تنظیم کردن خواص رئولوژیکی، خمیرها را با استفاده از روش Benbow-Bridgwater و آزمون رئومتری موینگی مورد بررسی قرار دادند و رفتار رئولوژیکی خمیرهای لایه آند با مقادیر مختلف NiO را تعیین کردند. علاوه بر این، اثر درصد وزنی مایع بر خواص رئولوژیکی خمیر الکترولیتی نیز مورد بررسی قرار دادند (شکل ۱-۱۵ تا شکل ۱-۱۷). خمیر لایه الکترولیت با استفاده از پودر YSZ و خمیر لایه آند با استفاده از پودر Ni-YSZ و از کربن فعال یا نشاسته به‌عنوان تخلخل‌ساز لایه آند استفاده کردند، در آماده‌سازی تمام خمیرها از سیکلو هگزانون به‌عنوان حلال، پلی وینیل بوتیرال (PVB) به‌عنوان چسب، استاریک اسید به‌عنوان سورفاکتانت و دی بوتیل فتالات به‌عنوان روان‌ساز استفاده کردند.

برای آماده‌سازی خمیر الکترولیت ابتدا پودرهای خشک (YSZ، PVB و اسید استاریک) را با استفاده از آسیاب گلوله‌ای به مدت ۲ ساعت با گلوله‌های زیرکونیا به نسبت پودر به گلوله ۱:۱۰ مخلوط کردند. آن‌ها مقدار PVB به اسید استاریک را به نسبت ۶:۱ درصد حجمی در نظر گرفتند. پس از مخلوط کردن خشک، حلال و سورفاکتانت به پودر مخلوط اضافه شد تا خمیر نهایی را تشکیل دهد. سپس این مواد را برای ۱:۳۰ ساعت با استفاده از یک همزن برشی مخلوط کردند. به‌منظور توصیف و بهینه‌سازی خواص رئولوژیکی خمیرهای آند، خمیرهای مختلف با مقادیر مختلف NiO و مواد تخلخل‌ساز را ساختند. دلیل تغییر در مقدار NiO خمیر آند این بود که SOFC آن‌ها با ساختار درجه‌بندی‌شده و چندلایه، یعنی چهار لایه‌ی آند و یک لایه الکترولیت بود که هر لایه‌ی آن مقدار متفاوت NiO داشت. علاوه بر این، اثر مقدار تخلخل‌ساز و نوع آن (در این مورد نشاسته و کربن فعال) بر روی خواص رئولوژی مورد بررسی قرار دادند. برای آماده‌سازی خمیر آند، پودرهای YSZ، NiO و تخلخل‌ساز با نسبت‌های مختلف به روش تر به مدت ۵ ساعت مخلوط کردند. پس از مخلوط کردن، پودر را به مدت ۸ ساعت درون کوره خشک و سپس با الک مش ۶۰ غربالگری کردند و مخلوط پودر

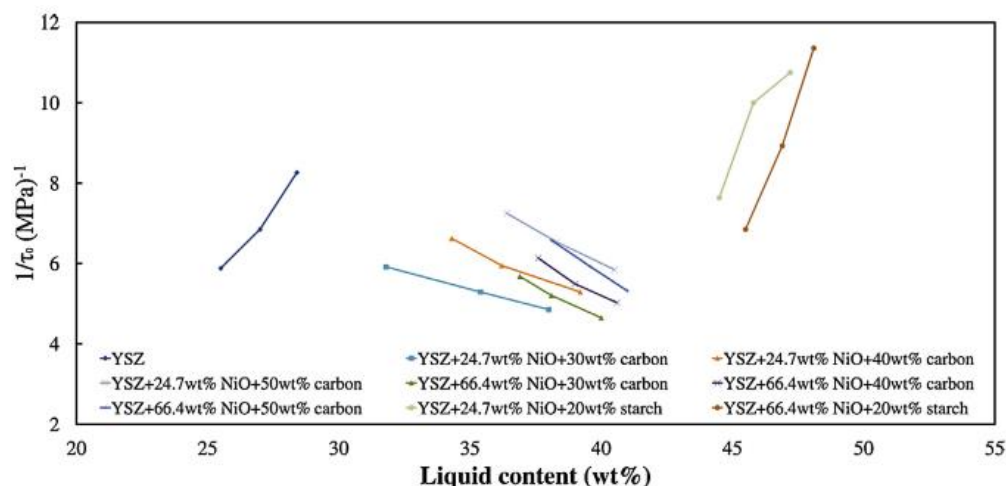
حاصل را به صورت خشک با PVB و اسید استاریک با استفاده از یک آسیاب گلوله‌ای به مدت ۲ ساعت مخلوط کردند. در نهایت برای تهیه خمیر، حلال و سورفکتانت را به آن اضافه کردند و خواص رئولوژیکی خمیرهای مختلف را با استفاده از روش Benbow-Bridgwater محاسبه کردند.



شکل ۱۵-۱ نمودار تاثیر درصد وزنی مایع بر جریان تنش تسلیم واگرا [۴۹].



شکل ۱۶-۱ نمودار تاثیر درصد وزنی مایع بر فاکتور سرعت واگرا [۴۹].



شکل ۱-۱۷ نمودار تاثیر درصد وزنی مایع بر تنش برشی دیواره [۴۹].

آن‌ها پس از آزمایش‌های خواص رئولوژیکی خمیرها برای فرآیند اکستروژن هم‌زمان و مقدار متوسط مایع خمیرها را با روش Benbow-Bridgwater پیش‌بینی کردند. همچنین رفتار تفجوشی نمونه‌های لوله‌ای را مورد بررسی قرار دادند، دمای °C ۱۴۵۰ به مدت ۲ ساعت را به عنوان درجه حرارت و زمان تفجوشی بهینه تعیین کردند. نتایج آزمایش‌های آن‌ها نشان داد که افزایش غلظت NiO در سطح معینی از تخلخل ساز، باعث افزایش تخلخل باقیمانده پس از تفجوشی می‌شود. علاوه بر این مشخص کردند که استفاده از کربن فعال (با ۳۰٪ وزنی کل خمیر آند) به منظور به دست آوردن مقدار تخلخل مطلوب در لایه‌های آند بهترین کارای را دارد.

لی و همکاران [۵۰] میکرو لوله‌های پیل سوختی اکسید جامد سه لایه (الکتrolیت، تابعی آندی AFL و آند) را به روش اکستروژن هم‌زمان به منظور بررسی کارایی الکتروشیمی تولید کردند. آن‌ها برای انجام آزمایش‌های خود از پودرهای اکسید سریم گادولینم (CGO)، اکسید نیکل و لانتانیم استرانتیوم فریت کبالت (LSCF) به عنوان پودرهای سرامیکی، این متیل پیرولیدون (NMP)، اتانول و دی متیل سولفوکسید (DMSO) به عنوان حلال، پلی اتر سولفون (PESf) به عنوان چسب، پلی اتیلن گلیکول به عنوان پراکنده‌ساز استفاده کردند. نسبت CGO به NiO در آند و AFL به ترتیب ۲:۳ و ۳:۲ بود. با توجه به مطالعات گذشته‌ی مورد بررسی آن‌ها، NMP حاوی ۵٪ اتانول به عنوان حلال برای خمیر آند، DMSO به عنوان حلال برای خمیر AFL و خمیر الکتrolیت مورد استفاده



قرار دادند. ابتدا پودرهای سرامیکی را با حلال و پراکنده‌ساز به مدت ۳ الی ۴ روز با استفاده از آسیاب چرخشی به‌منظور پراکندگی کامل و یکنواخت مخلوط کردند. سپس چسب را به مقدار ۱۰٪ از کل وزن پودرهای سرامیکی به مخلوط اضافه کردند و به مدت ۴ الی ۵ روز برای حل کردن پلیمر و اطمینان از یکنواختی سوسپانسیون آسیاب چرخشی انجام دادند. خمیرهای به‌دست‌آمده را قبل از اکستروژن کردن به‌منظور حذف حباب‌های احتمالی تحت خلأ قرار دادند. سپس خمیرها را با استفاده از تکنیک اکستروژن هم‌زمان از طریق دستگاه اکستروژن طراحی‌شده، اکستروژن کردند. سپس میکرو لوله‌های اکستروژن شده را در دمای °C ۱۵۰۰ به مدت ۱۲ ساعت تف‌جوشی کردند.

آن‌ها در این مطالعه، یک سری میکرو لوله‌های سه لایه با ضخامت‌های مختلف AFL از طریق تکنیک اکستروژن هم‌زمان، با کمک روش فاز میانی ساختند که به‌طور قابل توجهی ساده کردن فرایند آماده‌سازی و همچنین کنترل عالی بر ساختارهای هر لایه را نشان می‌داد.

آن‌ها با کنترل دقیق بر ضخامت لایه AFL به‌وسیله تنظیم سرعت اکستروژن لایه AFL در طی اکستروژن هم‌زمان، میکرو لوله‌هایی با ضخامت لایه AFL متفاوت ساختند تا اثر ضخامت‌های مختلف AFL را بر خواص فیزیکی و الکتروشیمیایی پیل‌های موردبررسی قرار دهند. قرار دادن یک‌لایه AFL به‌طور مؤثری سبب افزایش استحکام و مقاومت بیشتر در برابر گاز لایه الکتrolیت می‌شد. ضخامت AFL بین ۱۷-۳۳  $\mu\text{m}$  (۱/۵-۰/۶٪ از ضخامت آند) به بهبود عملکرد سلول کمک می‌کند و با استفاده از  $\text{H}_2$  خالص، حداکثر چگالی انرژی تا  $1/21 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$  در دمای °C ۶۰۰ را به دست آوردند.

پاول و بلکبرن [۵۱] یکپارچگی رئولوژی خمیرهای مختلف برای اکستروژن هم‌زمان الکتrolیت و آند را با استفاده از مدل Benbow-Bridgwater و آزمون رئومتری موئینگی به دست آوردند و پارامترهای رئولوژی خمیرها را مشخص کردند.

برای ساخت خمیر الکتrolیت از پودر زیرکونیا تثبیت‌شده با ایتریا (8YSZ) و برای خمیر آند به‌صورت مخلوطی از پودر 8YSZ، اکسید نیکل و کربن فعال (به‌عنوان تخلخل‌ساز) و همچنین از چسب آلی اختصاصی شرکت FMG انگلستان در تمام آزمایش‌های انجام‌شده استفاده کردند. برای

ساخت خمیر ابتدا پودرها را به طور کامل در حالت خشک مخلوط کردند. سپس چسب را به صورت مایع به پودر اضافه کرده و مواد حاضر را به یک آسیاب چرخشی دوقلو و یک همزن با تیغه های Z شکل<sup>۱</sup> منتقل کردند.

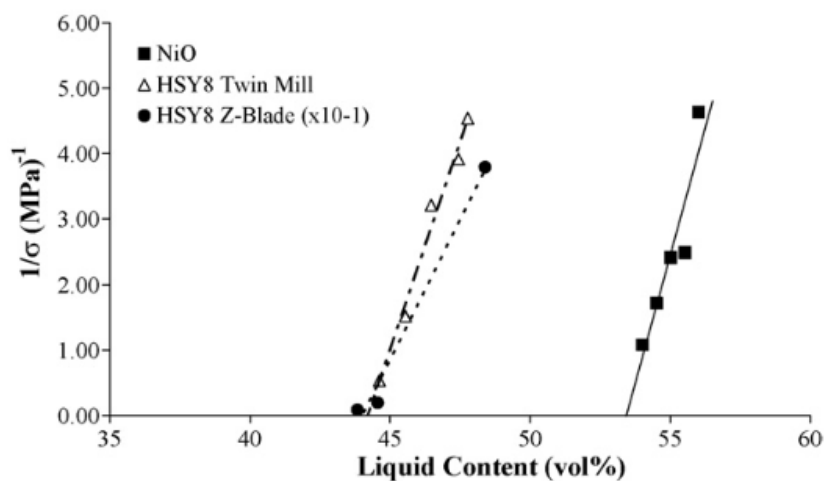
این مواد را به مدت ۱۵ دقیقه در آسیاب چرخشی دوقلویی مخلوط کردند. سپس خمیر را به صورت ورق خارج کرده و به دستگاه اکستروژن انتقال دادند. این روش مخلوط کردن از لحاظ اندازه نمونه محدود است. با این روش فقط می توان مخلوط کردن خمیر را در یک محدوده باریک از مقدار مواد جامد انجام داد. هنگامی که مقدار مواد جامد خیلی کم باشد، خمیر بریده بریده می شود و نمی توان آن را از آسیاب خارج کرد و وقتی مقدار مواد جامد زیاد باشد، خمیر در فرایندهای بعدی غیرقابل استفاده می شود.

در همزن با تیغه های Z شکل، مواد به مدت ۲۵۰ دقیقه داخل یک دستگاه کوچک به صورت آب بند مخلوط شد. سپس مواد از دو طرف مخزن و پرها به طور متناوب برداشته شد تا از مخلوط شدن کامل اطمینان حاصل شود. در این روش محدوده بسیار وسیعی از مقدار جامد می تواند با استفاده از این همزن ایجاد شود و امکان تولید خمیر با طیف گسترده ای از خواص رئولوژی را فراهم آورد. تمام خمیرها را پس از مخلوط کردن و قبل از اکستروژن کردن به مدت نیم ساعت به حالت استراحت گذاشتند.

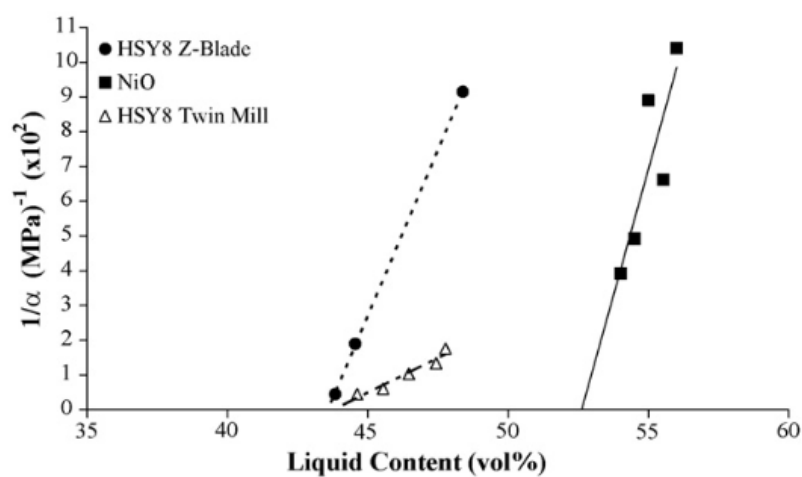
پودر اولیه آند را با ۳۰٪ وزنی کربن، ۵۶٪ اکسید نیکل و ۱۴٪ زیرکونیا تثبیت شده با ایتریا تشکیل دادند و تمام خمیرها را با استفاده از یک فرمول چسب تولید کردند. همچنین خمیر الکترولیت و آند با مجموعه ای از درصدهای مختلف از پودر را ساختند. پس از آن پارامترهای رئولوژیکی خمیرها را توسط روش رئومتر موینگی با استفاده از یک اکستروژن پیچشی محاسبه کردند. سپس داده های رئولوژیکی را با استفاده از روش Benbow-Bridgwater مشخص کردند شکل ۱-۱۸ تا شکل ۱-۲۰).

---

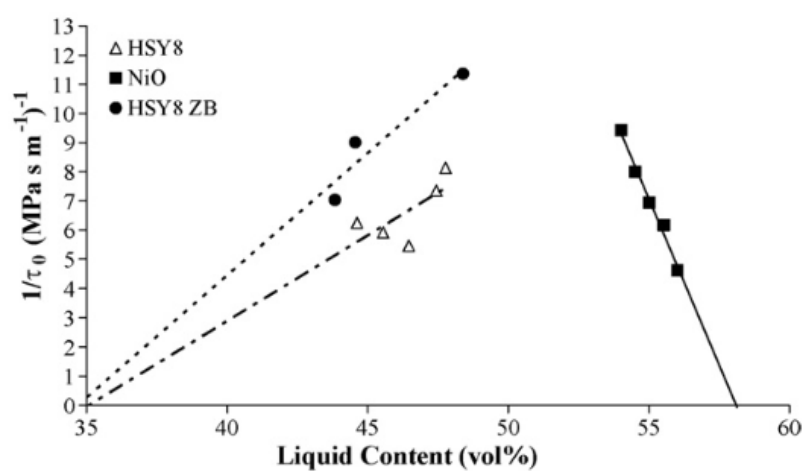
<sup>۱</sup> Z-blade



شکل ۱۸-۱ نمودار تاثیر درصد حجمی مایع بر جریان تنش تسلیم واگرا [۵۱].



شکل ۱۹-۱ نمودار تاثیر درصد حجمی مایع بر فاکتور سرعت واگرا [۵۱].



شکل ۲۰-۱ نمودار تاثیر درصد حجمی مایع بر تنش برشی دیواره [۵۱].

پس از انجام آزمایش‌ها دریافتند که این امکان وجود دارد که رئولوژی چند خمیر را مانند یکدیگر

تنظیم کرد. این امر با تجزیه و تحلیل رابطه بین پارامترهای رئولوژیکی و مقدار جامد ترکیبها و استفاده از آن داده‌ها برای پیش‌بینی رفتار فشرده‌سازی<sup>۱</sup> صورت می‌گیرد. شناخت رفتار فشرده‌سازی، محاسبه فرمول‌های ترکیبی متوسط را امکان‌پذیر می‌سازد و تعداد آزمایش‌ها مورد نیاز برای به دست آوردن رئولوژی مشابه با خمیر دیگر را کاهش می‌دهد. این کار همچنین نشان داده است که روش مخلوط کردن خمیر نیز نقش قابل توجهی در خواص رئولوژیکی دارد.

### ۹-۱- معرفی پژوهش حاضر

پیل‌های سوختی میکرو لوله‌ای اکسید جامد دارای مقاومت بیشتر در برابر سیکل‌های حرارتی، عملکرد پایدار در دماهای بالا، زمان راه‌اندازی بسیار کوتاه، دانسیته انرژی بالاتر، مقاومت مکانیکی بالا و قیمت پایین هستند.

در این پژوهش هدف ساخت لایه الکترولیت میکرو لوله‌ای به روش اکستروژن و بهینه‌سازی خواص فرایند است. روش‌های مختلفی به منظور ساخت میکرو پیل‌های سوختی اکسید جامد به کار می‌رود؛ ولی روش اکستروژن یکی از ارزان‌ترین روش‌های ساخت میکرو پیل‌های سوختی است. هدف دیگر از انجام این پژوهش، بررسی و بهینه‌سازی متغیرهای مهم روش اکستروژن نظیر طراحی قالب، سرعت عملیات اکستروژن، ترکیب خمیر اکستروژن و بهبود خواص مکانیکی میکرو لوله‌ای تف‌جوشی شده است.

همچنین در این پژوهش خصوصیات رئولوژیکی خمیر ساخته‌شده به وسیله رئومتر، ریزساختار به وسیله SEM، خواص مکانیکی به کمک میکرو سختی سنجی و خمش سه نقطه و خصوصیات الکتریکی با روش EIS بررسی می‌شود.

نوآوری این پژوهش بررسی و مشخصه‌یابی اثرات خصوصیات رئولوژیکی ترکیب خمیر اکستروژن بر عیوب ایجادشده در فرایند اکستروژن است.

---

<sup>۱</sup> Intermediate packing

## فصل دوم

# روش آزمایشگاهی

در این فصل ابتدا به معرفی مواد اولیه و تجهیزات مورد استفاده در ساخت میکرو لوله‌ها، طراحی قالب مورد استفاده برای اکسترود خمیرها، روش ساخت (تولید خمیر، اکسترود کردن خمیر، خشک کردن نمونه‌های تر و تفجوشی آن‌ها) و سپس به نحوه انجام آزمون‌ها پرداخته می‌شود.

## ۱-۲- تجهیزات و مواد اولیه

همان‌طور که در فصل اول اشاره شد، سرامیک مورد استفاده در لایه‌ی الکترولیت باید رسانای یونی و کاملاً چگال باشد. برای این منظور در این پروژه از پودر 8YSZ (ساخت شرکت fuelcellmaterials با مساحت سطح  $7.6 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) استفاده شد که هم رسانایی یونی بالایی دارد و هم خواص مکانیکی مطلوبی دارد. پودر متیل سلولز به دلیل این‌که ویژگی‌هایی نظیر نگه‌دارنده و جذب‌کننده آب، مقاومت به لغزش عمودی و زمان باز (مدت‌زمان پس از استفاده از چسب و خشک شدن آن، که طی آن مدت‌زمان پیوند مؤثر بین دو سطح به دست می‌آید) را بهبود می‌بخشد به‌عنوان چسب استفاده شد. گلیسیرین ۸۷٪ شرکت مرک به‌عنوان روان‌ساز استفاده شد که به دلیل دارا بودن پیوند هیدروژنی با هر نسبتی در آب حل می‌شود و آب مقطر دیونیزه نیز به‌عنوان حلال استفاده شد. پودر گرافیت در ساخت خمیر لایه مرکزی (به عنوان هسته فدا شونده) استفاده شد که در دمای  $900^\circ \text{C}$  در اتمسفر اکسیژنی کوره با اکسیژن واکنش داده و به‌صورت CO و  $\text{CO}_2$  از سیستم خارج می‌شود. خواص مواد مورد استفاده در جدول ۱-۲ تا جدول ۴-۲ آورده شده است.

جدول ۱-۲ خواص پودر 8YSZ مورد استفاده

| 8YSZ      | خصوصیات                                             |
|-----------|-----------------------------------------------------|
| پودر سفید | شکل ظاهری                                           |
| $7 \pm 2$ | مساحت ویژه سطح ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) |
| ۵/۹       | چگالی ( $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ )           |
| ۱۲۵۰      | عدد سختی (HV10)                                     |

جدول ۲-۲ خواص پودر گرافیت مورد استفاده

| گرافیت    | خصوصیات                                 |
|-----------|-----------------------------------------|
| پودر سیاه | شکل ظاهری                               |
| <۵۰       | اندازه ذرات ( $\mu\text{m}$ )           |
| ۲/۲       | چگالی ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ) |
| ۹۰۰       | حذف شدن در دما ( $^{\circ}\text{C}$ )   |

جدول ۳-۲ خواص متیل سلولز مورد استفاده

| متیل سلولز                                                       | خصوصیات                                 |
|------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------|
| پودر سفید مایل به زرد                                            | شکل ظاهری                               |
| $\text{C}_{29}\text{H}_{54}\text{O}_{16}$                        | فرمول شیمیایی                           |
| ۱/۳۱                                                             | چگالی ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ) |
| قابل تعلیق در آب ( $40^{\circ}\text{C}$ - $50^{\circ}\text{C}$ ) | حلالیت در آب                            |

جدول ۴-۲ خواص گلیسیرین مورد استفاده

| گلیسیرین ۸۷٪                     | خصوصیات                                 |
|----------------------------------|-----------------------------------------|
| مایع بی‌رنگ                      | شکل ظاهری                               |
| $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$ | فرمول شیمیایی                           |
| ۱/۲۶                             | چگالی ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ) |
| ۲۹۰                              | دمای جوش ( $^{\circ}\text{C}$ )         |

همچنین تجهیزات مورد استفاده در این پروژه به شرح زیر بود:

به منظور حل کردن پودر متیل سلولز در آب مقطر و همگن کردن دیگر اجزا از همزن مغناطیسی<sup>۱</sup> Dragon lab، برای اکستروود کردن خمیر به دست آمده با سرعت ثابت، از دستگاه پرس تک محوره ساخت شرکت مکاترونیک ژاوا آریا و یک قالب اکستروود (طراحی شده در این پروژه) استفاده شد. همچنین از دو کوره VM 10 L 1200 و F3L 1720 (ساخت شرکت آذر کوره) به ترتیب به منظور خارج کردن چسب از نمونه ها و تفجوشی آنها در دماهای مختلف و خشک کن Memert ساخت آلمان برای حذف کردن مقداری از حلال دوغاب به دست آمده به منظور تبدیل آن به خمیر با خواص رئولوژی مورد نظر استفاده شد.

## ۲-۲- طراحی قالب

در فصل اول به اختصار در مورد طراحی قالب های اکستروود بحث شد. در بین انواع طراحی قالب ها، طراحی قالب به صورت هسته فدا شونده<sup>۲</sup>، بهترین نوع طراحی شناخته شد. این طراحی به گونه ای است که یک هسته مرکزی (از جنس کربن، گرافیت، نشاسته و ...) هم زمان با لایه ی سرامیکی اکستروود می شود و سپس در مرحله ی تفجوشی نمونه، این هسته مرکزی سوزانده می شود و میله ی اکستروود شده به شکل لوله تشکیل و تفجوشی می شود.

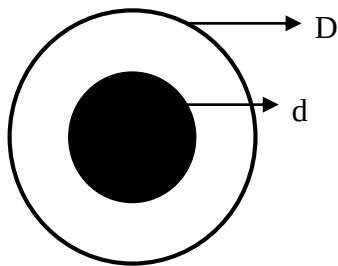
برای این منظور قالبی با سه راهگاه با سطح مقطع های مساوی برای شارژ کردن خمیر هسته و خمیر سرامیکی طراحی شد. این طراحی به گونه ای بود که حجم خمیر سرامیکی به خمیر هسته به نسبت ۲:۱ وارد خروجی قالب شود؛ یعنی دو راهگاه از طرفین برای خمیر سرامیکی و یک راهگاه در وسط قالب برای خمیر هسته طراحی شد. دلیل این شیوه از طراحی این بود که ضخامت جداری میکرو لوله کمتر از یک چهارم قطر کل میکرو لوله باشد. که با توجه به روابط ریاضی زیر، می توان آن را اثبات کرد.

