وزارت علوم، تحقیقات و فناوری

دانشگاه بین المللی امام خمینی

IMAM KHOMEINI
INTERNATIONAL UNIVERSITY

دانشکده فنی و مهندسی

تهیه و بررسی خواص فیزیکی پوشش‌های سد حرارتی FGM نانو ساختار YSZ/Al_2O_3

پایان‌نامه برای دریافت درجه کارشناسی ارشد در رشته مهندسی مواد گرایش سرامیک

آتنا نجارزاده بنادکی

اساتید راهنما:

دکتر مسعود محبی

دکتر آرمان صدقی

شهریور ۱۳۹۲

وزارت علوم، تحقیقات و فناوری

دانشگاه بین المللی امام خمینی

IMAM KHOMEINI
INTERNATIONAL UNIVERSITY

دانشکده فنی و مهندسی

تهیه و بررسی خواص فیزیکی پوشش‌های سد حرارتی FGM نانو ساختار YSZ/Al_2O_3

پایان‌نامه برای دریافت درجه کارشناسی ارشد در رشته مهندسی مواد گرایش سرامیک

آتنا نجارزاده بنادکی

اساتید راهنما:

دکتر مسعود محبی

دکتر آرمان صدقی

استاد مشاور:

دکتر سعید باغشاهی

شهریور ۱۳۹۲

بسم الله الرحمن الرحیم
الحمد لله رب العالمین الرحمن الرحیم مالک یوم الدین
ایاک نعبد و ایاک نستعین اهدنا الصراط المستقیم
صراط الذین انعمت علیهم غیر المغضوب علیهم
ولا الضالین

تقدیم به

مادر عزیزم

که رسم زندگی را به سادگی با مهرش، با صداقت معصومانه‌اش و با صبرش به من آموخت و

روح پاک پدرم

که عالمانه به من آموخت تا چگونه در عرصه زندگی، ایستادگی را تجربه نمایم

تشکر و قدردانی

سپاس و ستایش مر خدای را جل و جلاله که آثار قدرت او بر چهره روز روشن، تابان است و انوار حکمت او در دل شب تار، درفشان.

آفریدگاری که خویشتن را به ما شناساند و درهای علم را بر ما گشود و عمری و فرصتی عطا فرمود تا بدان، بنده ضعیف خویش را در طریق علم و معرفت بیازماید.

اکنون که به یاری ایزد توانا این رساله را به پایان رسانیده‌ام بر خود لازم می‌دانم از استادان ارجمندم که همواره از تجربیات ارزشمندشان بهره برده‌ام، کمال تشکر و قدردانی را به عمل آورم.

در نهایت از زحمات تمام دوستان عزیزی که در طول انجام این پروژه مرا همراهی نموده‌اند صمیمانه سپاسگزارم.

دانشگاه بین‌المللی امام خمینی (ره)

معاونت آموزشی-مدیریت تحصیلات تکمیلی

فرم تاییدیه‌ی هیأت داوران جلسه‌ی دفاع از پایان‌نامه

بدین وسیله گواهی میشود جلسه دفاعیه از پایان‌نامه کارشناسی ارشد آتنا نجارزاده بنادکی دانشجوی رشته مهندسی مواد گرایش سزامیک تحت عنوان " تهیه و بررسی خواص فیزیکی پوشش‌های سد حرارتی FGM نانو ساختار YSZ/Al_2O_3 " در تاریخ ... / ... / ۱۳۹۲ در دانشگاه برگزار گردید و این پایان‌نامه با نمره به عدد ..... و به حروف..... با درجه ..... مورد تایید هیئت داوران قرار گرفت.

ردیف	سمت	نام و نام خانوادگی	مرتبه‌ی دانشگاهی	دانشگاه یامؤسسه	امضاء
۱					
۲					
۳					
۴					
۵					
۶					

تعهدنامه اصالت اثر

اینجانب آتنا نجارزاده بنادکی دانش آموخته مقطع کارشناسی ارشد در رشته مهندسی مواد گرایش سرامیک که در تاریخ ..... از پایان‌نامه‌ی خود تحت عنوان " تهیه و بررسی خواص فیزیکی پوشش‌های سد حرارتی FGM نانو ساختار YSZ/Al_2O_3 " با کسب درجه‌ی ..... دفاع کرده‌ام، شرعاً و قانوناً متعهد می‌شوم:

