

4. GAMBICA/REMA Technical Guide. Variable speed drives and motors. Motor insulation voltage stresses under PWM inverter operation. Technical report No 1, 3rd Edition. – 27 pages.

5. Mark Fenger, Steven R. Campbell, & Jan Pedersen. Motor winding problems caused by Inverter Drives // IEEE Industry Applications Magazine, July/August 2003, pages (22–31).

6. Electrical Aging of the Insulation of Low-Voltage Machines: Model Definition and Test With the Design of Experiments. Nadine Lahoud, Jerome Faucher, David Malec, and Pascal Maussion. IEEE Transactions on Industrial Electronics 60(9):4147-4155 (2013).

7. Кобзарь А.И. Прикладная математическая статистика. Для инженеров и научных работников. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2006. – 816 с.

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ПАРАМЕТРОВ ИСКРОВОГО ПЛАЗМЕННОГО СПЕКАНИЯ НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КЕРАМИКИ $NiO - ZrO_2:Y_2O_3$

М.С. Пропой, А.А. Сивков, А.С. Сайгаш, А.С. Ивашутенко

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск

Введение

Керамика состава $NiO - ZrO_2:Y_2O_3$ (NiO -YSZ) применяется в качестве анода твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ), устройств для прямого преобразования химической энергии топлива (водорода) в электрическую. При работе топливного элемента оксид никеля восстанавливается в водороде до Ni , после чего анод приобретает электронную проводимость. Эффективность работы каждого слоя твердооксидного топливного элемента во многом зависит от его микроструктуры. Так, изменяя пористость и размер пор анодного слоя можно регулировать подачу топлива и отведение продуктов реакции, интенсивность электрохимической реакции, электропроводность. Для получения высокой удельной мощности анод должен обладать развитой трехфазной границей металл – керамика – газ (водород) и надежным контактом с электролитом. Всё это накладывает особые требования и рекомендации к технологии изготовления данного изделия. Микроструктура анода в основном определяется характеристиками исходной порошковой смеси и методом формирования. В настоящее время наиболее распространенным методом формирования анодного слоя является шликерное литье с последующим спеканием в печи в воздушной атмосфере при температурах 1300 – 1400 °С. Одним из перспективных методов формирования пористой керамики является метод искрового плазменного спекания (ИПС), основанного на использовании прямого нагрева порошковых материалов путем пропускания последовательностей импульсов постоянного тока.

Целью данной работы является изготовление анода $NiO-YSZ$ в одном технологическом цикле и исследование его газопроницаемости.

Предлагаемые методы и подходы

Для формирования пористой керамики, применяемой в качестве анода ТОТЭ, предлагается применить метод искрового плазменного спекания. Применение ИПС для изготовления керамики, металлов и композиционных материалов было показано в работах [1 – 4]. Этот метод является относительно новым и применяется большинством исследователей с 2000 г. Технически метод ИПС основывается на использовании прямого нагрева порошковых материалов путем пропускания последовательностей импульсов постоянного тока. В неметаллических материалах возникают высокие плотности электронов и дырок, и в макроскопически большом объеме диэлектрика может генерироваться электронно-дырочная плазма. Свойства неметаллических материалов при средних и высоких плотностях ионизации плазмы, создаваемой электрическим разрядом, существенно изменяются [5]. Спекание осуществляется за счет приложения к образцу в графитовой пресс-форме давления по одноосной схеме и импульсов постоянного тока. ИПС позволяет нагревать образцы со скоростью до $1000\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$, при этом для спекания требуется выдержка при рабочей температуре всего в несколько минут. При такой обработке формируются структуры с очень мелким зерном, обладающие более высокими характеристиками (прочностью, трещиностойкостью, твердостью и т.д.) по сравнению с материалами, полученными традиционными методами (горячее прессование, спекание). Метод ИПС обладает рядом конкурентных преимуществ:

- равномерное распределение тепла по образцу;
- полная плотность и контролируемая пористость;
- предварительная обработка давлением, в результате чего связующие материалы не требуются;
- равномерное спекание однородных и разнородных материалов;
- короткое время рабочего цикла;
- выпаривание имеющихся примесей;
- изготовление детали сразу в окончательной форме и получение профиля, близкого к заданному;
- минимальный рост зерна в процессе спекания.