---

<sup>۱</sup> Magnetic stirrer

<sup>۲</sup> Sacrificial core



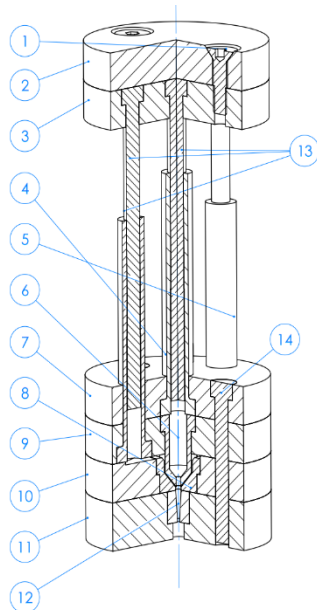


$$\pi d^2 = \frac{1}{3} \pi D^2$$

$$d^2 = \frac{1}{3} D^2$$

$$d = \frac{D}{\sqrt{3}} \rightarrow d \simeq \%58.D$$

یعنی قطر هسته به اندازه ۵۸٪ و ضخامت لایه الکترولیت برابر با ۲۱٪ کل قطر میکرو لوله اکسترود شده است (ضخامت جداره کمتر از طرفی زمان شروع به کار پیل را کاهش می دهد و از طرفی می توان توان حجمی پیل را افزایش دهد). پس از آن برای طراحی خروجی قالب به قطعه ای نیاز بود که مقامت به سایش زیادی داشته باشد تا در طول زمان، پودرهای سرامیکی سطح آن را خش دار نکنند تا میکرو لوله های تولید شده دارای سطحی صاف و سطح مقطع یکسانی باشند. برای این منظور از یک قطعه تنگستنی استفاده شد که قطر سوراخ داخلی آن ۱ mm با سطحی کاملاً صیقلی بود. زاویه جریان کردن خمیر از راهگاه ها به داخل خروجی قالب ۴۵° در نظر گرفته شد که جریان به راحتی صورت گیرد. برای طراحی سایر اجزای قالب سعی بر آن شد که از قطعات استاندارد موجود استفاده شود که هم قطعات و اجزا قابل دسترس باشند و هم هزینه ساخت قالب نیز قابل قبول باشد. تصویر طرح قالب را می توان در شکل ۱-۲ مشاهده کرد. نقشه قالب با جزئیات کامل در بخش پیوست ها ارائه شده است.

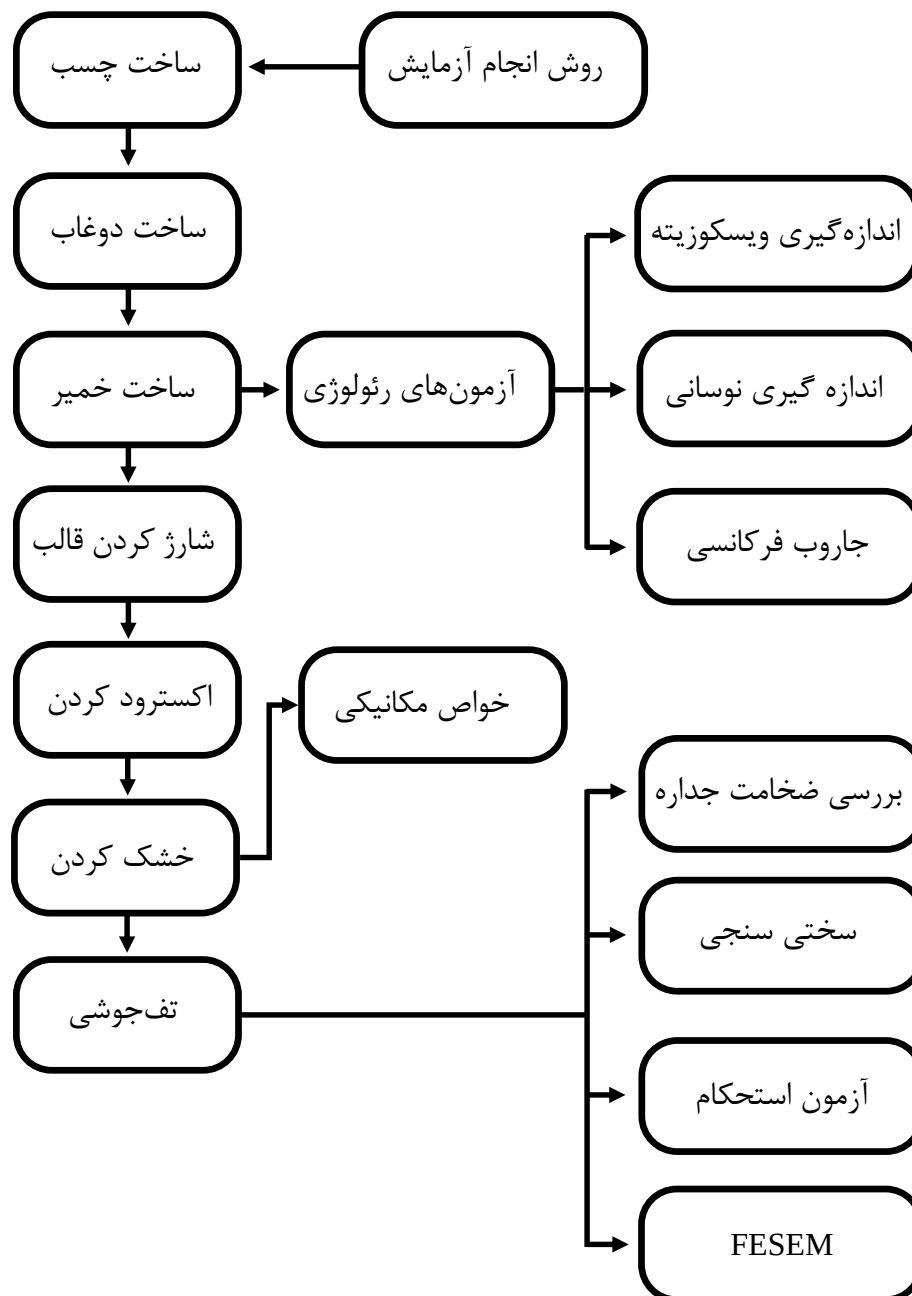


| ITEM NO. | PART NUMBER                  | DESCRIPTION      | QTY. |
|----------|------------------------------|------------------|------|
| 1        | DIN 7991 - M6 x 20 --- 13.7N |                  | 2    |
| 2        | Plate 1                      |                  | 1    |
| 3        | Plate 2                      |                  | 1    |
| 4        | DIN 912 M6 x 50 --- 24N      |                  | 2    |
| 5        | Ejector Sleeve               | ID6xOD10xL75     | 3    |
| 6        | Die 1                        |                  | 1    |
| 7        | Plate 3                      |                  | 1    |
| 8        | Die 2                        |                  | 1    |
| 9        | Plate 4                      |                  | 1    |
| 10       | Plate 5                      |                  | 1    |
| 11       | Plate 6                      |                  | 1    |
| 12       | Exit Die                     | Tungsten Carbide | 1    |
| 13       | Ejector Pin                  | Ø 6xL100         | 3    |
| 14       | Ejector Pin                  | Ø 6xL50          | 2    |

شکل ۱-۲ تصویر طرح قالب اکسترود مورد استفاده در این پروژه.

## ۳-۲- روش انجام آزمایش

در این بخش به توضیح مراحل ساخت نمونه و انجام آزمون‌های لازم پرداخته شده است. در شکل ۲-۲ روند کلی انجام آزمایش بیان شده است و در ادامه توضیحات هر مرحله ارائه خواهد شد.



شکل ۲-۲ مراحل و روند کلی انجام آزمایش.

### ۱-۳-۲- ساخت چسب

چسب مورد استفاده در این پروژه متیل سلولز بود. برای ساخت چسب، پودر متیل سلولز در آب مقطر با استفاده از همزن مغناطیسی حل شد. برای این کار ابتدا مقدار معینی آب مقطر داخل بشر ریخته و دمای آن با استفاده از همزن مغناطیسی به  $50^{\circ}\text{C}$  رسید. سپس پودر متیل سلولز به اندازه ۱۵٪ وزنی کل محلول، به آب مقطر اضافه شد و به مدت ۳ ساعت در همان حالت هم زده شد تا محلولی کاملاً همگن ایجاد شد (شکل ۲-۳). لازم به ذکر است که برای جلوگیری از بخار شدن آب، در طول هم زدن مغناطیسی روی بشر با سرب پوشانده شد.

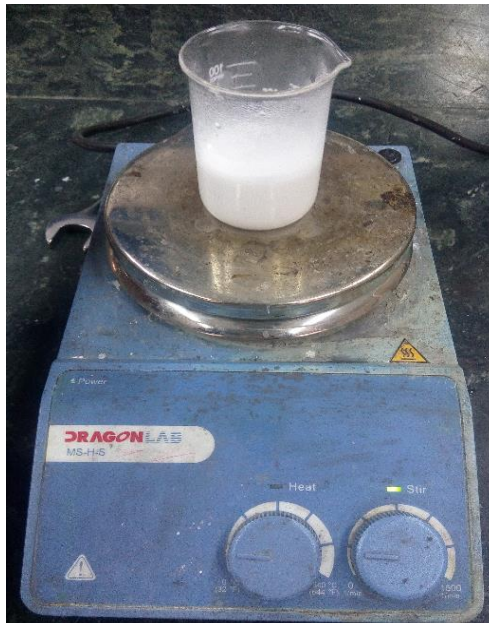
### ۲-۳-۲- ساخت دوغاب و خمیر

در حالت معمول خمیرهای سرامیکی نسبت به دوغاب‌های سرامیکی دارای درصد آب (حلال) کمتری هستند، اما چون پودر 8YSZ مصرفی دارای انرژی آزاد سطحی بالایی بود، ابتدا پودر با درصد بالایی از آب مقطر مخلوط شد تا یک سوسپانسیون کاملاً همگن به دست آمد و بعد از همگن شدن سوسپانسیون، با تبخیر آرام آب مقطر موجود در سوسپانسیون، خمیر مورد نظر به دست آمد.



شکل ۲-۳ تصویر شکل ظاهری محلول چسب متیل سلولز.

برای این کار ابتدا پودر 8YSZ در مقداری آب مقطر به مدت ۱۵ دقیقه با استفاده از همزن مغناطیسی حل شد سپس مقدار معینی از چسب به محلول اضافه شد و به مدت ۶۰ دقیقه در همان شرایط هم زده شد و پس از آن گلیسیرین به محلول اضافه شد. محلول به دست آمده با حرارت ملایم بر روی همزن مغناطیسی (شکل ۴-۲) هم زده شد. سپس این دوغاب به آرامی حرارت داده و با استفاده از همزن مکانیکی هم زده شد تا خمیر مورد نظر که در شکل ۵-۲ آورده شده است، به دست آمد.



شکل ۴-۲ دوغاب لایه الکترولیت.



شکل ۵-۲ شکل ظاهری خمیر الکترولیت (خمیر سفید) و خمیر هسته (خمیر سیاه).

پس از ساختن خمیرهایی با درصدهای متفاوتی از اجزا، با استفاده از آزمون‌های رئولوژی (اندازه‌گیری نوسانی، جاروب فرکانسی و آزمون ویسکوزیته) مقادیر بهینه اجزا به دست آمد و بهترین خمیر از نظر خواص رئولوژی برای اکسترود مشخص شد. مقادیر پودرها و افزودنی‌های مورد استفاده در جدول ۲-۵ و جدول ۲-۶ نشان داده شده است.

## ۲-۳-۳- آزمون‌های رئولوژی

محصولاتی که به وسیله اکسترود تولید می‌شوند باید با استفاده از روش‌های مناسب و افزودنی‌های مختلف به گونه‌ای ساخته شوند که رئولوژی یا خواص جریان آن‌ها تنظیم باشد. این خواص که در اکسترود اهمیت زیادی دارند در حقیقت می‌توانند با استفاده از اندازه‌گیری‌های رئولوژیکی که با دستگاه رئومتر اندازه گرفته می‌شوند، مشخص و تعیین شوند. در اصل این آزمون‌ها به منظور اکسترود پذیری خمیرها انجام می‌شوند.

آزمون‌های رئولوژی که در این پروژه به منظور توصیف رفتار جریان خمیرها انجام گرفت به شرح

زیر بود:

جدول ۲-۵ درصد وزنی اجزا خمیر الکترولیت

| ترکیب     | خمیر ۱<br>٪ وزنی | خمیر ۲<br>٪ وزنی | خمیر ۳<br>٪ وزنی | خمیر ۴<br>٪ وزنی | خمیر ۵<br>٪ وزنی | خمیر ۶<br>٪ وزنی |
|-----------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| پودر 8YSZ | ۷۵/۵             | ۷۶/۵             | ۷۷/۵             | ۷۸/۵             | ۷۹/۵             | ۷۶/۵             |
| آب مقطر   | ۱۷               | ۱۷               | ۱۷               | ۱۷               | ۱۷               | ۱۷               |
| گلیسرین   | ۵                | ۴                | ۳                | ۳                | ۳                | ۳                |
| چسب       | ۲/۵              | ۲/۵              | ۲/۵              | ۱/۵              | ۰/۵              | ۳/۵              |

جدول ۶-۲ درصد وزنی اجزا خمیر هسته

| اجزا        | خمیر هسته<br>٪ وزنی |
|-------------|---------------------|
| پودر گرافیت | ۷۹                  |
| آب مقطر     | ۱۲/۵                |
| گلیسیرین    | ۲                   |
| چسب         | ۶/۵                 |

آزمون اندازه‌گیری ویسکوزیته با استفاده از دستگاه رئومتر Anton Paar که در شکل ۶-۲ نشان داده شده است و اسپیندل صفحه-صفحه<sup>۱</sup> (شکل ۷-۲ الف) بافاصله گپ ۱ mm به صورت تابعی از نرخ برش، در نرخ برش  $0.1 \text{ s}^{-1}$  تا  $500 \text{ s}^{-1}$  انجام گرفت.

به منظور محاسبه نیرویی که لازم است به خمیر وارد شود تا سیلان کند، تنش تسلیم خمیر نیز به دست آورده شد.

به منظور بررسی ساختار داخلی خمیر و خواص رئولوژی، جاروب فرکانسی با دامنه کرنش  $0.1\%$  از فرکانس  $0.1 \text{ rad}\cdot\text{s}^{-1}$  تا  $100 \text{ rad}\cdot\text{s}^{-1}$  در طیف خطی ویسکوالاستیک انجام شد.

به منظور تعیین ناحیه خطی ویسکوالاستیک آزمون جاروب دامنه<sup>۲</sup> انجام شد.

برای آزمون کشش از دستگاه جانبی رئولوژی کششی مدل UXF (شکل ۷-۲ ب) استفاده شد. این آزمون در نرخ کرنش  $0.1 \text{ s}^{-1}$  تا شکست کامل نمونه انجام شد و سپس تنش و کرنش اندازه‌گیری شد. به علاوه تغییرات ویسکوزیته باگذشت زمان در طیف مورد اشاره اندازه‌گیری شد.

آنالیز مکانیکی-دینامیکی (DMTA<sup>۳</sup>) به منظور تعیین مدول یانگ نمونه اکستروود شده به صورت تابعی از دما، در دمای  $24-40^\circ\text{C}$  انجام شد.

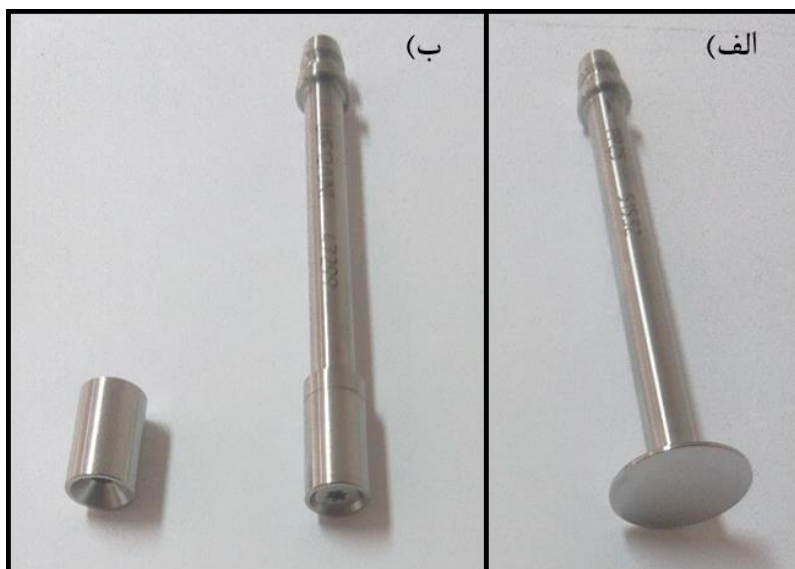
<sup>۱</sup> Plate-Plate

<sup>۲</sup> Amplitude sweep

<sup>۳</sup> Dynamic Mechanical Thermal Analysis



شکل ۶-۲ تصویر دستگاه رئومتر.



شکل ۷-۲ تصویر اسپیندل دستگاه رئولوژی الف) اسپیندل صفحه-صفحه ب) اسپیندل UXF آزمون کشش.

## ۴-۳-۲- اکسترود و خشک کردن

پس از بستن و سرهم کردن قطعات قالب طراحی شده (تصویر قطعات باز شده قالب در شکل ۸-۲ نشان داده شده است)، خمیر الکترولیت و خمیر هسته آماده شده در داخل قالب شارژ شد. ابتدا خمیر

الکترولیت داخل دو سیلندر جانبی ریخته شد و با استفاده از یک پیستون به آرامی با نیروی دست فشار داده شد تا تمام حجم مجراهای مربوط به خمیر الکترولیت و خروجی قالب از خمیر پر شد. خمیر هسته نیز به همان شیوه داخل سیلندر میانی قالب ریخته شد. سعی بر آن بود که در طول شارژ کردن قالب، هر سه سیلندر به یک اندازه (ارتفاع یکسان) از خمیر پر شود تا هر دو لایه هم‌زمان اکستروود شوند. پس از آن سیلندر مربوط به قالب با استفاده از مقدار کمی گلیسرین (برای جلوگیری از اصطکاک بین سیلندر و پیستون) آغشته شد و داخل پیستون‌ها قرار گرفت (شکل ۲-۹).

قالب شارژ شده بین فک‌های پرس تک‌محوره قرار داده شد و با سرعت حرکت پرس  $0.3 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$  اکستروود انجام گرفت (شکل ۲-۱۰). نمونه‌های اکستروود شده دارای قطر  $1.16 \text{ mm}$  بودند که در اندازه‌های  $10 \text{ cm}$  برش داده شدند و بر روی یک صفحه پلی‌اتیلنی شیاردار قرار گرفتند. این قطعه به منظور جلوگیری از اعوجاج نمونه‌ها و همچنین جلوگیری از چسبیدن نمونه به سطح استفاده شد. این کار به دلیل آن انجام شد که سطح نمونه مرطوب بود و به سطح‌های دیگر می‌چسبید در نتیجه باعث خرابی جداره نمونه‌ها می‌شد. نحوه قرارگیری نمونه‌ها بر صفحه پلی‌اتیلنی شیاردار در شکل ۲-۱۱ آورده شده است. سپس نمونه‌های اکستروود شده در هوای آزاد خشک شدند.

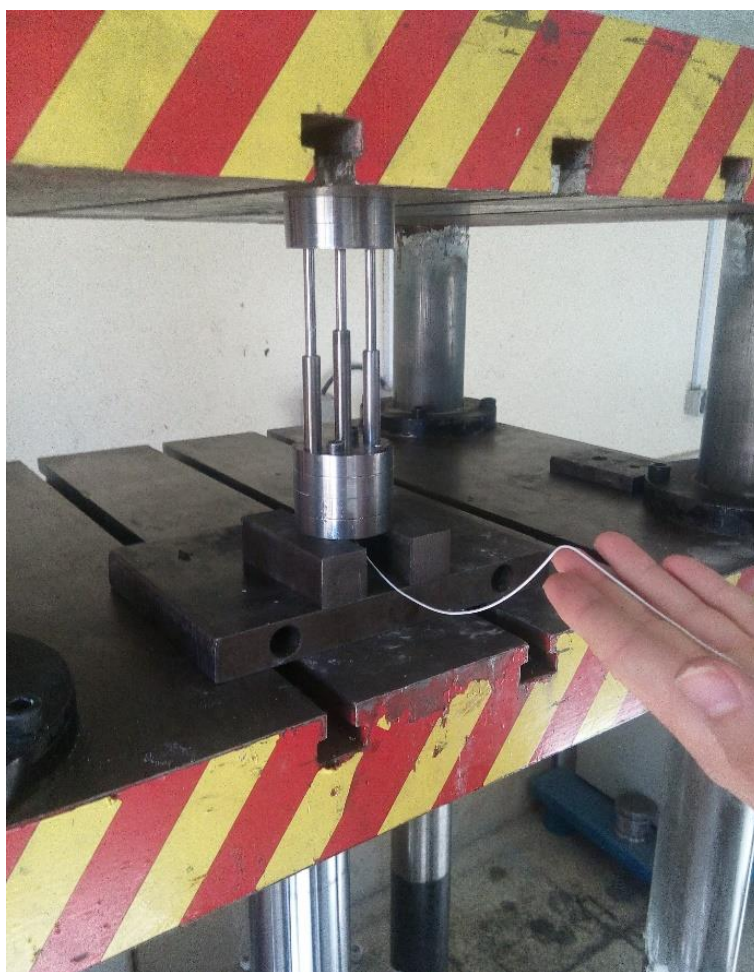


شکل ۲-۸ قطعات باز شده قالب.





شکل ۹-۲ تصویر قالب سرهم شده.



شکل ۱۰-۲ اکستروود کردن خمیرها.



شکل ۱۱-۲ نحوه قرارگیری نمونه‌ها بر صفحه پلی‌اتیلنی شیاردار.

### ۲-۳-۵- تف‌جوشی

نمونه‌های خشک‌شده ابتدا به اندازه‌های کوچک‌تری برش داده شد و بر روی ظرف پخت شیاردار ساخته‌شده در این پروژّه (شکل ۱۲-۲) قرار گرفته و سپس داخل کوره جعبه‌ای به‌منظور حذف مواد آلی و خمیر هسته قرار داده شدند. برای این منظور کوره با نرخ حرارت  $4^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  به دمای  $600^{\circ}\text{C}$  رسید و در آن دما به مدت ۲ ساعت نگهداری شد تا مواد آلی حذف شوند، سپس با همان نرخ افزایش حرارت، دمای کوره به  $1000^{\circ}\text{C}$  رسید و در آن دما نیز ۲ ساعت نگهداری شد تا گرافیت موجود در هسته با اکسیژن واکنش داده و به‌صورت CO و  $\text{CO}_2$  از سیستم حذف شوند. پس‌از آن نمونه‌ها داخل کوره به‌آرامی سرد شدند تا به دمای محیط رسیدند. سپس میکرو لوله‌های تولیدشده در سه دمای متفاوت  $1300^{\circ}\text{C}$ ،  $1400^{\circ}\text{C}$  و  $1500^{\circ}\text{C}$  با نرخ حرارت  $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  و زمان نگهداری ۲ ساعت تف‌جوشی شدند. این کار به‌منظور بررسی تأثیر دمای تف‌جوشی بر ریزساختار و خواص مکانیکی میکرو لوله‌های تولیدشده انجام گرفت.

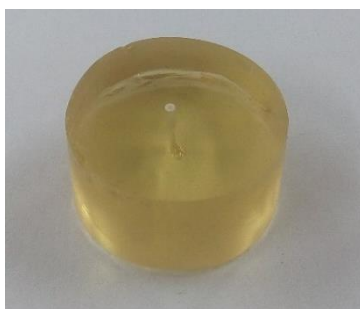


شکل ۱۲-۲ تصویر ظرف پخت شیاردار ساخته‌شده.