۱. مطالب مندرج در این رساله، حاصل تحقیق و مطالعه اینجانب بوده و در مواردی که از دستاوردهای علمی و پژوهشی دیگران اعم از رساله، کتاب، مقاله و غیره استفاده کرده‌ام، با رعایت کامل امانت، مطابق مقررات، اقدام به ارجاع در متن و ذکر آن در فهرست منابع و مآخذ نموده‌ام.
۲. تمامی یا بخشی از این رساله قبلاً برای دریافت هیچ مدرک تحصیلی به سایر دانشگاه‌ها و موسسات آموزش عالی ارائه نشده است.
۳. مقالات مستخرج از این رساله کاملاً حاصل کار اینجانب بوده و از هر گونه جعل داده و یا تغییر اطلاعات پرهیز کرده‌ام.
۴. از ارسال همزمان و یا تکراری مقالات مستخرج از این رساله (با بیش از ۳ درصد همپوشانی) به مجلات و یا همایش‌های گوناگون خودداری نموده و می‌نمایم.
۵. کلیه حقوق مادی و معنوی حاصل از این رساله متعلق به دانشگاه بین‌المللی امام خمینی (ره) بوده و متعهد می-شوم هر گونه بهره‌مندی و یا نشر دستاوردهای حاصل از این تحقیق اعم از چاپ کتاب، مقاله، ثبت اختراع و غیره (چه در زمان دانشجویی و یا بعد از فراغت از تحصیل) با کسب اجازه از استاد (استادان) راهنما باشد.
۶. در صورت اثبات تخلف و نقص موارد پنجگانه فوق (در هر زمان) مدرک تحصیلی صادر شده توسط دانشگاه بین‌المللی امام خمینی (ره) از درجه اعتبار ساقط و اینجانب هیچگونه ادعایی نخواهم داشت.

آتنا نجارزاده بنادکی

امضاء

سوگندنامه دانش‌آموختگی کارشناسی ارشد دانشگاه بین‌المللی امام خمینی (ره)

به نام خدا

سپاس ایزد منان را که برای مشمول الطاف خویش نمود که با طی مراحل تحصیل موفق به اخذ درجه کارشناسی ارشد شوم. به شکرانه این نعمت بزرگ الهی که با امکانات این مرز و بوم، فراهم و نزد اینجانب به امانت گذاشته شده ا ست، در پیشگاه ملت ایران به کتاب آسمانی خود، قرآن کریم، سوگند یاد می‌کنم که:

- در تمام فعالیت‌های تخصصی، رضای خدا را همراه با صداقت علمی و اجتماعی در نظر داشته و از موقعیت-های به دست آمده در جهت رفع مشکلات جامعه استفاده کنم و در همه‌ی امور، منافع کشور را بر منافع فردی مقدم بدارم.
- همواره علم و دانش خود را به روز نگاه داشته و در ایفای مسئولیت و تعهدات حرفه‌ای در توان سعی و تلاش خود را به کار گیرم.
- و اینک از خداوند علیم توفیق بندگی و پای‌بندی به مفاد این سوگندنامه را خواستارم و از او می‌خواهم که مرا در ایفای رسالت علمی و انسانی خویش موفق بدارد.

آتنا نجارزاده بنادکی

امضاء

مجوز بهره برداری از پایان‌نامه

کلیه حقوق اعم از چاپ؛ تکثیر، نسخه‌برداری، ترجمه، اقتباس و ... از نتایج این پایان‌نامه برای دانشگاه بین‌المللی امام خمینی (ره) قزوین محفوظ است. بهره‌برداری از این پایان‌نامه در چهارچوب مقررات کتابخانه و با توجه به محدودیتی که توسط استاد راهنما به شرح زیر تعیین می‌شود، بلامانع است:

☐ بهره‌برداری از این پایان‌نامه برای همگان بلامانع است.

☐ بهره‌برداری از این پایان‌نامه با اخذ مجوز از استاد راهنما، بلامانع است.

☐ بهره‌برداری از این پایان‌نامه تا تاریخ ..... ممنوع است.

استاد راهنما می‌تواند یکی از گزینه‌های بالا را انتخاب کند و مسئولین کتابخانه موظف به رعایت موارد تعیین شده می‌باشد.

