

**НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ**

**«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ  
імені ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»**

**Навчально-науковий інститут**

**матеріалознавства та зварювання імені Є. О. Патона**

**Кафедра високотемпературних матеріалів та порошкової металургії**

До захисту допущено:

Завідувач кафедри

\_\_\_\_\_ Юрій БОГОМОЛ

« \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2026 р.

## **Дипломна робота**

**на здобуття ступеня бакалавра**

**за освітньо-професійною програмою**

**«Нанотехнології та комп'ютерний дизайн матеріалів»**

**спеціальності 132 «Матеріалознавство»**

**на тему: «Структура та властивості електродів керамічних паливних комірок на основі  $ZrO_2$ , допованого стабілізаторами  $Sc_2O_3$ ,  $Y_2O_3$ ,  $Yb_2O_3$ »**

Виконав:

студент IV курсу, групи ФН-21 Приходько Максим Олегович \_\_\_\_\_

Керівник: старший викладач Руденький С. О. \_\_\_\_\_

Консультант з експериментальної частини: к.т.н., наук. співробітник  
відділу №22, ІМП ім. І.М. Францевича НАНУ Полішко І.О. \_\_\_\_\_

Консультант з економічно-організаційного розділу:  
доцент, к.е.н, доцент Нараєвський С. В. \_\_\_\_\_

Консультант з охорони праці:  
професор, д.т.н, професор Левченко О. Г. \_\_\_\_\_

Нормоконтроль: доцент, к.т.н., доцент Бірюкович Л. О. \_\_\_\_\_

Рецензент: д.т.н., ст. наук. співробітник  
відділу №10, ІМП ім. І.М. Францевича НАНУ Сидорчук О.М. \_\_\_\_\_

Засвідчую, що у цій дипломній роботі немає  
запозичень з праць інших авторів без відповід-  
них посилань.

Студент \_\_\_\_\_

Київ – 2026 року

**Національний технічний університет України**  
**«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»**  
**Навчально-науковий інститут**

**матеріалознавства та зварювання імені Є. О. Патона**

**Кафедра високотемпературних матеріалів та порошкової металургії**

Рівень вищої освіти – перший (бакалаврський)

Спеціальність – 132 «Матеріалознавство»

Освітньо-професійна програма «Нанотехнології та комп'ютерний дизайн матеріалів»

ЗАТВЕРДЖУЮ

Завідувач кафедри

\_\_\_\_\_ Юрій БОГОМОЛ

«\_\_»\_\_\_\_\_2026 р.

**ЗАВДАННЯ**

**на дипломну роботу студенту**

**Приходьку Максиму Олеговичу**

1. Тема роботи «Структура та властивості електродів керамічних паливних комірок на основі  $ZrO_2$ , допованого стабілізаторами  $Sc_2O_3$ ,  $Y_2O_3$ ,  $Yb_2O_3$ », керівник роботи Руденький Сергій Олексійович, старший викладач, затверджені наказом по університету від « 28 »\_\_05\_\_ 2026 р. № 1986-с
2. Термін подання студентом роботи 15 черня 2026 року.

### 3. Вихідні дані до роботи

Отримати і дослідити матеріал електроліту на основі діоксиду цирконію керамічних паливних комірок з застосуванням промислових порошків складу  $10\text{Sc}1\text{CeSZ}$  та  $8\text{YSZ}$  у різних пропорціях мас. %) та порошків хімічного співосадження потрійних систем  $5\text{Sc}4\text{YSZ}$  та  $5\text{Yb}5\text{YSZ}$ , допованого стабілізаторами  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ .

### 4. Зміст роботи

Виявлення зв'язку структура-властивості розроблених електролітних матеріалів керамічних паливних комірок на основі діоксиду цирконію.

Визначити оптимальний склад та режими виготовлення матеріалу електроліту, які забезпечать необхідні експлуатаційні властивості.

Вивчити вплив методів отримання порошків і матеріалу кераміки електроліту (механічне змішування, хімічне співосадження порошків, формування і спікання кераміки на основі діоксиду цирконію) на основні властивості спеченого електроліту: на пористість, характер розподілу легуючих елементів, міцність, фазовий склад.

Вивчити мікроструктуру поверхонь та фрактографію сколів досліджуваної кераміки за допомогою скануючої електронної мікроскопії (SEM).

### 5. Перелік ілюстративного матеріалу (із зазначенням плакатів, презентацій тощо)

Презентація по темі роботи.

## 6. Консультанти розділів роботи

| Розділ                    | Прізвище, ініціали та посада консультанта         | Підпис, дата   |                  |
|---------------------------|---------------------------------------------------|----------------|------------------|
|                           |                                                   | завдання видав | завдання прийняв |
| Експериментальний         | Полішко Ігор Олександрович, науковий співробітник |                |                  |
| Організаційно-економічний | Нараєвський Сергій Вікторович, доцент             |                |                  |
| Охорона праці             | Левченко Олег Григорович, професор                |                |                  |

7. Дата видачі завдання \_\_\_\_\_

## Календарний план

| № з/п | Назва етапів виконання дипломної роботи           | Термін виконання етапів роботи | Примітка |
|-------|---------------------------------------------------|--------------------------------|----------|
| 1     | Літературний огляд по темі                        | 20.03.2026                     |          |
| 2     | Розробка методики дослідження                     | 17.04.2026                     |          |
| 3     | Підготовка необхідного обладнання                 | 25.04.2026                     |          |
| 4     | Синтез порошків 5Yb5YSZ та 5Sc4YSZ                | 10.05.2026                     |          |
| 5     | Пресування зразків електроліту                    | 12.05.2026                     |          |
| 6     | Спікання зразків                                  | 12.05.2026                     |          |
| 7     | Аналіз результатів пористості та міцності зразків | 15.05.2026                     |          |
| 8     | Аналіз мікроструктури та типу зламу               | 17.05.2026                     |          |
| 9     | Аналіз по-елементного складу та фазового складу   | 21.05.2026                     |          |
| 10    | Оформлення дипломної роботи                       | 10.06.2026                     |          |

Студент \_\_\_\_\_

Максим ПРИХОДЬКО

Керівник \_\_\_\_\_

Сергій РУДЕНЬКИЙ

## РЕФЕРАТ

Дипломна робота включає 94 сторінки, 14 рисунків, 14 таблиць, 29 літературних джерел.

ДІОКСИД ЦИРКОНІЮ, КЕРАМІЧНІ ПАЛИВНІ КОМІРКИ, ПРЕСУВАННЯ, СПІКАННЯ, ТВЕРДІ ЕЛЕКТРОЛІТИ, ХІМІЧНЕ СПІВОСАДЖЕННЯ EDS–СПЕКТРОСКОПІЯ.

Метою дипломної роботи є встановлення закономірностей формування структури зразків електроліту для керамічних паливних комірок (КПК) в залежності від складу стабілізуючої домішки ( $\text{Sc}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ ) у методі співосадження та складу компонентів системи  $10\text{Sc}1\text{CeSZ}$ – $8\text{YSZ}$  отриманої методом механічного змішування промислових порошків  $10\text{Sc}1\text{CeSZ}$  і  $8\text{YSZ}$  взятих у різних пропорціях.

Предметом досліджень є матеріалом електроліту у вигляді стабілізованого у кубічній фазі діоксиду цирконію ( $\text{ZrO}_2$ ) завдяки його високій іонній провідності, механічній і хімічній стабільності в умовах відновного і окисного середовища за температур  $600\text{--}800\text{ }^\circ\text{C}$  допованого різними стабілізаторами  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ .

Отримано матеріал кераміки для електроліту керамічних паливних комірок з промислових порошків  $10\text{Sc}1\text{CeSZ}$  виробництва DKKK та  $8\text{YSZ}$  виробництва Tosoh (у пропорціях 33/67 мас. %, 50/50 мас. % та 67/33 мас.%) та хімічного співосадження потрійних систем  $5\text{Sc}4\text{Y}7$  та  $5\text{Yb}5\text{YSZ}$ , використовуючи для формування зразків одностороннє пресування за тиску 64 МПа та наступним одностадійним спіканням за температури  $1400\text{ }^\circ\text{C}$ . Досліджені основні властивості отриманих зразків електролітів (пористість, міцність на згин, розподіл елементів, якість поверхні та характер зламу) з огляду на очікувану достатню іонну провідність.

## ABSTRACT

Thesis comprises 94 pages, 14 figures, 14 tables, 29 references.

CHEMICAL CO-PRECIPITATION, PRESSING, SINTERING SOLID OXIDE FUEL CELLS (SOFC), SOLID ELECTROLYTES, ZIRCONIA, EDS-SPECTROSCOPY.

The aim of the bachelor's thesis is to establish the regularities of microstructure formation in electrolyte specimens for solid oxide fuel cells (SOFCs) as a function of the stabilizing dopant composition ( $\text{Sc}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  in the co-precipitation method, and the component ratio in the 10Sc1CeSZ–8YSZ system prepared by mechanical mixing of commercial 10Sc1CeSZ and 8YSZ powders taken in various proportions.

The subject of the research is the electrolyte material in the form of cubic-phase stabilized zirconia  $\text{ZrO}_2$ c, selected due to its high ionic conductivity, as well as mechanical and chemical stability under both reducing and oxidizing environments at operating temperatures of 600–800 °C, co-doped with  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , and  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  stabilizers.

The ceramic electrolyte materials for solid oxide fuel cells were fabricated using commercial powders 10Sc1CeSZ by DKKK and 8YSZ by Tosoh in weight ratios of 33/67 wt.%, 50/50 wt., and 67/33 wt.%) and via chemical co-precipitation of ternary systems 5Sc4YSZ and 5Yb5YSZ. Specimen consolidation involved uniaxial pressing at a pressure of 64 MPa followed by single-stage sintering at a temperature of 1400 °C. The primary properties of the obtained electrolyte specimens (including total/open porosity, biaxial bending strength, elemental distribution, surface quality, and fracture mode) were investigated under the expectation of sufficient ionic conductivity.

## ЗМІСТ

|                                                                                                                       |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| ВСТУП .....                                                                                                           | 9  |
| 1 ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД.....                                                                                             | 10 |
| 1.1 Будова та призначення основних елементів паливної комірки .....                                                   | 10 |
| 1.2 Електроліт та вимоги до його матеріалу.....                                                                       | 16 |
| 2 МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ.....                                                                                 | 26 |
| 2.1 Опис основних етапів, обладнання для виготовлення електролітів<br>керамічних паливних комірок певного складу..... | 26 |
| 2.2 Метод дослідження пористості зразків електроліту.....                                                             | 30 |
| 2.3 Дослідження міцності зразків електроліту методом двовісного вигину.....                                           | 32 |
| 2.4 Метод дослідження структури поверхні, типу зламу та<br>по-елементного складу.....                                 | 37 |
| 3 РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ.....                                                                        | 38 |
| 4. ОХОРОНА ПРАЦІ.....                                                                                                 | 54 |
| 4.1 Специфікація технологічного обладнання.....                                                                       | 56 |
| 4.2 План виробничого приміщення .....                                                                                 | 57 |
| 4.3 Загальні методичні вказівки до оцінки умов праці.....                                                             | 58 |
| 4.4 Аналіз потенційних небезпек, які створюються на робочих місцях при<br>експлуатації об'єкту.....                   | 63 |
| 4.5 Загальні вказівки до заходів з охорони праці.....                                                                 | 64 |
| 5 ЕКОНОМІЧНО-ОРГАНІЗАЦІЙНИЙ РОЗДІЛ.....                                                                               | 68 |
| 5.1 Науково-технічна актуальність теми дослідження.....                                                               | 73 |
| 5.2 Розрахунок планової собівартості проведення дослідження.....                                                      | 77 |
| 5.3.1 Визначення витрат на заробітну плату .....                                                                      | 77 |
| 5.3.2 Визначення розміру єдиного соціального внеску.....                                                              | 80 |
| 5.3.3 Визначення вартості матеріалів, необхідних для виконання НДР.....                                               | 81 |

|                                                                     |    |
|---------------------------------------------------------------------|----|
| 5.3.4 Визначення вартості робіт і послуг сторонніх організацій..... | 81 |
| 5.3.5 Визначення інших прямих неврахованих витрат.....              | 82 |
| 5.3.6 Визначення накладних витрат.....                              | 82 |
| 5.3.7 Визначення планової кошторисної вартості НДР.....             | 83 |
| 5.4 Економічна ефективність науково-дослідницької роботи.....       | 83 |
| ВИСНОВКИ.....                                                       | 88 |
| CONCLUSIONS.....                                                    | 90 |
| ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАНЬ .....                                       | 92 |

## ВСТУП

Керамічні паливні комірки (КПК) – це пристрої, які перетворюють хімічну енергію палива безпосередньо в електричну та теплову енергію. КПК є різновидом гальванічних елементів, їх особливістю є те що, у паливну комірку реагенти (топливо і окислювач) постачаються регулярно ззовні, по мірі їх витрачання. Загальний ККД керамічних паливних комірок досягає 80-90%, що є сумарним відсотком у випадку якщо, окрім безпосередньо електричної енергії, використовувати тепло, що виділяється в процесі їх роботи (когенерація) для опалення приміщень, нагрів води в побутових або промислових потребах, промислове теплопостачання з метою сушки матеріалів чи підігріву реагентів в хімічних процесах, тощо (до 65% електрична енергія та ~30% тепла енергія).

Також КПК є екологічно чистим джерелом енергії, адже при роботі з використанням чистого водню як джерела палива ці комірки виробляють тільки воду в якості побічного продукту, а випадку на природньому газі або біогазі викиди оксидів азоту  $\text{NO}_x$ , оксидів сірки  $\text{SO}_x$  та інших твердих речовин в декілька разів нижчі ніж у традиційних двигунів внутрішнього згоряння чи вугільних електростанцій при тій же кількості виробленої енергії. Перелічені переваги роблять доцільним використання КПК в різних галузях діяльності, а розробку нових матеріалів для їх складових компонентів та вдосконалення існуючих – перспективним науковим напрямком.

Тому метою дипломної роботи є встановлення закономірності формування структури через дослідження пористості, мікроструктури поверхні зразків та поверхні зламу для цирконієво-керамічного електроліту КПК в залежності від складу стабілізаційної добавки ( $\text{Sc}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ ) та їх комбінаціями, та впливу особливостей сформованої структури на механічні властивості міцності електролітного керамічного матеріалу. Виявлення зв'язку структура-властивості для розроблених електролітних матеріалів дозволить визначити оптимальний його склад та режими виготовлення, які забезпечать необхідні експлуатаційні властивості.

## 1 ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД

### 1.1 Будова та призначення основних елементів паливної комірки

Керамічні паливні комірки є шаруватим макрокомполімером, який складається з шарів різної товщини і призначення. Він приваблює розробників своєю відносною простотою. Може бути декілька схем його побудови в залежності від фактору, яка складова комірки є її носієм: шар електроліту чи один з електродів, анод чи катод. Окремо взята КПК складається з щільного електроліту, розташованого між поруватими анодом і катодом. КПК працює за температури, що є вищою 500 °C. Електролітом в ній є плівка цирконієвої кераміки, яка є киснево-іонним провідником. Вона діє як твердий електроліт між парою електродів у контакті з повітрям та паливом [2], [3], [4]. Схематично робота КПК зображена на рисунку 1.1

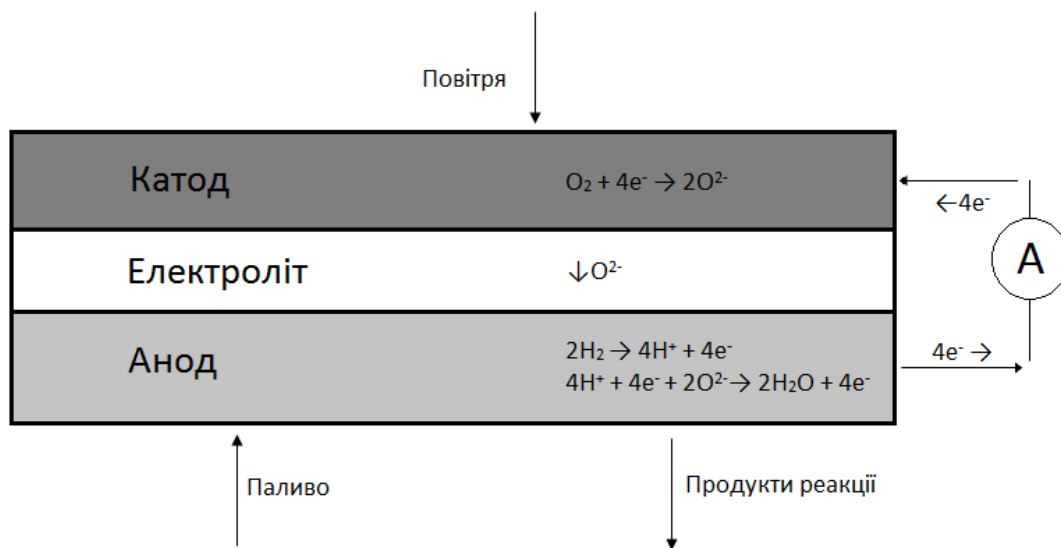


Рисунок 1.1 – Схематичне зображення роботи КПК

Як приклад можна показати КПК виготовлену в ІПМ НАНУ із застосуванням стрічкового литва аноду та електронно-променевого осадження плівки електроліту і магнетронного осадження катоду [7]. Рисунки 1.2 і 1.3 дають уявлення щодо будови цирконієво-керамічного перетворювача. На рисунку 1.2 показаний зовнішній (загальний) вигляд паливної комірки, де анод є носієм усієї комірки, а на нього ме-

тодом електронно-променевого напилення нанесено тонку ( $\sim 10$  мкм) плівку електроліту (білого кольору), на який в свою чергу зверху нанесено катод (верхня плівка чорного кольору) методом трафаретного друку. На рисунку 1.3 при збільшенні у скануючому мікроскопі показано структуру зламу керамічної паливної комірки.