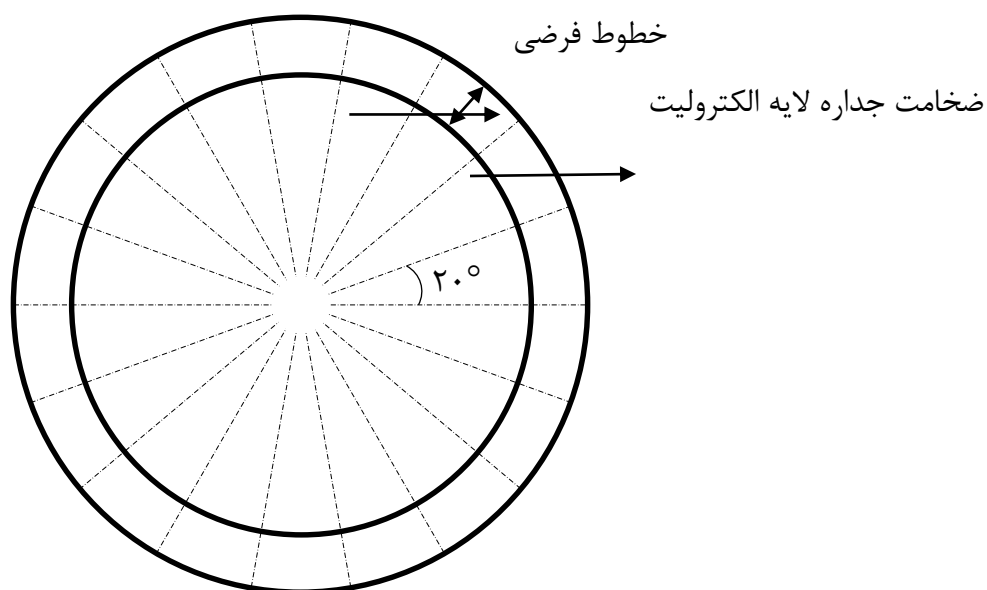
## ۴-۲- بررسی ضخامت جداره و چگالی

بررسی ضخامت جداره بر روی نمونه‌های تفجوشی شده در سه دمای مختلف به منظور تأثیر دمای تفجوشی بر جداره و همچنین بررسی تقارن و یکسان بودن ضخامت در قسمت‌های مختلف جداره با استفاده از دستگاه koopa مدل میکروسکوپ نوری صورت گرفت.

نحوه آماده‌سازی نمونه برای انجام این بررسی بدین صورت بود که ابتدا به منظور مانت کردن، نمونه درون قالب پلاستیکی قرار گرفت سپس ماده مانت سرد آماده شده درون قالب ریخته شد. بعد از خود گیری کامل مانت (حدود ۱ ساعت) نمونه مانت شده از قالب پلاستیکی خارج شد (تصویر نمونه مانت شده در شکل ۲-۱۳ نشان داده شده است). سپس برای وضوح بیشتر تصویر زیر میکروسکوپ، سطح نمونه پولیش شد. به منظور پولیش کردن سطح، ابتدا سطح نمونه با سمباده ۱۰۰ تا ۲۰۰۰ سمباده زنی شد و سپس به منظور صاف شدن کامل سطح و حذف خش‌های احتمالی بر اثر سمباده زنی با استفاده از نمد و خمیر الماس با اندازه ذرات  $1-0.5 \mu m$ ، سطح نمونه کاملاً صاف شد. در مرحله آخر برای حذف آلودگی (خمیر الماس و پرز پارچه نمدی) از سطح نمونه از دستگاه التراسونیک Alex Machine استفاده شد. برای انجام این کار نمونه داخل یک بشر و به حالت غوطه‌ور در دستگاه به مدت ۱۵ دقیقه قرار داده شد و سپس نمونه با الکل شسته و خشک شد. پس از آماده‌سازی نمونه، سطح نمونه زیر میکروسکوپ دستگاه با استفاده از خطوط فرضی به ۱۶ قسمت مساوی (مطابق شکل ۲-۱۴) تقسیم‌بندی شد و ضخامت جداره در ۱۶ منطقه مختلف اندازه‌گیری شد و به وسیله آن‌ها متوسط ضخامت و انحراف معیار ضخامت به دست آمد.

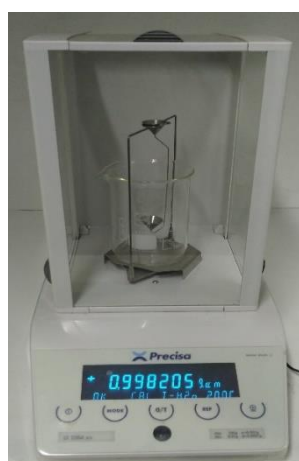


شکل ۲-۱۳ تصویر نمونه مانت شده.



به منظور محاسبه درصد تخلخل و نسبت چگالی نمونه‌های تفجوشی شده به چگالی تئوری، با شکل ۱۴-۲ روش اندازه‌گیری ضخامت لایه الکترولیت.

استفاده از دستگاه چگالی سنج به روش ارشمیدس (Precisa Gravimetrics AG - Switzerland) نشان داده شده در شکل ۱۵-۲ چگالی نمونه‌های تفجوشی شده اندازه‌گیری شد. برای این کار ابتدا وزن نمونه در هوا اندازه‌گیری شد. سپس وزن نمونه به حالت غوطه‌ور در آب روی دستگاه اندازه‌گیری شد. از تقسیم وزن (در حالت خشک) بر حجم هر نمونه، چگالی نمونه به دست آمد.



شکل ۱۵-۲ دستگاه محاسبه چگالی به روش ارشمیدس.

## ۲-۵- آزمون میکرو سختی سنجی

این آزمون به دو روش ویکرز و نوپ انجام می‌شود. اصول روش آزمون میکرو ویکرز همانند آزمون ویکرز است، با این تفاوت که نیروهای اعمالی در این روش تا ۱ kg است. در روش میکرو ویکرز از فرورونده الماسه‌ای که شکل آن به صورت هرمی مربع‌القاعده با زاویه‌ی رأس  $136^\circ$  استفاده می‌شود. الماسه با یک نیروی مشخص بر سطح نمونه نفوذ می‌کند و اثری به شکل مربع که دارای قطر  $d_1$  و  $d_2$  است به وجود می‌آورد. عدد سختی میکرو ویکرز (HV) از تقسیم نیرو بر سطح اثر (F/A) به دست می‌آید که نیرو بر حسب kg و سطح بر حسب  $\text{mm}^2$  محاسبه می‌شود.

آماده‌سازی و انجام آزمون طبق استاندارد ASTM C1327-15<sup>۱</sup> انجام گرفت. نحوه آماده‌سازی نمونه برای انجام آزمون میکرو ویکرز نیز به صورت آماده‌سازی نمونه برای اندازه‌گیری ضخامت جداره (توضیح داده‌شده در بخش ۲-۴) صورت گرفت. سپس آزمون میکرو سختی سنجی با استفاده از دستگاه koopa انجام شد.

پس از آزمون میکرو سختی سنجی با استفاده از ترک‌هایی که بر اثر آزمون، در گوشه‌های منطقه اثر الماسه بر روی نمونه به وجود آمده بود، چقرمگی شکست نمونه‌ها نیز محاسبه شد. چقرمگی شکست به مقاومت مواد در برابر شکست در اثر اعمال تنش گفته می‌شود. چقرمگی، سطح زیر نمودار تنش-کرنش است و به صورت انرژی جذب می‌شود. در نتیجه ماده‌ای که دارای چقرمگی بیشتر باشد برای شکست نیاز به انرژی بیشتری دارد.

برای به دست آوردن چقرمگی شکست نمونه‌ها از معادله ۱-۲ استفاده شد.

$$K_{1C} = 0.071(H_v \cdot d^{0.5}) \left(\frac{E}{H_v}\right)^{0.4} \left(\frac{c}{d}\right)^{-1.5} \quad [39] \quad (\text{معادله ۱-۲})$$

در این معادله:

$K_{1C}$  = چقرمگی شکست ( $\text{MPa} \cdot \text{m}^{0.5}$ )

<sup>۱</sup> Standard Test Method for Vickers Indentation Hardness of Advanced Ceramics

سختی نمونه  $H_v = (\text{GPa})$

نصف قطر اثر  $d = (\mu\text{m})$

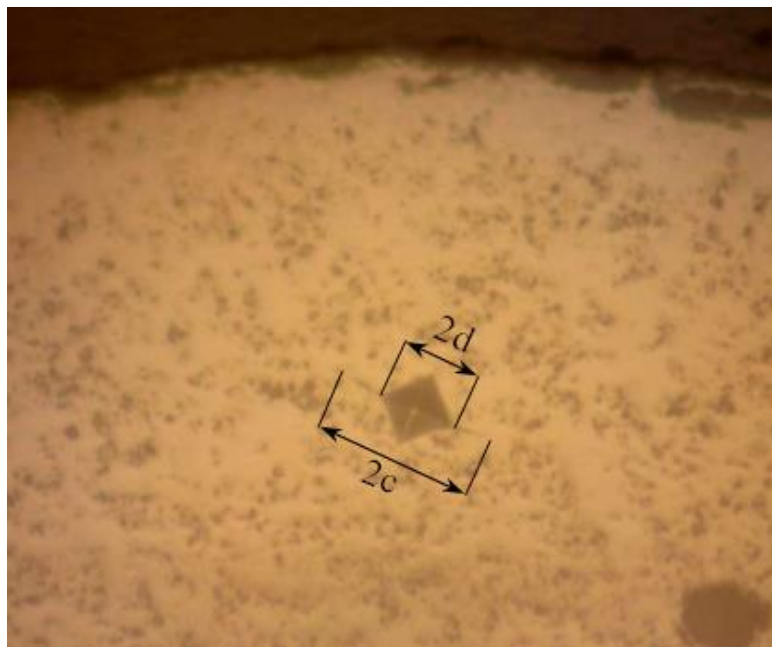
مدول یانگ  $E = (\text{GPa})$

انتهای ترک تا مرکز اثر  $c = (\mu\text{m})$

پارامترهای مورد استفاده در اندازه‌گیری چقرمگی شکست ( $c$  و  $d$ ) در شکل ۱۶-۲ نشان داده شده است.

## ۶-۲- آزمون استحکام

آزمون کشش محوری مواد ترد به دلیل تهیه نمونه آزمایش (دمبلی شکل) و نگه داشتن درست آن در فک‌های ماشین بسیار دشوار است از این رو روش متداول تعیین استحکام کششی برای مواد ترد مانند شیشه، شیشه سرامیک و سرامیک، آزمون خمش<sup>۱</sup> است که به دو صورت سه نقطه و چهار نقطه انجام می‌شود. در آزمون سه نقطه نمونه بر روی پایه‌ای که دارای دو تکیه‌گاه است قرار می‌گیرد و نیرو از



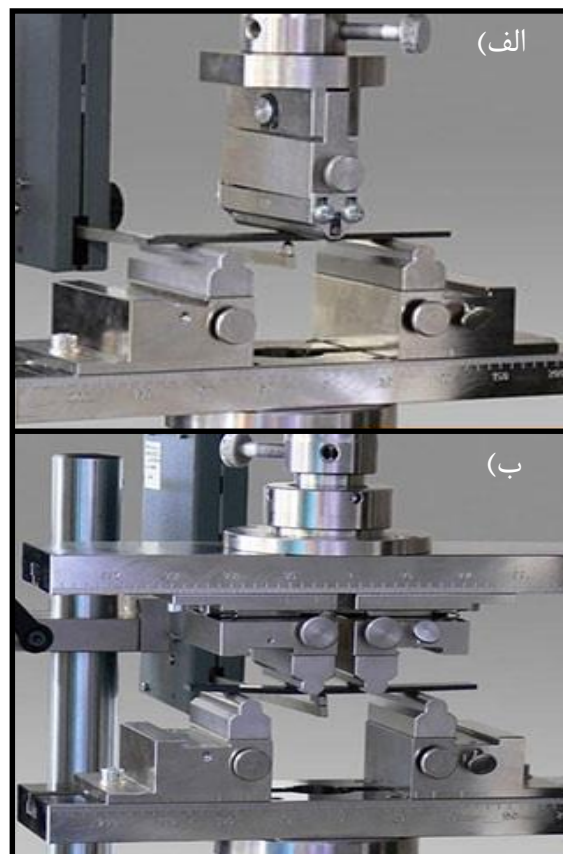
شکل ۱۶-۲ پارامترهای مورد استفاده در اندازه‌گیری چقرمگی شکست.

---

<sup>۱</sup> Flexural test



طریق سنبه به وسط قطعه اعمال می‌گردد ولی در آزمون چهار نقطه از دو سنبه جهت اعمال نیرو استفاده می‌شود، به‌طوری‌که فاصله‌ی بین دو سنبه برابر نصف فاصله‌ی دو تکیه‌گاه (همان‌گونه که در شکل ۱۷-۲ مشاهده می‌شود) است. آزمون خمش نوعی آزمون خواص مکانیکی مواد است که در آن مقاومت قطعه در برابر خم‌شدگی یا اصطلاحاً استحکام خمشی<sup>۱</sup>، موردسنجش قرار می‌گیرد. روش انجام آزمون به این‌گونه است که نمونه بر روی دو فک پایینی قرار می‌گیرد و نیرو از بالا توسط سنبه به قطعه مورد آزمون اعمال می‌شود و این سنبه با سرعت مشخصی طبق استاندارد به سمت قطعه مورد آزمون حرکت می‌کند. هنگامی‌که سنبه به نمونه می‌رسد، نیروی اعمالی به نمونه افزایش می‌یابد تا نمونه شکسته شود و نیروی لازم برای شکست نمونه ثبت می‌شود.



شکل ۱۷-۲ دستگاه آزمون خمش، الف) دستگاه آزمون خمش سه نقطه ب) دستگاه آزمون خمش چهار نقطه.

<sup>۱</sup> Flexural Strength

انجام این آزمون برای نمونه‌های لوله‌ای و میله‌ای سرامیکی بر اساس استاندارد - ASTM C1684<sup>۱</sup> 13 تعریف شده است. این آزمون با استفاده از دستگاه koopa و یک نگه‌دارنده و سنبه که در این پروژه بر اساس استاندارد طراحی شد، بر روی نمونه‌های تفجوشی شده در دماهای مختلف انجام گرفت. تصویر نگه‌دارنده و سنبه طراحی شده در شکل ۲-۱۸ آورده شده است.

برای به دست آوردن مقدار استحکام خمشی نمونه‌ها، با توجه به استاندارد ASTM C1161-13 از معادله ۲-۲ استفاده شد.

$$\sigma_F = \frac{8 F L D_0}{\pi(D_0^4 - D_i^4)} \quad [39] \quad (\text{معادله ۲-۲})$$

که در آن:

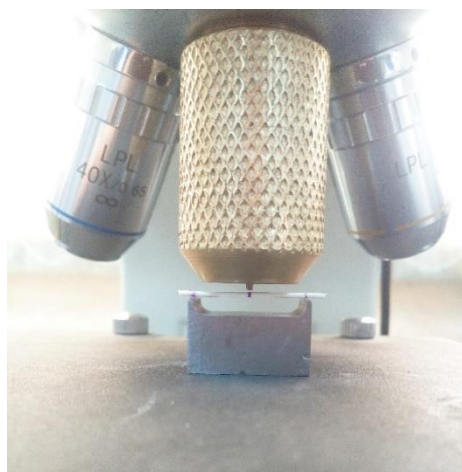
$\sigma_F$  = (MPa) استحکام خمشی

$F$  = (N) نیروی شکست

$L$  = (mm) فاصله بین دو نگه‌دارنده میکرو لوله

$D_0$  = (mm) قطر بیرونی میکرو لوله

$D_i$  = (mm) قطر داخلی میکرو لوله



شکل ۲-۱۸ تصویر نگه‌دارنده نمونه طراحی شده برای انجام آزمون خمش سه نقطه.

<sup>۱</sup> Standard Test Method for Flexural Strength of Advanced Ceramics at Ambient Temperature—Cylindrical Rod Strength



سپس متوسط استحکام و انحراف معیار نمونه‌های تفجوشی شده در دماهای مختلف مشخص شد. پس از انجام آزمون استحکام، با استفاده از فرمول توزیع وایبل<sup>۱</sup>، توزیع استحکام و مدول وایبل برای نمونه‌های تفجوشی شده در دماهای مختلف تعیین شد. این کار به منظور بررسی پراکندگی آماری استحکام که از پراکندگی در اندازه عیوب ناشی می‌شود، انجام گرفت.

برای این کار ابتدا نمونه‌ها (برای هر دمای تفجوشی به صورت جداگانه) به ترتیب افزایش استحکام مرتب شد و احتمال بقا طبق معادله ۳-۲ برای هر نمونه محاسبه شد.

$$S_j = 1 - \frac{j - 0.3}{N + 0.4} \quad [39] \quad (\text{معادله ۳-۲})$$

که در آن:

$S_j$  = احتمال بقا نمونه  $j$  ام

$j$  = شماره نمونه

$N$  = تعداد کل نمونه‌ها

پس از محاسبه  $\ln(\sigma_j)$  و  $-\ln \ln(1/S_j)$  برای هر استحکام، نمودار  $-\ln \ln(1/S_j)$  بر حسب  $\ln(\sigma_j)$

رسم شد. در نمودار رسم شده شیب بهترین برازش بر خط حاصل، مدول وایبل است.

سپس برای به دست آوردن  $\sigma_0$  به عنوان پارامتر نرمالیزه کننده که همان استحکام وایبل است، با

استفاده از معادله شیب خط در نقطه‌ای که  $y=0$  است عدد  $x$  به دست آمد. عدد نپر به توان عدد به دست آمده برابر با  $\sigma_0$  است.

سپس برای محاسبه تنشی که احتمال بقا برابر ۰/۹۹۹ است از معادله ۴-۲ استفاده شد. این معادله

را می‌توان به صورت معادله ۵-۲ نیز نوشت:

$$S = \exp \left[ - \left( \frac{\sigma}{\sigma_0} \right)^m \right] \quad [39] \quad (\text{معادله ۴-۲})$$

---

<sup>۱</sup> Weibull Distribution

$$\sigma = \sigma_0 \sqrt[3]{-\ln S} \quad [39] \quad (\text{معادله ۲-۵})$$

که در آن:

تنشی که در آن احتمال شکست برابر با ۰/۹۹۹ =  $\sigma$

$m$  = شیب خط بهترین برازش

## ۲-۷- آزمون میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FESEM)<sup>۱</sup>

هدف از انجام این آزمون، بررسی مورفولوژی سطح و ریزساختار و همچنین بررسی چگال شدن نمونه در دماهای مختلف بود. این آزمون با استفاده از دستگاه FESEM مدل MIRA3TESCAN-XMU انجام گرفت. نحوه آماده‌سازی نمونه‌ها برای این آزمون نیز مانند آماده‌سازی نمونه در بخش ۲-۴ بود (ابتدا نمونه‌ها مانت و سپس سنباده‌زنی و پولیش شدند). پس از پولیش کردن سطح نمونه‌ها به‌منظور اچ کردن آن‌ها، نمونه‌ها به مدت ۲ ساعت درون اسیدسولفوریک در دمای ۶۰ °C قرار داده شدند.

---

<sup>۱</sup> Fiel Emission Scanning Electron Microscope

## فصل سوم

## نتایج و بحث

در این فصل نتایج آزمون‌های انجام‌شده (قبل از اکستروژن، بعد از اکستروژن و بعد از تف‌جوشی) بیان می‌شود. به این گونه که ابتدا ترکیب بهینه خمیرهای هسته و الکترولیت که با استفاده از نتایج آزمون‌های رئولوژی به‌دست‌آمده، ارائه می‌شود و پس از بررسی شرایط اکستروژن، نتایج تف‌جوشی در دماهای مختلف بحث می‌شود. در آخر، پس از بررسی خواص مکانیکی میکرولوله‌های تف‌جوشی شده نتایج تصاویر FESEM نیز موردبررسی قرار می‌گیرد.

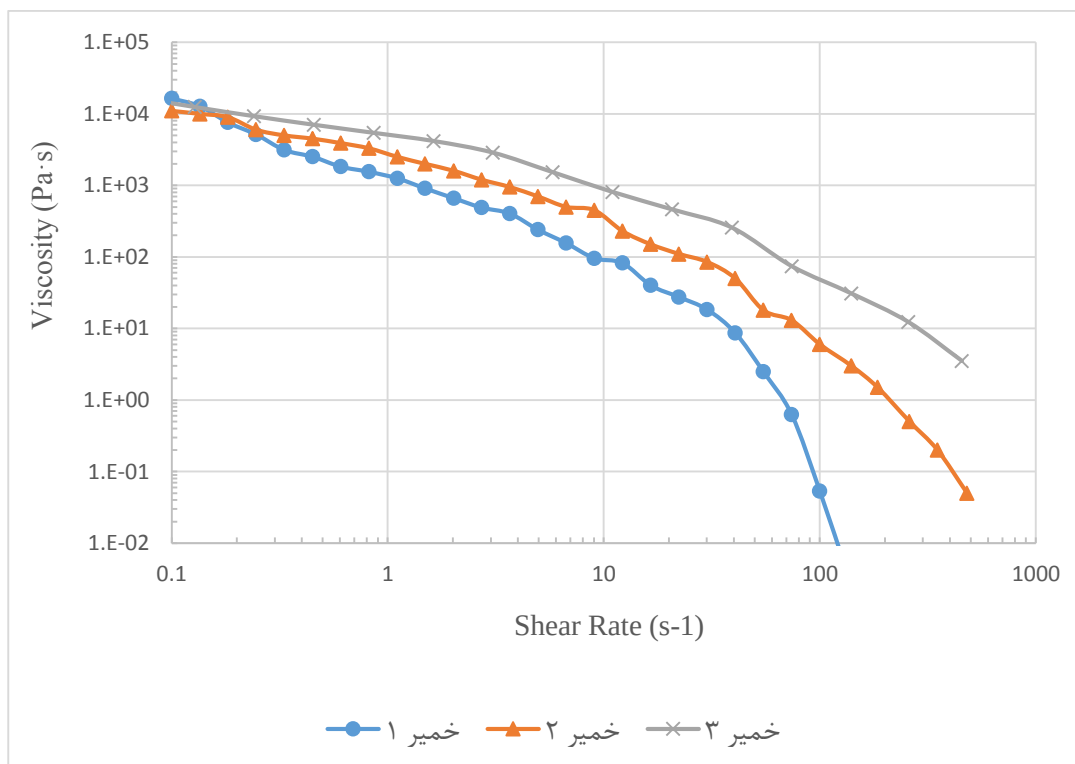
### ۳-۱- نتایج آزمون‌های رئولوژی و انتخاب ترکیب خمیر بهینه

بر اساس نتایج آزمون‌های ویسکوزیته و جاروب فرکانسی، ترکیب خمیر بهینه انتخاب‌شده و پس از اکستروژن کردن خمیر، نتایج آزمون‌های جاروب دامنه، کشش و آنالیز دینامیکی-مکانیکی بر روی نمونه اکستروژن شده موردبررسی قرار می‌گیرد.

#### ۳-۱-۱- نتایج آزمون ویسکوزیته

تأثیر درصد وزنی گلیسیرین بر تغییرات نرخ برش با ویسکوزیته خمیر الکترولیت در نمودار شکل ۳-۱ آورده شده است. پس از بررسی، مشاهده شد که خمیر ۱ و خمیر ۲ در نرخ برش‌های بالاتر از  $s^{-1}$  ۱۰۰ دارای ویسکوزیته بسیار پایینی هستند. همچنین با افزایش نرخ برش، ویسکوزیته آن‌ها با شدت بیشتری کاهش می‌یابد. این رفتار نشان می‌دهد که به دلیل پایین بودن ویسکوزیته، خمیر پس از اکستروژن شدن نمی‌تواند شکل خود را حفظ کند (شکل ۳-۲)؛ اما خمیر ۳ در نرخ برش‌های بالاتر از  $s^{-1}$  ۱۰۰ دارای ویسکوزیته بالاتری نسبت به خمیر ۱ و خمیر ۲ است. پس می‌توان نتیجه گرفت که با افزایش درصد وزنی گلیسیرین در خمیر الکترولیت، ویسکوزیته خمیر کاهش پیدا کرده است. دلیل این امر آن است که گلیسیرین بین پیوندهای چسب (متیل سلولز) و ذرات پودر 8YSZ قرار گرفته و با این کار باعث می‌شود که از طرفی پیوندهای چسب ضعیف شده و از طرفی اصطکاک بین ذرات سرامیکی کمتر شود.

در هنگام اکستروژن خمیر بر اثر فشار اکستروژن یک تنش برشی به خمیر وارد می‌شود، با افزایش سرعت اکستروژن نرخ برش نیز افزایش می‌یابد. برای افزایش اکستروژن پذیری، باید با افزایش نرخ برش، ویسکوزیته خمیر کاهش یابد که خمیر در داخل قالب به راحتی سیلان کرده و شکل سطحی که قرار است اکستروژن شود را به خود بگیرد و پس از اکستروژن شدن که فشاری بر روی سطح اکستروژن شده وجود ندارد (نرخ برشی صفر)، باید دوباره ویسکوزیته افزایش یابد تا سطح اکستروژن شده تغییر شکل ندهد (شکل ۳-۳). این رفتار که به اسم رقیق شوندگی برشی شناخته می‌شود و مطلوب اکستروژن پذیری خمیر است، در خمیر ۳ دیده شد (شکل ۳-۳).



شکل ۳-۱ نمودار تأثیر درصد وزنی گلیسیرین بر تغییرات نرخ برش با ویسکوزیته خمیر الکترولیت.



شکل ۳-۲ تصویر خمیر ۱ پس از اکستروود.