دکتر مسعود محبی	دکتر آرمان صدقی
تاریخ: ... / ... / ۱۳۹۲	تاریخ: ... / ... / ۱۳۹۲
امضاء	امضاء

چکیده

پرکاربردترین وگسترده‌ترین روش جلوگیری از تخریب مواد در دماهای بالا، پوشش‌دهی آلیاژهای مورد استفاده است. اعمال این نوع پوشش‌ها مانند پوشش‌های سد حرارتی موجب بهبود خواص شیمیایی، مکانیکی وحتی حرارتی سطح آلیاژها می شود و از طرف دیگر برای این که یک پوشش سد حرارتی بتواند بازدهی بالا و عمر بادوام داشته باشد باید بتواند در برابر سیکل‌های حرارتی مقاومت بالایی داشته باشد و درواقع مقاومت بالا در برابر شوک حرارتی یکی از مهم‌ترین ویژگی‌های پوشش‌های سد حرارتی است.

هدف از این پژوهش بررسی و بهبود خواص مقاومت به شوک حرارتی، مدول الاستیسیته، سختی و هدایت حرارتی پوشش‌ها با ایجاد ساختار نانو در پوشش، لایه نشانی پوشش به صورت FGM و همچنین جابجایی لایه های سرامیکی است.

در این پژوهش از روش پاشش پلاسمایی (APS) برای لایه نشانی لایه‌ها استفاده شد. در تست شوک حرارتی نمونه‌ها به مدت ۲۰ دقیقه در درون کوره و ۱۰ دقیقه در هوای آزاد قرارگرفتند. مقایسه افت دما(ΔT) برای نمونه پوشش‌دار و بدون پوشش معیاری برای هدایت حرارتی شد. مدول الاستیسیته پوشش با استفاده از سختی سنج نوپ و سختی پوشش با استفاده از سختی سنج ویکرز و سطح مقطع پوشش‌ها به وسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی(SEM) مجهز به EDS بررسی شد.

نتایج نشان داد که لایه‌ی نانو آلومینا بیشترین سختی را دارد. مقاومت به شوک حرارتی در اثر ایجاد ساختار نانو در لایه‌ی آلومینا و استفاده از لایه‌ی YSZ به عنوان لایه زیری، افزایش یافت و از طرف دیگر ایجاد ساختارهای FGM در اکثریت موارد سبب کاهش مقاومت به شوک حرارتی شدند. ایجاد ساختار نانو در لایه‌ی آلومینا و استفاده از لایه‌ی نانو آلومینا به عنوان لایه‌ی زیری و همچنین ایجاد ساختارهای FGM در اکثریت موارد، سبب کاهش هدایت حرارتی شدند.