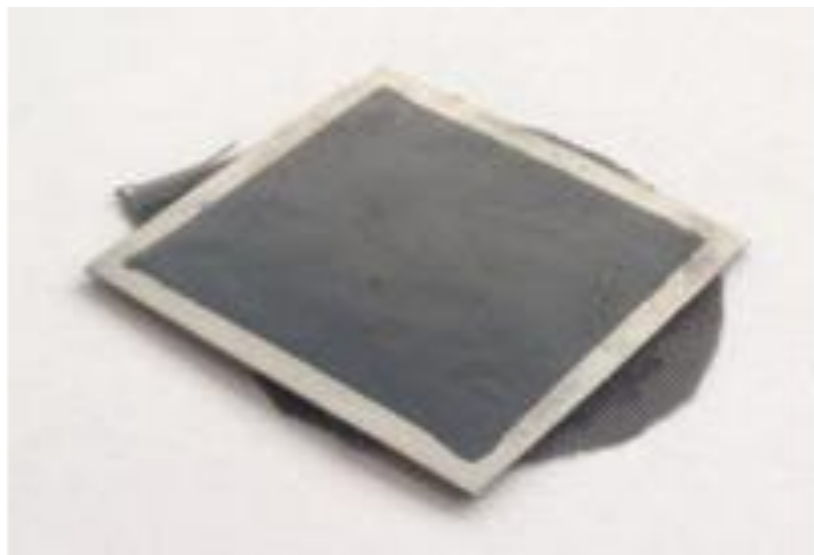


Рисунок 1.2 – Загальний вигляд будови комірки [22]

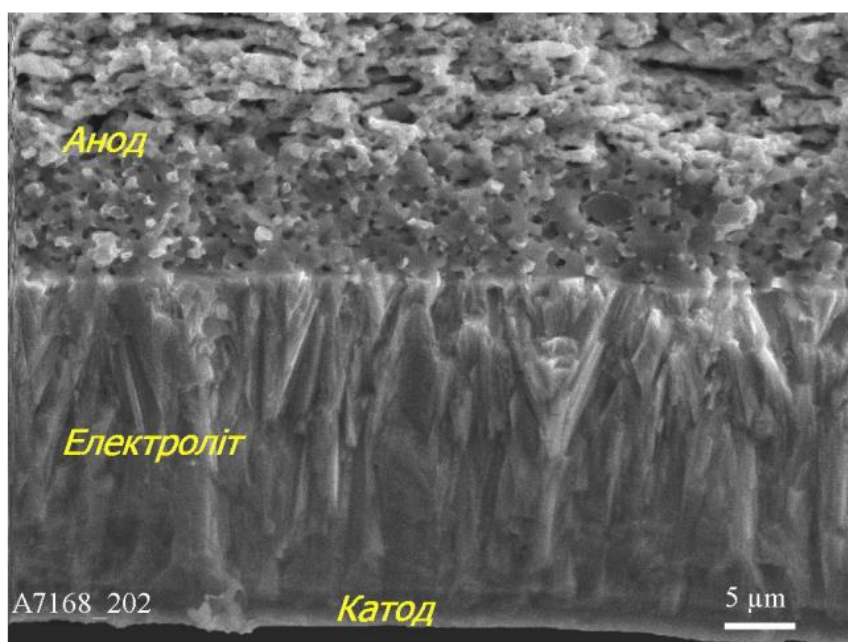
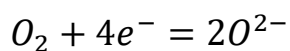


Рисунок 1.3 – Вигляд структури зламу керамічної паливної комірки в скануючому електронному мікроскопі.

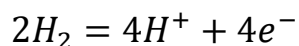
Незалежно від конструкції КПК у більшості випадків виготовляються на основі одного з електродів, на який наносяться інші компоненти у вигляді тонких шарів. Електроліт рідше застосовують як механічну основу КПК через температурне обмеження використання таких КПК ( $\sim 1000^\circ\text{C}$ ). Товщина таких електролітів (50–100 мкм) зумовлює значне збільшення омичного опору. У КПК з електродним носієм електролітний шар має товщину 7–20 мкм, що значно зменшує омичний опір і дозволяє знизити робочу температуру нижче  $800^\circ\text{C}$ . Комірка, побудована на аноді, зазнала найбільшої вдачі і популярності. В цій комірці механічним носієм, або підкладкою, є порівняно товстий, від сотень мікрометрів до  $\sim 2$  мм (в залежності від технології), поруватий кермет  $\text{Ni-ZrO}_2$ . На цю підкладку наносять щільний шар електроліту товщиною до 10 мкм, на нього – другий, також досить тонкий, до 20–30 мкм, але поруватий, шар катодного механічно слабкого матеріалу, через який має постачатися кисень, іони якого і є носіями електричного заряду. Паливо постачається до електроліту через анодний електрод, в якому на межах розділу між трьома фазами  $\text{Ni-ZrO}_2$ –пора відбувається основна паливно-комірчана подія – реакція окиснення складових палива. Кисень береться з повітря і іонізується на поверхні розділу електролітна кераміка – катодний електрод. Йони кисню дифундують через товщу розігрітої цирконієвої кераміки і реагують зі складовими палива на електроді з боку палива, який зветься анодом. Електрони вивільняються на цьому електроді і прямують далі до катоду через зовнішнє навантаження, замикаючи електричне коло; при цьому утворюється вода як кінцевий продукт. Пористість забезпечує підведення палива і відведення продуктів реакції.

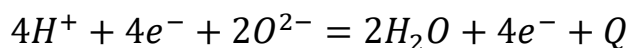
Реакція утворення води є екзотермічною. В результаті у зовнішньому електричному колі тече постійний електричний струм, і таким чином відбувається пряме перетворення хімічної енергії в електричну [5].

На катоді проходить реакція відновлення кисню:

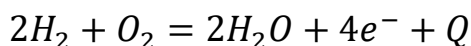


На аноді відбувається окиснення палива:





Сумарною реакцією, яка проходить у КПК, є реакція окиснення водню:



Причому рух іонів кисню з катоду до аноду через щільний керамічний електrolіт пояснюється градієнтом концентрації кисню по різні боки електроліту. Таким чином основна функція електроліту забезпечити ефективне проведення іонів кисню з катоду на анод та не допустити прямої реакції між газами палива та окисника, тобто бути щільним газонепроникним бар'єром між анодом і катодом. Електрорушійна сила між електродами описується рівнянням Нернста, яке показує, що рух електронів з аноду до катоду є прямо пропорційним різниці хімічних потенціалів по кисню між електродами:

$$E = \frac{RT}{F} \cdot \ln \left( \frac{P_{O_{2(к)}}^{\frac{1}{2}}}{P_{O_{2(а)}}^{\frac{1}{2}}} \right),$$

де  $E$  – електрорушійна сила;

$R$  – універсальна газова стала;

$F$  – константа Фарадея;

$T$  – абсолютна температура, К;

$P_{O_{2(а)}}$  – парціальний тиск аноду, Па;

$P_{O_{2(к)}}$  – парціальний тиск катоду, Па;

Таким чином, основною складовою усіх трьох частин паливної комірки є двооксид цирконію. Саме він визначає її електрохімічні і механічні властивості і стабільність у часі, вимоги до якої надзвичайно високі. Комірка, як керамічний виріб, має працювати впродовж не менше 5 років за температур, не нижчих за 600 °С, витримуючи швидкі зупинки з неминучими раптовими змінами не тільки температури, а й типу газового середовища, коли на анод, де зазвичай має бути відновна атмосфера, може потрапити повітря [16].

Основна роль аноду в КПК – забезпечення місць для реакції газоподібного палива з іонами кисню, які постачаються через електроліт, та підведення палива і відведення продуктів реакції окиснення палива назовні. Електрохімічна реакція окиснення палива може проходити лише на межі трьох фаз: пора—електронний провідних (каталізатор)—іонний провідник. При розриві зв'язності однієї з цих фаз електрохімічна реакція не буде проходити. Місце реакції перестає приймати участь у корисній дії паливної комірки, якщо:

- іони з електроліту не можуть підійти до місця реакції;
- молекули газоподібного палива не можуть підійти до місця реакції;
- електрони не можуть бути відведені назовні.

Анод повинен каталізувати хімічні і електрохімічні реакції окиснення палива ( $H_2$ ,  $CO$ ,  $C_n H_n$  тощо), мати відкриту розвинену пористість ( $>25\%$ ) для підведення палива і відведення продуктів реакції, бути іонним провідником для постачання іонів від електроліту до місць реакції і електричним провідником для відведення електронів у зовнішню мережу. Ці функціональні вимоги разом із температурою роботи КПК ( $600\text{--}1000\text{ }^\circ\text{C}$ ) і робочим відновним середовищем (наприклад  $H_2$  або  $CO$ ) є основними критеріями при виборі матеріалу аноду. Крім того, матеріал аноду повинен задовільняти наступним вимогам: бути відносно дешевим і технологічним, щоб полегшити його виготовлення; забезпечувати необхідний строк роботи; бути стійким при термічному циклюванні і зміні середовища з відновного на окисне. Анодний матеріал повинен забезпечувати необхідну хімічну і механічну стабільність і сумісність із контактуючими компонентами (електроліт, інтерконект) не лише за умов роботи КПК, але й при її виготовленні.

Металева складова аноду повинна бути стійкою до дії продуктів реакції ( $H_2O$ ), а його керамічна складова – зберігати незмінність стехіометрії своєї просторової ґратки. Невідповідність коефіцієнтів термічного розширення компонентів, утворення нових фаз і стехіометричні перебудови можуть створювати внутрішні

напруження в аноді і призводити до його руйнування. Також важливою є і структурна стабільність складових аноду – спікання частинок матеріалу аноду під час роботи КПК призводить до зменшення його реакційної зони.

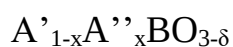
Використання композиційного аноду знижує розбіжність коефіцієнтів термічного розширення з електролітом. Для композиційного аноду на основі 8YSZ з 30 об. % Ni коефіцієнт термічного розширення становить  $\sim 12 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ , а для металевого нікелю і електроліту з 8YSZ коефіцієнт термічного розширення становить  $\sim 13,3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  і  $\sim 11 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ , відповідно [17].

Для забезпечення електричної провідності аноду важливим є встановити потрібний вміст нікелю – перколяційний поріг, який залежить від розміру, морфології частинок, і розподілу кожної з фаз (Ni,  $\text{ZrO}_2^c$ , пора), а також характеризує зв'язність складових структури. Перколяційний поріг випадково розміщених сфер у тривимірному просторі становить  $\sim 33\%$ . Досягнення перколяційного порогу Ni і пор для забезпечення вільного проходження молекул палива (через безперервне мереживо пор) і електронів (через безперервну фазу Ni) до щільного електроліту, де знаходиться найактивніша для окиснення палива частина аноду, що залишає обмаль місця для розміщення фаз  $\text{ZrO}_2^c$  для досягнення кращої продуктивності.

Вимоги до матеріалу катоду є наступні:

- змішана електропровідність (іонна та електронна);
- достатня пористість;
- каталітична активність (відновлення  $\text{O}_2$ );
- розгалуженість реакційної зони;
- структурна однорідність;
- хімічна і структурна стабільність в окисному середовищі;
- сумісність КТР з електролітом.

Загальна формула для катодного матеріалу має вигляд:



де  $\text{A}'$ ,  $\text{A}''$  – РЗМ (Ln, Sm, Gd, Nd, Sc, Y... ) та LSM (Mg, Sr, Ca, Ba)

B – Mn, Fe, Co, Ni тощо.п

Змішана електродна провідність катоду включає іонну провідність (відхилення від стехіометрії кисневої ґратки) та електронну провідність (перехідної валентності  $M^{3+}/M^{4+}$ ).

Найбільш поширені катодні матеріали:

- $La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$  (LSCF), IT-SOFC (Електронна провідність 230 См/см за 900 °С. Іонна провідність 0,2 См/см за 900 °С);
- $La_{1-x}Sr_xMnO_{3-\delta}$  (LSM), IT-SOFC (Електронна провідність 200–300 См/см за 900 °С. Іонна провідність  $10^{-7}$  См/см за 900 °С);
- $La_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$  (LSC), IT-SOFC (Електронна провідність 1600 См/см за 800 °С. Висока іонна провідність);
- $La_{1-x}Sr_xFeO_{3-\delta}$  (LSF), IT-SOFC (Електронна провідність 350 См/см за 550 °С. КТР сумісний з електролітними матеріалами (YSZ, LSGM, GDC).

## 1.2 Електроліт та вимоги до його матеріалу

Матеріал електроліту має задовольняти наступним вимогам:

- висока кисень-іонна провідність. Залежно від типу конструкції паливної комірки, провідність по кисню повинна бути не нижче 0,01–0,1 Ом<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup>;
- відсутність електронної провідності. Наявність електронної провідності веде до внутрішнього короткого замикання електроліту, що призводить до втрати напруги;
- хімічна стабільність. Необхідною є не тільки термодинамічна стабільність в середовищі палива або повітря, але також стабільність по відношенню до градієнту хімічного потенціалу кисню;
- механічна міцність. У випадку конфігурації КПК, в котрій електроліт є її механічним носієм – достатній рівень міцності є необхідним для забезпечення надійної роботи КПК а також полегшення роботи з ними при їх виготовленні та збірці енергосистем;
- газонепроникність кераміки електроліту. Це необхідно для запобігання змішування палива і повітря;

- низька вартість. Це відноситься як до вихідних матеріалів, так і до технології виготовлення готового виробу.

Найпоширенішим матеріалом електроліту є стабілізований у кубічній фазі діоксид цирконію ( $\text{ZrO}_2^c$ ) завдяки його високій іонній провідності, механічній і хімічній стабільності в умовах відновного і окисного середовища за температур 600–800 °C, а також через його відносно не високу вартість. Анод та катод, зазвичай, виготовляють з композитів складу  $\text{Ni-ZrO}_2^c$  та  $\text{LaSr-MnO}_3\text{-ZrO}_2^c$  відповідно.

Додавання матеріалу електроліту до складу електродів зумовлено необхідністю забезпечення сумісності коефіцієнту термічного розширення між складовими. Чистий оксид цирконію  $\text{ZrO}_2$  має за високих температур кубічну структуру флюориту, яка нестійка за низьких температурах і переходить спочатку в тетрагональну, а потім у моноклінну за температур 2369 °C і 1127 °C. Таким чином  $\text{ZrO}_2$  не придатний для виготовлення виробів з нього через наявність поліморфного перетворення в процесі спікання, що і є причиною необхідності його стабілізації. Внаслідок стабілізації фазові переходи оксиду цирконію є загальмованими або повністю зупиненими у широкому інтервалі температур.

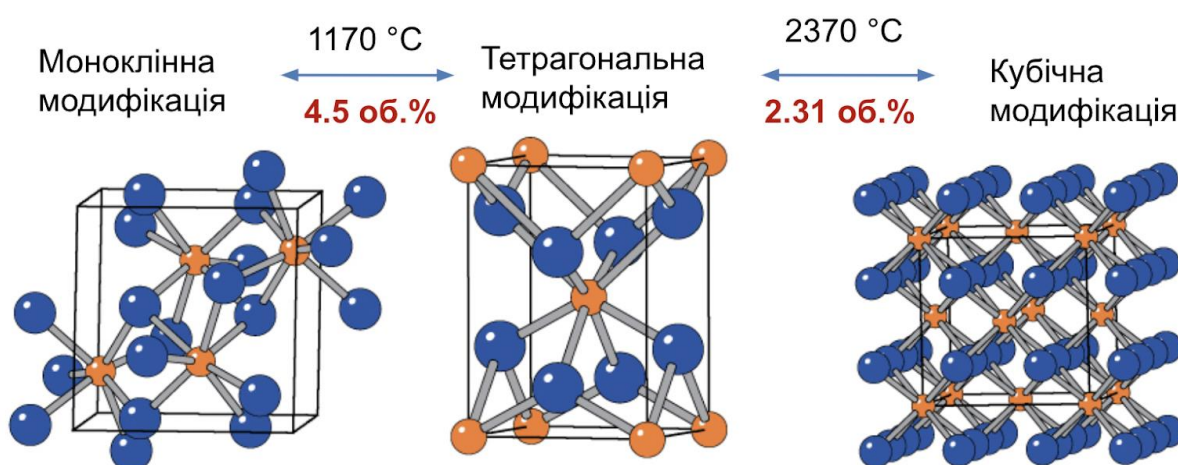


Рисунок 1.4 – Поліморфізм оксиду цирконію [21]

Стабілізація високотемпературних модифікацій (тетрагональна і кубічна) в інтервалі температур 25–1170 °C можлива при додаванні оксидів певних елементів  $\text{Me}_x\text{O}_y$  ( $\text{Me} = \text{Y}, \text{Sc}, \text{Sm}, \text{La}, \text{Ce}, \text{Ca}, \text{Mg}$  тощо) [5]. З точки зору хімії твердого тіла такі сполуки є твердими розчинами заміщення складу  $\text{Zr}_{(1-x)}\text{Me}_x\text{O}_y$ , де  $\text{Me}$  є стабілізуючим елементом. В залежності від кількості і хімічної природи доданого стабілізатора,  $\text{ZrO}_2$  стабілізується у тетрагональну або кубічну модифікацію. Основним критерієм при виборі стабілізуючих добавок є менша, в порівнянні з цирконієм, валентність. Введення цих стабілізаторів до цирконію забезпечує створення кисневих вакансій в кристалічній ґратці цирконію, по яких власне і рухаються іони кисню. Традиційним матеріалом електроліту вважається оксид цирконію, стабілізований оксидом ітрію (YSZ - yttrium stabilized zirconia). Зазвичай, до оксиду цирконію додається 13–16 мас. % (8–10,5 мол. %)  $\text{Y}_2\text{O}_3$  для забезпечення максимальної іонної провідності і повної стабілізації кубічної фази. Шкідливою для  $\text{ZrO}_2^c$ , є домішка  $\text{SiO}_2$ , що погіршує іонну провідність кераміки. Досить часто електролітний порошок  $\text{ZrO}_2^c$  повинен містити менше 0,1 мас. %  $\text{SiO}_2$ , порошки вищого ґатунку – лише 0,005 мас. %. Інші домішки, такі як  $\text{Al}_2\text{O}_3$  і  $\text{TiO}_2$ , можуть покращувати іонну провідність  $\text{ZrO}_2^c$ , особливо її стабільність, і їхній вміст на рівні 0,1 мас. % може допускатись. Головна домішка діоксиду цирконію зазвичай наявна у кількості до декількох масових відсотків. Така домішка як  $\text{HfO}_2$  є аналогом  $\text{ZrO}_2$  і не створює додаткових проблем у застосуванні порошку діоксиду цирконію при виготовленні КПК.