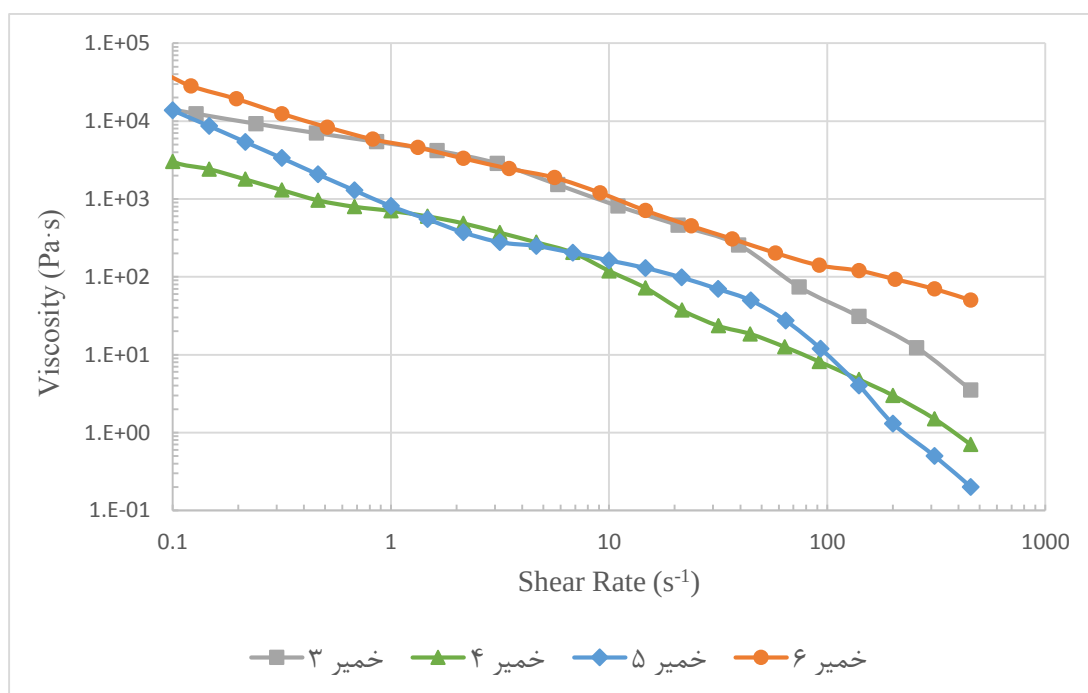
شکل ۳-۳ تصویر خمیر ۳ پس از اکستروود.

نمودار تأثیر درصد وزنی چسب بر تغییرات نرخ برش با ویسکوزیته خمیر الکترولیت در شکل ۳-۴ آورده شده است. پس از بررسی مشاهده شد که خمیر ۴ شیب خط کمی دارد یعنی با افزایش نرخ برش، ویسکوزیته به مقدار کمتری کاهش پیدا می‌کند. این خمیر در مرحله اکستروود، از لحاظ سیلان و تشکیل دادن نمونه‌ای با سطح یکنواخت مشکل ایجاد کرد.

نمونه ۵ که دارای کمترین درصد وزنی چسب است، ویسکوزیته پایینی دارد و با افزایش نرخ برش، ویسکوزیته‌ی آن با شدت بیشتری کاهش می‌یابد. این خمیر به دلیل کمبود درصد چسب، پس از اکستروود کردن دارای سطحی خشن است و همچنین پس از خشک شدن ترک‌های میکرو در سطح نمونه‌ها مشاهده شد.

خمیر ۶ با بیشترین درصد وزنی چسب، در نرخ برش‌های پایین ( $1-10 \text{ s}^{-1}$ ) و بالاتر از  $100 \text{ s}^{-1}$  دارای بیشترین ویسکوزیته است. نرخ برش در اکستروود معمولاً بیشتر از  $100 \text{ s}^{-1}$  است و خمیر ۶ در

این نرخ برش دارای ویسکوزیته زیادی است که نشان می‌دهد برای سیلان نیاز به نیروی زیادی دارد. همچنین در مرحله ساخت این خمیر، درصد بالای چسب سبب آگلومره شدن پودرها شده و همگن ساختن خمیر را با مشکل روبرو می‌سازد و عملاً نمی‌توان این خمیر را اکستروود کرد. همانگونه که در شکل ۳-۵ مشاهده می‌شود به دلیل نیروی زیادی که برای اکستروود این خمیر لازم است، قبل از اکستروود شدن خمیر از بین صفحات قالب بیرون می‌زند.



شکل ۳-۴ نمودار تأثیر درصد وزنی چسب بر تغییرات نرخ برش با ویسکوزیته خمیر الکتروولیت.



شکل ۳-۵ تصویر قالب در هنگام اکستروود کردن خمیر ۶.

نیروی لازم برای سیلان خمیر، از تنش تسلیم خمیر بدست می‌آید. چند روش برای این کار وجود دارد که یکی از این روش‌ها امتداد دادن به منحنی سیلان در نرخ برش پایین و اندازه‌گیری محل برخورد آن با محور تنش برشی است. تنش تسلیم خمیرها با امتداد دادن به منحنی سیلان در نرخ برش  $1 \text{ s}^{-1}$  تعیین و در جدول ۳-۱ آورده شد.

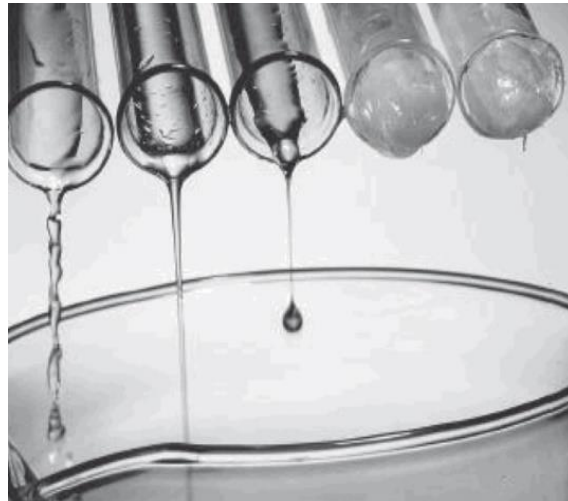
جدول ۳-۱ تنش تسلیم خمیرهای ساخته‌شده

| تنش تسلیم (Pa) | نمونه  |
|----------------|--------|
| ۱۲۵۰           | خمیر ۱ |
| ۲۱۰۸           | خمیر ۲ |
| ۴۹۸۰           | خمیر ۳ |
| ۲۲۰۰           | خمیر ۴ |
| ۸۰۹            | خمیر ۵ |
| ۵۲۰۰           | خمیر ۶ |



### ۳-۱-۲- نتایج آزمون جاروب فرکانسی

برای درک بهتر مدول ذخیره‌سازی ( $G'$ )، مدول افتی ( $G''$ ) و تأثیر غالب بودن هر یک از آن‌ها بر روی رفتار مواد شکل ۳-۶ آورده شده است.



| الاستیک → ویسکوالاستیک ← ویسکوز |              |               |              |              |
|---------------------------------|--------------|---------------|--------------|--------------|
| $G'' \gg G'$                    | $G'' > G'$   | $G'' = G'$    | $G' > G''$   | $G' \gg G''$ |
| ویسکوز                          | مایع         | تغییر به حالت | جامد         | الاستیک      |
| ایده آل                         | ویسکوالاستیک | سل-ژل         | ویسکوالاستیک | ایده آل      |

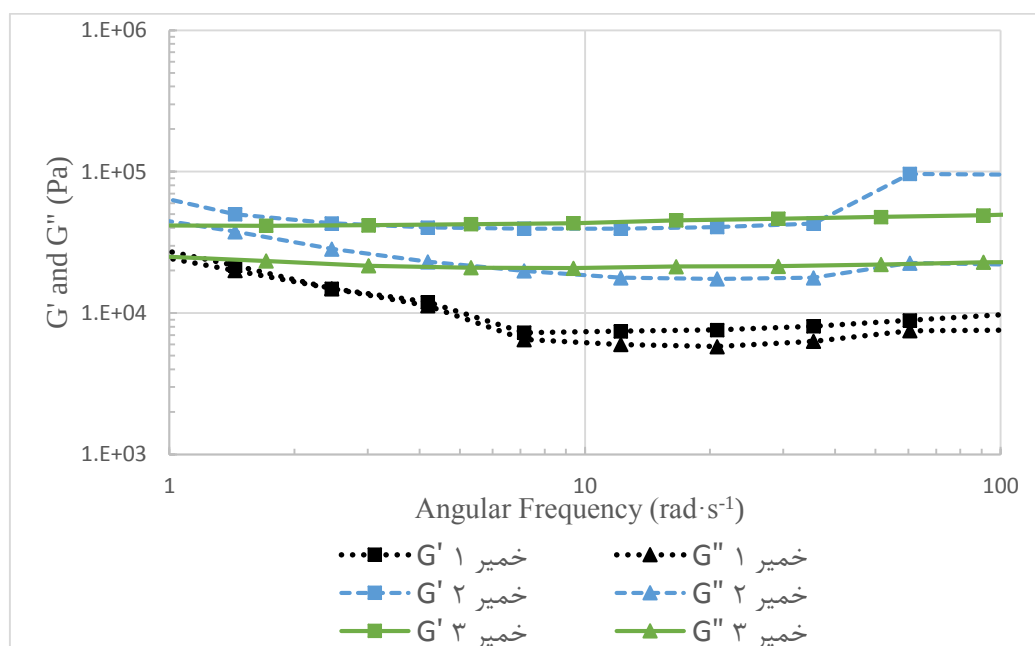
شکل ۳-۶ تأثیر غالب بودن  $G'$  و  $G''$  بر رفتار مواد.

خمیر ایده آل برای اکستروژن، باید رفتار جامد ویسکوالاستیک ( $G' > G''$ ) را داشته باشد. یا به عبارتی دیگر،  $G'$  خمیر باید در فرکانس‌های زاویه‌ای<sup>۱</sup> متفاوت به یک مقدار تقریباً ثابت، بزرگ‌تر از  $G''$  باشد.

تأثیر تغییر درصد وزنی گلیسرین بر ساختار داخلی خمیر در شکل ۳-۷ نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود در خمیر ۱،  $G'$  تقریباً برابر با  $G''$  است و رفتار سل-ژل ( $G'' = G'$ ) را دارد که برای اکستروژن مطلوب نیست. چون این رفتار نشان می‌دهد که خمیر پس از اکستروژن، توانایی حفظ شکل نمونه اکستروژن شده را ندارد. در خمیر ۲،  $G'$  بیشتر از  $G''$  است؛ اما چون در فرکانس‌های

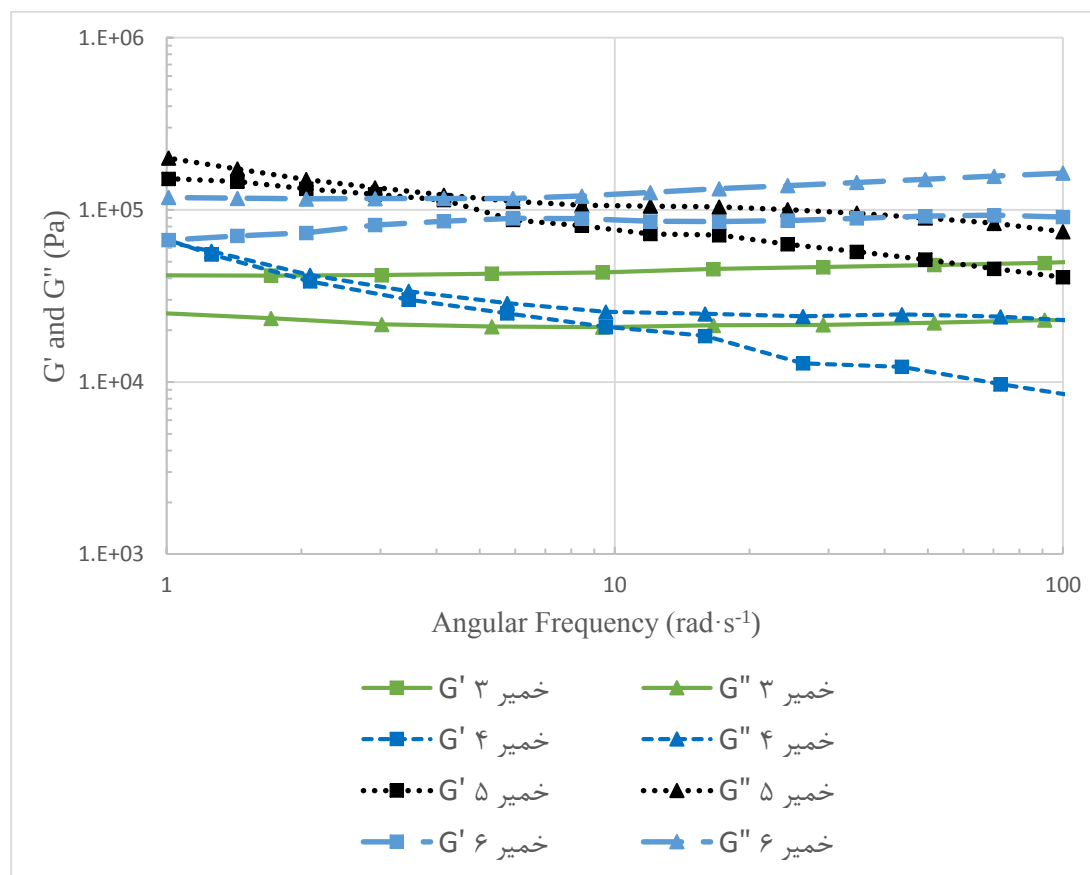
<sup>۱</sup> Angular Frequency

زاویه‌ای مختلف این مقدار ثابت نیست (در فرکانس‌های کمتر از  $1 \text{ rad}\cdot\text{s}^{-1}$ ، رفتار به‌طرف سل-ژل میل می‌کند و در فرکانس‌های بیشتر از  $100 \text{ rad}\cdot\text{s}^{-1}$ ، رفتار به‌طرف الاستیک میل می‌کند)، نمی‌توان گفت که خمیر رفتار جامد ویسکوالاستیک را دارد. خمیر ۳ نیز دارای  $G'$  بیشتر از  $G''$  است با این تفاوت که رفتار جامد ویسکوالاستیک کاملی را در فرکانس‌های زاویه‌ای مختلف دارد که مطلوب اکستروود بوده و اکستروود پذیری این خمیر را نشان می‌دهد.



شکل ۳-۷ نمودار تأثیر درصد وزنی گلیسیرین بر تغییرات فرکانس زاویه‌ای با مدول ذخیره‌سازی و مدول افتی. تأثیر تغییر درصد وزنی چسب بر روی ساختار داخلی خمیر در شکل ۳-۸ آورده شده است. خمیر ۴ و ۵ در فرکانس‌های زاویه‌ای کمتر از  $10 \text{ rad}\cdot\text{s}^{-1}$  رفتار سل-ژل ( $G'' = G'$ ) و در فرکانس‌های زاویه‌ای بیشتر از  $10 \text{ rad}\cdot\text{s}^{-1}$  رفتار مایع ویسکوالاستیک ( $G'' > G'$ ) را نشان می‌دهند. دلیل نشان دادن این رفتار آن است که خمیر ۴ و ۵ دارای درصد وزنی چسب کمی هستند، چسب متیل سلولز به‌منظور غالب شدن رفتار الاستیک بر رفتار ویسکوز در ترکیب خمیر استفاده شده است. پس زمانی که درصد چسب کم باشد رفتار ویسکوز ناشی از آب و گلیسیرین موجود در ترکیب خمیر، بر رفتار الاستیک ناشی از چسب غالب می‌شود. خمیر ۶ رفتار مایع ویسکوالاستیک را نشان داد. این خمیر دارای بیشترین درصد چسب است که ظاهراً باید رفتار جامد ویسکوالاستیک را نشان دهد، اما همان‌طور که

قبلاً اشاره شد درصد وزنی چسب بیشتر به معنی درصد آب بیشتر است. وجود درصد وزنی آب موجود در ساختار چسب باعث غالب شدن رفتار ویسکوز بر رفتار الاستیک می‌شود.



شکل ۳-۸ نمودار تأثیر درصد وزنی چسب بر تغییرات فرکانس زاویه‌ای با مدول ذخیره‌سازی و مدول افتی.

با توجه به نتایج آزمون‌های ویسکوزیته و جاروب فرکانسی، خمیر ۳ به‌عنوان خمیر بهینه برای ساخت لایه الکترولیت انتخاب شد و خمیر هسته متناسب با خواص رئولوژی خمیر ۳ ساخته شد. درصد وزنی ترکیب خمیر هسته به‌گونه‌ای انتخاب شد که:

- ۱- ویسکوزیته‌ی آن در نرخ برش‌های مختلف، کمتر از ویسکوزیته خمیر الکترولیت باشد (اگر ویسکوزیته خمیر هسته خیلی کم باشد اثر نامطلوب بر ویسکوزیته خمیر الکترولیت می‌گذارد و اگر ویسکوزیته‌ی آن بیشتر باشد، اکستروژن پذیری خمیر را با مشکل مواجه می‌سازد). لازم به ذکر است که به دلیل لایه‌لایه بودن گرافیت موجود در ترکیب خمیر هسته و لغزش این لایه‌ها روی یکدیگر، اجازه نمی‌دهد که ویسکوزیته از یک حدی بیشتر

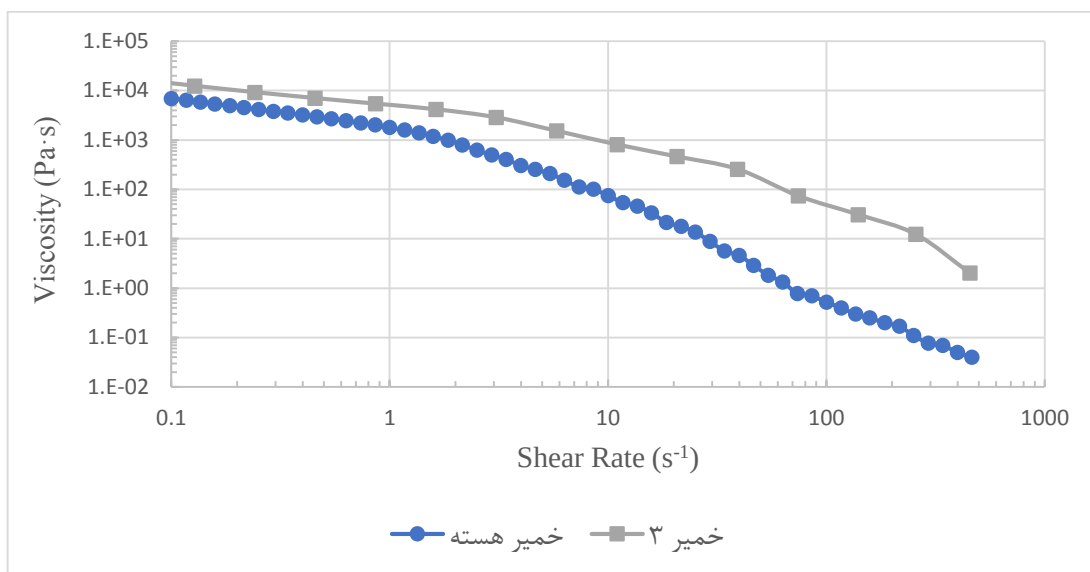
باشد.

۲- مدول ذخیره‌سازی و مدول افتی آن، رفتار جامد ویسکوالاستیک نزدیک به رفتار خمیر

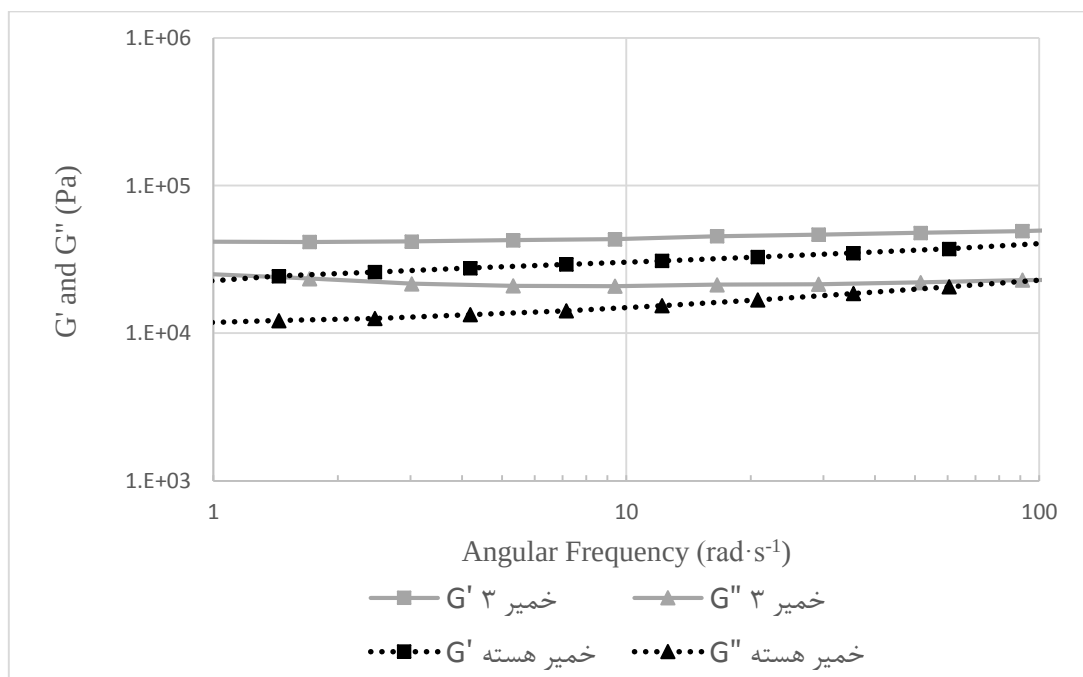
الکترولیت داشته باشد.

نمودار رابطه نرخ برش با ویسکوزیته و نمودار رابطه زاویه فرکانسی با مدول ذخیره‌سازی و مدول

افتی خمیر الکترولیت و خمیر هسته به ترتیب در شکل ۳-۹ و شکل ۳-۱۰ نشان داده شده است.



شکل ۳-۹ نمودار رابطه‌ی نرخ برش با ویسکوزیته خمیر الکترولیت و خمیر هسته.



شکل ۳-۱۰ نمودار رابطه فرکانس زاویه‌ای با مدول ذخیره‌سازی و مدول افتی خمیر الکترولیت و خمیر هسته.

برای محاسبه‌ی نرخ برشی خمیر و پیش‌بینی رفتار خمیر در لحظه‌ی اکستروژن (روزنه خروجی قالب)، نرخ برش خمیر با استفاده از معادله ۳-۱ [۵۲] به دست آورده شد.

$$\dot{\gamma} = \frac{4Q}{\pi r^3} \quad (\text{معادله ۳-۱})$$

در این معادله:

$\dot{\gamma}$  = نرخ برش ( $s^{-1}$ )

$Q$  = حجم خروجی از قالب در واحد زمان ( $mm^3 \cdot s^{-1}$ )

$r$  = شعاع روزنه خروجی قالب ( $mm$ )

در مرحله اکستروژن، خمیر الکترولیت و خمیر هسته از ۳ راهگاه مجزا با قطر یکسان ۶ mm وارد قالب اکستروژن شده و با سرعت  $0.3 \text{ mm} \cdot s^{-1}$  به صورت هم‌زمان از یک خروجی به قطر ۱ mm اکستروژن می‌شوند. پس حجم خروجی قالب برابر است با:

$$Q = 3 \times A \times V$$

$$Q = 3 \times \pi \cdot r^2 \times V$$

$$Q = 3 \times \pi (3^2) \times 0.3 = 25.447 \text{ (mm}^3 \cdot s^{-1}\text{)}$$

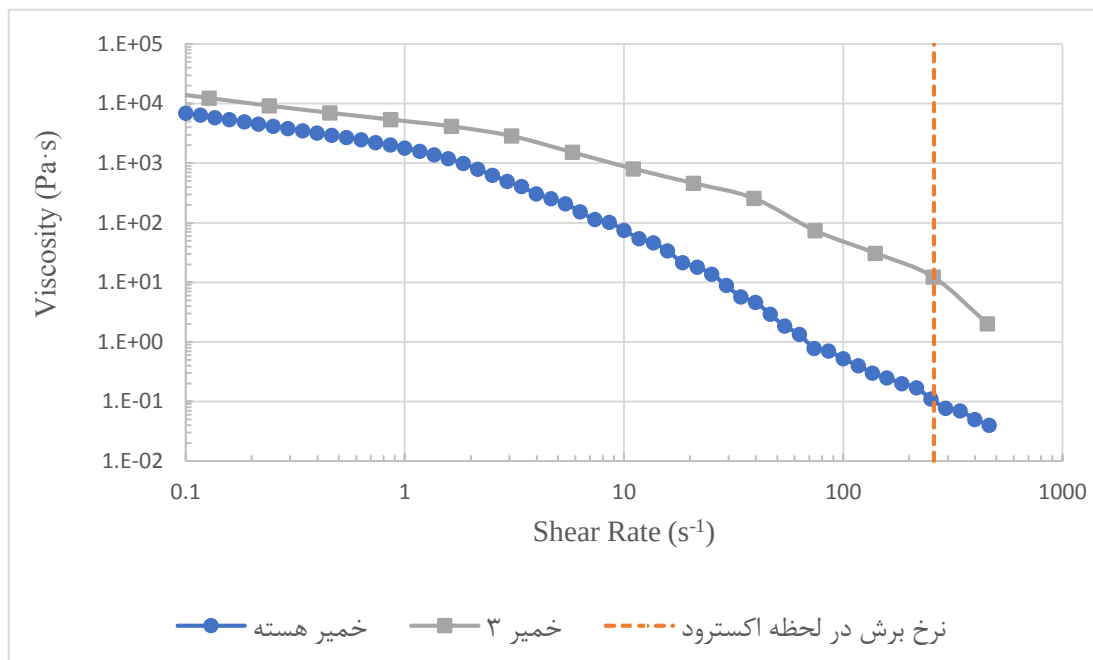
و بر اساس حجم خروجی قالب، نرخ برش در لحظه اکستروژن برابر است با:

$$\dot{\gamma} = \frac{4 \times 25.447}{\pi \times 0.5^3} = 259.20 \text{ (s}^{-1}\text{)}$$

پس با توجه به نرخ برش به دست آمده و نمودار نشان داده شده در شکل ۳-۱۱، ویسکوزیته خمیر الکترولیت و خمیر هسته در لحظه اکستروژن به ترتیب برابر با  $12/3 \text{ Pa} \cdot s$  و  $0.11 \text{ Pa} \cdot s$  است. این در حالی است که ویسکوزیته این دو خمیر در نرخ برش  $0.1 \text{ s}^{-1}$  (نزدیک به صفر)، به ترتیب برابر با  $15000 \text{ Pa} \cdot s$  و  $7000 \text{ Pa} \cdot s$  است.