فهرست مطالب

عناوین.....صفحه

فصل اول: مقدمه ۱

فصل دوم: مروری بر منابع مطالعاتی ۴

۲-۱ پوشش‌های مقاوم به حرارت/دما بالا ۵

۲-۱-۱ آشنایی با توربین ها ۵

۲-۲ انواع پوشش های مورد استفاده در دمای بالا ۷

۲-۲-۱ پوشش های نفوذی ۸

۲-۲-۲ پوشش‌های روکشی ۸

۲-۲-۳ پوشش های سد حرارتی ۹

۲-۳ روش‌های اعمال پوشش‌های سد حرارتی ۱۴

۲-۳-۱ فرایند پاشش پلاسمایی ۱۵

۲-۳-۱-۱ ریز ساختار پوشش‌های سد حرارتی ایجاد شده به روش پاشش پلاسمایی ۱۷

۲-۳-۲ روش رسوب از فاز بخار با استفاده از اشعه الکترونی ۱۹

۲-۴ روش‌های بهبود خواص پوشش‌های سد حرارتی ۲۲

۲-۴-۱ استفاده از مواد سرامیکی دیگر به عنوان پوشش‌های سد حرارتی ۲۱

۲-۴-۲ به‌کارگیری لایه چگال آلومینا به عنوان لایه‌ی زیری یا رویی پوشش سرامیکی ۳۲

۲-۴-۳ پرداختکاری لیزری ۳۳

۲-۴-۴ سوراخکاری لیزری ۳۵

۲-۴-۵ ایجاد ساختار نانو در پوشش سرامیکی ۳۴
۲-۴-۶ استفاده از پوشش‌های چند لایه با تغییر غلظت اجزا سازنده در لایه‌ها ۴۲
۲-۴-۶-۱ پوشش TBC معمولی ۴۲
۲-۴-۶-۲ پوشش TBC به صورت FGM ۴۴
۲-۵ خواص ترموفیزیکی و مکانیکی پوشش های سد حرارتی ۴۴
۲-۵-۱ مقاومت به خوردگی داغ و اکسیداسیون ۴۶
۲-۵-۲ مقاومت در برابر شوک حرارتی ۴۷
۲-۵-۳ چسبندگی ۴۹
۲-۵-۴ هدایت حرارتی ۵۰
۲-۵-۵ سختی ۵۲
فصل سوم: فعالیت‌های تجربی ۵۵
۳-۱ مشخصات مواد اولیه ۵۶
۳-۱-۱ زیر لایه ۵۶
۳-۱-۲ پودرهای مورد نیاز برای تولید پوشش ۵۶
۳-۲ روش آماده سازی نمونه ها ۵۸
۳-۳ پوشش‌دهی و پارامترهای پلاسما اسپری ۶۰
۳-۴ معرفی پوشش‌های ایجاد شده ۶۲
۳-۵ بررسی خواص های پوشش‌های ایجاد شده ۶۴
۳-۵-۱ آزمون هدایت حرارتی ۶۴
۳-۵-۲ آزمون اندازه گیری مدول الاستیسیته ۶۵

۳-۵-۳ آزمون شوک حرارتی ۶۶
۳-۵-۴ آزمون سختی ۶۷
۳-۵-۵ بررسی ریز ساختار توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی(SEM) ۶۸
فصل چهارم: نتایج و بحث ۶۹
۴-۱ مشاهده ریزساختار نمونه‌های پوشش داده شده اولیه ۷۰
۴-۲ بررسی سختی لایه های مختلف پلاسما اسپری شده ۷۲
۴-۳ بررسی مدول الاستیسیته لایه‌های مختلف پلاسما اسپری شده ۸۳
۴-۴ اثر لایه نشانی پوشش به صورت FGM بر میزان هدایت حرارتی ۸۴
۴-۵ اثر ایجاد ساختار نانو در پوشش بر میزان هدایت حرارتی ۸۷
۴-۶ اثر جابجایی لایه آلومینا بر میزان هدایت حرارتی ۸۹
۴-۷ اثرلایه نشانی پوشش به صورت FGM برمقاومت به شوک حرارتی پوشش ۹۰
۴-۸ اثر ایجاد ساختار نانو در پوشش بر مقاومت به شوک حرارتی ۹۲
۴-۹ اثر جابجایی لایه آلومینا بر میزان شوک حرارتی ۹۳
۴-۱۰ ترتیب اهمیت تغییر پارامترها در آزمون شوک حرارتی ۹۴
فصل پنجم: نتیجه گیری ۹۶
۵-۱ نتیجه گیری ۹۷
۵-۲ پیشنهادها ۹۸
منابع و مراجع ۹۹

فهرست جدول‌ها

جدول (۳-۱): آنالیز شیمیایی سوپر آلیاژ پایه نیکل..... ۵۵

جدول (۳-۲):آنالیز شیمیایی پودر Bond-Coat..... ۵۵

جدول (۳-۳): پارامترهای لایه نشانی برای پودرهای مختلف..... ۶۱

جدول (۳-۴): نمونه‌های پوشش داده شده..... ۶۳

فهرست شکل‌ها

شکل (۲-۱): نمودار مناطق موتورهای جت. ۶

شکل (۲-۲): نمای سطح مقطع فشار ودمای اجزای مختلف توربین گاز ۷

شکل (۲-۳): نمایش کاهش دمای سطح از طریق TBC و هم¬ زمان سرد شدن درون لایه توسط هوای سرد. ۱۰

شکل (۲-۴): نمای یک سیستم TBC. ۱۱

شکل (۲-۵) :الف) فرآیند پاشش حرارتی پلاسما ب) طرح مشعل پلاسمایی ۱۵

شکل (۲-۶): شماتیک ریز ساختار معمول یک پوشش اسپری حرارتی. ۱۷

شکل (۲-۷): اثر کسر حجمی حفرات و مورفولوژی آنها بر هدایت حرارتی پوشش¬های ایجاد شده به روش اسپری پلاسما. ۱۷