Механізм утворення кисневих вакансій у кристалічній ґратці оксиду цирконію при введенні оксиду ітрію наведено на рисунку 1.5.

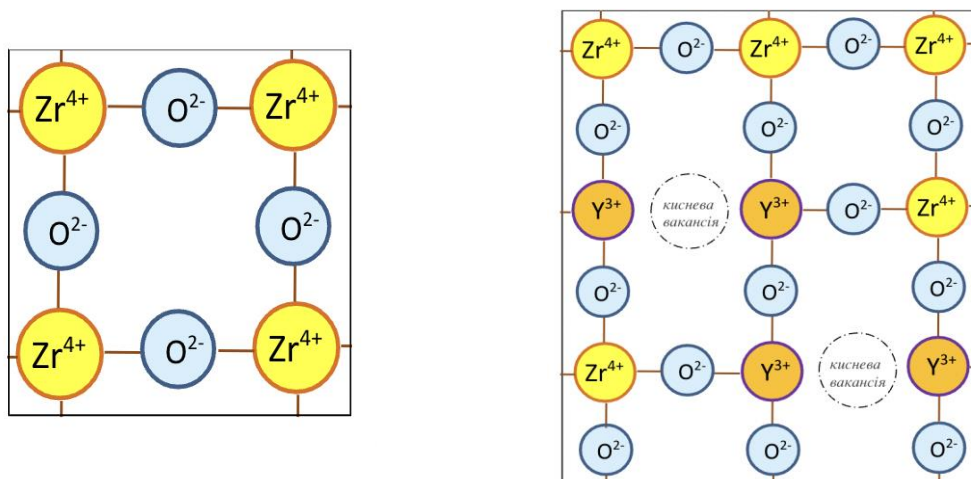


Рисунок 1.5 – Механізм утворення кисневих вакансій у кристалічній ґратці  $\text{ZrO}_2$  при введенні  $\text{Y}_2\text{O}_3$  [21]

Заміщення  $\text{Zr}^{4+}$  стабілізатором, наприклад  $\text{Y}^{3+}$  призводить до утворення пустих місць в вузлах кисневої підґратки  $\text{ZrO}_2$ , які називаються кисневими вакансіями. Два атоми елемента  $\text{Me}^{3+}$  створюють одну кисневу вакансію. Оксид цирконію без стабілізаторів не здатний проводити іони кисню. Саме наявність кисневих вакансій в  $\text{ZrO}_2$  зумовлює його здатність проводити іони кисню. Відповідно до принципу роботи КПК в результаті реакції відновлення кисню, на катоді з'являються іони кисню, які транспортуються до електроліту. Далі, на поверхні катод—електроліт відбувається впровадження (інкорпорація) іону кисню в кисневу підґратку електроліту. Направлений рух іонів кисню в кристалічній ґратці електроліту обумовлений різницею парціального тиску кисню на аноді і катоді, фактично, різницею потенціалів. Активація руху іонів кисню в кристалічній ґратці електроліту обумовлена робочою температурою (600–800°C). При одержанні порошків діоксиду цирконію, як і при виготовленні інших твердофазних сполук, переслідується дві основні цілі: виготовлення їх за заданим фазовим і хімічним складом і одержання їх з розміром і розподілом частинок, який найбільш оптимальний для конкретної області застосування. При виготовленні порошків стабілізованого діоксиду цирконію для застосування його як носія каталізаторів необхідно формувати структури з великою пито-

мою поверхнею, а для високоміцної конструкційної та біокераміки необхідні монодисперсні порошки нанорозмірного діапазону. Застосування стабілізованого діоксиду цирконію в технології твердооксидних паливних комірок потребує як нанодисперсних порошків для виготовлення твердого електроліту, так і агрегованих нанокристалічних для виготовлення поруватих анодів.

Перспективним матеріалом електроліту вважається оксид цирконію стабілізований оксидом скандію (ScSZ), який має на порядок вищу іонну провідність у порівнянні з традиційним YSZ [16]. Провідна гіпотеза полягає в тому, що близькість іонних радіусів стабілізатора з цирконієм є критерієм високого рівня іонної провідності, відповідно можна спостерігати вищий рівень іонної провідності для цирконію стабілізованого оксидом скандію (ScSZ) в порівнянні з YSZ. Як видно із рисунку 1.6, іонні радіуси складають  $\sim 1,03 \text{ \AA}$  і  $\sim 0,87 \text{ \AA}$  для ітрію і скандію відповідно, і при порівнянні їх з іонним радіусом цирконію ( $\sim 0,82 \text{ \AA}$ ) можна зробити висновок про вищий рівень іонної провідності саме у випадку електроліту стабілізованого скандієм. У випадку стабілізації ітрієм можна очікувати, що присутність більшого за радіусом іона  $\text{Y}^{3+}$  в кристалічній ґратці оксиду цирконію створює додаткові внутрішні напруження, що у свою чергу ускладнює мобільність кисневих вакансій та еквівалентно більшим витратам енергії на міграцію кисневої вакансії (або перебудови об'єднання дефектів: диполя або триполя) в системі YSZ, ніж – в системі ScSZ.

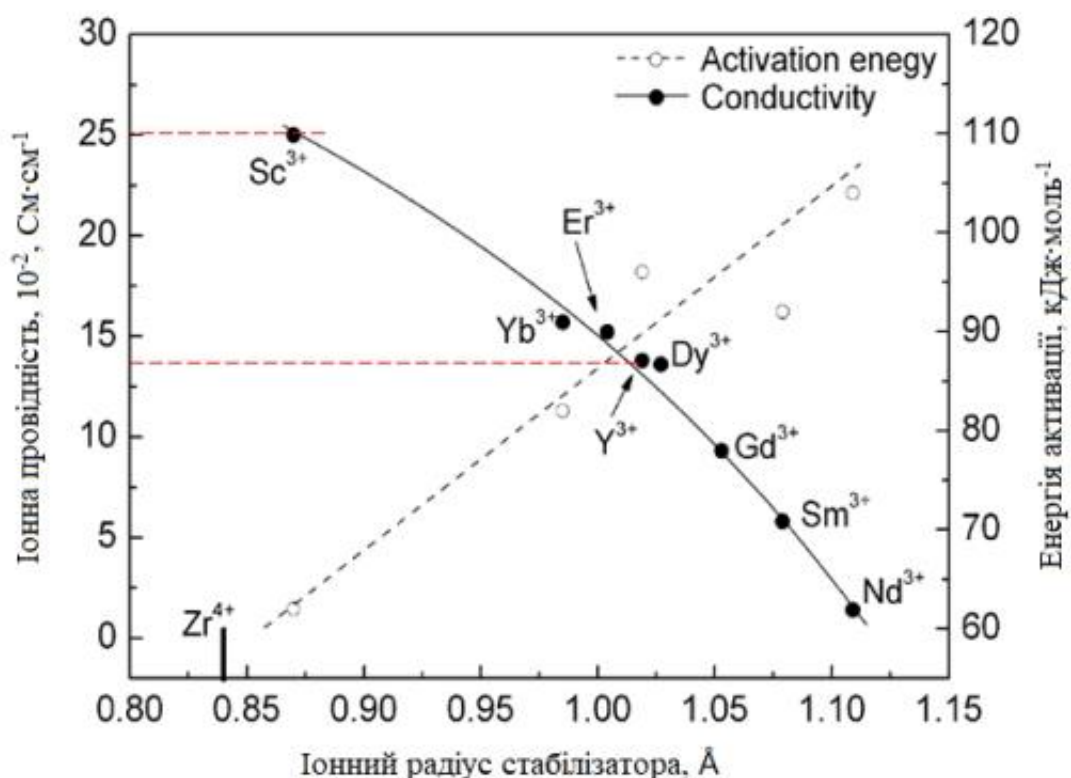


Рисунок 1.6 – Вплив іонного радіусу стабілізатора на іонну провідність та енергію активації оксиду цирконію [16]

Метод отримання порошку  $\text{ZrO}_2^c$  зумовлює такі його фізичні властивості як розмір, морфологію і агломерованість його частинок, що у свою чергу, буде визначати поведінку матеріалу при спіканні, формуванні мікроструктури і фазового складу кераміки. Процес спікання є основною технологічною операцією при отриманні матеріалів з оптимальною пористістю, зернистістю і гомогенністю структури. Встановлено, що порошки розміром порядку 10 нм спікаються набагато швидше, ніж порошки мікронного розміру. Порошки 8YSZ з вузьким розподілом зерен за розміром дозволяють отримати зразки з щільністю, близькою до теоретичної вже за температури 1100 °С. Додатковий відпал з наступним розмелом звичайними методами значно загальмовує процеси спікання і пористість зберігається до температур 1700 °С. Дослідження процесів спікання полі- і монокристалічних порошків діоксиду цирконію з різним вмістом  $\text{Y}_2\text{O}_3$  показали, що зразки, які складаються з полікристалічних частинок, спікаються до більш високої щільності, ніж зразки з частинок монокристалічних. Однак, отримані різними способами ультра дисперсні

порошки діоксиду цирконію, зазвичай, є агломерованими. Ступінь агломерації залежить від способу отримання порошку і агломеровані порошки можна розділити на «тверді» (частково підпечені) і «м'які» (з'єднанні між собою силами Ван-дер-Ваальса). Серед основних методів отримання  $ZrO_2$  можна назвати наступні: золь-гель метод, співосадження, плазмохімічний, гідротермальний, розклад циркону.

**Золь–гель метод.** Золь-гель метод – це процес поступової полімеризації, що дозволяє змішати цирконій та ітрій на атомарному рівні ще в розчині, а потім заморозити цю гомогенну структуру. Процес базується на використанні алкоксидів металів (наприклад, пропоксид цирконію  $Zr(OC_3H_7)_4$  або неорганічних солей (хлориди, нітрати), розчинених у спиртах або воді. Щоб зберегти наноструктуру та отримати гучастий порошок (який добре пресуватиметься у втулки чи мембрани електролітів), потрібно уникнути капілярних сил, для цього розчинник переводиться в особливий стан де зникає межа поділу фаз «рідина–газ» і поверхневий натяг і отримується аерогель (надзвичайно пухкий нанопорошок) або використовуються ПАР (поверхнево-активних речовин) для зменшення поверхневого натягу води/спирту в порах. Сема проходження золь-гель методу зображена на рисунку 1.7. Основною перевагою золь-гель методу є формування однорідних наноструктур за порівняно низьких температур 400–450 °С. У цьому методі реакційну здатність прекурсорів можна змінювати за допомогою хелатуючих агентів, що, в свою чергу, може впливати на процес гелеутворення, а також, зрештою, можна змінювати розмір і форму частинок. Різні хелатні реагенти, що використовуються для отримання нанооксиду цирконію, включають ацетилацетон, оцтову кислоту, лимонну кислоту та різні цукри (наприклад, сахароза, мальтоза, глюкоза).

У класичній системі n-пропоксиду цирконію молярне співвідношення води до цирконію (r) діє як кінетичний перемикач для гелеутворення: за низького (r=2), помірного (r=4), високого (r=5) співвідношення час гелеутворення становить 120 годин, 24 години та 5 годин відповідно. У золь-гель системах на основі неорганічних солей типова рецептура розчиняє 28 моль октагідрату хлориду цирконілу  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$  у 2800 моль суміші розчині етанолу у співвідношенні 1:1. Далі розчин

нагрівають до 70 °С та хелатують з 56 моль олеїнової кислоти протягом 1 години, щоб запобігти агломерації частинок. Гелеутворення каталізується додаванням 32 %-розчину аміаку. У високолужних умовах (рН 11) гелеутворення прискорюється завдяки великій кількості гідроксильних груп, що призводить до високої конверсії близько 94,48 % у гель гідроксиду цирконію. І навпаки, зниження рН препарату уповільнює полімеризацію гідратованих тетрамерних ланок цирконію, створюючи більш впорядковану структуру, яка сприяє кристалізації високовпорядкованих, дрібних нанокристалічних структур.



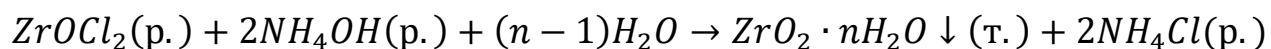
Рисунок 1.7 – Схема золь-гель методу

**Плазмохімічний метод.** Плазмохімічний синтез – це газофазний фізичний метод, заснований на випаровуванні цирконійвмісної сировини у високотемпературному плазмовому струмені з подальшим швидким охолодженням для ініціювання нуклеації та росту частинок. Цей метод є перспективним для синтезу наноматеріалів і включає нагрівання суміші прекурсорів, відповідних агентів (відновлювальних, окислювальних, гідролізуючих) та відповідного розчинника в закритій конструкції, що сприяє виготовленню нанокристалів з контрольованою зміною поверхні, морфологією та розміром. Різноманітні втілення цього методу дозволяють отримати надтонкі порошки за допомогою механізмів випаровування-конденсації

у вакуумі, середовищі розрідженого газу або плазмового струменя, що дає високо-активні частинки з типовими розмірами 0,05 – 0,1 мкм. У методі найчастіше використовуються високострумові дугові плазмотрони постійного струму як одні з найбільш ефективних пристроїв для генерації теплової плазми з потужністю від 1 кВт до кількох мегават, які забезпечують нагрівання будь-яких газів з енергетичною ефективністю до 90%. Поширеною сировиною виступає твердий тетрахлорид цирконію ( $\text{ZrCl}_4$ ), який флюїдизується в потоці газу-носія аргону та поступає безпосередньо в розряд, сублімуючи за температури приблизно 330 °C, подальше термохімічне окислення відбувається, коли пари сублімованого хлориду змішуються з киснем і відбувається реакція окиснення за температури 1300–2300 °C. Плазмовий реактор з обмеженим струменевим потоком має практично необмежену продуктивність, що має ключове значення при виготовленні промислового обладнання.

**Гідротермальний метод.** Гідротермальний синтез – це метод отримання неорганічних сполук у рідкому середовищі за умов підвищених температур ( $> 100$  °C) та тиску ( $> 1$  атм). Процес реалізують у герметичних сталевих автоклавах із корозійностійкими (зокрема, тефлоновими) внутрішніми вкладишами. Реакційне середовище, що містить водні розчини або суспензії цирконієвих прекурсорів та органічне паливо, нагрівають вище температури кипіння води під тиском автогенної пари. Синтез вискодисперсного порошку  $\text{ZrO}_2$  відбувається шляхом ініціювання самопідтримуваних екзотермічних реакцій окиснення-відновлення (розчину-горіння) у субкритичній воді, що супроводжується генерацією газоподібних продуктів ( $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  тощо). Для формування фазово-однорідного матеріалу на основі стабілізованого діоксиду цирконію застосовують низькотемпературний гідротермальний синтез із наступним термообробленням (відпалом) осаду за температури 650 °C протягом 30 хвилин. Отриманий продукт представлений однофазним тетрагональним діоксиду цирконію у вигляді сферичних наночастинок розміром від 20 до 50 нм.

**Метод співосадження.** Рекція осадження проходить за наступною формулою:



Після осадження обов'язковим є етап промивки осаду деіонізованою водою (або слабким розчином аміаку) до повної відсутності іонів хлору  $\text{Cl}^-$ , після чого отриманий колоїд фільтрується та підлягається сушці за  $120^\circ\text{C}$  впродовж 24 годин. На етапі сушки видаляється вільна (капілярна) вода та частина фізично зв'язаної води з гідрогелю  $\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Після чого отриманий порошок подрібнюється у кульовому млині для руйнування агломератів та прожарюється у муфельній печі за  $700^\circ\text{C}$  протягом 2 годин за температур близько  $400\text{--}450^\circ\text{C}$  відбувається екзотермічний процес кристалізації. Розмір формуємих частинок порошку залежить від температури та рН-розчину. Аналогічним чином може проходити співосадження, коли разом з осадженням  $\text{ZrO}_2$  відбувається також осадження стабілізатору, наприклад  $\text{Y}_2\text{O}_3$  через додання солі допана  $\text{Y}(\text{NO})_3$  для отримання 8YSZ.

Для виготовлення керамічного електроліту в представленій роботі був обраний метод співосадження, адже з його допомогою можна легко масштабувати виробництво електроліту задовільної якості, метод також дозволяє регулювати розмір та морфологію частинок порошку.

## 2 МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

### 2.1 Опис основних етапів та обладнання для виготовлення електролітів керамічних паливних комірок

Першим етапом роботи було одержання стабілізованого діоксиду цирконію двома методами: шляхом механічного змішування готових порошків та синтез стабілізованого діоксиду цирконію методом співосадження.

Для приготування механічних сумішей використовували агломерований порошок діоксиду цирконію, стабілізований 10 мол. % оксиду скандію та 1 мол. % оксиду церію (10Sc1CeSZ) виробництва DKKK (Daiichi Kigenso Kagaku Kogyo, Японія), а також агломерований порошок діоксиду цирконію, стабілізований 8 мол. % оксиду ітрію (8YSZ) виробництва Tosoh (Японія). Компоненти змішували у різних масових співвідношеннях: 33/67, 50/50 та 67/33 (10Sc1CeSZ/8YSZ). У результаті формувалися композиційні порошкові системи на основі стабілізованого діоксиду цирконію.

Вміст 8YSZ у композиційних електролітах була обрана на основі припущень теорії перколяції. Вона передбачає утворення безперервної мережі однієї фази в іншій, коли вміст першої перевищує 33 об.%. Оскільки у нашому випадку порошки змішувалися з практично однаковими густинами (на основі  $\text{ZrO}_2$ ) та подібними властивостями (ступінь агломерації, розмір частинок), було використано масові відсотки.

Змішування порошків проводили у планетарному млині Powteq BM6Pro (рис. 2.1).