پس نتیجه می‌شود که در لحظه اکستروژن بر اثر زیاد شدن نرخ برش، ویسکوزیته خمیر کم شده و

به راحتی مقطع مورد نظر شکل می گیرد و پس از اکستروژن که نرخ برش حذف می شود، ویسکوزیته نمونه بالا رفته و به دلیل این ویسکوزیته ی بالا، شکل نمونه اکستروژن شده حفظ می شود.



شکل ۳-۱۱ نمودار رابطه ی نرخ برش در لحظه اکستروژن با ویسکوزیته خمیر الکترولیت و خمیر هسته.

### ۳-۱-۳-۳ نتایج آزمون مدول یانگ

با توجه به نمودار نشان داده شده در شکل ۳-۱۲ که مربوط به آزمون مدول یانگ نمونه اکستروژن شده است، مدول یانگ نمونه در تنش کششی های مختلف رفتار جامد ویسکوالاستیک ( $E' > E''$ ) را نشان می دهد. این رفتار یکنواخت، نشان دهنده یکنواخت بودن ساختار نمونه اکستروژن شده است. با استفاده از نمودار شکل ۳-۱۲ و معادله ۳-۲ میتوان نتیجه گرفت که مدول یانگ نمونه اکستروژن شده بر حسب تنش کششی نوسانی برابر با ۱/۸۴ GPa است.

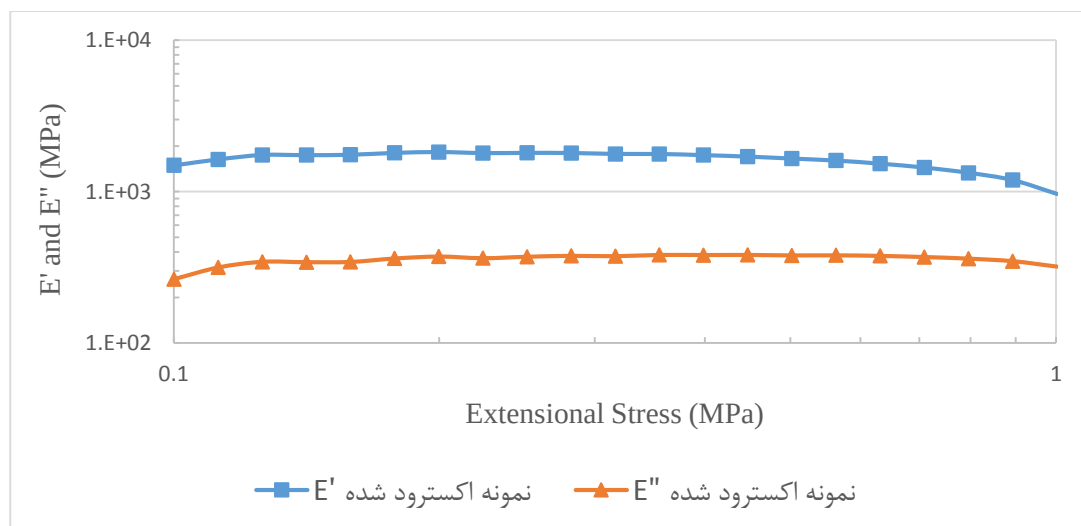
$$E^* = \sqrt{E'^2 + E''^2} \quad (\text{معادله ۳-۲})$$

### ۳-۱-۴ نتایج آزمون کشش

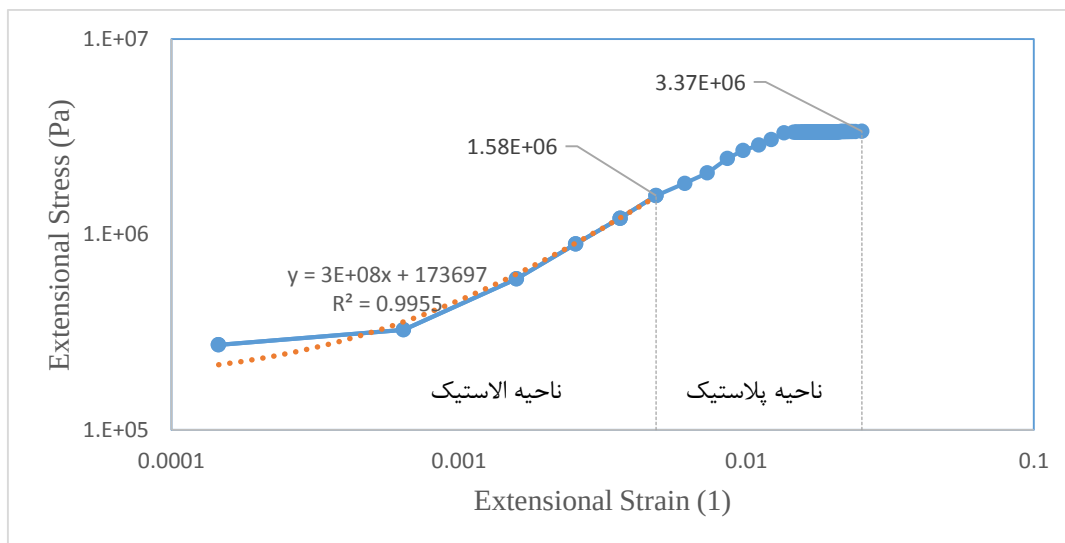
منحنی تنش-کرنش به دست آمده از آزمون کشش نمونه اکستروژن شده در شکل ۳-۱۳ آورده شده

است. همان گونه که مشاهده می شود، نمودار در محدوده الاستیک و در تنش های پایین یک شکستگی دارد. این ناحیه به دلیل وجود گلیسیرین (به دلیل قرار گرفتن بین دانه های 8YSZ اصطکاک را کاهش می دهد و به دلیل قرار گرفتن بین پیوندهای چسب، پیوندهای چسب را ضعیف می کند) به وجود آمده است. یعنی در تنش های پایین، ابتدا گلیسیرین که عهده دار رفتار ویسکوز است عمل می کند و کرنش بیشتری رخ می دهد ولی چون درصد وزنی گلیسیرین کم است، تأثیر کمی بر کرنش دارد و در تنش های بالاتر چسب که عهده دار رفتار الاستیک است عمل می کند. یک نمونه از این رفتار در شکل ۱۴-۳ نشان داده شده است.

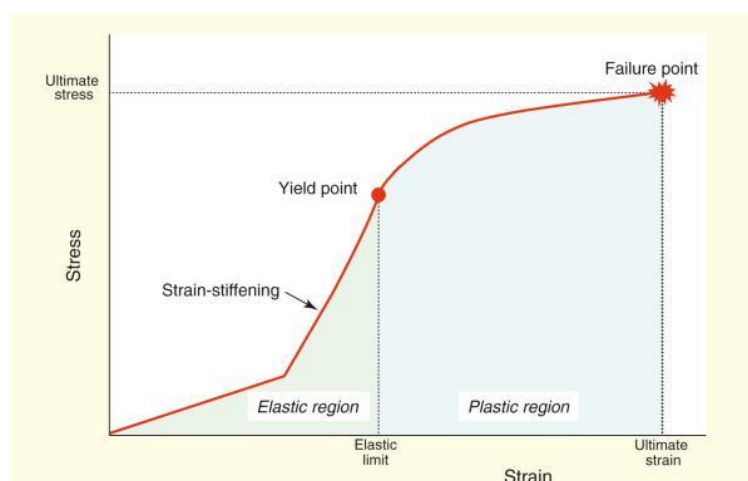
با توجه به نمودار به دست آمده تنش تسلیم، مقاومت کششی نهایی و کرنش نمونه اکستروود شده به ترتیب برابر با ۱/۵۸ MPa، ۳/۳۷ MPa و ۲/۵٪ است. همچنین با توجه به شیب خط نمودار در محدوده الاستیک نتیجه می شود که نمونه اکستروود شده دارای مدول یانگ ۰/۳ GPa است. نمونه اکستروود شده به دلیل وجود درصد وزنی آب مقطر کمتر نسبت به خمیر، دارای مدول یانگ پایین تری می باشد.



شکل ۱۲-۳ نمودار رابطه تنش کششی با  $E'$  و  $E''$  نمونه اکستروود شده.



شکل ۳-۱۳ نمودار تنش-کرنش نمونه اکستروژنه شده.



شکل ۳-۱۴ نمونه از منحنی تنش-کرنش مواد غیرخطی [۵۳].

### ۳-۱-۵- نتایج آنالیز مکانیکی-دینامیکی

نمودار آنالیز مکانیکی-دینامیکی نمونه اکستروژنه شده به صورت تابعی از دما (شکل ۳-۱۵)، نشان می‌دهد که در دماهای اندازه‌گیری شده  $E'$  بر  $E''$  غالب است و نمونه رفتار جامد ویسکوالاستیک دارد. پس می‌توان در مرحله اکستروژنه دمای قالب را از  $24-40^{\circ}\text{C}$  در نظر گرفت و با افزایش دمای قالب، مدول یانگ خمیر (به دلیل نرم شدن چسب) کاهش می‌یابد. مدول یانگ کمتر به معنی محدوده الاستیک بیشتر است، الاستیسیته بیشتر نیز به معنی خاصیت کشسان بیشتر است. این خاصیت در لحظه بعد از اکستروژنه برای نگه داشتن نمونه مهم است. به عبارتی دیگر در اکستروژنه متداوم و برای



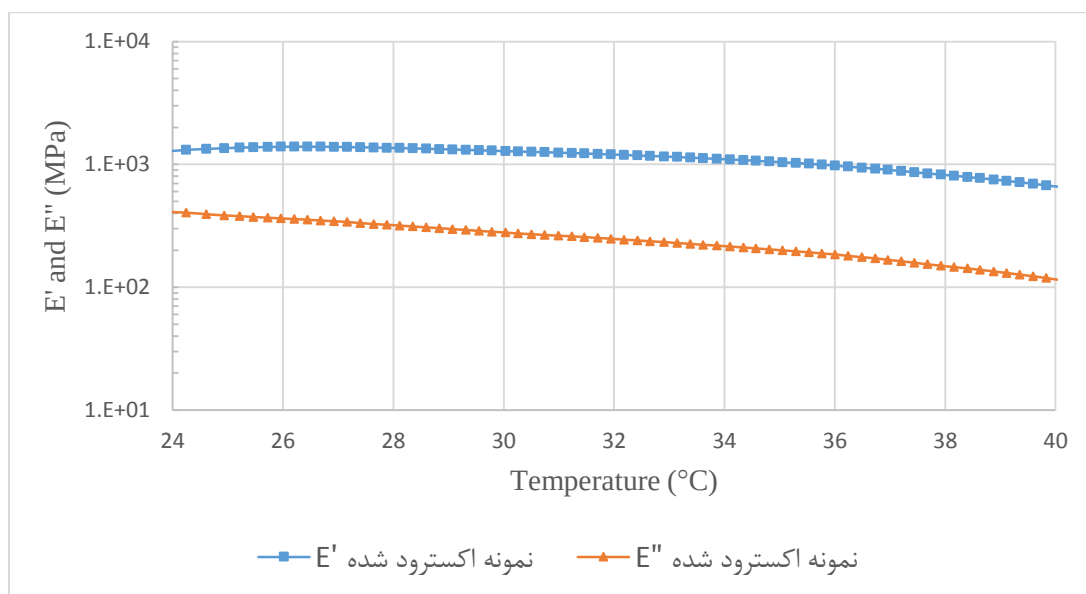
تولید نمونه‌هایی با طول زیاد، کشسان بودن خمیر اکسترود شده مهم است.

### ۲-۳- نتایج تأثیر تفجوشی بر ضخامت و چگالی لایه الکترولیت

نتایج بررسی ضخامت لایه الکترولیت پس از تفجوشی در سه دمای  $1300^{\circ}\text{C}$ – $1400^{\circ}\text{C}$ – $1500^{\circ}\text{C}$  و در حالت تر (پس از اکسترود) در جدول ۲-۳ آورده شده است. با توجه به میانگین ضخامت لایه در دماهای مختلف تفجوشی (

جدول ۳-۳)، مشاهده شد که با افزایش دمای تفجوشی از  $1300^{\circ}\text{C}$  به  $1400^{\circ}\text{C}$ ، متوسط ضخامت

به مقدار کمی ( $10\text{ }\mu\text{m}$ ) کاهش یافته است، اما افزایش دمای تفجوشی از



شکل ۳-۱۵ نمودار DMTA نمونه اکسترود شده.

$1400^{\circ}\text{C}$  به  $1500^{\circ}\text{C}$  باعث کاهش متوسط ضخامت  $23\text{ }\mu\text{m}$  شده است. این موضوع در مورد

انحراف معیار، قطر خارجی میکرولوله و نسبت ضخامت جداره به قطر نیز صادق است؛ یعنی مقدار این

ابعاد، با افزایش دمای تفجوشی از  $1300^{\circ}\text{C}$  به  $1400^{\circ}\text{C}$  به مقدار کمتری نسبت به افزایش دمای

تفجوشی از  $1400^{\circ}\text{C}$  به  $1500^{\circ}\text{C}$ ، کاهش یافته‌اند.

همچنین افزایش دمای تفجوشی باعث افزایش در درصد انقباض و چگالی شده است (

جدول ۳-۳)، به گونه‌ای که در دمای  $1500^{\circ}\text{C}$  به  $96/1\%$  چگالی تئوری رسیده است.

به منظور بررسی بهتر و راحت تر تأثیر دمای تفجوشی بر قطر میکرولوله، اندازه متوسط ضخامت و

انحراف معیار آن در نمودار شکل ۳-۱۶ آورده شده است.

ابعاد ارائه شده در

جدول ۳-۳ نشان می‌دهند که حداقل و حداکثر دمای تفجوشی برای 8YSZ به ترتیب  $1400^{\circ}\text{C}$  و  $1500^{\circ}\text{C}$  است. چون بهبود ابعاد از دمای  $1400^{\circ}\text{C}$  به بالا با شدت بیشتری رخ داده و نمونه‌های تفجوشی شده در دمای  $1500^{\circ}\text{C}$  (شکل ۳-۱۷) به بالاترین حد چگالی رسیده‌اند.

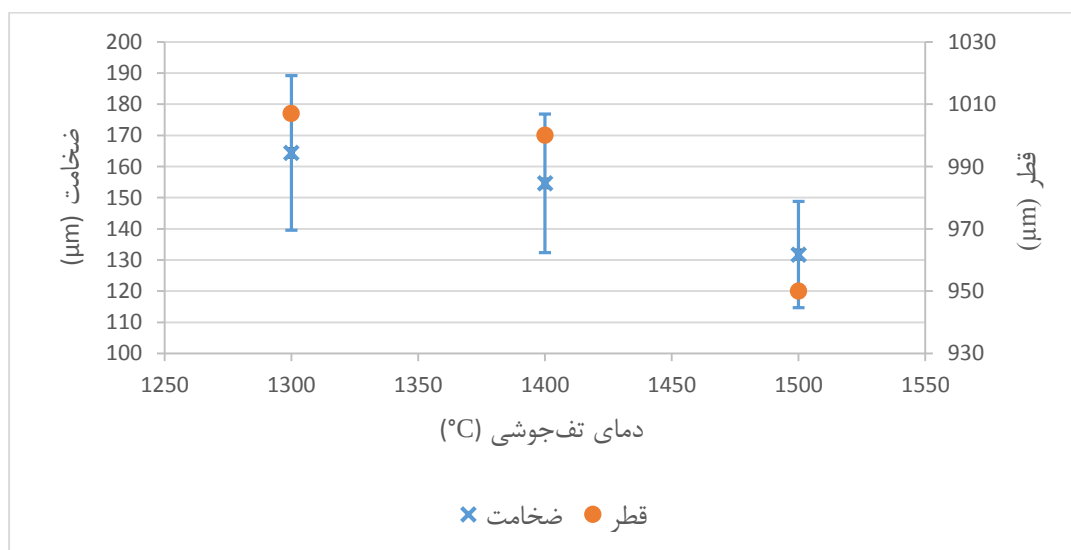
جدول ۳-۲ نتایج اندازه‌گیری ضخامت لایه الکترولیت در دماهای مختلف تفجوشی

| ضخامت ( $\mu\text{m}$ ) | ضخامت ( $\mu\text{m}$ ) | ضخامت ( $\mu\text{m}$ ) | ضخامت ( $\mu\text{m}$ ) | اندازه‌گیری در زاویه |
|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|----------------------|
| $1500^{\circ}\text{C}$  | $1400^{\circ}\text{C}$  | $1300^{\circ}\text{C}$  | پس از اکستروژن          | ( $^{\circ}$ )       |
| ۱۵۱/۱                   | ۱۵۵/۶                   | ۱۴۱/۹                   | ۲۳۳/۳                   | ۰                    |
| ۱۳۹/۸                   | ۱۳۶/۲                   | ۱۴۱/۳                   | ۲۵۰/۴                   | ۲۰                   |
| ۱۵۵/۲                   | ۱۴۸/۵                   | ۱۳۶/۹                   | ۲۳۵/۲                   | ۴۰                   |
| ۱۴۱/۳                   | ۱۶۲/۸                   | ۱۴۷                     | ۲۱۵/۷                   | ۶۰                   |
| ۱۳۰                     | ۱۹۵/۸                   | ۱۴۸                     | ۲۱۰/۴                   | ۸۰                   |
| ۱۲۷/۵                   | ۱۸۳/۷                   | ۱۴۷/۳                   | ۲۳۶/۶                   | ۱۰۰                  |
| ۱۳۸/۳                   | ۱۷۶                     | ۱۴۹/۲                   | ۲۵۳/۱                   | ۱۲۰                  |
| ۱۳۳/۶                   | ۱۷۸/۶                   | ۱۷۸/۷                   | ۲۴۵/۱                   | ۱۴۰                  |
| ۱۳۵/۵                   | ۱۷۰/۵                   | ۱۷۸/۴                   | ۲۴۷/۷                   | ۱۶۰                  |
| ۱۲۹                     | ۱۴۲/۸                   | ۱۶۵/۶                   | ۲۶۰/۸                   | ۱۸۰                  |
| ۱۰۳/۵                   | ۱۲۰/۴                   | ۱۵۷/۶                   | ۲۹۲/۵                   | ۲۰۰                  |
| ۸۸/۵                    | ۱۱۸/۸                   | ۱۳۹/۳                   | ۲۶۹/۲                   | ۲۲۰                  |
| ۱۰۸/۵                   | ۱۲۴/۱                   | ۱۴۹/۶                   | ۲۵۳                     | ۲۴۰                  |
| ۱۲۵/۷                   | ۱۳۲/۶                   | ۱۸۴/۲                   | ۲۷۰/۳                   | ۲۶۰                  |
| ۱۳۴/۳                   | ۱۵۲/۶                   | ۲۰۱/۶                   | ۲۸۵/۸                   | ۲۸۰                  |

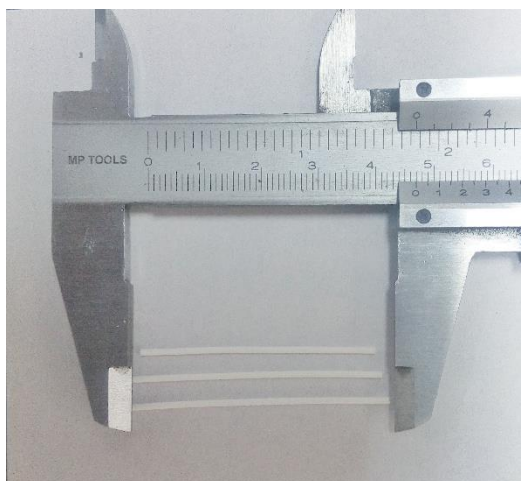
|     |       |       |       |       |
|-----|-------|-------|-------|-------|
| ۳۰۰ | ۳۰۰/۴ | ۲۲۲/۷ | ۱۶۱/۱ | ۱۳۴/۱ |
| ۳۲۰ | ۲۸۷/۳ | ۱۹۶/۴ | ۱۶۱   | ۱۴۴/۸ |
| ۳۴۰ | ۲۳۵/۲ | ۱۷۳/۳ | ۱۶۲   | ۱۵۰/۵ |

جدول ۳-۳ مقایسه ابعاد میکرو لوله‌های تفجوشی شده در دماهای مختلف تفجوشی

| خواص                                    | تر     | ۱۳۰۰ °C | ۱۴۰۰ °C | ۱۵۰۰ °C |
|-----------------------------------------|--------|---------|---------|---------|
| میانگین ضخامت ( $\mu\text{m}$ )         | ۲۵۴/۵۵ | ۱۶۴/۳۹  | ۱۵۴/۶۱  | ۱۳۱/۷۳  |
| انحراف معیار ضخامت                      | ۲۵/۷۰  | ۲۴/۸۱   | ۲۲/۲۵   | ۱۷/۰۶   |
| قطر لوله ( $\mu\text{m}$ )              | ۱۱۶۰   | ۱۰۰۷    | ۱۰۰۰    | ۹۵۰     |
| نسبت ضخامت جداره به قطر لوله (%)        | ۲۱/۹۴  | ۱۶/۳    | ۱۵/۴    | ۱۳/۸    |
| کاهش قطر (%)                            | -      | ۱۳/۱۸   | ۱۳/۷۹   | ۱۸/۱    |
| کاهش ضخامت (%)                          | -      | ۳۵/۴۲   | ۳۹/۲۵   | ۴۸/۲۴   |
| چگالی ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ) | -      | ۳/۲۲    | ۳/۴۴    | ۵/۶۷    |
| نسبت چگالی به چگالی تئوری (%)           | -      | ۵۴/۵۷   | ۵۸/۳    | ۹۶/۱    |



شکل ۳-۱۶ نمودار تأثیر دمای تفجوشی بر قطر میکرو لوله، ضخامت جداره و انحراف معیار آن.



شکل ۳-۱۷ تصویر نمونه تفجوشی شده در دمای  $1500^{\circ}\text{C}$ .

### ۳-۳-۳ نتایج میکرو سختی سنجی و چقرمگی شکست

در این بخش ابتدا نتایج میکرو سختی سنجی ارائه شده و سپس بر اساس ترک‌های به وجود آمده بر اثر میکرو سختی سنجی، بر روی نتایج به دست آمده چقرمگی شکست نمونه‌ها بحث می‌شود.

#### ۳-۳-۳-۱ نتایج میکرو سختی سنجی

نتایج آزمون میکرو سختی سنجی نمونه‌های تفجوشی شده، به ترتیب دمای تفجوشی در جدول ۳-۴ تا جدول ۳-۶ آورده شده است. با توجه به میانگین سختی نمونه‌ها (جدول ۳-۷) نتیجه می‌شود که با افزایش دمای تفجوشی، سختی میکرو لوله‌ی تفجوشی شده نیز افزایش می‌یابد. این افزایش سختی به دلیل چگال شدن نمونه است و نشان می‌دهد که دما و زمان تفجوشی ( $1500^{\circ}\text{C}$  به مدت ۲ ساعت) برای رسیدن به سختی مورد نظر مناسب بوده است. سختی به دست آمده بیشتر از سختی است که مانی و پایدار [۳۹] در کار مشابه به دست آورده بودند.