Анализ литературы показал, что применительно к твердооксидным топливным элементам метод ИПС в основном исследовался при формировании плотных (газонепроницаемых) слоев керамического электролита. Показано, что применение метода ИПС позволяет увеличить механическую прочность YSZ электролитов без ухудшения ионной проводимости [6] и даже увеличить ионную проводимость [7,8] по сравнению с традиционными технологиями спекания. Методом ИПС возможно формирование плотной многокомпонентной керамики из порошков: $BaZr_xCe_{0.8-x}Y_{0.2}O_{3-\delta}$, $(Li_{0.5}Na_{0.25}K_{0.25})_2CO_3$, $BaZr_{0.9}Y_{0.1}O_{3-\delta}$, $La_{0.9}Sr_{0.1}Ga_{0.5}Mg_{0.2}O_{3-\delta}$. Применению метода ИПС для изготовления пористой керамики, используемой в качестве

анода ТОТЭ, посвящено лишь несколько работ. В работе [9] методом ИПС сформирован *Ni-YSZ* анод. Время выдержки при температуре 1100 °С равнялось 1 мин при давлении 100 МПа. Полученный анод обладал высокой проводимостью и плотностью 96 %. Таким образом, была показана возможность формирования *Ni-YSZ* анода, но работ по оптимизации его структуры, увеличению пористости не проводилось.

Методики проведения экспериментов

Искровое плазменное спекание проводилось на установке *SPS 10–4* фирмы *Thermal Technology* (США). Навеска порошка *NiO-YSZ* (2 г.) закладывалась в графитовую пресс-форму диаметром 20 мм, которая помещалась в пресс и предварительно нагружалась давлением 5 МПа. Основные параметры процесса спекания (температура спекания – 1100 °С, изотермическая выдержка – 5 мин., давление прессования – 15 МПа) заносились в программу, оболочка которой представлена на рис. 1.

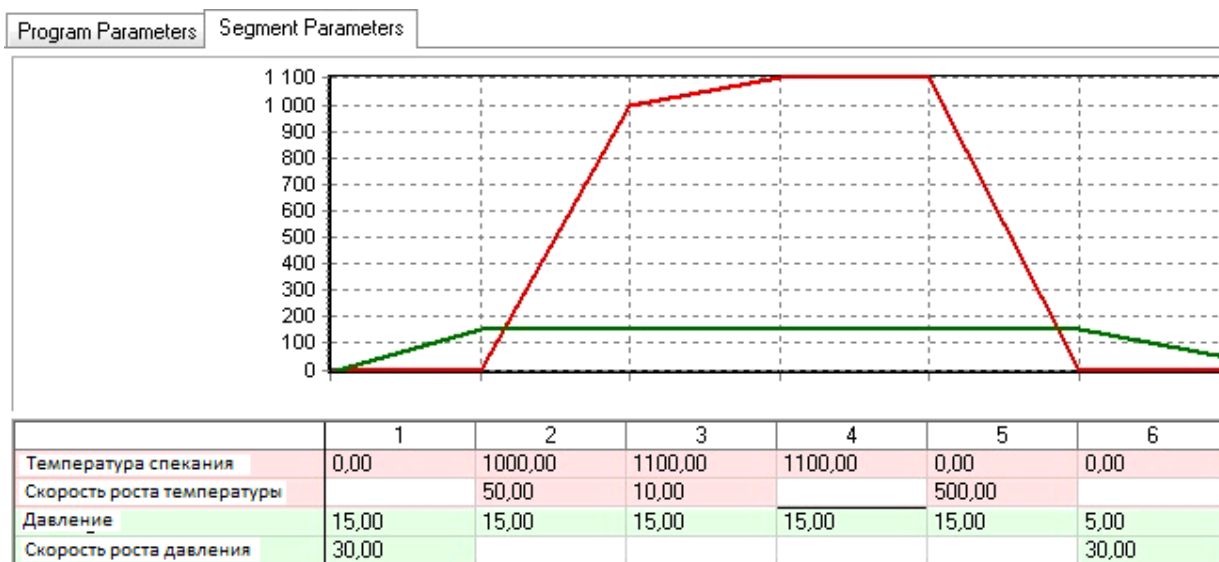


Рис. 1. Общий вид программы спекания с параметрами

В результате проведения эксперимента все параметры процесса спекания выводятся в виде общей картины, представленной на рис.2.

Измерение плотности по гидростатическому методу, полученных образцов, составила величину, лежащую в диапазоне от 25 до 40 %.