Рисунок 2.1 – Зовнішній вигляд планетарного млина Powteq BM6Pro

Розмелювальний стакан та розмелювальні тіла (рис. 2.2, 2.3) були виготовлені з діоксиду цирконію, що дозволяло мінімізувати забруднення порошків сторонніми домішками внаслідок зношування робочих елементів млина. Після розмелювання отримані суміші висушували та просіювали для одержання порошків із рівномірним гранулометричним складом.



Рисунок 2.2 – Стакан для розмелювання у планетарному млині



Рисунок 2.3 – Розмельні тіла для подрібнення у планетарному млині

Паралельно методом співосадження було синтезовано порошки складів 5Sc4YSZ ( $\text{ZrO}_2$  стабілізований 5-мол.%  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  та 4-мол.%  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) та 5Yb5YSZ ( $\text{ZrO}_2$  стабілізований 5-мол.%  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  та 5-мол.%  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ). Даний метод було застосовано з метою забезпечення максимально рівномірного розподілу стабілізуючих компонентів на атомному рівні, що є важливим для формування однорідної кристалічної структури та покращення іонної провідності й експлуатаційних властивостей керамічного матеріалу.

Для цього на магнітній мішалці (рис. 2.4) готували водний розчин оксихлориду цирконію ( $\text{ZrOCl}_2$ ) та окремі розчини солей стабілізуючих компонентів на основі відповідних оксидів, розчинених у азотній кислоті.



Рисунок 2.4 – Зовнішній вигляд магнітної мішалки UOSLAB

Після змішування вихідних розчинів проводили процес співосадження, у результаті якого формувався прекурсор необхідного складу. Отриманий осад відфільтровували, висушували та піддавали термічній обробці (прокалюванню) для видалення залишкової вологи та продуктів розкладу проміжних сполук. Після прокалювання порошки розмелювали на планетарному млині та просіювали для отримання однорідного дисперсного матеріалу.

В результаті було отримано матеріалів з п'ятьма різними складами (табл. 2.1), що використовувались для виготовлення електролітів керамічної паливної комірки.

Таблиця 2.1 – Склади матеріалів електролітів

| № | Склад                         |
|---|-------------------------------|
| 1 | 10Sc1CeSZ– 8YSZ (33/67-мас.%) |
| 2 | 10Sc1CeSZ– 8YSZ (50/50-мас.%) |
| 3 | 10Sc1CeSZ– 8YSZ (67/33-мас.%) |
| 4 | 5Sc4YSZ                       |
| 5 | 5Yb5YSZ                       |

Зразки виготовляли методом однобічного пресування на гідравлічному пресі (рис. 2.5) в сталевій прес-формі, за тиску пресування 64 МПа. Тиск пресування обирали на основі попереднього досвіду роботи.



Рисунок 2.5 – Зовнішній вигляд гідравлічного пресу

Спикання зразків проводили у печі Linn High Term VMK1600 (Німеччина), яка показана на рисунку 2.6 в атмосфері повітря, за температури спікання 1400 °С, з контрольованою швидкістю нагрівання та витримкою протягом 2 годин.



Рисунок 2.6 – Зовнішній вигляд печі Linn High Term VMK1600

## 2.2 Метод дослідження пористості зразків електроліту

Для визначення пористості спечених зразків було обрано метод гідростатичного зважування [19].

Загальну пористість ( $P_{\text{заг}}$ ) зразків електроліту розраховували за рівнянням:

$$P_{\text{заг}} = \left( 1 - \frac{\rho_{\text{від}}}{\rho_{\text{теор}}} \right) \cdot 100\%$$

де  $\rho_{\text{від}}$  – відносна щільність зразка, г/см<sup>3</sup>;

$\rho_{\text{теор}}$  – теоретична щільність матеріалу, г/см<sup>3</sup>

Відносну щільність розраховано за рівнянням:

$$\rho_{\text{від.}} = \frac{m_1}{m_3 - m_2} \cdot \rho_{\text{н.}}$$

де  $\rho_n$  – щільність насичуючого матеріалу, г/см<sup>3</sup>;

$m_1, m_2, m_3$  – маси сухого зразка на повітрі, зразка у воді, зразка з насичуваним матеріалом на повітрі відповідно, г

У випадку необхідності розраховувати теоретичну щільність зразків виготовлених із суміші двох або більше порошків було застосовано наступне рівняння:

$$\rho_2 = V_m \cdot \rho_m + V_n \cdot \rho_n,$$

де  $V_m$  – об'ємна частка матеріалу m, %;

$\rho_m$  – теоретична щільність матеріалу m, г/см<sup>3</sup>;

$V_n$  – об'ємна частка матеріалу n, %;

$\rho_n$  – теоретична щільність матеріалу n, г/см<sup>3</sup>.

Відкриту пористість ( $\Pi_v$ ) розраховано за наступним рівнянням:

$$\Pi_v = \frac{m_3 - m_1}{m_3 - m_2} \cdot 100\%$$

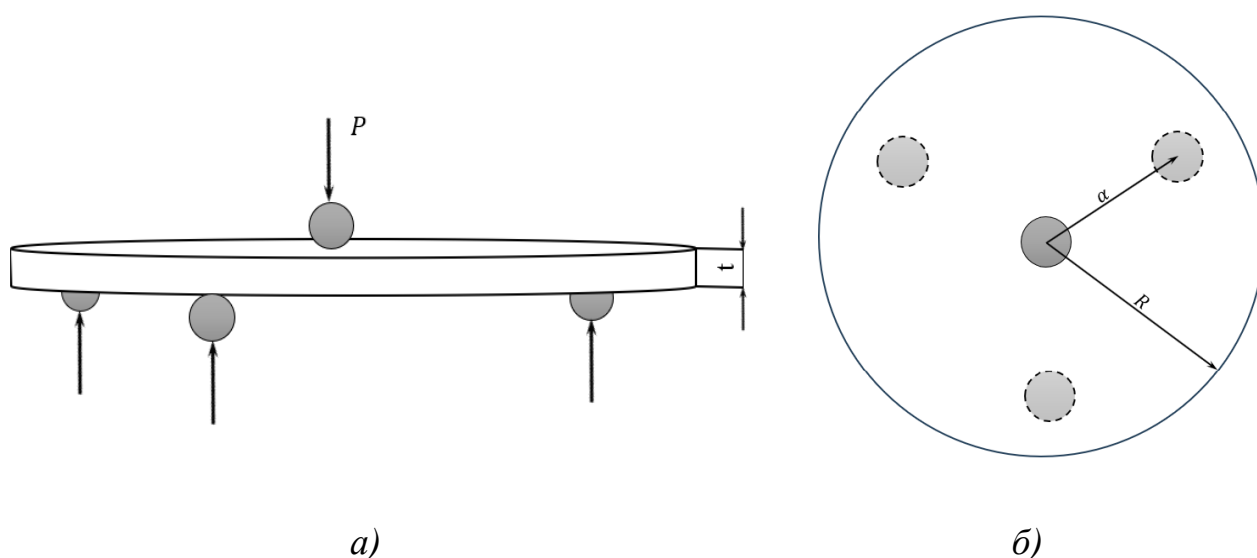
Закриту пористість ( $\Pi_z$ ) зразків розраховано за наступним рівнянням:

$$\Pi_z = \Pi_{zag} - \Pi_v$$

При розрахунках було використано не менше десяти зразків кожного складу/партії з подальшим усередненням значень.

### 2.3 Дослідження міцності зразків електроліту методом двовісного вигину

Міцність зразків визначали методом двовісного згину за кімнатної температури з використанням універсальної випробувальної машини 1231У-10, оснащеної електронною системою реєстрації руйнівного навантаження. Випробування проводили за схемою навантаження «кулька на три кульки» (рис.2.7), яка спеціально застосовується для дослідження тонких і крихких матеріалів, оскільки дозволяє зменшити вплив крайових дефектів. За такої конфігурації максимальні напруження концентруються в центральній області дискового зразка та поступово знижуються у напрямку до його периферії.



*a)* вид установки спереду; *б)* вид установки зверху

Рисунок 2.7 – Схема навантаження «кулька на три кульки»

Як показано в роботах [14], [15], максимальне руйнівне напруження  $\sigma_{\max}$  визначали за відповідним рівнянням. Дане співвідношення є справедливим для дискових зразків за умови, що відношення товщини до радіуса перевищує 0,05 [16]. Оскільки геометричні параметри досліджених зразків відповідали зазначеному критерію, використання цього рівняння для розрахунку міцності є обґрунтованим.

$$\sigma_{\max} = \frac{3F(1+\nu)}{4\pi t^2} \left[ 1 + 2 \cdot \ln \frac{R_a}{b} + \frac{(1-\nu)}{(1+\nu)} \cdot \left( 1 - \frac{b^2}{2R_a^2} \right) \cdot \frac{R_a^2}{R^2} \right],$$

де  $F$  — навантаження, Н;

$\nu$  — коефіцієнт Пуассона, який дорівнює  $\sim 0,25$ ;

$\pi$  — константа Піфагора (3,14);

$t$  — товщина зразка, мм;

$b$  — ефективний радіус контакту в точці навантаження, який дорівнює  $t/3$ ;

$R_a$  — радіус підтримуючого кола з кульок, який дорівнює 5 мм;

$R$  — радіус зразка, мм.

Для визначення міцності досліджували не менше п'яти зразків кожного складу/партії з подальшим усередненням значень.

При розрахунках було використано не менше десяти зразків кожного складу/партії з подальшим усередненням значень.

## 2.4 Метод дослідження структури поверхні, типу зламу та по-елементарного складу

Скануюча електронна мікроскопія, яка включає в себе фрактографічні дослідження зразків композитів, розподіл в них елементів при зйомці у відбитих електронів та за допомогою мікро-аналізатора елементного складу проводились на мікроскопі JEOL Superprobe-733.

Фундаментальний принцип роботи скануючого електронного мікроскопа полягає в опроміненні зразка тонкофокусованим пучком високоенергетичних електронів (електронним зондом), що переміщається поверхнею в растровому режимі. Коли первинні електрони, прискорені до енергій від 0,1 до 30 кеВ, зіштовхуються з атомами мішені, відбувається серія складних фізичних процесів, обумовлених пружним і непружним розсіюванням. Проникнення електронного пучка в зразок не обмежується поверхневими атомними шарами. У середині матеріалу

формується тривимірний «об'єм взаємодії» (interaction volume), форма та розміри якого залежать від прискорюючої напруги пучка та середнього атомного номера  $Z$ . На математичному рівні цей обсяг описується як область, в якій первинні електрони зазнають багаторазових актів розсіювання, втрачаючи свою енергію доти, доки вона не досягне стану, при якому надмірна кінетична енергія електрона порівнюється із середньою кінетичною енергією частинок середовища у стані термодинамічної рівноваги.

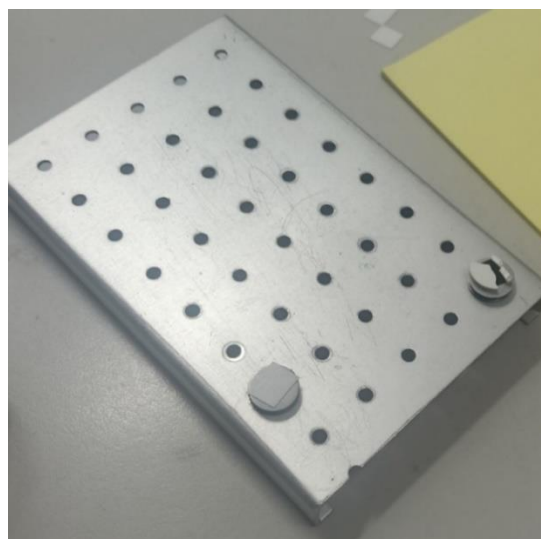
Сигнали, що реєструються в СЕМ, поділяються на дві ключових категорії в залежності від фізики їх виникнення. Вторинні електрони (SE) являють собою низькоенергетичні частинки (за визначенням з енергією  $<50$  eV), які виникають в результаті непружного розсіювання первинного пучка на електронах зовнішніх оболонок. Через їхню вкрай малу енергію глибина їх виходу обмежена приповерхневим шаром товщиною 10-100 нм. Це робить SE основним джерелом інформації про топографію поверхні. При зустрічі пучка з гострими краями або виступами кількість вторинних електронів, що вилітають, різко зростає, що створює характерний крайовий контраст. Відбиті або зворотно-розсіяні електрони (BSE) є результатом пружної взаємодії первинних електронів з ядрами атомів. Оскільки маса ядра значно перевищує масу електрона, частинка може бути відхилена на кут більше  $90^\circ$  і залишити зразок з енергією, близькою до початкової. Інтенсивність сигналу BSE прямо пропорційна атомному номеру елемента і важчі ядра будуть розсіювати електрони ефективніше.

Критичним компонентом мікроскопа є електронна гармата, що визначає яскравість пучка та його монохроматичність. Традиційні системи використовують термоелектронну емісію, де вольфрамова нитка або кристал гексабориду лантану  $\text{LaB}_6$  нагріваються до високих температур для подолання потенційного бар'єру (роботи виходу матеріалу).

Пробопідготовка включає у себе етапи механічного розколювання зразку електроліту та нанесення тонкої електропровідної плівки.



а)



б)

а) – зразок після розкльовання; б) – зразок на підкладці з двостороннім струмопровідним вуглецевим скотчем, що готовий до подальшого напилення.

Рисунок 2.8 – Механічна підготовка зразків електролітів на основі  $ZrO_2^c$  стабілізованих різними методами



а)



б)

а) – загальний вигляд приладу для нанесення покриття Gatan 682 Precision nEtching and Coating System; б) – індикатор завершення процесу через досягнення необхідної товщини покриття.

Рисунок 2.9 – Нанесення тонкого струмопровідного покриття 30 нм складу  $Au_{50}Pd_{50}$  на зразки



Рисунок 2.10 – Вигляд зразку електроліту з нанесеним покриттям 30 нм складу  $\text{Au}_{50}\text{Pd}_{50}$

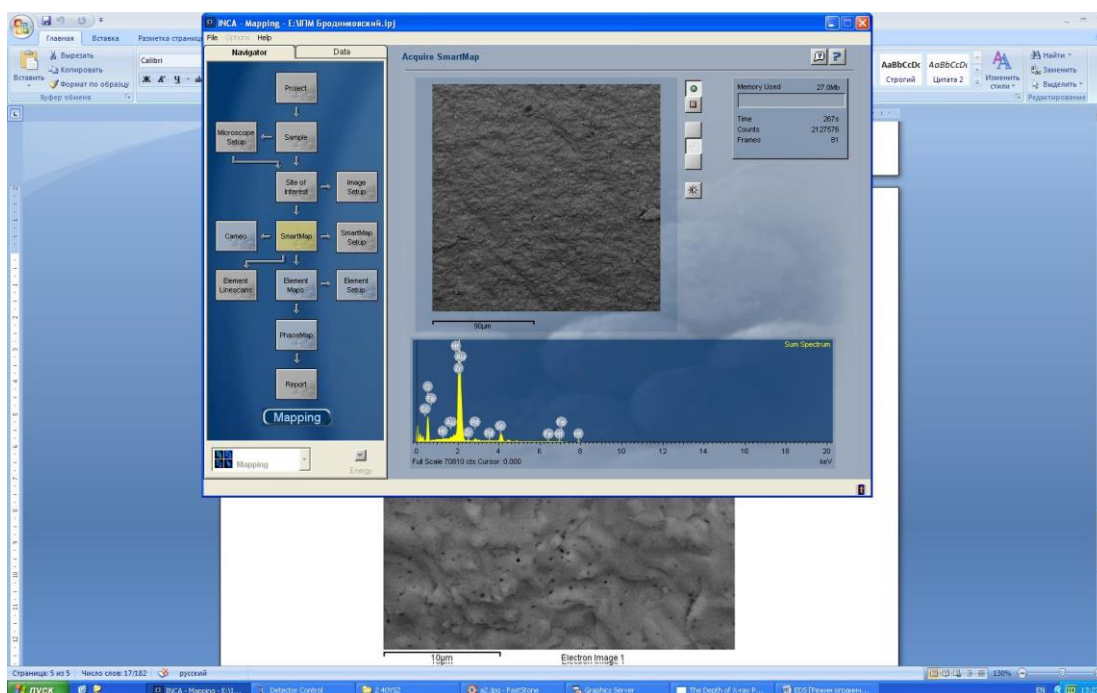


Рисунок 2.11 – Вигляд основного вікна програми INCA для дослідження розподілу елементів в матеріалах

### З РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Теоретична щільність 10Sc1CeSZ та 8YSZ складала 5,74 та 5,9 г/см<sup>3</sup>, відповідно. Для механічних сумішей значення теоретичної щільності були розраховані за формулою наведеною у попередньому розділі, і складала 5,85, 5,82 та 5,79 г/см<sup>3</sup> для 10Sc1CeSZ-8YSZ різного складу, відповідно. Щодо синтезованих матеріалів 5Sc4YSZ та 5Yb5YSZ значення складала 5,85 та 6,2 г/см<sup>3</sup>, відповідно.

Було розраховано загальну, відкриту та закриту пористість електrolітів керамічних паливних комірок (табл. 3.1). Даний етап досліджень був спрямований на оцінку ступеня ущільнення матеріалу та контроль формування щільної мікроструктури електrolіту. Особливу увагу приділяли забезпеченню максимально щільної структури без наскрізної пористості, оскільки наявність відкритих пор або порових каналів може призводити до прямого контакту палива та окисника, що є неприйнятним для роботи керамічної паливної комірки.

Таблиця 3.1 – Значення пористості електrolітів

| Склад                           | Загальна пористість, % | Відкрита пористість, % | Закрита пористість, % |
|---------------------------------|------------------------|------------------------|-----------------------|
| 10Sc1CeSZ–8YSZ<br>(33/67-мас.%) | 0,97                   | 0,3                    | 0,67                  |
| 10Sc1CeSZ–8YSZ<br>(50/50-мас.%) | 0,1                    | 0,1                    | 0                     |
| 10Sc1CeSZ–8YSZ<br>(67/33-мас.%) | 1                      | 0,1                    | 0,9                   |
| 5Sc4YSZ                         | 4,9                    | 0,6                    | 4,3                   |
| 5Yb5YSZ                         | 9                      | 2,6                    | 6,4                   |

Аналіз отриманих значень пористості для різних складів електrolітних матеріалів свідчить про суттєвий вплив методу отримання порошків та їхнього хімічного складу на формування кінцевої мікроструктури після спікання.