جدول ۳-۴ نتایج به دست آمده از آزمون میکرو سختی سنجی نمونه تفجوشی شده در دمای  $1300^{\circ}\text{C}$

| شماره | لنز | $d_1$<br>( $\mu\text{m}$ ) | $d_2$<br>( $\mu\text{m}$ ) | متوسط قطر<br>( $\mu\text{m}$ ) | عمق اثر<br>( $\mu\text{m}$ ) | نیرو<br>(kg) | سختی<br>(GPa) |
|-------|-----|----------------------------|----------------------------|--------------------------------|------------------------------|--------------|---------------|
| ۱     | ۲۰× | ۳۶/۷                       | ۳۶/۱                       | ۳۶/۴                           | ۷/۴                          | ۰/۳          | ۴/۱۹۹         |
| ۲     | ۲۰× | ۳۰/۹                       | ۳۰/۳                       | ۳۰/۶                           | ۶/۲                          | ۰/۳          | ۵/۹۴۱         |

|   |     |      |      |      |     |     |       |
|---|-----|------|------|------|-----|-----|-------|
| ۳ | ۲۰× | ۳۰   | ۲۹/۷ | ۲۹/۹ | ۶   | ۰/۳ | ۶/۲۴۴ |
| ۴ | ۲۰× | ۳۰/۷ | ۲۹/۴ | ۳۰/۱ | ۶/۱ | ۰/۳ | ۶/۱۶۱ |
| ۵ | ۲۰× | ۳۰/۵ | ۳۰/۳ | ۳۰/۴ | ۶/۱ | ۰/۳ | ۶/۰۲۰ |

جدول ۵-۳ نتایج به دست آمده از آزمون میکرو سختی سنجی نمونه تفجوشی شده در دمای °C ۱۴۰۰

| شماره | لنز | d <sub>1</sub><br>(μm) | d <sub>2</sub><br>(μm) | متوسط قطر<br>(μm) | عمق اثر<br>(μm) | نیرو<br>(kg) | سختی<br>(GPa) |
|-------|-----|------------------------|------------------------|-------------------|-----------------|--------------|---------------|
| ۱     | ۲۰× | ۱۸/۳                   | ۱۸/۹                   | ۱۸/۶              | ۳/۸             | ۰/۳          | ۱۶/۰۸۰        |
| ۲     | ۲۰× | ۱۹/۲                   | ۱۸/۴                   | ۱۸/۸              | ۳/۸             | ۰/۳          | ۱۵/۷۴۰        |
| ۳     | ۲۰× | ۱۸/۶                   | ۱۸                     | ۱۸/۳              | ۳/۷             | ۰/۳          | ۱۶/۶۱۲        |
| ۴     | ۲۰× | ۱۸/۷                   | ۱۸/۶                   | ۱۸/۷              | ۳/۸             | ۰/۳          | ۱۵/۹۹۴        |
| ۵     | ۲۰× | ۱۹/۸                   | ۱۷/۷                   | ۱۸/۸              | ۳/۸             | ۰/۳          | ۱۵/۸۲۴        |

جدول ۶-۳ نتایج به دست آمده از آزمون میکرو سختی سنجی نمونه تفجوشی شده در دمای °C ۱۵۰۰

| شماره | لنز | d <sub>1</sub><br>(μm) | d <sub>2</sub><br>(μm) | متوسط قطر<br>(μm) | عمق اثر<br>(μm) | نیرو<br>(kg) | سختی<br>(GPa) |
|-------|-----|------------------------|------------------------|-------------------|-----------------|--------------|---------------|
| ۱     | ۲۰× | ۱۸                     | ۱۷/۶                   | ۱۷/۸              | ۳/۶             | ۰/۳          | ۱۷/۵۵۸        |
| ۲     | ۲۰× | ۱۷/۱                   | ۱۷/۴                   | ۱۷/۳              | ۳/۵             | ۰/۳          | ۱۸/۶۹۶        |
| ۳     | ۲۰× | ۱۷/۸                   | ۱۷/۶                   | ۱۷/۷              | ۳/۶             | ۰/۳          | ۱۷/۷۵۷        |
| ۴     | ۲۰× | ۱۸                     | ۱۷/۵                   | ۱۷/۸              | ۳/۶             | ۰/۳          | ۱۷/۶۵۷        |
| ۵     | ۲۰× | ۱۷/۸                   | ۱۷/۱                   | ۱۷/۵              | ۳/۵             | ۰/۳          | ۱۸/۲۷۰        |

جدول ۷-۳ میانگین سختی و انحراف معیار نمونه‌های تفجوشی شده در دماهای مختلف

| دمای تفجوشی        | ۱۳۰۰ °C | ۱۴۰۰ °C | ۱۵۰۰ °C |
|--------------------|---------|---------|---------|
| میانگین سختی (GPa) | ۵/۷۱۳   | ۱۶/۰۵   | ۱۷/۹۸   |
| انحراف معیار       | ۰/۸۵۴   | ۰/۳۴۱   | ۰/۴۸۱   |

### ۳-۳-۲- نتایج چقرمگی شکست

با توجه به نتایج چقرمگی شکست (جدول ۳-۸) نمونه‌های تفجوشی شده در دمای °C ۱۳۰۰ دارای پایین‌ترین چقرمگی شکست هستند که نشان می‌دهد نمونه به‌طور کامل تفجوشی نشده است و مقاومت در برابر شکست بسیار پایینی دارد. با افزایش دمای تفجوشی، چقرمگی شکست نیز افزایش یافته است. افزایش چقرمگی شکست به معنی این است که برای شکست نمونه نیاز به تنش بیشتری است. در یک پژوهش مشابه، مانی و پایدار [۳۹] چقرمگی شکست ۲/۱۱ GPa را بدست آورده بودند.

### ۳-۴- نتایج آزمون استحکام خمشی و توزیع وایبل

پس از مقایسه نتایج به‌دست‌آمده از آزمون استحکام خمشی نمونه‌های تفجوشی شده در دماهای مختلف، پراکندگی آماری داده‌ها و احتمال بقای نمونه‌ی تفجوشی شده در دماهای مختلف به‌وسیله توزیع وایبل بررسی می‌شود.

### ۳-۴-۱- نتایج آزمون استحکام خمشی

مقادیر استحکام خمشی به‌دست‌آمده برای نمونه‌های تفجوشی شده در سه دمای °C ۱۴۰۰-۱۵۰۰-۱۳۰۰ به ترتیب در جدول ۳-۹ تا جدول ۳-۱۱ آورده شده است. با توجه به میانگین استحکام خمشی نمونه‌ها در دماهای مختلف و همچنین انحراف معیار آن‌ها (جدول ۳-۱۲)، مشاهده شد که با افزایش دمای تفجوشی، استحکام نمونه‌ها نیز افزایش یافته و متعاقباً پراکندگی داده‌ها کاهش یافته است. پرواضح است که پراکندگی کمتر داده‌های استحکام خمشی، نشان‌دهنده وجود عیوب (تخلخل، ترک و...) کمتر است.

جدول ۳-۸ چقرمگی شکست نمونه‌های تفجوشی شده در دماهای مختلف

| دمای تفجوشی     | °C ۱۳۰۰ | °C ۱۴۰۰ | °C ۱۵۰۰ |
|-----------------|---------|---------|---------|
| مدول یانگ (GPa) | ۲۱۵     | ۲۱۵     | ۲۱۵     |

|                                                 |       |       |       |
|-------------------------------------------------|-------|-------|-------|
| قطر اثر ( $\mu\text{m}$ )                       | ۳۰/۴  | ۱۸/۴  | ۱۷/۶  |
| طول ترک ( $\mu\text{m}$ )                       | ۸۵    | ۱۱/۲  | ۹/۸   |
| چقرمگی شکست ( $\text{MPa}\cdot\text{m}^{0.5}$ ) | ۰/۳۹۸ | ۲/۹۵۵ | ۳/۳۲۵ |

جدول ۹-۳ نتایج به دست آمده از آزمون خمش سه نقطه نمونه تفجوشی شده در دمای  $1300^\circ\text{C}$

| نمونه | نیروی شکست (N) | فاصله بین دو نگه دارنده (mm) | قطر بیرونی (mm) | قطر داخلی (mm) | استحکام خمشی (MPa) |
|-------|----------------|------------------------------|-----------------|----------------|--------------------|
| ۱     | ۱/۵۰           |                              |                 |                | ۹۴/۱۶              |
| ۲     | ۰/۹۷           |                              |                 |                | ۶۰/۸۹              |
| ۳     | ۰/۶۲           |                              |                 |                | ۳۸/۹۲              |
| ۴     | ۱/۲۲           |                              |                 |                | ۷۶/۵۸              |
| ۵     | ۰/۵۰           |                              |                 |                | ۳۱/۳۸              |
| ۶     | ۱/۶۰           | ۲۰                           | ۱/۰۰۷           | ۰/۶۷۸          | ۱۰۰/۴۳             |
| ۷     | ۰/۷۳           |                              |                 |                | ۴۵/۸۲              |
| ۸     | ۰/۶۶           |                              |                 |                | ۴۱/۴۳              |
| ۹     | ۱/۰۲           |                              |                 |                | ۶۴/۰۳              |
| ۱۰    | ۰/۸۱           |                              |                 |                | ۵۰/۸۴              |

جدول ۱۰-۳ نتایج به دست آمده از آزمون خمش سه نقطه نمونه تفجوشی شده در دمای  $1400^\circ\text{C}$

| نمونه | نیروی شکست (N) | فاصله بین دو نگه دارنده (mm) | قطر بیرونی (mm) | قطر داخلی (mm) | استحکام خمشی (MPa) |
|-------|----------------|------------------------------|-----------------|----------------|--------------------|
| ۱     | ۲/۴۵           |                              |                 |                | ۱۶۱/۳۵             |
| ۲     | ۲/۱۸           |                              |                 |                | ۱۴۳/۵۶             |
| ۳     | ۱/۶۸           |                              |                 |                | ۱۱۰/۶۴             |
| ۴     | ۱/۵۲           |                              |                 |                | ۱۰۰/۱۰             |
| ۵     | ۲/۲۹           |                              |                 |                | ۱۵۰/۸۱             |
| ۶     | ۱/۸۶           | ۲۰                           | ۱               | ۰/۶۹           | ۱۲۲/۴۹             |

|    |      |        |
|----|------|--------|
| ۷  | ۲/۳۵ | ۱۵۴/۷۶ |
| ۸  | ۲/۱۹ | ۱۴۴/۲۲ |
| ۹  | ۱/۶۳ | ۱۰۷/۳۴ |
| ۱۰ | ۲/۰۷ | ۱۳۶/۳۲ |

جدول ۱۱-۳ نتایج به دست آمده از آزمون خمش سه نقطه نمونه تفجوشی شده در دمای °C ۱۵۰۰

| نمونه | نیروی شکست<br>(N) | فاصله بین دو<br>نگهدارنده (mm) | قطر بیرونی<br>(mm) | قطر داخلی<br>(mm) | استحکام خمشی<br>(MPa) |
|-------|-------------------|--------------------------------|--------------------|-------------------|-----------------------|
| ۱     | ۳/۰۰              |                                |                    |                   | ۲۴۴/۷۵                |
| ۲     | ۲/۹۰              |                                |                    |                   | ۲۳۶/۵۹                |
| ۳     | ۳/۱۵              |                                |                    |                   | ۲۵۶/۹۹                |
| ۴     | ۳/۴۸              |                                |                    |                   | ۲۸۳/۹۱                |
| ۵     | ۳/۲۷              |                                |                    |                   | ۲۶۶/۷۸                |
| ۶     | ۳/۱۱              | ۲۰                             | ۰/۹۵               | ۰/۶۸۶             | ۲۵۳/۷۲                |
| ۷     | ۲/۹۱              |                                |                    |                   | ۲۳۷/۴۰                |
| ۸     | ۳/۳۲              |                                |                    |                   | ۲۷۰/۸۵                |
| ۹     | ۳/۰۲              |                                |                    |                   | ۲۴۶/۳۸                |
| ۱۰    | ۳/۴۴              |                                |                    |                   | ۲۸۰/۶۴                |

جدول ۱۲-۳ میانگین استحکام خمشی و انحراف معیار نمونه‌های تفجوشی شده در دماهای مختلف.

| دمای تفجوشی                | ۱۳۰۰ °C | ۱۴۰۰ °C | ۱۵۰۰ °C |
|----------------------------|---------|---------|---------|
| میانگین استحکام خمشی (MPa) | ۶۰/۴۵   | ۱۳۳/۱۶  | ۲۵۷/۸۰  |
| انحراف معیار               | ۲۳/۵۳   | ۲۱/۵۸   | ۱۷/۱۲   |

مانی و پایدار [۳۹] استحکام خمشی ۲۴۷/۲ MPa را برای میکرولوله چند لایه ساخته شده به

روش اکستروژن به دست آورده بودند.



### ۳-۴-۲- نتایج توزیع وایبل

داده‌های به‌دست‌آمده مدول وایبل نمونه‌های تف‌جوشی شده در دماهای مختلف در جدول ۳-۱۳ تا جدول ۳-۱۵ آورده شده و طبق آن‌ها، نمودار  $-\ln \ln (1/S_j)$  برحسب  $\ln(\sigma_j)$  رسم شده است. تصویر این نمودار را در شکل ۳-۱۸ می‌توان مشاهده کرد.

مشاهده می‌شود که با افزایش دما، شیب خط افزایش‌یافته است. افزایش شیب خط که همان مدول وایبل است، پراکندگی کمتر داده‌ها را نشان می‌دهد. همچنین مدول وایبل نسبت عکس با میزان تخلخل و عیوب دارد. پس افزایش مدول وایبل از طرفی کاهش عیوب را نشان می‌دهد و از طرفی افزایش چگالی را تأیید می‌کند.

استحکام وایبل، مدول وایبل و احتمال بقا برای نمونه‌های تف‌جوشی شده در دماهای مختلف در جدول ۳-۱۶ به منظور مقایسه آورده شده است.

جدول ۳-۱۳ داده‌های به‌دست‌آمده مدول وایبل نمونه تف‌جوشی شده در دمای  $1300^\circ\text{C}$

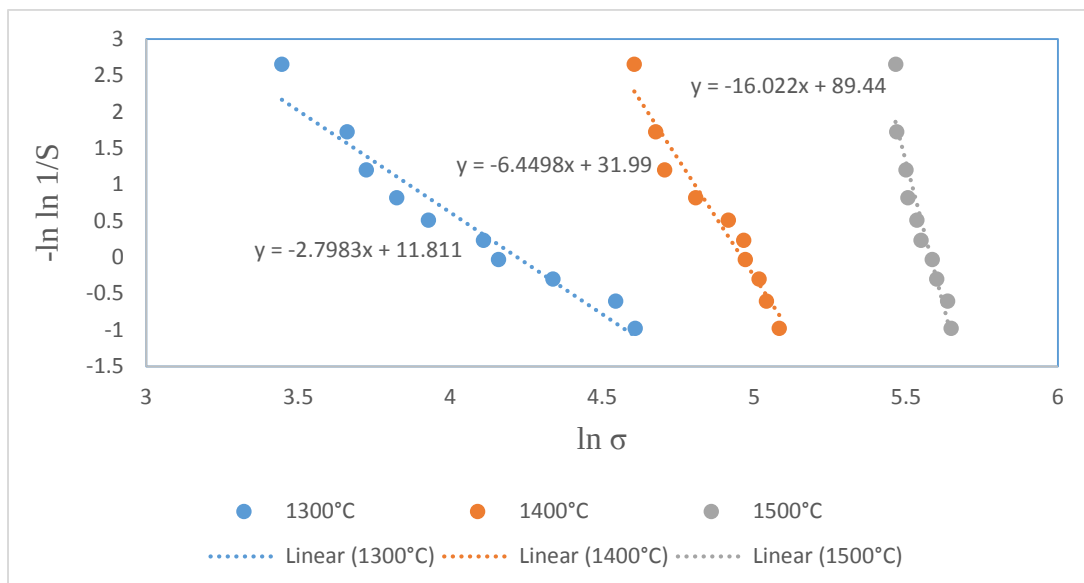
| j  | $S_j$ | $\sigma_j$ (MPa) | $\ln \sigma_j$ | $-\ln \ln(1/S_j)$ |
|----|-------|------------------|----------------|-------------------|
| ۱  | ۰/۹۳۲ | ۳۱/۳۸            | ۳/۴۴۶          | ۲/۶۵۳۲            |
| ۲  | ۰/۸۳۷ | ۳۸/۹۲            | ۳/۶۶۱          | ۱/۷۲۶۰            |
| ۳  | ۰/۷۴۰ | ۴۱/۴۳            | ۳/۷۲۴          | ۱/۲۰۰۰            |
| ۴  | ۰/۶۴۴ | ۴۵/۸۲            | ۳/۸۲۴          | ۰/۸۲۰۰            |
| ۵  | ۰/۵۴۸ | ۵۰/۸۴            | ۳/۹۲۸          | ۰/۵۰۸۰            |
| ۶  | ۰/۴۵۲ | ۶۰/۸۹            | ۴/۱۰۹          | ۰/۲۳۱۰            |
| ۷  | ۰/۳۵۶ | ۶۴/۰۳            | ۴/۱۵۹          | -۰/۰۳۲۰           |
| ۸  | ۰/۲۶۰ | ۷۶/۵۸            | ۴/۳۳۸          | -۰/۲۹۸۰           |
| ۹  | ۰/۱۶۰ | ۹۴/۱۶            | ۴/۵۴۴          | -۰/۶۰۶۰           |
| ۱۰ | ۰/۰۷۰ | ۱۰۰/۴۳           | ۴/۶۰۹          | -۰/۹۷۸۰           |

جدول ۱۴-۳ داده‌های به‌دست‌آمده مدول وایبل نمونه تفجوشی شده در دمای °C ۱۴۰۰

| j  | $S_j$ | $\sigma_j$ (MPa) | $\ln \sigma_j$ | $-\ln \ln(1/S_j)$ |
|----|-------|------------------|----------------|-------------------|
| ۱  | ۰/۹۳۲ | ۱۰۰/۱۰           | ۴/۶۰۶          | ۲/۶۵۳۲            |
| ۲  | ۰/۸۳۷ | ۱۰۷/۳۴           | ۴/۶۷۶          | ۱/۷۲۶۰            |
| ۳  | ۰/۷۴۰ | ۱۱۰/۶۴           | ۴/۷۰۶          | ۱/۲۰۰۰            |
| ۴  | ۰/۶۴۴ | ۱۲۲/۴۹           | ۴/۸۰۸          | ۰/۸۲۰۰            |
| ۵  | ۰/۵۴۸ | ۱۳۶/۳۲           | ۴/۹۱۵          | ۰/۵۰۸۰            |
| ۶  | ۰/۴۵۲ | ۱۴۳/۵۶           | ۴/۹۶۶          | ۰/۲۳۱۰            |
| ۷  | ۰/۳۵۶ | ۱۴۴/۲۲           | ۴/۹۷۱          | -۰/۰۳۲۰           |
| ۸  | ۰/۲۶۰ | ۱۵۰/۸۱           | ۵/۰۱۶          | -۰/۲۹۸۰           |
| ۹  | ۰/۱۶۰ | ۱۵۴/۷۶           | ۵/۰۴۱          | -۰/۶۰۶۰           |
| ۱۰ | ۰/۰۷۰ | ۱۶۱/۳۵           | ۵/۰۸۳          | -۰/۹۷۸۰           |

جدول ۱۵-۳ داده‌های به‌دست‌آمده مدول وایبل نمونه تفجوشی شده در دمای °C ۱۵۰۰

| j  | $S_j$ | $\sigma_j$ (MPa) | $\ln \sigma_j$ | $-\ln \ln(1/S_j)$ |
|----|-------|------------------|----------------|-------------------|
| ۱  | ۰/۹۳۲ | ۲۳۶/۵۹           | ۵/۴۶۶          | ۲/۶۵۳۲            |
| ۲  | ۰/۸۳۷ | ۲۳۷/۴۰           | ۵/۴۶۹          | ۱/۷۲۶۰            |
| ۳  | ۰/۷۴۰ | ۲۴۴/۷۵           | ۵/۵۰۰          | ۱/۲۰۰۰            |
| ۴  | ۰/۶۴۴ | ۲۴۶/۳۸           | ۵/۵۰۶          | ۰/۸۲۰۰            |
| ۵  | ۰/۵۴۸ | ۲۵۳/۷۲           | ۵/۵۳۶          | ۰/۵۰۸۰            |
| ۶  | ۰/۴۵۲ | ۲۵۶/۹۹           | ۵/۵۴۹          | ۰/۲۳۱۰            |
| ۷  | ۰/۳۵۶ | ۲۶۶/۷۸           | ۵/۵۸۶          | -۰/۰۳۲۰           |
| ۸  | ۰/۲۶۰ | ۲۷۰/۸۵           | ۵/۶۰۱          | -۰/۲۹۸۰           |
| ۹  | ۰/۱۶۰ | ۲۸۰/۶۴           | ۵/۶۳۷          | -۰/۶۰۶۰           |
| ۱۰ | ۰/۰۷۰ | ۲۸۳/۹۱           | ۵/۶۴۸          | -۰/۹۷۸۰           |



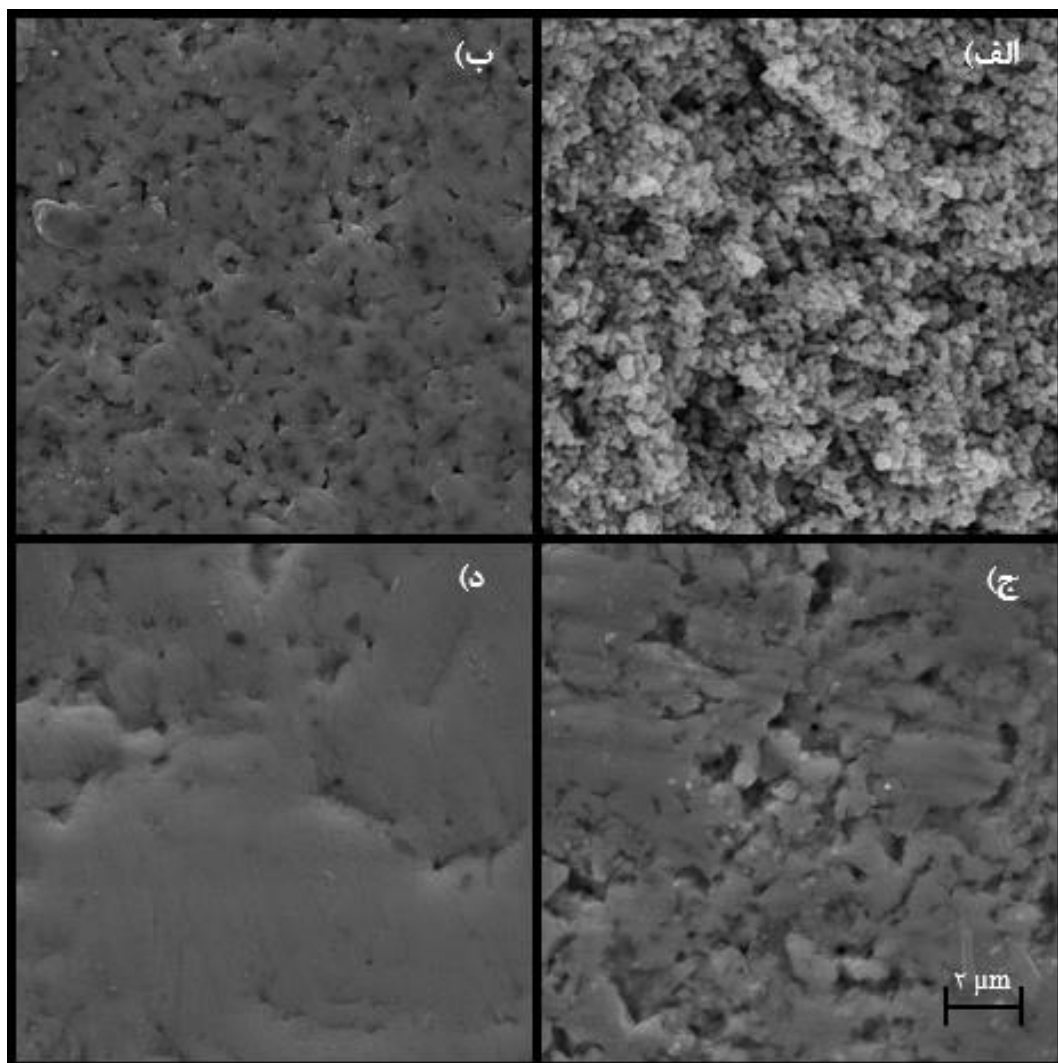
شکل ۳-۱۸ نمودار وایبل نمونه‌های تفجوشی شده در دماهای مختلف.

جدول ۳-۱۶ خواص وایبل نمونه‌های تفجوشی شده در دماهای مختلف

| دمای تفجوشی         | ۱۳۰۰ °C | ۱۴۰۰ °C | ۱۵۰۰ °C |
|---------------------|---------|---------|---------|
| استحکام وایبل (MPa) | ۶۸/۱    | ۱۴۲/۶   | ۲۶۵/۷   |
| مدول وایبل          | ۲/۷۹    | ۶/۴۵    | ۱۶/۰۲   |
| احتمال بقا (MPa)    | ۵/۷۶    | ۴۸/۸۵   | ۱۷۲/۶۴  |

### ۳-۵- نتایج آزمون میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی

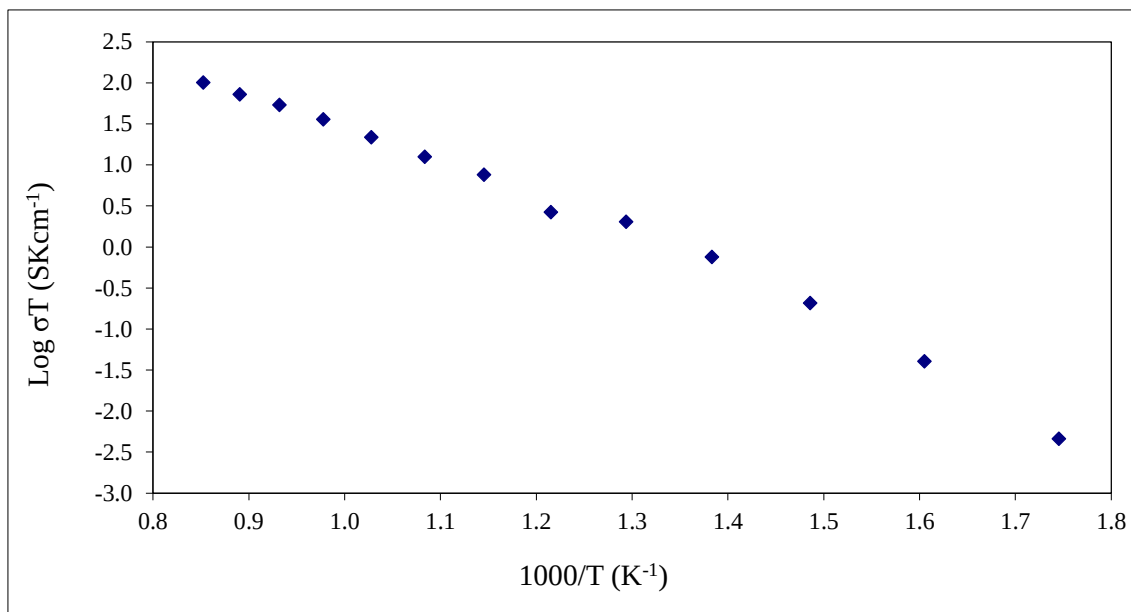
تصاویر به‌دست‌آمده از آزمون FESEM بر روی لایه الکترولیت تر و نمونه‌های تفجوشی شده در دماهای مختلف با بزرگنمایی ۱۰۰۰۰ برابر در شکل ۳-۱۹ آورده شده است. تصاویر به‌دست‌آمده نشان می‌دهد که نمونه به صورت همگن اکستروود شده و دارای تخلخل‌های زیاد است و با افزایش دمای تفجوشی، درصد حجمی تخلخل‌ها کاهش یافته است. به‌گونه‌ای که در نمونه تفجوشی شده در دمای ۱۵۰۰ °C تخلخل به حداقل رسیده است.