Измерения газопроницаемости проводились методом, который заключается в помещении исследуемого образца между двумя камерами, в одной из которых создается избыточное давление газа (N_2) величиной 0,5 атм. В другой камере пузырьковым расходомером измеряется расход прошедшего через образец газа. Результаты замера газопроницаемости образцов составили величину, лежащую в диапазоне от 1,2 до 1,5 мл/мин.

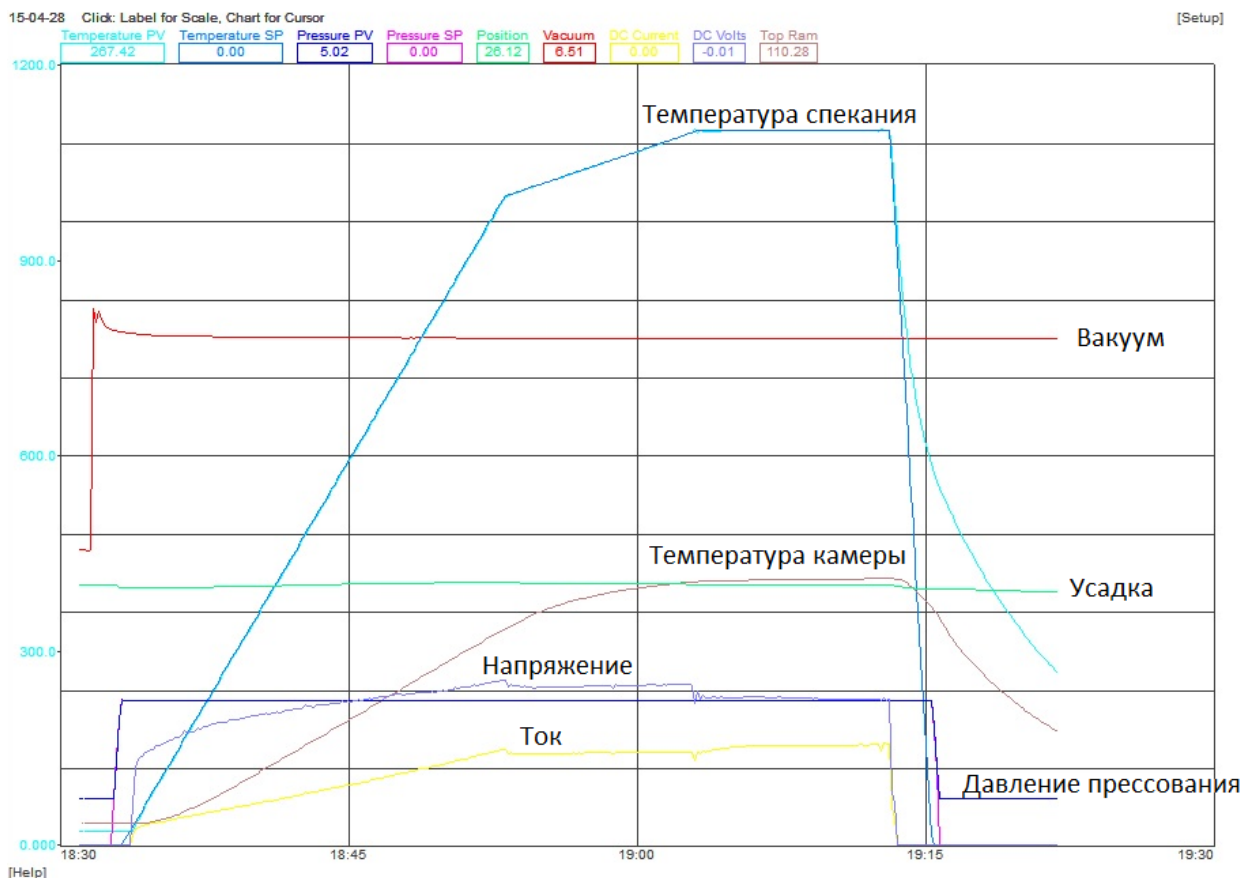


Рис. 2. Общий вид диаграммы спекания

В работе также были проведены исследования структуры полученных образцов анода с использованием растрового электронного микроскопа *Hitachi TM3000*. Результаты проделанной работы представлены на рис. 3.

Выводы

Таким образом, в работе была показана принципиальная возможность получения анодов твердооксидных топливных элементов с развитой пористой структурой.