Для композиційної системи 10Sc1CeSZ–8YSZ спостерігаються низькі значення загальної пористості (0,1–1,0 %), що вказує на ефективне ущільнення матеріалу в процесі спікання. Зразок із співвідношенням 50/50 мас.% демонструє практично повну відсутність пористості, що свідчить про найбільш сприятливу гранулометричну упаковку частинок та оптимальну взаємодію між фазами, яка сприяє інтенсифікації дифузійних процесів під час спікання. У той же час для складів 33/67 та 67/33 мас.% спостерігається незначне зростання закритої пористості, що може бути пов'язано з менш оптимальним співвідношенням фаз і, як наслідок, формуванням локальних дефектів ущільнення.

Керамічні електроліти отримані з синтезованих порошків (5Sc4YSZ та 5Yb5YSZ), характеризуються значно вищою пористістю порівняно з механічними сумішами виготовлених з комерційних порошків. Для 5Sc4YSZ загальна пористість становить 4,9 %, тоді як для 5Yb5YSZ вона досягає 9 %, з переважанням закритої пористості. Підвищена пористість у даних системах може бути зумовлена особливостями процесу співосадження, зокрема формуванням більш дрібнодисперсних та агломерованих частинок, а також наявністю залишкових пор у прекурсорній структурі, які частково зберігаються після термічної обробки та спікання.

Наявність переважно закритої пористості у більшості зразків свідчить про відсутність наскрізних порових каналів, що є критично важливим для електролітних матеріалів, оскільки забезпечує ефективне розділення паливного та окисного середовищ. Водночас зразки з підвищеною загальною пористістю потенційно можуть мати знижені механічні характеристики та потребують оптимізації режимів синтезу та спікання.

Визначення міцності електролітів є важливим етапом дослідження, оскільки дозволяє оцінити їх здатність витримувати механічні навантаження під час виготовлення та експлуатації керамічних паливних комірок. Як вже попередньо описувалось електроліт у КПК виконує функцію не лише іонопровідного шару, але й конструкційного елемента, який забезпечує механічну цілісність багат шарової структури. Оцінка міцності дозволяє встановити придатність синтезованих електролітів

до практичного використання та порівняти вплив складу і мікроструктури на їхні експлуатаційні характеристики.

Таблиця 3.2 – Значення загальної пористості та міцності електролітів

| Матеріал                     | Загальна пористість, % | Міцність, МПа |
|------------------------------|------------------------|---------------|
| 10Sc1CeSZ [17]               | 2                      | 200           |
| 8YSZ [18]                    | 2                      | 247           |
| 10Sc1CeSZ–8YSZ (33/67-мас.%) | 0,97                   | 289,3         |
| 10Sc1CeSZ–8YSZ (50/50-мас.%) | 0,1                    | 280,7         |
| 10Sc1CeSZ–8YSZ (67/33-мас.%) | 1                      | 285,7         |
| 5Y5YbSZ                      | 4,9                    | 238           |
| 5Sc4YSZ                      | 9                      | 286,3         |

Аналіз даних щодо пористості та міцності виготовлених електролітних матеріалів свідчить про відсутність прямої кореляції між загальною пористістю та міцністю, що вказує на багатофакторний характер формування міцності керамічних систем.

Для щільних зразків 10Sc1CeSZ та 8YSZ із однаковою загальною пористістю (~2 %) спостерігається різниця в міцності (200 та 247 МПа відповідно), що може бути зумовлено відмінностями у кристалічній структурі, енергетиці міжзернових границь та механізмах спікання кожної з фаз. У композиційних системах 10Sc1CeSZ–8YSZ, незважаючи на дуже низькі значення пористості (0,1–1,0 %), міцність знаходиться в діапазоні 280–289 МПа, що перевищує значення для індивідуальних фаз. Це свідчить про синергетичний ефект композиційного складу, який проявляється у покращенні міжфазного зчеплення, ущільненні структури та зменшенні концентрації критичних дефектів.

Отримані результати доцільно порівняти з даними попередніх досліджень композитів системи  $10\text{Sc}1\text{CeSZ}-8\text{YSZ}$ , у яких використовувався аналогічний порошок  $8\text{YSZ}$ , проте порошок  $10\text{Sc}1\text{CeSZ}$  мав іншу морфологію. В роботі [24] вихідний матеріал  $10\text{Sc}1\text{CeSZ}$  характеризувався високою пористістю (близько 32 %) та низькою міцністю (78 МПа), що свідчило про його незадовільну здатність до ущільнення під час спікання. Так, збільшення вмісту  $8\text{YSZ}$  від 0 до 100 мас.% супроводжувалося поступовим зменшенням пористості від 32 до 2 % та одночасним підвищенням міцності від 78 до 247 МПа. Така залежність вказувала на те, що саме фаза  $8\text{YSZ}$  забезпечувала ефективніше спікання композиту та сприяла формуванню більш щільної мікроструктури.

На відміну від попередніх результатів, у даній роботі навіть чистий порошок  $10\text{Sc}1\text{CeSZ}$  після спікання характеризувався низькою пористістю (близько 2 %), а введення  $8\text{YSZ}$  не призводило до суттєвого додаткового ущільнення матеріалу. Усі досліджені композити  $10\text{Sc}1\text{CeSZ}-8\text{YSZ}$  мали пористість менше 1 % та демонстрували високі значення міцності (280–290 МПа), що значно перевищують показники аналогічних складів, отриманих у попередній роботі.

Отримані результати свідчать, що визначальний вплив на процес спікання та формування механічних властивостей має не лише хімічний склад матеріалу, але й морфологічні характеристики вихідних порошків. Покращення морфології порошку  $10\text{Sc}1\text{CeSZ}$  забезпечило краще спікання матеріалу та формування щільної мікроструктури навіть без значного вмісту  $8\text{YSZ}$ . Таким чином, результати даної роботи підтверджують перспективність використання оптимізованих порошків  $10\text{Sc}1\text{CeSZ}$  для отримання високоміцних та практично безпористих електролітів керамічних паливних комірок.

Якщо в попередній роботі [18] збільшення міцності було наслідком ущільнення композитів при збільшенні вмісту  $8\text{YSZ}$ , то в даній роботі високі значення міцності досягаються вже на базовому рівні завдяки покращеним характеристикам порошку  $10\text{Sc}1\text{CeSZ}$ . Це свідчить про те, що морфологія вихідного порошку є не менш важливим фактором, ніж фазовий склад композиту.

Водночас для зразків, виготовлених із синтезованих методом співосадження порошків (5Sc4YSZ та 5Yb5YSZ), спостерігається більш складна залежність між пористістю та міцністю. Незважаючи на підвищені значення загальної пористості (4,9 та 9 % відповідно), міцність цих матеріалів залишається на високому рівні та є співставною з показниками значно щільніших композиційних електролітів системи 10Sc1CeSZ–8YSZ. Зокрема, зразок 5Yb5YSZ за пористості близько 9 % характеризується міцністю 286,3 МПа, що практично відповідає максимальним значенням міцності, отриманим для композитних матеріалів.

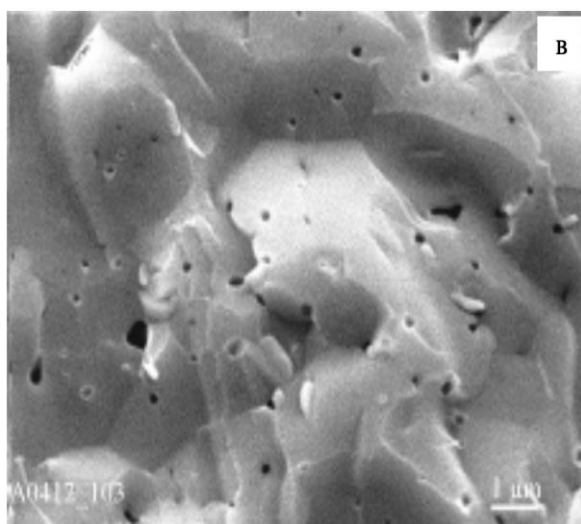
Отримані результати свідчать, що міцність керамічних електролітів визначається не лише рівнем загальної пористості, а й комплексом мікроструктурних факторів. До них належать якість міжзернових контактів, однорідність фазового складу, розмір зерен, характер зернограничних областей, а також наявність або відсутність критичних дефектів, таких як мікротріщини, агломерати.

Одним із можливих пояснень отриманих результатів є специфіка методу співосадження, який забезпечує формування прекурсора з рівномірним розподілом стабілізуючих компонентів на молекулярному рівні. Як показано у роботі [19] синтез ScYSZ методом співосадження сприяє отриманню хімічно однорідних порошків та формуванню рівномірної мікроструктури після спікання. Така структурна однорідність забезпечує ефективне формування міжзернових контактів і може компенсувати негативний вплив залишкової пористості на механічні властивості матеріалу.

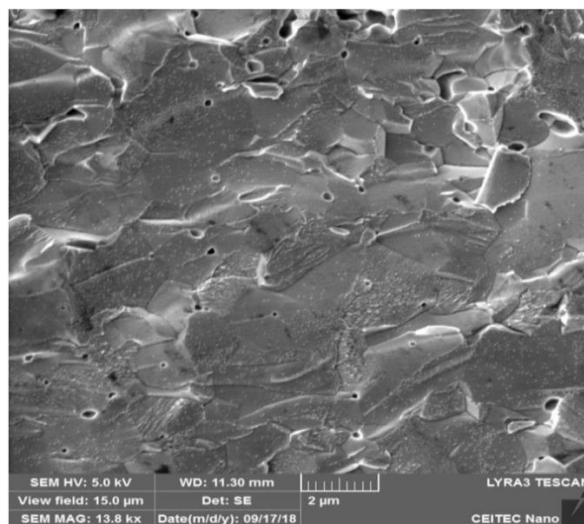
Особливий інтерес становлять результати для складу 5Yb5YSZ. Відомо, що введення оксиду ітербію до складу стабілізованого діоксиду цирконію сприяє формуванню міцної зернограничної структури та покращенню механічних характеристик кераміки. В роботі [20] показано, що кераміка на основі YbSZ, отримана із порошків, синтезованих методом співосадження, характеризується високими механічними властивостями завдяки однорідній мікроструктурі та якісним міжзерновим контактам. Отримані в даній роботі результати добре узгоджуються з наведе-

ними літературними даними та підтверджують перспективність використання методів хімічного синтезу для отримання електролітних матеріалів із керованою мікроструктурою та високою механічною надійністю.

Таким чином, порівняння результатів для композиційних електролітів системи  $10\text{Sc}1\text{CeSZ}-8\text{YSZ}$ , отриманих із механічних сумішей порошків, та електролітів складів  $5\text{Sc}4\text{YSZ}$  і  $5\text{Yb}5\text{YSZ}$ , синтезованих методом співосадження, свідчить про суттєвий вплив особливостей формування вихідних порошків на механічні властивості кераміки. Отримані дані вказують на те, що забезпечення високої хімічної однорідності матеріалу на стадії синтезу може бути не менш ефективним шляхом підвищення міцності електролітів, ніж подальше зниження їхньої пористості. Водночас отримані значення пористості для складів  $5\text{Sc}4\text{YSZ}$  та  $5\text{Yb}5\text{YSZ}$  вказують на наявність потенціалу для подальшого вдосконалення параметрів синтезу та режимів спікання. Зниження залишкової пористості при збереженні досягнутої однорідності розподілу стабілізаторів може забезпечити додаткове підвищення механічних характеристик і сприяти отриманню практично безпористої електролітної кераміки, що є важливою умовою для ефективної роботи керамічних паливних комірок.



a)



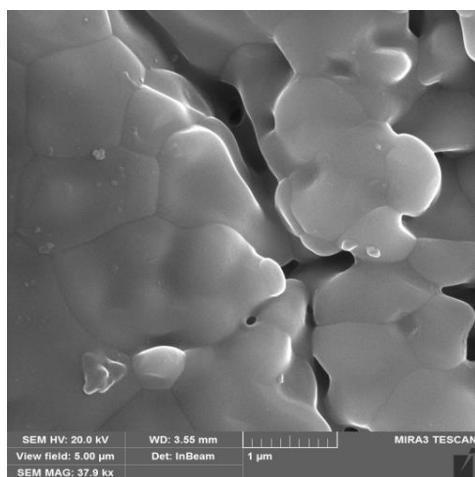
б)

Рисунок 3.1 – СЕМ зображення зламів електролітів  $10\text{Sc}1\text{CeSZ}$  [17] та  $8\text{YSZ}$  [18]

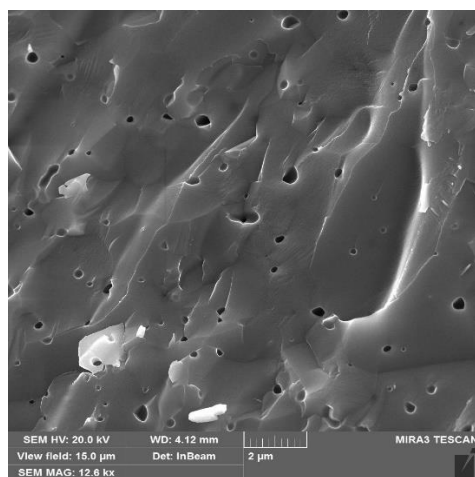
Для обох досліджуваних керамічних електролітів 10Sc1CeSZ [17] та 8YSZ [18] – за результатами фрактографічного аналізу СЕМ-зображень встановлено переважання транскристалітного (відкольного) механізму руйнування, коли розвиток тріщини відбувається переважно через тіло зерна, а не по його границях. Поверхні зламів характеризуються наявністю характерних фасеток сколу.

Для композиційних електролітів систем 10Sc1CeSZ–8YSZ (33/67 мас.%, 50/50 мас.% та 67/33 мас.%), отриманих шляхом механічного змішування порошків, за результатами аналізу СЕМ-зображень поверхнь зламів (рис 3.1 б, г, є) та поверхонь зразків електролітів (рис. 3.1, а, в, г) встановлено переважання транскристалітного (відкольного) характеру руйнування. Тріщина в усіх випадках поширюється переважно через тіло зерна, формуючи характерні плоскі фасетки сколу, що свідчить про крихкий характер руйнування та високу когезійну міцність зернограничних областей. У мікроструктурі зламів спостерігаються поодинокі дрібні пори розміром близько 0,1 мкм, тоді як середній розмір зерен становить приблизно 1–1,5 мкм. Поверхні зразків характеризуються відносно рівномірною та щільною морфологією з локальними неоднорідностями, зумовленими змішуванням вихідних порошків різного складу. Така структура забезпечує ефективну передачу навантаження через зернограничні контакти та формує достатньо високий рівень механічної міцності композиційних систем.

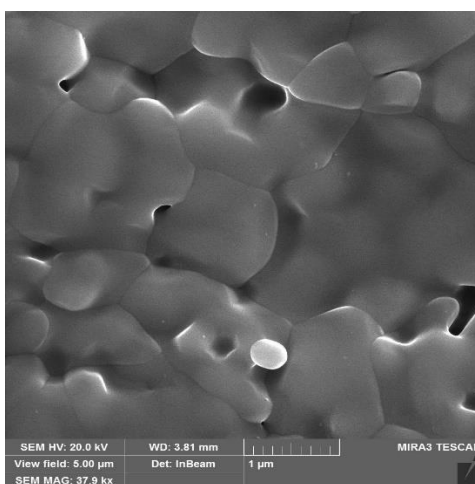
Для електролітів, отриманих із синтезованих порошків (5Yb5YSZ та 5Sc4YSZ) за результатами аналізу СЕМ-зображень поверхнь зламів (рис 3.2 б, г, є) та поверхонь зразків електролітів (рис. 3.2, а, в, г) також встановлено транскристалітний характер руйнування по плоским фасеткам сколу, що підтверджує крихкий характер розвитку тріщини через тіло зерна.