شکل (۲-۸): تصویر شماتیک از دستگاه EBPVD ۱۸

شکل (۲-۹): شماتیک نحوه رشد ستونها ۱۹

شکل (۲-۱۰): تصویر شماتیکی مورفولوژی حفرات (a) خشن و دیسکی شکل موازی با سطح زیر لایهYSZ پوشش داده شده توسط پلاسما اسپری (b) با حالت عمودی نسبت به سطح زیر لایه YSZ پوشش داده شده توسط EB-PVD ۲۰

شکل (۲-۱۱): انواع حفره¬های موجود در یک ساختار EBPVD با حفره¬های زیگزاگ. ۲۱

شکل (۲-۱۲): تصویر SEM پوشش‌های عایق حرارتی $EBPVD\text{-}La_2Zr_2O_7$ بدون $a\ Y_2O_3$)تصویر سطح مقطع پوشش b)تصویر نوک ستون‌ها ۲۴

شکل (۲-۱۳): - تصویر SEM پوشش‌های عایق حرارتی $a\ EBPVD\text{-}La_{2-x}Y_xZr_2O_7$) تصویر سطح مقطع پوشش b) تصویر نوک ستونها ۲۴

شکل (۲-۱۴): دیاگرام فازی سیستم زیرکونیا ۲۶

شکل (۲-۱۵): اثر افزودن La_2O_3 بر روی زینتر پذیری پودرهای پرس شده YSZ در اتمسفر هوا، دمای ۱۳۰۰° و فشار

۰/۱MPa ۲۷

شکل (۲-۱۶): اثر افزودن La_2O_3 بر روی ضریب هدایت حرارتی پوشش‌های اسپری و آنیل شده ۲۸

شکل (۲-۱۷): اثر افزودن La_2O_3 بر روی نسبت مولی فاز مونوکلینیک در نمونهای که دمای ^{o}C ۱۴۰۰ به مدت ۲۰۰ ساعت آنیل شدهاست ۲۸

شکل (۲-۱۸): اثر افزودن La_2O_3 بر روی عمر سیکل حرارتی پوشش YSZ. ۳۰

شکل (۲-۱۹): اثر افزودن La_2O_3 بر روی ضریب انبساط حرارتی YSZ ۳۰

شکل (۲-۲۰): اثر افزودن Al_2O_3 بر روی سطح YSZ به عنوان OVERLAY. ۳۲

شکل (۲-۲۱): a) مورفولوژی سطحی ریز ساختار ستونی و چندوجهی b) تصویر سطح مقطع ناحیه ستونی ذوب شده c) ناحیه پلاسما اسپری شده که تحت اثر هدایت قرار گرفته است ۳۳

شکل (۲-۲۲): تصویر الکترونی روبشی گسیل میدانی از الف) ریخت بیرونی و ب) ریخت داخلی پودر نانو ساختار آگلو مره شده YSZ ۳۶

شکل (۲-۲۳): تصویر میکروسکپی الکترونی روبشی گسیل میدانی از سطح مقطع پودر نانو ساختار گرانوله شده YSZ ۳۶

شکل (۲-۲۴): تصویر میکروسکپی الکترونی روبشی گسیل میدانی از سطح مقطع پولیش شده پوشش سد حرارتی..... ۳۷

شکل (۲-۲۵): تصویر میکروسکپی الکترونی روبشی گسیل میدانی از الف) سطح رویی پوشش YSZ نانو ساختار و ب)بخش به طور جزئی ذوب شده ۳۸

شکل (۲-۲۶): تصویر میکروسکپی الکترونی روبشی گسیل میدانی از الف) سطح مقطع شکست پوشش YSZ نانو ساختار و ب) نانو ذرات ذوب نشده(نانو نواحی) موجود در پوشش. ۳۹

شکل (۲-۲۷): نمایش طرح وار از مکانیزم ایجاد پوشش سد حرارتی با ریز ساختار دوگانه در طی فرایند پاشش پلاسمایی پودرهای نانوساختار گرانوله شده زیرکونیایی. ۴۱