На основании представленных данных определен режим формирования пористой *NiO-YSZ* керамики методом искрового плазменного спекания, обеспечивающий изготовление образцов с пористостью в диапазоне – 25-40 %, средним размером пор ~ 1 мкм;

Следует отметить, что полученные результаты обладают научной новизной, так как в литературе не встречается исследований, в которых проводилось испытание *NiO-YSZ* керамики синтезированной методом ИПС в составе топливных элементов.

Применение метода ИПС позволит ускорить процесс получения керамических образцов, удешевить его, повысить качество получаемой керамики.

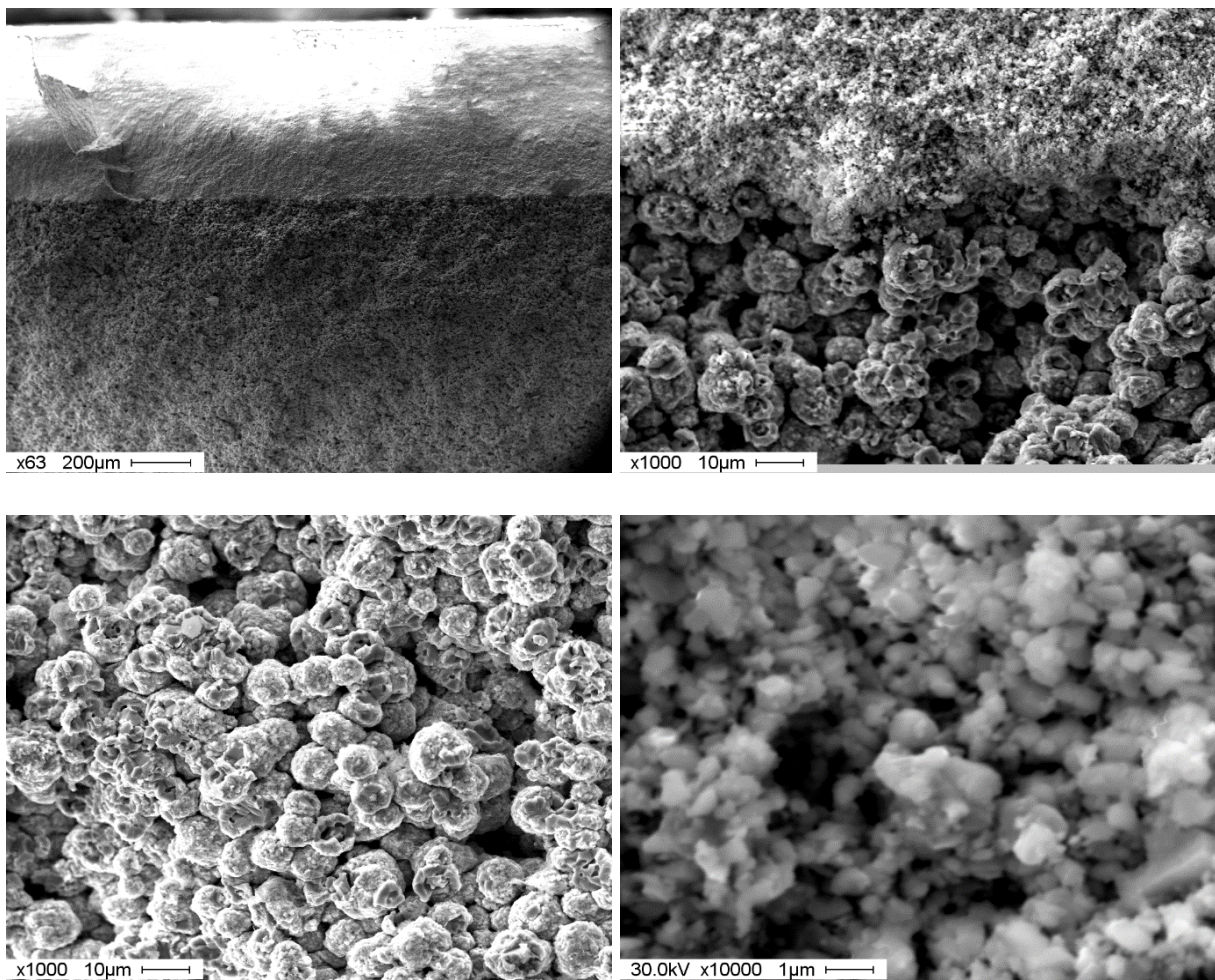


Рис. 3. Микрофотографии структуры анодов *NiO-YSZ*

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. O. Vasylykiv, H. Borodianska, P. Badica, Y. Zhen, and A. Tok, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 9, 141 (2009).
2. H. Borodianska, P. Badica, T. Uchikoshi, Y. Sakka, and O. Vasylykiv, *J. Alloys Compd.* 509, 2535 (2011).
3. S. Grasso, Y. Sakka, and G. Maizza, *Sci. Technol. Adv. Mater.* 10, 053001 (2009).
4. O. Bezdorozhev, H. Borodianska, Y. Sakka, and O. Vasylykiv, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 11, 7901 (2011).
5. Хасанов О.Л., Двилис Э.С., Бикбаева З.Г. Методы компактирования и консолидации наноструктурных материалов и изделий. – Томск: Изд-во Том. политехн. ун-та, 2008. – 212 с.
6. T. Takeuchi, I. Kondoh, N. Tamari, N. Balakrishnan, K. Nomura, H. Kageyama, and Y. Takeda, *J. Electrochem. Soc.* 149, A455 (2002).
7. X. J. Chen, K. A. Khor, S. H. Chan, and L. G. Yu, *Mater. Sci. Eng., A* 341, 43 (2003).
8. Y. Bangchao, J. Jiawen, and Z. Yican, *J. Mater. Sci. Lett.* 39, 6863 (2004).
9. X. Weng, D. Brett, V. Yufit, P. Shearing, N. Brandon, M. Reece, H. Yan, C. Tighe, and J. A. Darr, *Solid State Ionics* 181, 827 (2010).

10. J.-Y. Yoo, I.-J. Shon, B.-H. Choi, and K.-T. Lee, *Ceram. Int.* 37, 2569 (2011).

11. O. Bezdorozhev, H. Borodianska, Y. Sakka, O. Vasylykiv. Spark Plasma Sintered Ni-YSZ/YSZ Bi-Layers for Solid Oxide Fuel Cell. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* Vol. 13, 4150–4157 (2013).