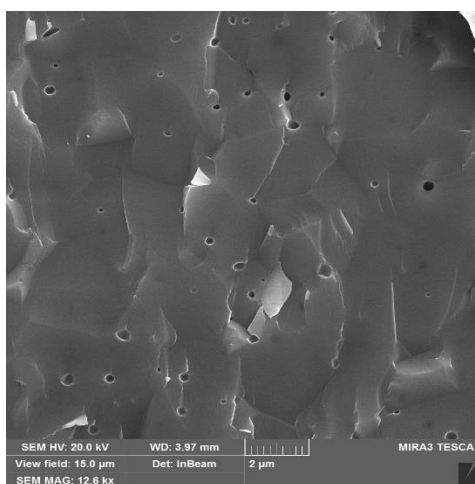
а)



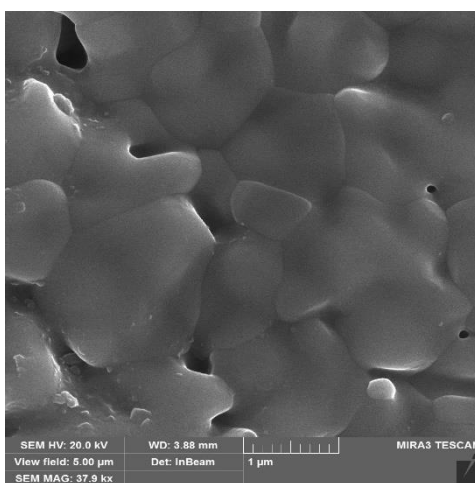
б)



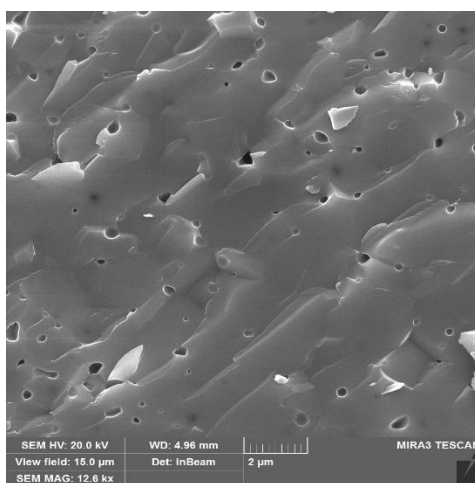
в)



г)

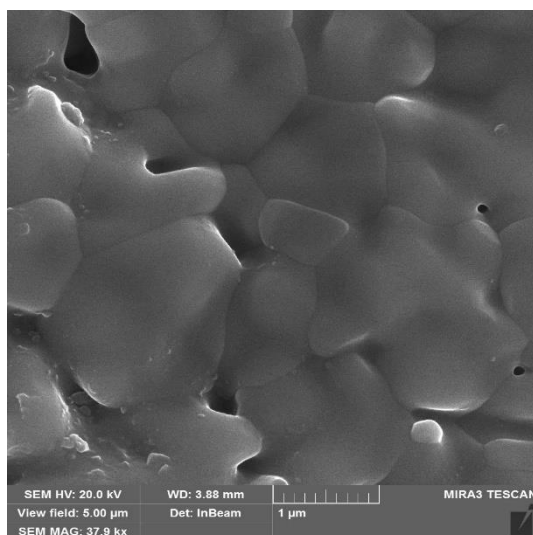


г)

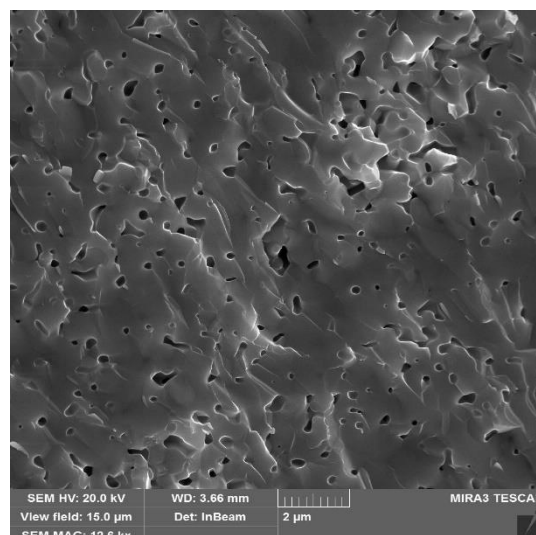


е)

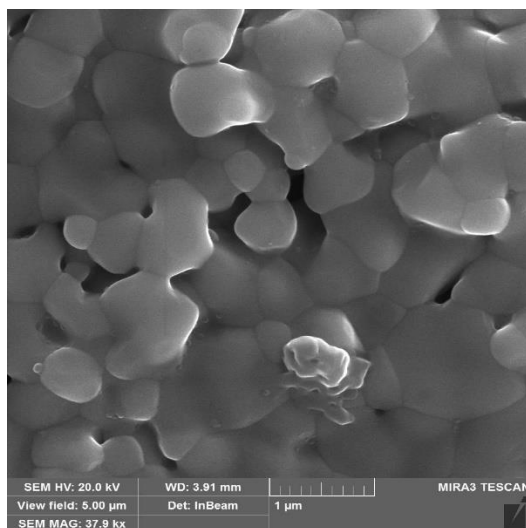
Рисунок 3.1 – СЕМ зображення поверхні зразків (а,в,г) та характеру зламів (б,г,е) досліджуваних зразків електролітів системи 10Sc1CeSZ-8YSZ



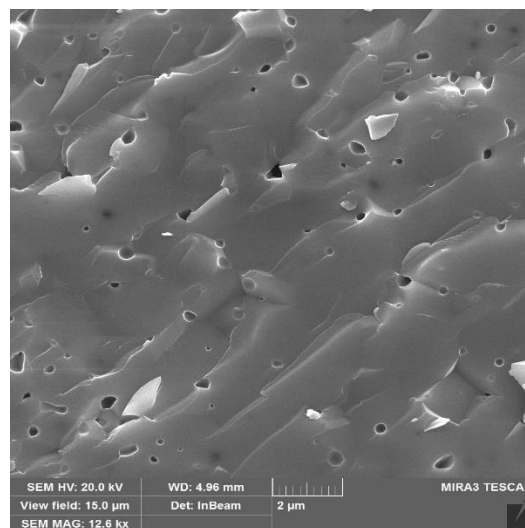
а)



б)



в)



г)

Рисунок 3.2 – СЕМ зображення поверхні зразків (а, в) та характеру зламів (б, г) досліджуваних зразків електролітів складу 5Yb5YSZ та 5Sc4YSZ

Водночас для зразків отриманих методом одночасної стабілізації спостерігається більша кількість дрібних пор ( $\sim 0,1$  мкм), проте їх негативний вплив частково компенсується суттєво меншим середнім розміром зерен, який становить приблизно  $0,5\text{--}1$  мкм. Дрібнозерниста структура призводить до збільшення кількості міжзеренних бар'єрів і скорочення довжини вільного пробігу тріщини, що ускладнює її стабільне поширення. Завдяки цьому, незважаючи на дещо вищу пористість у

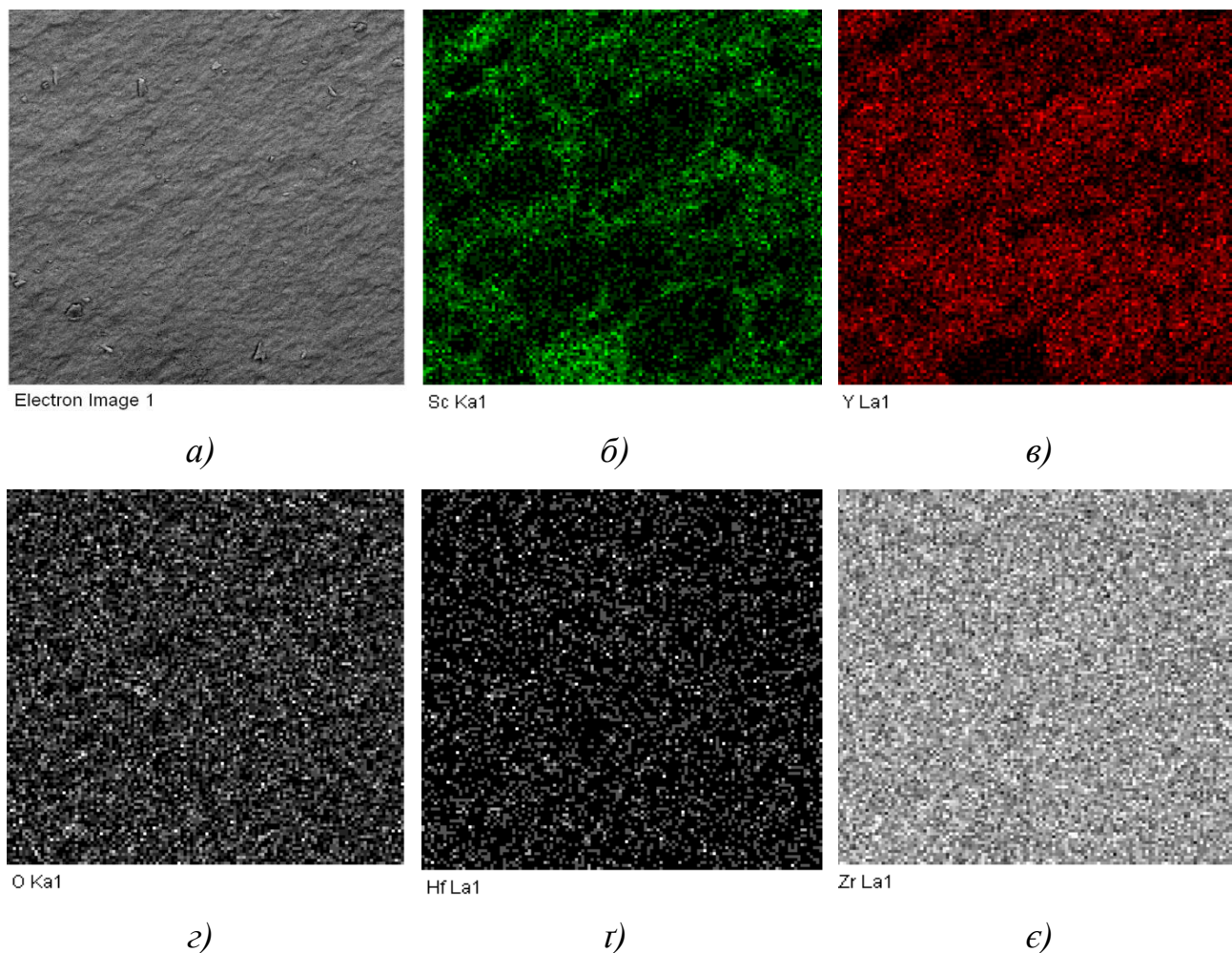
порівнянні з композиційними зразками, матеріали на основі синтезованих порошків демонструють потенційно підвищену тріщиностійкість і міцність, обумовлену ефектом зеренного зміцнення.

Узагальнюючи результати фрактографічного аналізу та дані механічних випробувань, можна відзначити, що для всіх досліджуваних електролітів характерним є стабільний транскристалітний тип руйнування, який реалізується через поширення тріщини в об'ємі зерна. Це вказує на те, що в усіх системах зернограничні області не є визначальним слабким елементом структури, а основним бар'єром для розвитку руйнування виступає саме кристалічна будова зерен. Разом із тим, характер морфології зламів і поверхонь суттєво змінюється залежно від способу формування вихідних порошків, що відображає різні механізми структуроутворення під час спікання.

Порівняння двох груп матеріалів показує, що композиційні системи, сформовані з механічних сумішей, характеризуються більш «жорсткою» зеренною архітектурою з більшими зернами та локальними структурними неоднорідностями. У таких матеріалах опір руйнуванню визначається переважно щільністю пакування та якістю контакту між зернами, тоді як роль розміру зерна є менш вираженою. Натомість у зразках, отриманих із хімічно синтезованих порошків, формується більш рівномірна дрібнозерниста структура, у якій підвищена щільність міжзернових перешкод суттєво змінює умови зародження та розвитку тріщини.

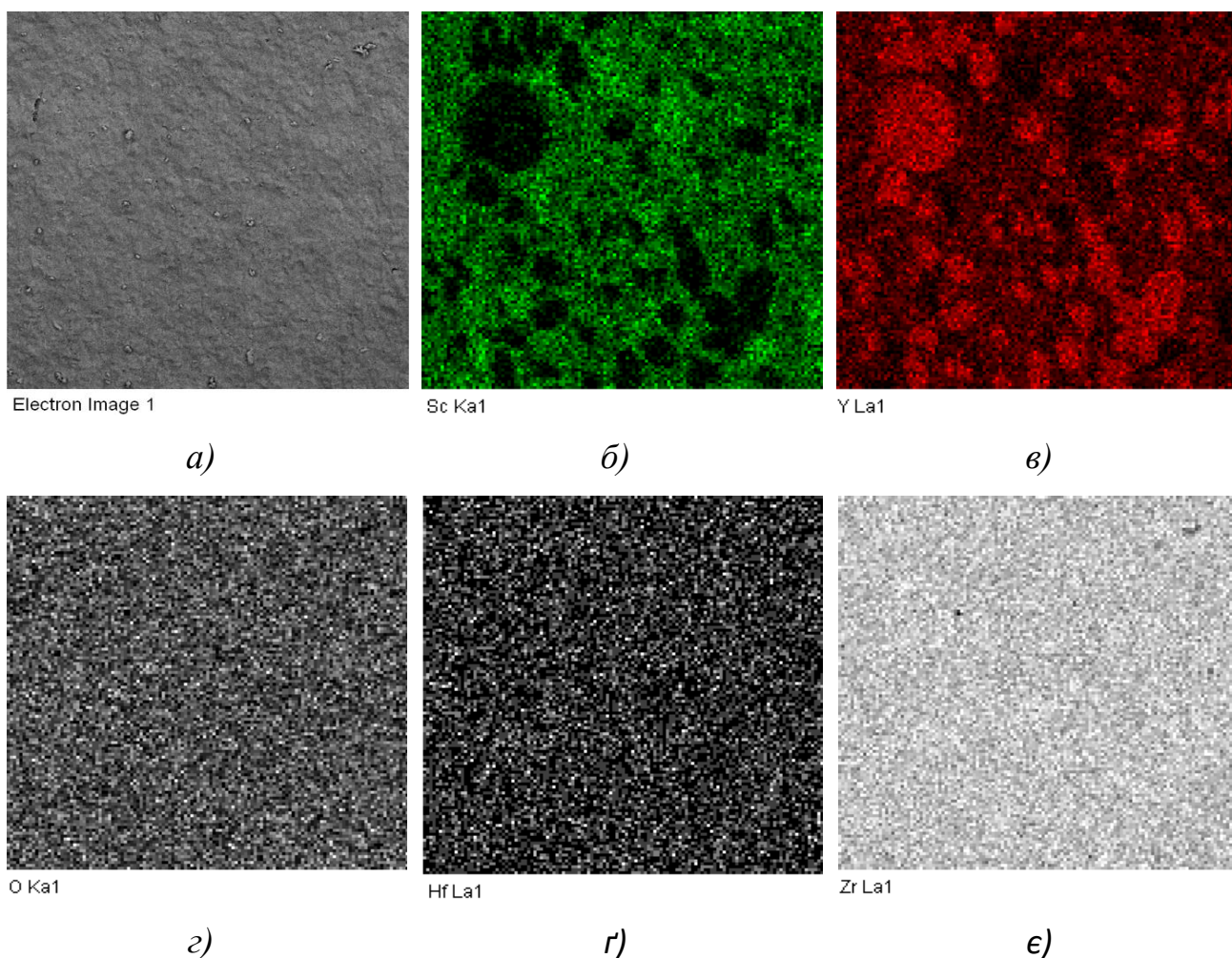
Отримані результати свідчать, що зміна технології підготовки порошків призводить не стільки до зміни типу руйнування, скільки до перебудови мікромеханізмів його реалізації. Зокрема, у дрібнозернистих системах підвищується роль мікроструктурної дисперсності та рівномірності, тоді як у композиційних матеріалах домінує вплив геометричної щільності та контактної взаємодії зерен. Таким чином, механічна поведінка досліджуваних електролітів визначається не окремим параметром (наприклад, пористістю), а інтегральною сукупністю структурних факторів, що формуються на етапі синтезу та спікання.

Як видно із рисунків 3.2–3.4 для механічних сумішей зафіксовано перебування ітрію та скандію у чіткій просторовій протифазі, в той час як ітербій та ітрій на рисунку 3.5 і скандій та ітрій на рисунку 3.6 розподілені рівномірно.



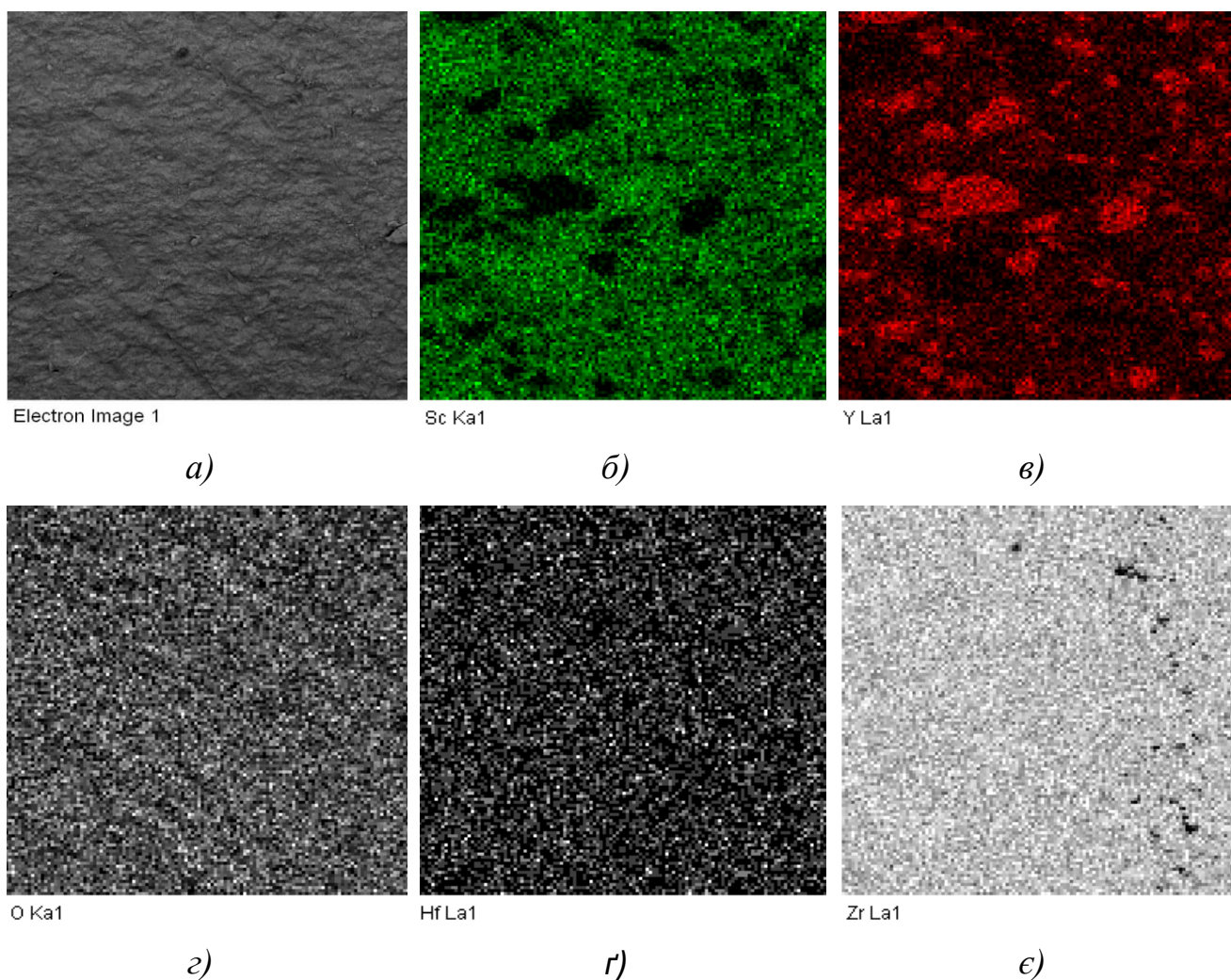
*a)* – вигляд поверхні досліджуваної ділянки, що отримана за допомогою СЕМ в режимі вторинних електронів; *б)* – карта розподілу скандію (Sc K $\alpha$ 1); *в)* – карта розподілу ітрію (Y K $\alpha$ 1); *г)* – карта розподілу цирконію (Zr K $\alpha$ 1); *д)* – карта розподілу гафнію (Hf K $\alpha$ 1); *е)* – карта розподілу кисню (O K $\alpha$ 1)