شکل ۳-۱۹ تصاویر FESEM لایه الکترولیت (الف) تر (ب) تفجوشی شده در دمای  $1300^{\circ}\text{C}$  (ج) تفجوشی شده در دمای  $1400^{\circ}\text{C}$  (د) تفجوشی شده در دمای  $1500^{\circ}\text{C}$ .

### ۳-۶- نتایج رسانایی الکتریکی

روش امپدانس الکتروشیمیایی که در دماهای مختلف در طیف فرکانس  $1\text{ mHz}$  تا  $7\text{ MHz}$  روی نمونه تفجوشی شده در دمای  $1500^{\circ}\text{C}$  انجام شد؛ نشان داد که رسانایی الکتریکی نمونه تفجوشی شده با مقالات مشابه تطابق دارد و با افزایش دما رسانایی افزایش پیدا می‌کند (شکل ۳-۲۰).



شکل ۲۰-۳ رسانایی الکتریکی نمونه تفجوشی شده در دمای ۱۵۰۰ °C.



## فصل چهارم

### نتیجه گیری

#### ۱-۴- نتیجه گیری

نتایج حاصل از این پژوهش به شرح زیر بود:

۱- قالب اکستروژن طراحی شده توانایی تولید مقطع دایره‌ای با قطر ۱ mm و شکل سطح ثابت را دارد.

۲- در این پژوهش از پودر 8YSZ برای تولید لایه الکترولیت، پودر گرافیت برای خمیر هسته فدا شونده و آب مقطر دیونیزه، گلیسرین و متیل سلولز به ترتیب به عنوان حلال، روان‌ساز و چسب استفاده شد.

۳- بر اساس نتایج آزمون‌های رئولوژی، ترکیب بهینه خمیر 8YSZ و خمیر گرافیت با خواص رئولوژی مطلوب اکستروژن به دست آمد. ترکیب بهینه خمیر الکترولیت به درصد وزنی، دارای ۷۷/۵٪ پودر 8YSZ، ۱۷٪ آب مقطر دیونیزه، ۳٪ گلیسرین و ۲/۵٪ متیل سلولز بود. ترکیب بهینه خمیر هسته نیز به درصد وزنی، دارای ۷۹٪ پودر گرافیت، ۱۲/۵٪ آب مقطر دیونیزه، ۲٪ گلیسرین و ۶/۵٪ متیل سلولز بود.

۴- با استفاده از قالب اکستروژن طراحی شده، خمیر 8YSZ و گرافیت به صورت هم‌زمان اکستروژن شد و نمونه‌های تر با نسبت ضخامت لایه الکترولیت به قطر ۲۱/۹٪ به دست آمد.

۵- با استفاده از آزمون‌های رئولوژی، مدول یانگ و استحکام کششی نمونه‌های تر به دست آمد که به ترتیب برابر با ۱/۸۴ GPa و ۳/۳۷ MPa بود.

۶- نمونه‌ها در سه دمای ۱۵۰۰-۱۴۰۰-۱۳۰۰ °C به مدت ۲ ساعت تفجوشی شدند. بر اساس نتایج به دست آمده از آزمون‌های مکانیکی و بررسی چگالی ثابت شد که حداقل دمای تفجوشی برای 8YSZ برابر با ۱۴۰۰ °C است و بالاترین خواص مکانیکی مربوط به نمونه تفجوشی شده در دمای ۱۵۰۰ °C بود.

۷- با تفجوشی نمونه‌ها در دمای ۱۵۰۰ °C میکرولوله‌هایی با قطر ۹۵۰ μm و ضخامت



جداره  $131 \pm 17 \mu\text{m}$  تولید شد.

۸- نمونه‌های تفجوشی شده در دمای  $1500^\circ\text{C}$  دارای سختی  $18 \pm 0.5 \text{ GPa}$ ، چقرمگی

شکست  $3/325 \text{ MPa.m}^{0.5}$  و استحکام خمشی  $257/80 \pm 17 \text{ MPa}$  با  $99/9\%$  احتمال بقا

در تنش  $172/64 \text{ MPa}$  بودند.

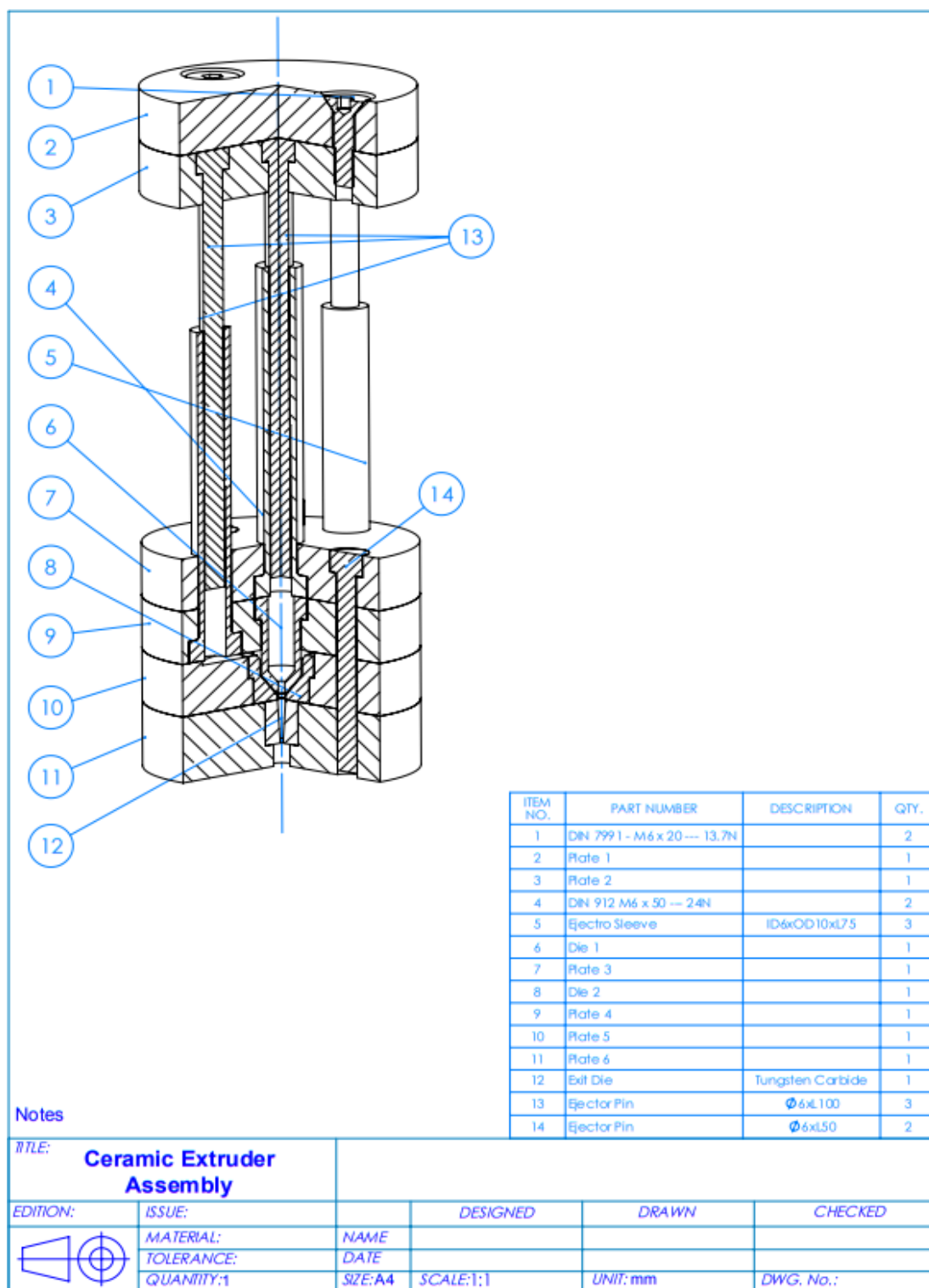
۹- با توجه به تصاویر به‌دست‌آمده از آزمون FESEM ثابت شد که نمونه به‌صورت همگن

اکستروژن شده و با افزایش دمای تفجوشی، درصد حجمی تخلخل‌ها کاهش یافته است.

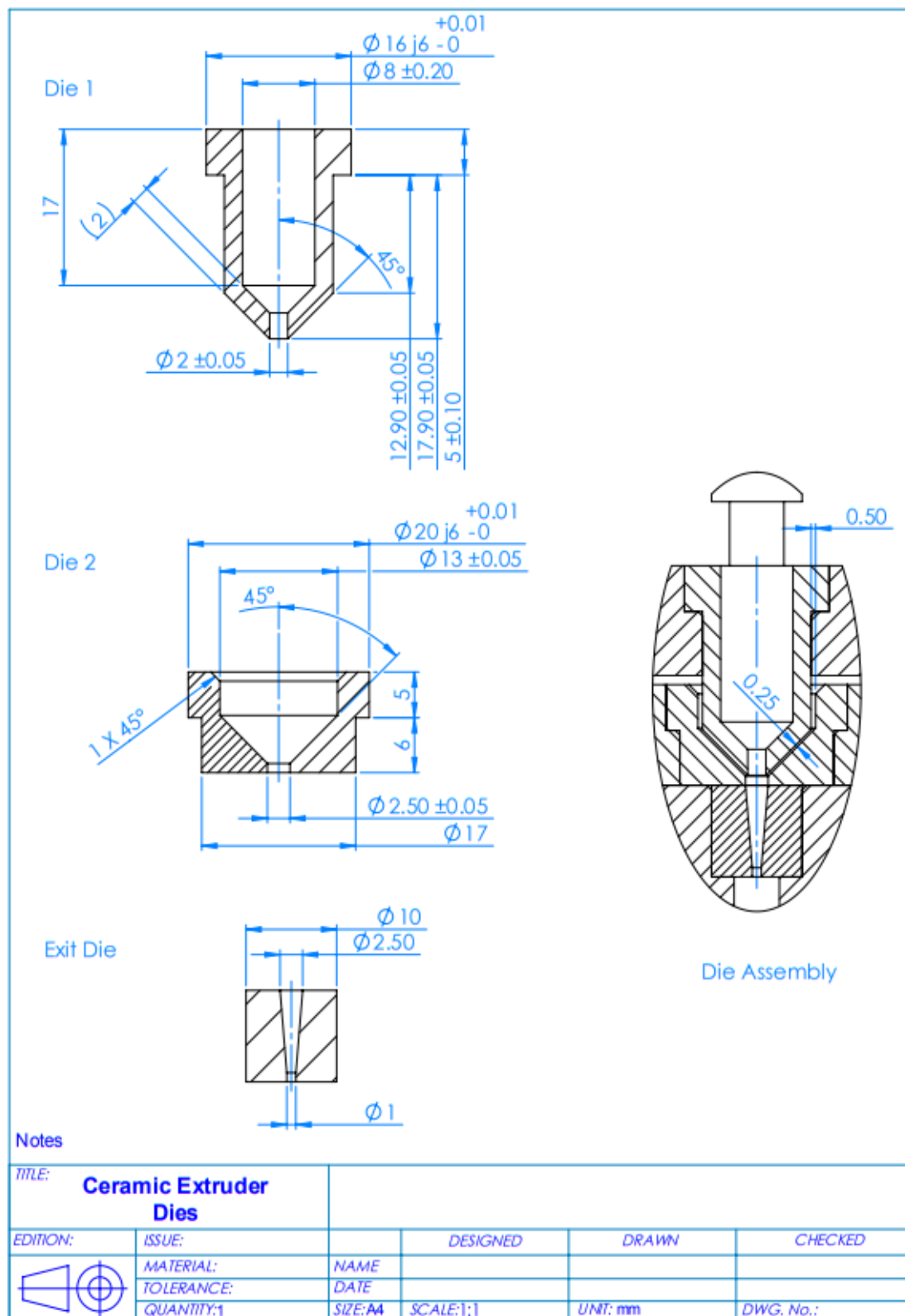
#### ۴-۲- پیشنهاد برای کارهای آینده

انجام اکستروژن ۳ لایه به‌صورت هم‌زمان، استفاده از سیستم‌های چسب و روان‌ساز و همچنین

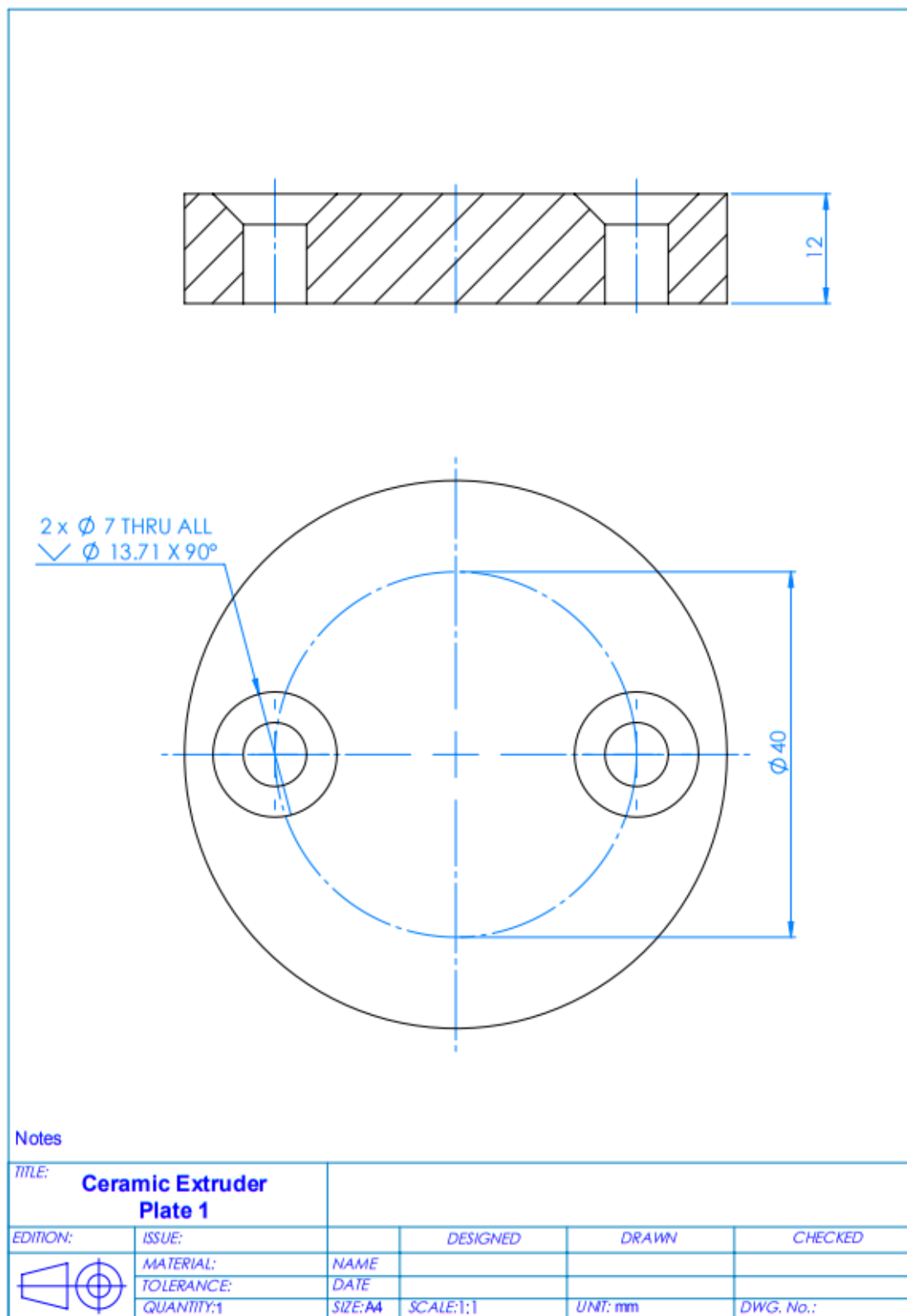
بررسی اثر دما بر فرآیند اکستروژن برای کارهای آینده پیشنهاد می‌شود.



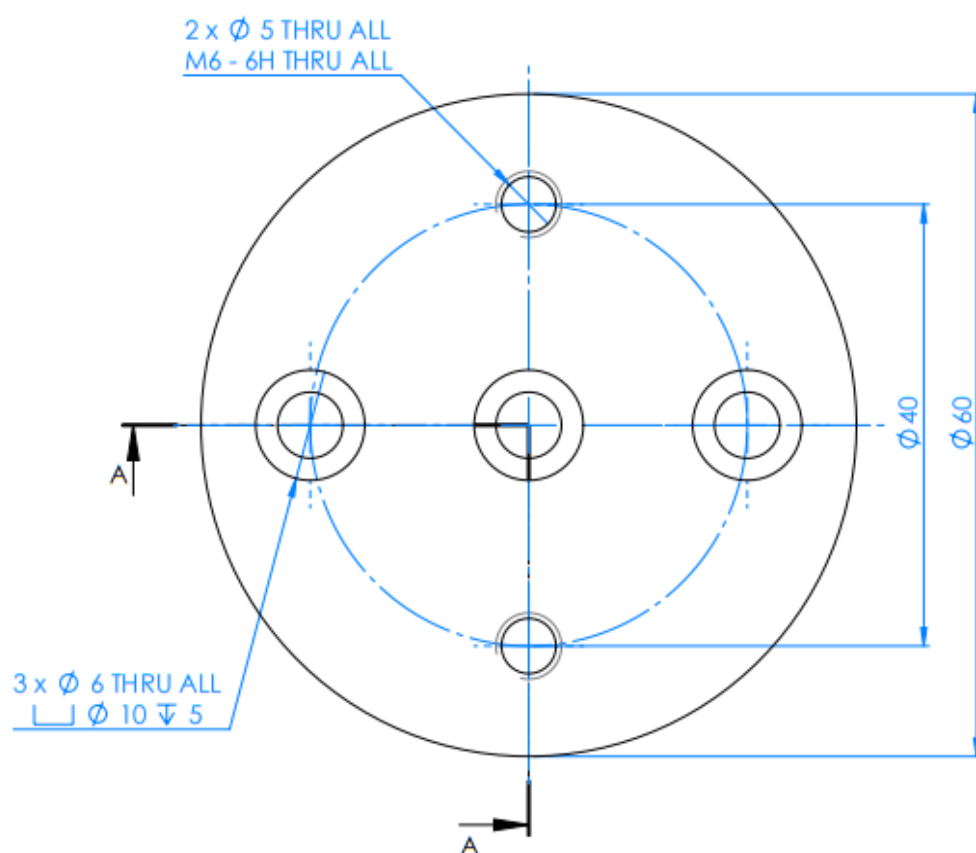
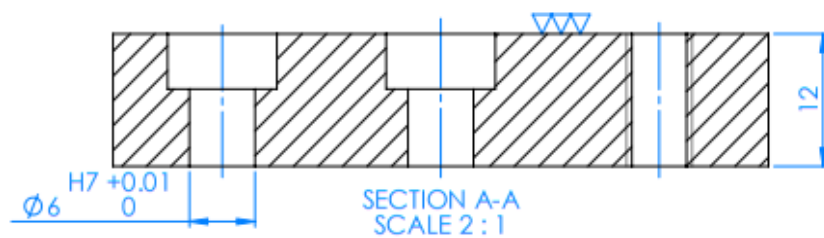
پیوست الف - نقشه قالب اکستروود مونتاژ شده.



پیوست ب - اندازه گذاری قطعات Die قالب.



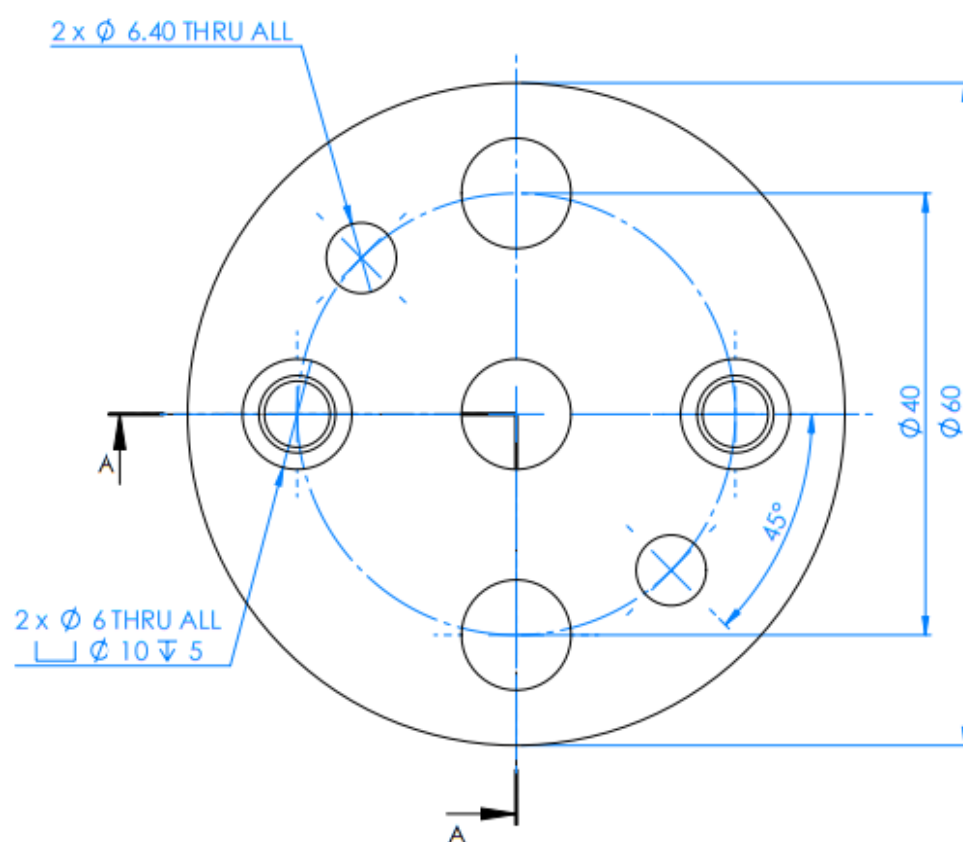
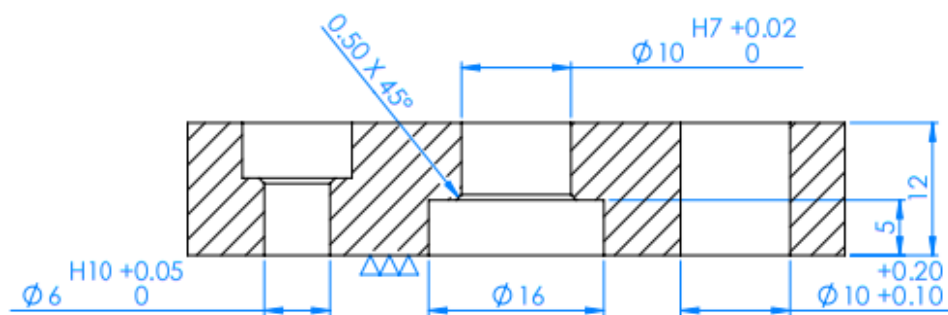
پیوست پ - اندازه گذاری صفحه ۱ قالب.