شکل (۲-۲۸): نمایش پوشش TBC معمولی. ۴۳

شکل (۲-۲۹): نمایش پوشش TBC به صورت FGM. ۴۳
شکل (۲-۳۰): شکل و پارامتر های ایندنتر ویکرز. ۵۳
شکل (۳-۱):. الگوی XRD از پودر YSZ ۵۶
شکل (۳-۲):. الگوی XRD از پودر نانو آلومینا ۵۷
شکل (۳-۳): تصاویر SEM از ذرات گرانوله شده (الف) نمای بیرونی ذرات و (ب) نمای درونی.ذرات ۵۹
شکل (۳-۴): نمایی از دستگاه پلاسما اسپری و فیکسچر مورد استفاده. ۶۰
شکل (۳-۵): نمایش پوشش¬های TBC معمولی. ۶۲
شکل (۳-۶): شماتیکی از پوشش TBC به صورت FGM.. ۶۳
شکل (۳-۹): شماتیکی از تست هدایت حرارتی ۶۵
شکل (۳-۱۰): شماتیکی از تست شوک حرارتی ۶۷
شکل (۴-۱): تصاویر SEM از پوشش¬های TBC معمولی (الف) نمونه ۱ و (ب) نمونه ۲. ۷۰
شکل (۴-۲): پوشش TBC به صورت FGM. (الف) تصویر SEM از نمونه ۳ و (ب) انالیز EDS از نمونه ۳. ۷۱
شکل (۴-۳): پوشش TBC به صورت FGM. (الف) تصویر SEM از نمونه ۴ و (ج) انالیز EDS از نمونه۴ ۷۲
شکل (۴-۴): نمودار سختی پوشش‌های TBC معمولی سه لایه ۷۳
شکل (۴-۵): نمودار سختی FGM-TBC چهار لایه ۷۴
شکل (۴-۶): دیاگرام فازی سیستم Al_2O_3-YSZ ۷۵
شکل (۴-۷): تصویر SEM از سطح مقطع لایه‌ی کامپوزیتی ($YSZ+Al_2O_3$) ۷۶
شکل (۴-۸): تصویر SEM از سطح مقطع لایه‌ی الف) YSZ و ب) Al_2O_3 ۷۷
شکل (۴-۹): نمودار سختی پوششهای TBC معمولی سه لایه، نانو ساختار ۷۸
شکل (۴-۱۰):تصویر SEM از سطح مقطع لایه نانوآلومینا. (الف) بزرگنمایی بالا (ب)بزرگنمایی پایین. ۷۹
شکل (۴-۱۱): تصویر SEM از سطح مقطع لایه‌ی نانو آلومینا ۸۰

شکل (۴-۱۲): نمودار سختی پوششهای FGM-TBC چهار لایه نانو ساختار ۸۱

شکل (۴-۱۳): تصویر SEM از سطح مقطع لایه‌ی ($nanoAl_2O_3$+YSZ)..... ۸۲

شکل (۴-۱۴):. مدول الاستیسیته لایه‌های اسپری شده..... ۸۳

شکل (۲-۱۵): اثر لایه نشانی پوشش به صورت FGM بر میزان هدایت حرارتی..... ۸۵

شکل (۲-۱۶):. تصویر SEM از فصل مشترک بین لایه‌ی کامپوزیتی (Al_2O_3+YSZ میکرو)ولایه Al_2O_3..... ۸۶

شکل (۴-۱۷):. تصویر SEM از فصل مشترک لایه‌ی کامپوزیتی (Al_2O_3+YSZ نانو) ولایه Al_2O_3 با ساختار نانو..... ۸۷

شکل (۴-۱۸):. اثر ایجاد ساختار نانو در پوشش بر میزان هدایت حرارتی ۸۸

شکل (۴-۱۹):. اثر جابجایی لایه آلومینا بر میزان هدایت حرارتی..... ۹۰

شکل (۴-۲۰):. اثرلایه نشانی پوشش به صورت FGM برمقاومت به شوک حرارتی پوشش ۹۲

شکل (۴-۲۱):. اثر ایجاد ساختار نانو در پوشش بر مقاومت به شوک حرارتی..... ۹۳

شکل (۴-۲۲):. اثر جابجایی لایه آلومینا بر شوک حرارتی..... ۹۴

شکل (۴-۲۳): تعداد سیکل‌های شوک حرارتی در هر نمونه ۹۵

فصل اول:

مقدمه