Рисунок 3.2 – Зображення протоколу по-елементного картрування для ділянки електроліту 30×30 мкм методом ЕДС (енергодисперсна рентгенівська спектроскопія) за допомогою детектору характеристичного рентгенівського випромінювання електроліту 10Sc1CeSZ-8YSZ (33/67-мас.%)



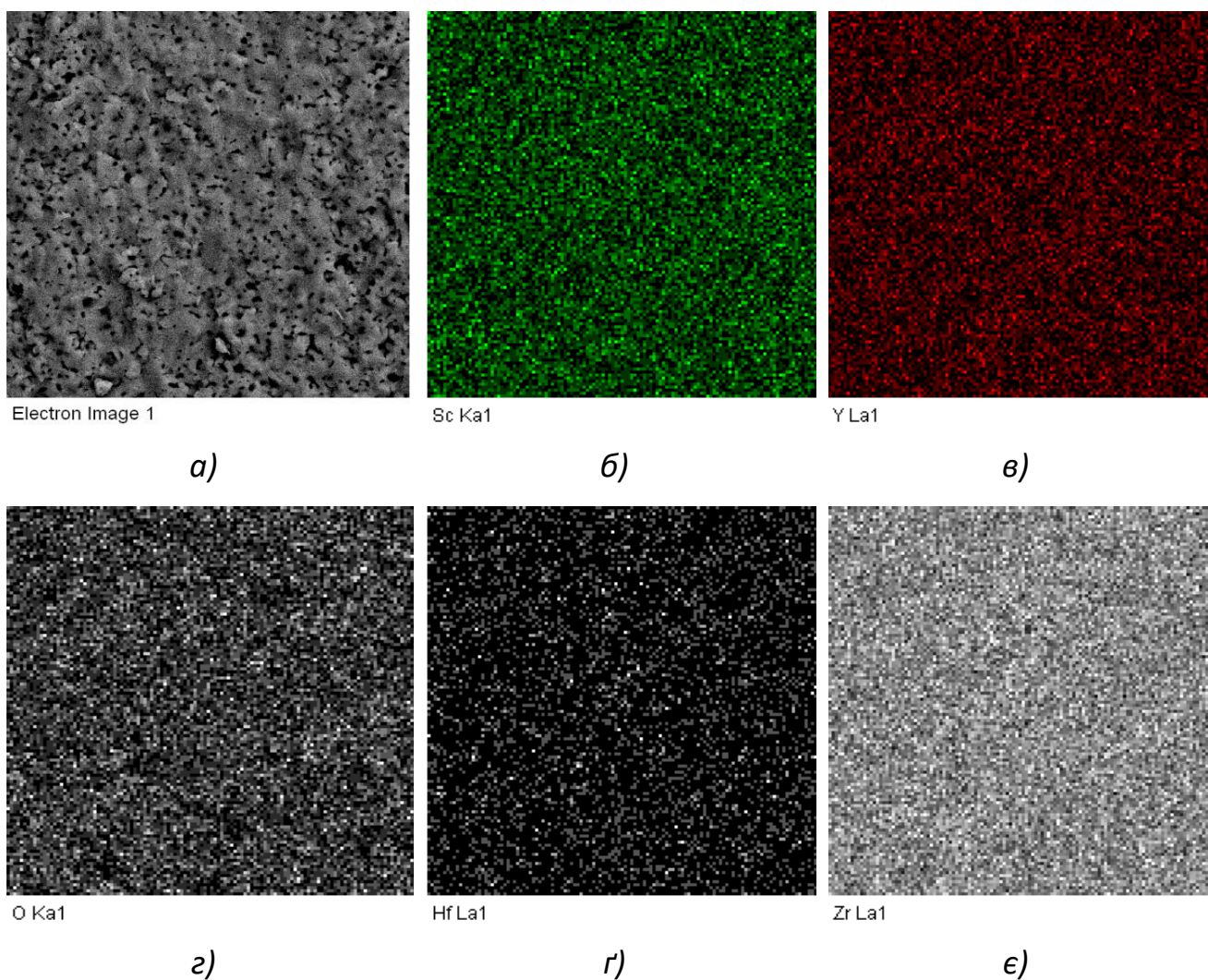
*a)* – вигляд поверхні досліджуваної ділянки, що отримана за допомогою СЕМ в режимі вторинних електронів; *б)* – карта розподілу скандію (Sc K $\alpha$ 1); *в)* – карта розподілу ітрію (Y K $\alpha$ 1); *г)* – карта розподілу цирконію (Zr K $\alpha$ 1); *д)* – карта розподілу гафнію (Hf K $\alpha$ 1); *е)* – карта розподілу кисню (O K $\alpha$ 1)

Рисунок 3.3 – Зображення протоколу по-елементного картрування для ділянки електроліту 30×30 мкм методом ЕДС (енергодисперсна рентгенівська спектроскопія) за допомогою детектору характеристичного рентгенівського випромінювання електроліту 10Sc1CeSZ-8YSZ (50/50-мас.%)



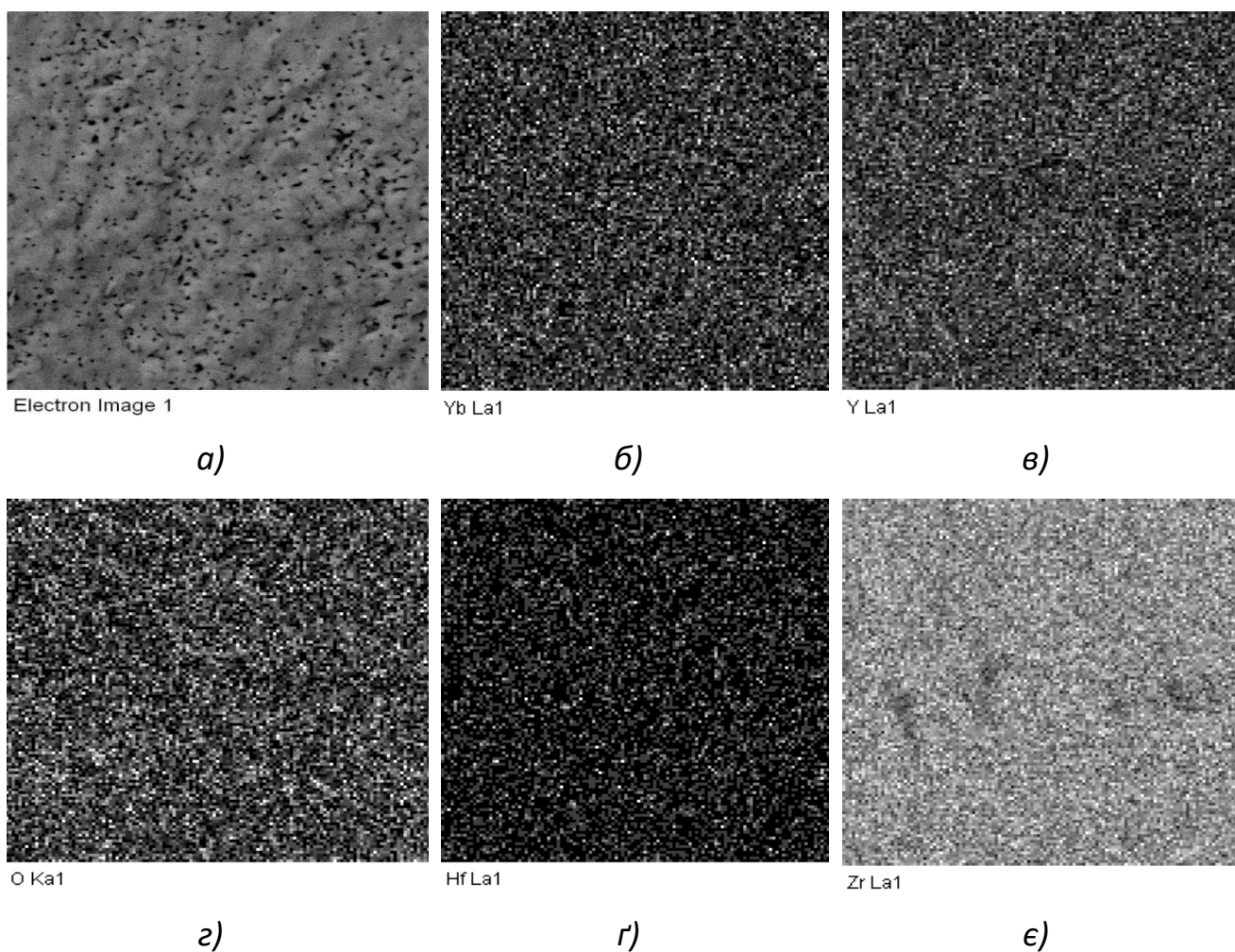
*a)* – вигляд поверхні досліджуваної ділянки, що отримана за допомогою СЕМ в режимі вторинних електронів; *б)* – карта розподілу скандію (Sc K $\alpha$ 1); *в)* – карта розподілу ітрію (Y K $\alpha$ 1); *г)* – карта розподілу цирконію (Zr K $\alpha$ 1); *д)* – карта розподілу гафнію (Hf K $\alpha$ 1); *е)* – карта розподілу кисню (O K $\alpha$ 1)

Рисунок 3.4 – Зображення протоколу по-елементного картування для ділянки електроліту 30×30 мкм методом ЕДС (енергодисперсна рентгенівська спектроскопія) за допомогою детектору характеристичного рентгенівського випромінювання електроліту 10Sc1CeSZ-8YSZ (67/33-мас.%)



*a)* – вигляд поверхні досліджуваної ділянки, що отримана за допомогою СЕМ в режимі вторинних електронів; *б)* – карта розподілу скандію (Sc K $\alpha$ 1); *в)* – карта розподілу ітрію (Y K $\alpha$ 1); *г)* – карта розподілу цирконію (Zr K $\alpha$ 1); *д)* – карта розподілу гафнію (Hf K $\alpha$ 1); *е)* – карта розподілу кисню (O K $\alpha$ 1)

Рисунок 3.5 – Зображення протоколу по-елементного картрування для ділянки електроліту 30×30 мкм методом ЕДС (енергодисперсна рентгенівська спектроскопія за допомогою детектору характеристичного рентгенівського випромінювання електроліту 5Sc4YSZ



*a)* – вигляд поверхні досліджуваної ділянки, що отримана за допомогою СЕМ в режимі вторинних електронів; *б)* – карта розподілу скандію (Yb K $\alpha$ 1); *в)* – карта розподілу ітрію (Y K $\alpha$ 1); *г)* – карта розподілу цирконію (Zr K $\alpha$ 1); *д)* – карта розподілу гафнію (Hf K $\alpha$ 1); *е)* – карта розподілу кисню (O K $\alpha$ 1)

Рисунок 3.6 – Зображення протоколу по-елементного картрування для ділянки електроліту 30×30 мкм методом ЕДС (енергодисперсна рентгенівська спектроскопія) за допомогою детектору характеристичного рентгенівського випромінювання електроліту 5Yb5YSZ

Такі результати методом енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (EDS) свідчать про незавершеність процесів взаємної катіонної дифузії за температури 1400 °C та збереження хімічної гетерогенності матеріалу. Рівномірний розподіл стабілізуючих допантів (Sc, Y, Yb) в зразках електролітів складу 5Yb5YSZ і 5Sc4YSZ підтверджує досягнення високого ступеня хімічної гомогенності потрійних систем вже на стадії синтезу прекурсорів при використанні методу співосадження.

Рівномірність цирконію та кисню в усіх зразках електроліту, включаючи ті, які отримані методом хімічного змішування, – це наслідок ідентичності хімічної природи матриць обох компонентів суміші.

Рівномірний розподіл гафнію – це наслідок ізоморфізму на рівні кристалічної ґратки та неможливості його технологічного відокремлення від цирконію у вихідній сировині. Гафній є природною ізоморфною домішкою, яка завжди супроводжує цирконій у земній корі і через механізм лантанового стиснення іонні радіуси  $Zr^{4+}$  (0,84 Å) та  $Hf^{4+}$  (0,83 Å) є практично ідентичними, а їхні хімічні властивості також є дуже близькими. Розділити їх у промислових масштабах до абсолютно чистого стану неймовірно важко (це роблять тільки для ядерної енергетики). Тому в будь-якому комерційному порошку  $ZrO_2$  завжди міститься певний масовий відсоток елементу Hf, який ізоморфно заміщує цирконій у вузлах кристалічної ґратки флюориту ще на етапі виготовлення хімічної сировини на заводах-виробниках DKKK та Tosoh.

## 4 ОХОРОНА ПРАЦІ

Ефективність науково-дослідної роботи в галузі матеріалознавства, зокрема при синтезі твердих електролітів для паливних комірок, нерозривно пов'язана із забезпеченням безпеки персоналу та дотриманням гігієнічних норм робочого середовища. Тому, завданням розділу «Охорона праці» є опрацювання питань щодо створення безпечних і здорових умов праці на відповідних робочих місцях та в робочих зонах, виключення можливості виробничого травматизму, професійних захворювань, отруєнь, пожеж, вибухів. Досягається це опрацюванням питань техніки безпеки, виробничої санітарії та електробезпеки в умовах, пов'язаних з темою роботи. В розділі розглядається науково-дослідницька лабораторія, в якій виконувалась робота, описуються загальні правові питання, аналізуються параметри мікроклімату, шкідливий вплив дисперсних частинок та електробезпека цього приміщення. Необхідним є виявлення шкідливих речовин та чинників, що при контакті з організмом людини за умов порушення вимог безпеки можуть призвести до виробничої травми, професійного захворювання або розладів у стані здоров'я, що визначаються сучасними методами як у процесі праці, так і у віддалені строки життя теперішнього і наступних поколінь. При виконанні даної роботи було виявлено наступні небезпечні та шкідливі фактори: наявність шкідливих речовин та запиленість повітря; наявність шумового впливу; наявність інфрачервоного випромінювання; можливість ураження електричним струмом.

#### 4.1 Специфікація технологічного обладнання

Специфікацію технологічного обладнання та оснащення, необхідного при виконанні НДР, яка полягає у синтезі електролітів паливних комірок складу 5Sc4YSZ та 5Yb5YSZ методом співосадження та електролітів системи 10Sc1Ce–8YSZ методом механічного змішування, наведено в таблиці 4.1

Таблиця 4.1 Специфікація технологічного обладнання та оснащення вибраного приміщення.

| №<br>п.<br>п | Найменування                                         | Розміри<br>Д/Ш/В | Основні характеристики                                                                                                                               | Кількість | Позиція на<br>рисунок |
|--------------|------------------------------------------------------|------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|-----------------------|
| 1            | 2                                                    | 3                | 4                                                                                                                                                    | 5         | 6                     |
| 1            | Піч Linn<br>High Term<br>VMK1600                     | 500/600/800      | номінальна температура<br>1600 °С;<br>номінальна потужність<br>3,5–5 кВт<br>електроживлення<br>220 або 380 В<br>Матеріал нагрівача MoSi <sub>2</sub> | 1         | 15                    |
| 2            | Гідравлічний<br>одновісний<br>прес (з під-<br>доном) | 800/600/<br>1750 | робоче зусилля 100–250 кН                                                                                                                            | 1         | 14                    |