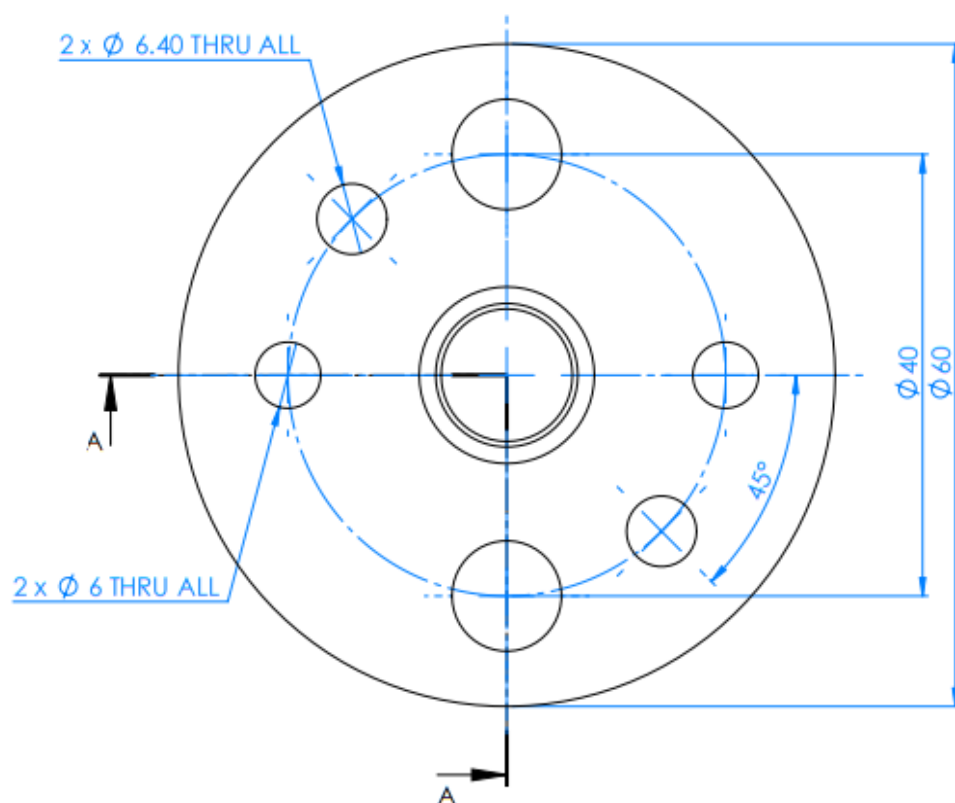
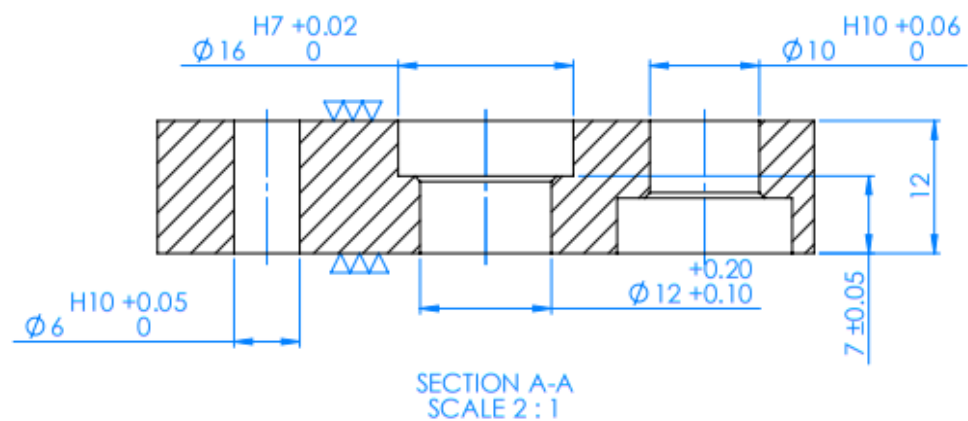


Notes

|                                        |            |          |           |          |           |
|----------------------------------------|------------|----------|-----------|----------|-----------|
| TITLE: <b>Ceramic Extruder Plate 2</b> |            |          |           |          |           |
| EDITION:                               | ISSUE:     | DESIGNED | DRAWN     | CHECKED  |           |
|                                        | MATERIAL:  | NAME     |           |          |           |
|                                        | TOLERANCE: | DATE     |           |          |           |
|                                        | QUANTITY:1 | SIZE: A4 | SCALE:1:1 | UNIT: mm | DWG. No.: |

پیوست ت - اندازه گذاری صفحه ۲ قالب.

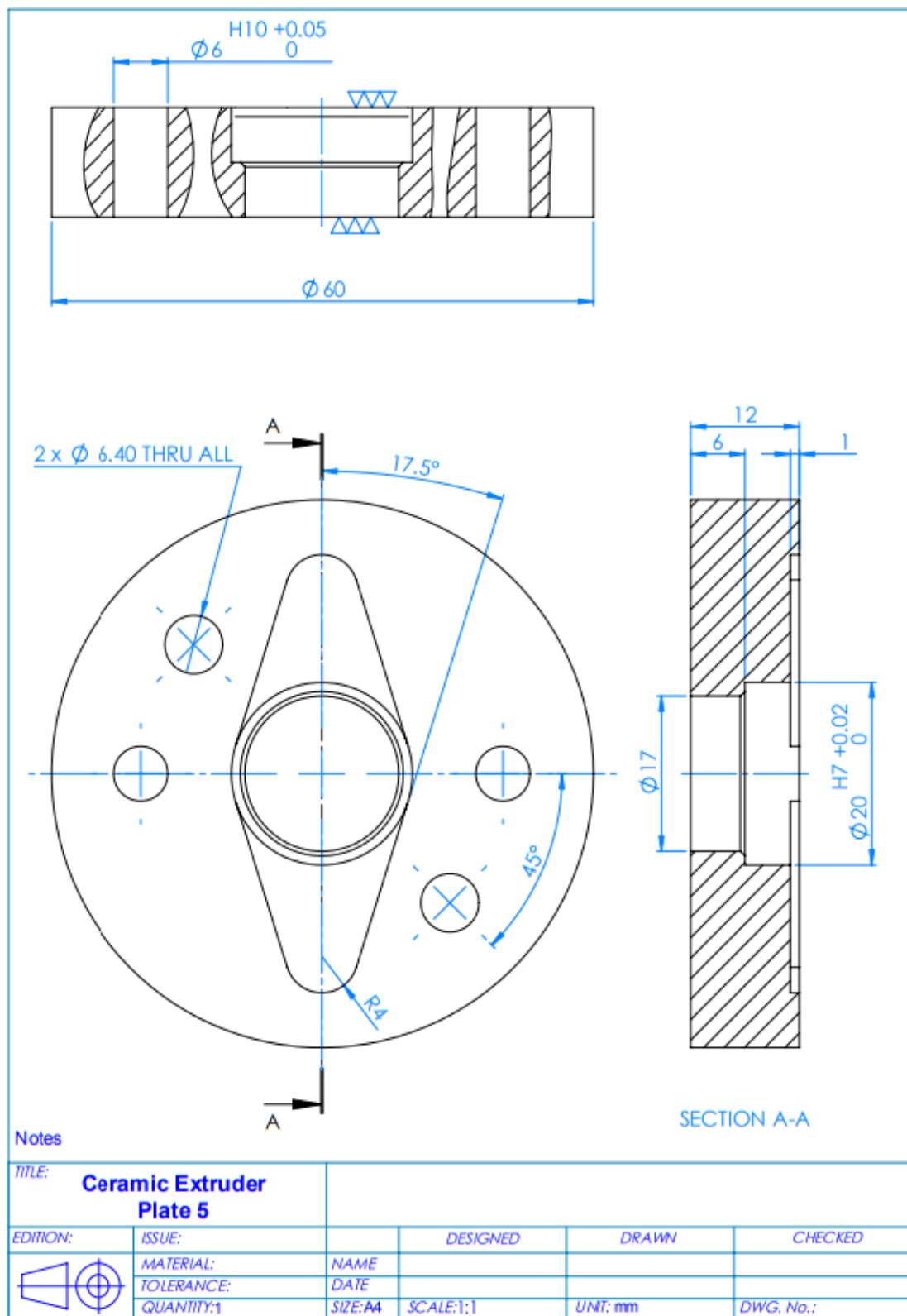




Notes

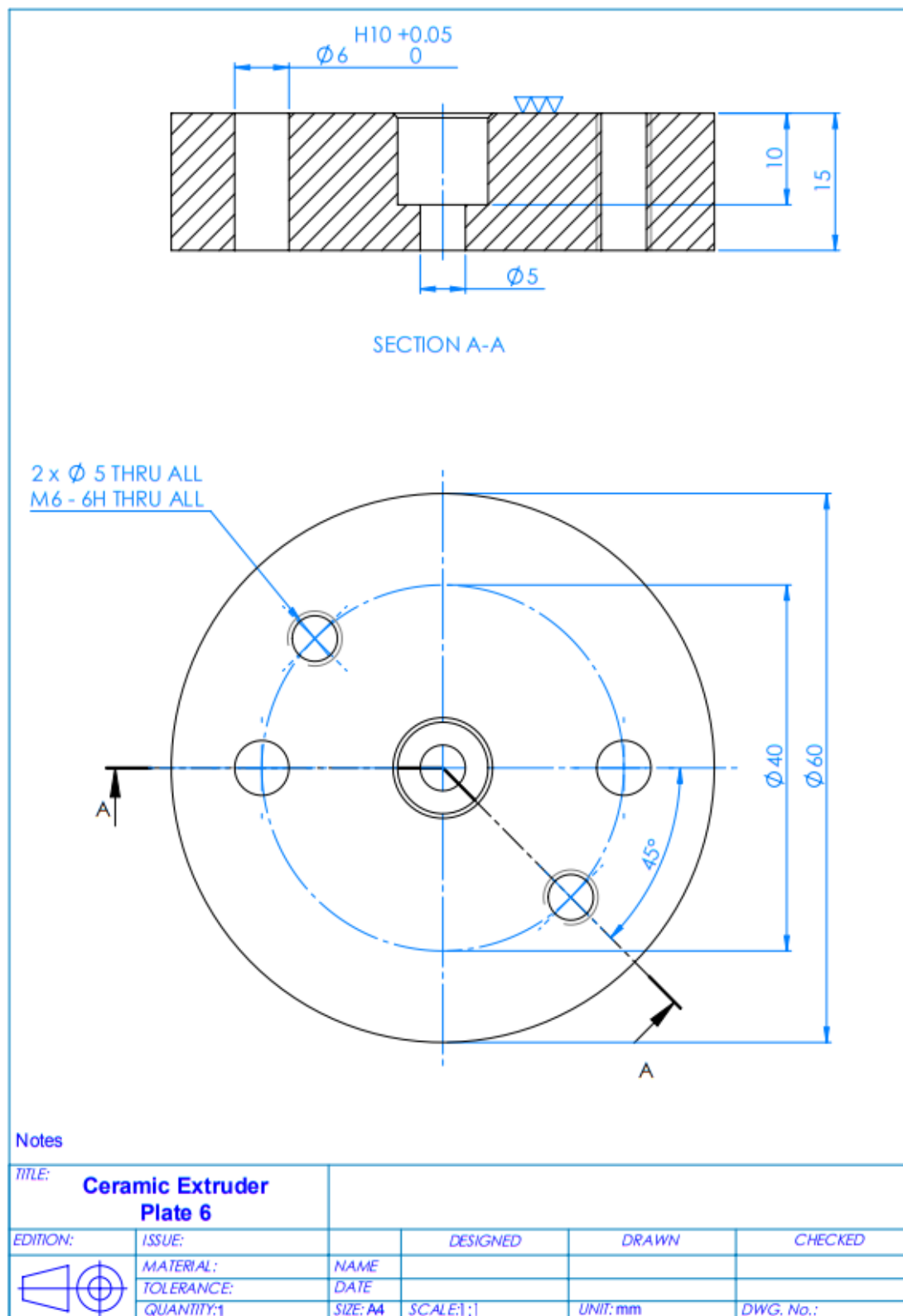
|                                        |            |          |           |          |           |
|----------------------------------------|------------|----------|-----------|----------|-----------|
| TITLE: <b>Ceramic Extruder Plate 4</b> |            |          |           |          |           |
| EDITION:                               | ISSUE:     | DESIGNED | DRAWN     | CHECKED  |           |
|                                        | MATERIAL:  | NAME     |           |          |           |
|                                        | TOLERANCE: | DATE     |           |          |           |
|                                        | QUANTITY:1 | SIZE:A4  | SCALE:1:1 | UNIT: mm | DWG. No.: |

پیوست ج - اندازه گذاری صفحه ۴ قالب.



پیوست چ - اندازه گذاری صفحه ۵ قالب.





پیوست ح - اندازه گذاری صفحه ۶ قالب.

- [1] A. Hornés, M. Torrell, A. Morata, M. Kendall, K. Kendall, and A. Tarancón, "Towards a high fuel utilization and low degradation of micro-tubular solid oxide fuel cells," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 42, no. 19, pp. 13889–13901, 2017.
- [2] S. A. Hajimolana, M. A. Hussain, W. M. A. W. Daud, M. Soroush, and A. Shamiri, "Mathematical modeling of solid oxide fuel cells: A review," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 15, no. 4, pp. 1893–1917, 2011.
- [3] B. Mani, H. A. Tavakolinia, and R. B. Moghadam, "A new design for co-extrusion dies: Fabrication of multi-layer tubes to be used as solid oxide fuel cell," *J. Sci. Adv. Mater. Devices*, vol. 2, no. 4, pp. 425–431, 2017.
- [4] L. Carrette, K. A. Friedrich, and U. Stimming, "Fuel cells–fundamentals and applications," *Fuel cells*, vol. 1, no. 1, pp. 5–39, 2001.
- [5] H. Monzón and M. A. Laguna-Bercero, "Highly stable microtubular cells for portable solid oxide fuel cell applications," *Electrochim. Acta*, vol. 222, pp. 1622–1627, 2016.
- [6] S. Kakac, A. Pramuanjaroenkij, and X. Y. Zhou, "A review of numerical modeling of solid oxide fuel cells," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 32, no. 7, pp. 761–786, 2007.
- [7] A. Buonomano, F. Calise, M. D. d'Accadia, A. Palombo, and M. Vicidomini, "Hybrid solid oxide fuel cells–gas turbine systems for combined heat and power: a review," *Appl. Energy*, vol. 156, pp. 32–85, 2015.
- [8] W.-S. Hsieh, P. Lin, and S.-F. Wang, "Fabrication of electrolyte supported micro-tubular SOFCs using extrusion and dip-coating," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 38, no. 6, pp. 2859–2867, 2013.
- [9] A. B. Stambouli and E. Traversa, "Solid oxide fuel cells (SOFCs): A review of an environmentally clean and efficient source of energy," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 6, no. 5, pp. 433–455, 2002.
- [10] B. Timurkutluk, C. Timurkutluk, M. D. Mat, and Y. Kaplan, "A review on cell/stack designs for high performance solid oxide fuel cells," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 56, pp. 1101–1121, 2016.
- [11] W. Wiyaratn, "Reviews on fuel cell technology for valuable chemicals and energy

- co-generation,” *Eng. J.*, vol. 14, no. 3, pp. 1–14, 2010.
- [12] D. A. A. D. Omkar Yarguddi and Senior, “Fuel Cell Technology: A Review.” pp. 14668–14673, 2014.
- [13] G. Merle, M. Wessling, and K. Nijmeijer, “Anion exchange membranes for alkaline fuel cells: A review,” *J. Memb. Sci.*, vol. 377, no. 1–2, pp. 1–35, 2011.
- [14] A. Dicks and D. A. J. Rand, *Fuel cell systems explained*. Wiley Online Library, 2018.
- [15] Y. Wang, K. S. Chen, J. Mishler, S. C. Cho, and X. C. Adroher, “A review of polymer electrolyte membrane fuel cells: technology, applications, and needs on fundamental research,” *Appl. Energy*, vol. 88, no. 4, pp. 981–1007, 2011.
- [16] A. S. Aricò, V. Baglio, and V. Antonucci, “Direct methanol fuel cells: history, status and perspectives,” *Electrocatal. direct methanol fuel cells*, pp. 1–78, 2009.
- [17] R. He, Q. Li, A. Bach, J. O. Jensen, and N. J. Bjerrum, “Physicochemical properties of phosphoric acid doped polybenzimidazole membranes for fuel cells,” *J. Memb. Sci.*, vol. 277, no. 1–2, pp. 38–45, 2006.
- [18] E. Antolini, “The stability of molten carbonate fuel cell electrodes: a review of recent improvements,” *Appl. Energy*, vol. 88, no. 12, pp. 4274–4293, 2011.
- [۱۹] ش. بزرگمهری، م. حامدی، ح. محبی، ا. قبادزاده و ح. اصلان‌نژاد، “ارزیابی عملکرد و ریزساختار تک سل پیل سوختی اکسید جامد،” نشریه انرژی/ایران ۳۶-۲۱.
- [20] R. De la Torre García, “Production of micro-tubular solid oxide fuel cells.” University of Trento, 2011.
- [21] X. Zhang, S. H. Chan, G. Li, H. K. Ho, J. Li, and Z. Feng, “A review of integration strategies for solid oxide fuel cells,” *J. Power Sources*, vol. 195, no. 3, pp. 685–702, 2010.
- [22] S. C. Singhal and K. Kendall, *High-temperature solid oxide fuel cells: fundamentals, design and applications*. Elsevier, 2003.
- [23] V. Lawlor, S. Griesser, G. Buchinger, A. G. Olabi, S. Cordiner, and D. Meissner, “Review of the micro-tubular solid oxide fuel cell: Part I. Stack design issues and research activities,” *J. Power Sources*, vol. 193, no. 2, pp. 387–399, 2009.
- [24] A. H. M. E. Rahman, M. Kim, J.-H. Kim, and B. T. Lee, “Fabrication of seven cells in single tubular solid oxide fuel cell using multi-pass extrusion process,” *Ceram. Int.*, vol. 36, no. 5, pp. 1577–1580, 2010.
- [25] C. Yang, C. Jin, M. Liu, and F. Chen, “Intermediate temperature micro-tubular

- SOFCs with enhanced performance and thermal stability,” *Electrochem. commun.*, vol. 34, pp. 231–234, 2013.
- [26] M. Hering, J. Brouwer, and W. Winkler, “Evaluation and optimization of a micro-tubular solid oxide fuel cell stack model including an integrated cooling system,” *J. Power Sources*, vol. 303, pp. 10–16, 2016.
- [27] F. Calise, G. Restuccia, and N. Sammes, “Experimental analysis of micro-tubular solid oxide fuel cell fed by hydrogen,” *J. Power Sources*, vol. 195, no. 4, pp. 1163–1170, 2010.
- [28] 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,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 35, no. 1, pp. 1–22, 2015.
- [29] D. Panthi, B. Choi, and A. Tsutsumi, “Performance improvement and redox cycling of a micro-tubular solid oxide fuel cell with a porous zirconia support,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 40, no. 33, pp. 10588–10595, 2015.
- [30] V. Lawlor, “Review of the micro-tubular solid oxide fuel cell (part II: cell design issues and research activities),” *J. Power Sources*, vol. 240, pp. 421–441, 2013.
- [31] N. Vitorino, C. Freitas, M. J. Ribeiro, J. C. C. Abrantes, and J. R. Frade, “Porous hollow tubes processed by extrusion of ceramic emulsions,” *Appl. Clay Sci.*, vol. 105, pp. 60–65, 2015.
- [32] T. Li, Z. Wu, and K. Li, “Single-step fabrication and characterisations of triple-layer ceramic hollow fibres for micro-tubular solid oxide fuel cells (SOFCs),” *J. Memb. Sci.*, vol. 449, pp. 1–8, 2014.
- [33] T. W. Pike, “Development and processing of solid oxide fuel cell materials.” University of Birmingham, 2015.
- [34] R. Baxter, N. Hastings, A. Law, and E. J. . Glass, *Extrusion in Ceramics*, vol. 39, no. 5. 2008.
- [35] S. H. Ahmad, S. M. Jamil, M. H. D. Othman, M. A. Rahman, J. Jaafar, and A. F. Ismail, “Co-extruded dual-layer hollow fiber with different electrolyte structure for a high temperature micro-tubular solid oxide fuel cell,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 42, no. 14, pp. 9116–9124, 2017.
- [36] T. Jardiel, B. Levenfeld, R. Jimenez, and A. Varez, “Fabrication of 8-YSZ thin-wall tubes by powder extrusion moulding for SOFC electrolytes,” *Ceram. Int.*, vol. 35, no. 6, pp. 2329–2335, 2009.

- [37] A. Mat, M. Canavar, B. Timurkutluk, and Y. Kaplan, "Investigation of micro-tube solid oxide fuel cell fabrication using extrusion method," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 41, no. 23, pp. 10037–10043, 2016.
- [38] J. Powell and S. Blackburn, "Co-extrusion of multilayered ceramic micro-tubes for use as solid oxide fuel cells," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 30, no. 14, pp. 2859–2870, 2010.
- [39] B. Mani and M. H. Paydar, "Mechanical behaviour of multi-layer half-cells of microtubular solid oxide fuel cells fabricated by the co-extrusion process," *Ceram. Int.*, vol. 42, no. 3, pp. 4194–4203, 2016.
- [40] F. Händle, *Extrusion in ceramics*. Springer Science & Business Media, 2007.
- [41] T. G. Mezger, *The rheology handbook: for users of rotational and oscillatory rheometers*, 4th ed. Vincentz Network; 4 edition (July 15, 2014), 2014.
- [42] T. G. Mezger, *The rheology handbook: for users of rotational and oscillatory rheometers*. Vincentz Network GmbH & Co KG, 2006.
- [43] N. Droushiotis, U. Doraswami, D. Ivey, M. H. D. Othman, K. Li, and G. Kelsall, "Fabrication by Co-extrusion and electrochemical characterization of micro-tubular hollow fibre solid oxide fuel cells," *Electrochemistry Communications*, vol. 12, no. 6, pp. 792–795, 2010.
- [44] T. Suzuki, M. H. Zahir, T. Yamaguchi, Y. Fujishiro, M. Awano, and N. Sammes, "Fabrication of micro-tubular solid oxide fuel cells with a single-grain-thick yttria stabilized zirconia electrolyte," *J. Power Sources*, vol. 195, no. 23, pp. 7825–7828, 2010.
- [45] M. H. D. Othman, N. Droushiotis, Z. Wu, G. Kelsall, and K. Li, "Novel fabrication technique of hollow fibre support for micro-tubular solid oxide fuel cells," *Journal of Power Sources*, vol. 196, no. 11, pp. 5035–5044, 2011.
- [46] Y. Funahashi, T. Shimamori, T. Suzuki, Y. Fujishiro, and M. Awano, "Fabrication and characterization of components for cube shaped micro tubular SOFC bundle," *Journal of Power Sources*, vol. 163, no. 2, pp. 731–736, 2007.
- [47] T. Li, Z. Wu, and K. Li, "High-efficiency, nickel-ceramic composite anode current collector for micro-tubular solid oxide fuel cells," *J. Power Sources*, vol. 280, pp. 446–452, 2015.
- [48] Y.-X. Liu, S.-F. Wang, Y.-F. Hsu, and P. Jasinski, "Characteristics of La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>Ga<sub>0.8</sub>Mg<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub>-supported micro-tubular solid oxide fuel cells with LaCoO<sub>3</sub>.

- 4NiO. 6-xCu<sub>x</sub>O<sub>3-δ</sub> cathodes,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 43, no. 11, pp. 5703–5713, 2018.
- [49] 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,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 35, no. 4, pp. 1227–1237, 2015.
- [50] T. Li, Z. Wu, and K. Li, “Co-extrusion of electrolyte/anode functional layer/anode triple-layer ceramic hollow fibres for micro-tubular solid oxide fuel cells—electrochemical performance study,” *J. Power Sources*, vol. 273, pp. 999–1005, 2015.
- [51] J. Powell and S. Blackburn, “The unification of paste rheologies for the co-extrusion of solid oxide fuel cells,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 29, no. 5, pp. 893–897, 2009.
- [52] A. Kumar and R. K. Gupta, *Fundamentals of polymer engineering, revised and expanded*. CRC Press, 2003.
- [53] P. A. Janmey and M. Schliwa, “Rheology,” *Curr. Biol.*, vol. 18, no. 15, pp. R639–R641, 2008.







**Abstract:**

Fuel cells are electrochemical devices that convert chemical energy to electrical. Two exist including planar and tubular design, among which the tubular design stability against thermal cycles, faster start up time 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 electrolyte material and graphite layer was determined by rheological analysis. The viscosity measurements, frequency sweep performed. The proper paste composition of the electrolyte paste was 77.5 wt% powder 8YSZ, 17 wt% water, 3 wt% glycerin, 2.5 wt% methyl cellulose, and proper paste composition of the graphite paste was 79 wt% graphite powder, 12.5 wt% water, 2 wt% glycerin and 6.5 wt% methyl cellulose. The tension test and dynamic mechanical analysis analysis was also done. The specimens were sintered at 1300 °C, 1400 °C and 1500 °C. The density, thickness, hardness, bending strength, and fracture toughness were measured. The microstructure of the samples were analyzed by field emission scanning electron microscope. The results showed that by using extrusion and sacrificial core, it is possible to produce micro tube with average thickness of  $131\pm 17\text{ }\mu\text{m}$ , bending strength of  $258\pm 17\text{ MPa}$  and hardness of  $18\pm 0.05\text{ GPa}$ .

**Keywords:** Solid oxide fuel cells, Micro tubular, Extrusion, Rheology, Mechanical properties





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

**Manufacturing and characterization of microtubular solid  
oxide fuel cell electrolytes prepared by extrusion method**

By: Loghman Namaki gharahnav

Supervisors:

Dr Mojtaba Ghatee

Dr Sayed Hadi Ghaderi

July 2019