ПОВЫШЕНИЕ УСТОЙЧИВОСТИ МАСЛОСТОЙКИХ КАБЕЛЕЙ К ВОЗДЕЙСТВИЮ АГРЕССИВНЫХ СРЕД

Т.М. Матери, В.С. Ким

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, Томск

Низковольтные кабельные изделия (КИ) эксплуатируются в условиях, когда изоляция и оболочка подвергаются одновременному воздействию многих факторов, включая действие агрессивных сред (дизельное топливо, трансформаторное масло). Срок службы КИ главным образом зависит от способности самих материалов противостоять этим жидкостям.

Маслостойкость КИ определяется согласно ГОСТ РМЭК 60811-2-1-2006 «Общие методы испытаний материалов изоляции и оболочек электрических и оптических кабелей. Часть 2-1. Специальные методы испытаний эластомерных композиций. Испытания на озоностойкость, тепловую деформацию и маслостойкость», согласно которому к маслостойким относятся КИ, механические характеристики оболочки которого после испытания сохраняются в пределах допустимого значения, установленного в стандарте или технических условиях на конкретный кабель. При разработке конструкции маслостойкого КИ, выбор материалов чаще всего основан на результатах испытаний пластмасс на стойкость к агрессивным средам согласно ГОСТ 12020-72 (СТ СЭВ 428-89) «Пластмассы. Методы определения стойкости к действию химических сред». Стойкость оценивается по изменению механических характеристик материала. Для термопластов, например, регламентируется следующая шкала стойкости: изменение на 0...10% – «хорошая» устойчивость, свыше 10...15% - «удовлетворительно», свыше 15% - «плохо».

ГОСТ РМЭК 60811-2-1-2006 и ГОСТ 12020-72 оценивают устойчивость оболочки КИ к набуханию опосредованно, через изменение механических характеристик, которые, как известно [2], наиболее чувствительны к процессам старения. В то же время, известно [3], что хотя длительное набухание в конечном итоге всегда приводит к ухудшению механических свойств полимера, пластифицирующий эффект набухания может краткосрочно приводить, например, к временному повышению прочности оболочки. Кроме того, свойства полимеров могут значительно изменяться при переработке [4].