Продовження таблиці 4.1

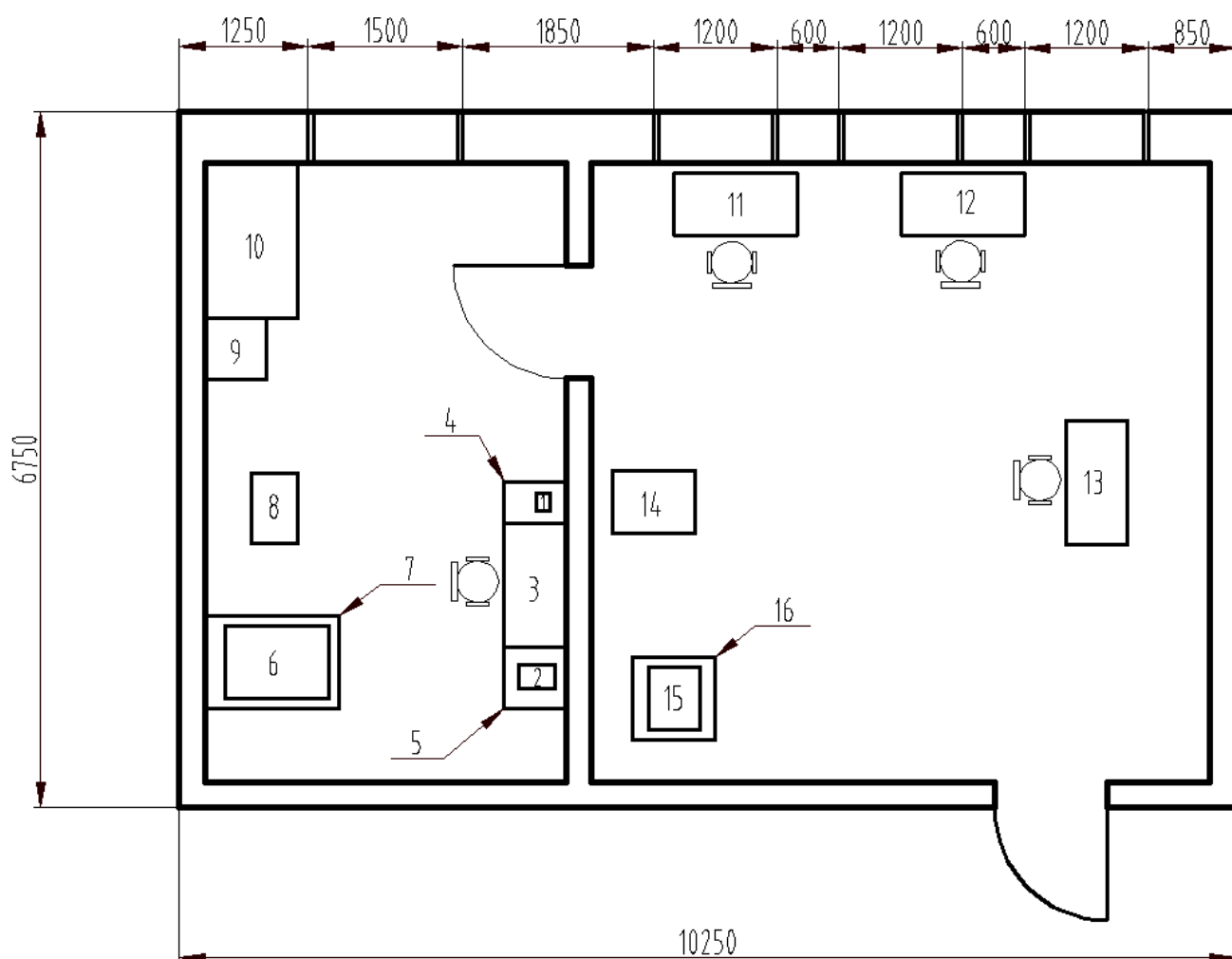
| №<br>п.п | Найменування                        | Розміри<br>Д/Ш/В | Основні характеристики                                                                                                                                                                                                                       | Кількість | Позиція<br>на рисунку |
|----------|-------------------------------------|------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|-----------------------|
| 1        | 2                                   | 3                | 4                                                                                                                                                                                                                                            | 5         | 6                     |
| 3        | Вакуумна сушильна шафа СНВС 120/350 | 1000/700/1100    | об'єм робочої камери 120 л; номінальна температура 350 °С; залишковий тиск в робочій камері $1,33 \cdot 10^3$ Па; номінальна потужність 2,5–3 кВт; осовний робочий елемент роторно-масляний форвакуумний насос; електроживлення 220 В, 50 Гц | 1         | 6                     |
| 4        | Планетарний млин Powteq BM6Pro      | 680/450/560      | швидкість обертання 100–650 об/хв; потужність приводу 750 Вт; електроживлення 220 В, 50 Гц                                                                                                                                                   | 1         | 8                     |
| 5        | Магнітна мішалка UOSLAB             | 180/130/45       | швидкість змішування 0–3000 об/хв; максимальний об'єм змішування 3000 мл; електроживлення 220 В, 50 Гц                                                                                                                                       | 1         | 1                     |
| 6        | Аналітичні лабораторні ваги AXIS    | 140/175/230      | електроживлення 220 В, 50 Гц                                                                                                                                                                                                                 | 1         | 2                     |

## 4.2 План виробничого приміщення

При виконанні плану приміщення у вибраному масштабі було дотримано наступні вимоги (згідно з ДБН В.2.2-28:2010 [23]):

- кожне обладнання і оснащення, зображене на рисунку повинно мати номер, який мусить співпадати з номером відповідної таблиці специфікації обладнання (табл. 4.1);
- план вибраного виробничого приміщення (зовнішні стіни, внутрішні перегородки, природне та штучне освітлення, проходи (двері) всередину приміщення (якщо вибране приміщення досить велике або в ньому виконується декілька технологічних процесів, тоді достатньо намалювати частину виробничого приміщення, де відбувається вибраний студентом технологічний процес);
- розміри технологічного обладнання (схематично береться з основної частини дипломного проекту або з мережі Інтернет), розташування обладнання та робочих місць, проходи всередині приміщення;
- позначення розмірів (згідно вимог ЄСКД) приміщення, проходів, відстаней між технологічним обладнанням в мм;
- товщина зовнішніх стін із цегли приймається в 500 мм, товщина внутрішніх стін з цегли – 250 мм;
- ширина головних проходів усередині приміщень проектується розміром 1,5 м, ширина проїздів – 2,5 м; ширина проходів до окремих робочих місць має становити від 0,7 до 1 м.;
- ширина вікон відповідно до будівельних норм становить 1200, 1500, 3000 мм.;
- ширина дверей згідно будівельних норм має бути 890, 1090, 1490, 2490 мм.;
- технологічне обладнання в кількості зазначеній у вихідних даних необхідно розміщувати таким чином, щоб забезпечити потоковість виробничого процесу, починаючи з місця надходження первинної продукції (матеріалів) і закінчуючи пунктом відправлення кінцевої продукції на склад або далі по технологічному ланцюгу. При цьому треба зважати найкоротші шляхи переміщення продукції;

- розміщення технологічного устаткування та проходів повинно гарантувати зручність та безпеку праці, можливість монтажу, демонтажу та ремонту устаткування; зручність подавання матеріалів інструментів, виробів. Відстань між технологічним обладнанням складає не менше 1 м. при паралельному і не менше 1,2 м. – при послідовному їх розташуванні. Обладнання в неробочій зоні установлюють на відстані не менше 0,6 м від стін. Фронт обладнання з органами керування повинен бути прямолінійним. Місце працівника необхідно позначити;
- необхідно передбачати (за необхідності) місця для меж операційного накопичення продукції та напівфабрикатів;
- обладнання зі значним виділенням шкідливих газів, пари, пилу або з надлишками тепла слід розміщати біля зовнішніх стін.



1, 4 – магнітна мішалка та стіл для неї відповідно; 2, 5 – лабораторні аналітичні ваги та стіл для них відповідно;

3, 11, 12, 13 – лабораторні столи; 6, 7 – сушильна шафа та стіл для розташування відповідно; 8 – планетарний млин; 9 – умивальник;

10 – хімічна шафа; 15, 16 – піч для спікання та стіл для неї відповідно

Рисунок 4.1 – План приміщення, в якому виконувалась науково-дослідна робота (розміри показані в мм)

Нормативні вимоги до встановлення обладнання щодо об'єму і площі приміщення на одного працівника та місця розташування технологічного обладнання наведено в таблиці 4.2.

Таблиця 4.2 – Реальні та нормативні характеристики приміщення і розміщення технологічного обладнання

| № | Параметр приміщення                   | Реальне значення | Нормативні значення |
|---|---------------------------------------|------------------|---------------------|
| 1 | Площа на 1 працюючого, м <sup>2</sup> | 14,25            | 4,5                 |
| 2 | Об'єм на 1 працюючого, м <sup>3</sup> | 57               | 15                  |
| 3 | Мінімальна ширина проходу, м          | 1,6              | 1,5                 |

Отже, згідно зі значеннями наведеними у таблиці 4.2, приміщення за геометричними параметрами відповідає основним вимогам до будівель виробничого призначення.

#### 4.3 Загальні методичні вказівки до оцінки умов праці

Відповідно до класифікації ДСТУ EN ISO 12100:2016 [24] та враховуючи специфіку хіміко-технологічних процесів синтезу високодисперсних керамічних матеріалів складу 5Sc4YSZ і 5Yb5YSZ методом співосадження та матеріалів системи 10Sc1CeYSZ–8YSZ методом механічного змішування у науково-дослідній лабораторії визначено такі основні групи факторів, що несуть найбільшу загрозу для персоналу:

##### **Хімічні небезпечні та шкідливі фактори:**

- Токсичні та подразнюючі пари й газу – пари азотної (HNO<sub>3</sub>) та соляної (HCl) кислот, що утворюються на етапах співосадження прекурсорів та термічного висушування гідрогелю;
- Дрібнодисперсний пил (аерозолі з переважно фіброгенною дією) – пил оксидів цирконію, ітрію та скандію, що інтенсивно виділяється при сухому розвантаженні, помелі у планетарному млині, просіюванні та дозуванні прес-порошків.

**Фізичні небезпечні та шкідливі фактори:**

- Рухомі частини виробничого обладнання та робочі органи – приводні елементи планетарного млина та відкритий пуансон гідравлічного преса при формуванні заготовок;
- Термічні фактори (підвищена температура поверхонь та повітря) – теплові випромінювання від корпусів сушильної шафи та високотемпературної печі спікання;
- Випромінювання в оптичному діапазоні (інфрачервоне та видиме) – інтенсивне теплове та світлове випромінювання з робочого простору печі за температурах спікання до 1600 °C;
- Системи та елементи, що знаходяться під тиском – гідравлічний контур і насосна станція преса;
- Підвищений рівень шуму та ультразвуку – аеродинамічний та механічний шум при роботі планетарного млина, а також ультразвукові коливання в процесі дезагрегації у ванні;
- Електробезпека – ризик ураження електричним струмом промислової частоти (50 Гц) при пробі на корпуси термічного та силового обладнання лабораторії.

**Психофізіологічні фактори:**

- Фізичні перевантаження (статичні та динамічні) – тривале перебування у вимушеній робочій позі та утримання ваги при обслуговуванні прес-форм та завантаженні сировини.

У таблиці 4.3 наведено ключові небезпечні та шкідливі виробничі фактори, найбільш поширені в технологічних процесах виготовлення та обробки металів і кераміки на відповідних виробництвах.

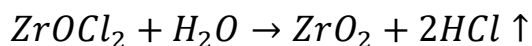
Таблиця 4.3 – оцінка небезпечного впливу на основних етапах проведення (хх – інтенсивний фактор; х – помірний фактор; (-) – незначний фактор чи його відсутність)

| Види процесів                                   | Шкідливі виробничі фактори        |                      |                                      |        |              |                      |          |     |                                                | Небезпечні виробничі фактори |                                              |                                    |                                     |
|-------------------------------------------------|-----------------------------------|----------------------|--------------------------------------|--------|--------------|----------------------|----------|-----|------------------------------------------------|------------------------------|----------------------------------------------|------------------------------------|-------------------------------------|
|                                                 | Шкідливі речовини                 |                      | Випромінювання в оптичному діапазоні |        |              | Електромагнітні поля |          | Шум | Статичне навантаження на опорно-руховий апарат | Електричний струм            | Іскри, бризки і викиди розплавленої речовини | Елементи конструкцій, що рухаються | Системи, які знаходяться під тиском |
|                                                 | Токсичні та подразнюючі гази/пари | Дрібнодисперсний пил | Ультрафіолетове                      | Видиме | Інфрачервоне | Змінні               | Статичні |     |                                                |                              |                                              |                                    |                                     |
| Приготування розчину прекурсорів співосадженням | хх                                | х                    | -                                    | -      | -            | х                    | -        | х   | -                                              | х                            | -                                            | -                                  | -                                   |
| Висушування                                     | х                                 | -                    | -                                    | х      | х            | х                    | -        | х   | -                                              | х                            | -                                            | х                                  | х                                   |
| Просіювання та помел у планетарному млині       | -                                 | хх                   | -                                    | -      | -            | х                    | -        | хх  | -                                              | х                            | -                                            | х                                  | -                                   |
| Пресування                                      | -                                 | х                    | -                                    | -      | -            | -                    | -        | х   | х                                              | -                            | -                                            | хх                                 | хх                                  |
| Спікання                                        | х                                 | -                    | -                                    | х      | хх           | х                    | -        | х   | -                                              | -                            | -                                            | -                                  | -                                   |

#### 4.4 Аналіз потенційних небезпек, які створюються на робочих місцях при експлуатації об'єкту

**Аналіз ризиків пов'язаних з хімічними процесами.** Підвищену хімічну небезпеку згідно з ДСТУ EN 689:2023 [25] становить використання порошку октагідрату хлориду цирконілу становить підвищену хімічну небезпеку. На відміну від зазначених оксидів,  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$  є високорозчинною та гігроскопічною сполукою. При контакті з вологою поверхнею слизових оболонок дихальних шляхів та очей відбувається реакція гідролізу, що супроводжується виділенням соляної кислоти. Це зумовлює виражену подразнювальну дію реактиву, аж до ризику отримання хімічних опіків.

Виділення шкідливих газів відбувається на стадіях термічного висушування одержаного гідрогелю та початкових етапах його прожарювання. При нагріванні залишків маточного розчину протікає реакція гідролізу октагідрату хлориду цирконілу ( $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ ) що супроводжується інтенсивним утворенням газуватого хлороводню (HCl):



Хлороводень HCl, що є продуктом наведеної реакції, є речовиною з різким подразнюючим та припікаючим характером дії. При контакті з вологою слизових оболонок верхніх дихальних шляхів та кон'юнктиви очей оператора він миттєво розчиняється з утворенням соляної кислоти безпосередньо на біологічних тканинах. Це, у свою чергу, викликає сильне хімічне подразнення, кашель, спазм бронхів, хімічні опіки слизових оболонок і, за високих концентрацій, ризик набряку легень.

**Аналіз ризиків від рівня шуму.** Шум може викликати різні подразнення на загальному біологічному рівні: патологічні зміни, функціональні розлади, механічні ушкодження. Під час роботи в шумних умовах продуктивність ручної роботи може знизитись до 60%. При тривалій роботі в шумних умовах перш за все уражаються нервова та серцево-судина система та органи дихання.

У лабораторії серед головних джерела шуму можна назвати наступні: планетарний млин та витяжна система. За походженням шум в обох випадках є механічним. Магнітна мішалка UOSLAB генерує рівень шуму близько 30–40 дБА (тихе гудіння крокового двигуна та тертя магнітного якоря об дно склянки), що значно нижче природного фонового шуму в офісному приміщенні, тому ризик під час її роботи знаходиться в допустимих межах.

Оскільки у роботі використовувалась сучасна конструкція планетарного млина Powteq VM6Pro, що включає спеціальний кожух, що у свою чергу дозволяє знизити рівень шуму під час роботи до значень 65–72 дБА, то акустичний ризик в цьому випадку можна назвати контрольованим (перебуває у межах нормативних вимог ДСН 3.3.6.037-99 [26]).). Додаткове використання ЗІЗ (протишумових навушників) рекомендується як запобіжний захід при тривалих циклах подрібнення (більше 30 хв).

Витяжна система над хімічним шкафом генерує механічний шум від роботи електродвигуна вентилятора та руху турбулентних потоків повітря у повітроводах. Шум є постійним, широкосмуговим, з перевагою низьких та середніх частот.

**Аналіз ризиків від запилення.** Чистота повітря в лабораторному приміщенні регламентується гранично допустимими концентраціями (ГДКрз) шкідливих речовин у повітрі робочої зони згідно з чинними санітарно гігієнічними нормами, встановленими встановленими ДСТУ EN 481:2022 [27].

У процесі підготовки шихти для синтезу твердих електролітів (зважування, пресування) основним шкідливим виробничим фактором є утворення дрібнодисперсного пилу з порошків оксидів рідкісноземельних металів  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ ) та октагідрату хлориду цирконілу ( $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ).

Характер впливу зазначених речовин на організм людини суттєво відрізняється. Дисперсна фаза оксидів скандію, ітрію та ітербію є хімічно інертною та слабкорозчинною у біологічних середовищах. Ці речовини чинять переважно фібро-

генну дію: тривала інгаляція дрібнодисперсних фракцій здатна викликати подразнення слизових оболонок верхніх дихальних шляхів та несе ризик розвитку пневмоконіозів внаслідок кумулятивного осідання в альвеолярному апараті.

Основним джерелом інтенсивного пилоутворення є фінальні технологічні операції: вивантаження прожарених осадів, їх дезагрегація та тонкий помел у планетарному млині, а також подальше просіювання та пресування порошків цільового складу (такі як 5Sc4YSZ чи 5Yb5YSZ). На даному етапі дисперсний матеріал являє собою багатокомпонентні тверді розчини на основі діоксиду цирконію. Дані сполуки є хімічно інертними та практично нерозчинними у біологічних рідинах. Важливим заходом безпеки тут є відкривання стакану у планетарному млині лише після 5-хвилинної витримки (осідання пилу)

Для запобігання інгаляційному впливу аерозолів та кислих випарів, усі операції з дисперсними матеріалами проводилися у спеціальній шафі з обладнаною витяжною системою. В якості індивідуальних засобів захисту органів дихання застосовуються респіратори класу захисту не FFP2 з додатковим сорбуючим шаром для захисту від кислих газів, а також захисні окуляри.

**Аналіз впливу інфрачервоного випромінювання.** У процесі високотемпературного спікання керамічних твердих електролітів (за температур близьких до 1400 °C) джерелом інтенсивного інфрачервоного (ІЧ) та видимого теплового випромінювання є робоча камера муфельної печі Linn High Term VMK1600.

Вплив теплового випромінювання на персонал залежить від режиму експлуатації обладнання – штатного режиму чи режиму завантаження/вивантаження, а також нештатних ситуацій.

У штатному (закритому) режимі ризику ураження є мінімальними, оскільки піч оснащена високо ефективною багатошаровою теплоізоляцією на основі волокон оксиду алюмінію та подвійним металевим кожухом із системою конвекційного охолодження. У закритому стані температура зовнішніх поверхонь печі не перевищує 40-50 °C, що повністю екранує ІЧ-випромінювання. У цьому режимі інтенсив-

ність опромінення робочих місць наближається до фонових значень і є значно нижчою за гранично допустиму норму ( $140 \text{ Вт/м}^2$ ). Відповідно, піч не здійснює негативного впливу на мікроклімат лабораторії та функціональний стан оператора.

Критична небезпека виникає при спробі відкрити піч для візуального огляду зразків за температури вище  $800^\circ\text{C}$ . При досягненні робочої температури  $1400^\circ\text{C}$  спектр випромінювання розжареної футеровки та компонентів зразків ( $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ ) містить значну частку короткохвильового ІЧ та видимого випромінювання. Густина теплового потоку з відкритої камери здатна фактично миттєво викликати термічні опіки відкритих ділянок шкіри, а також призвести до ураження органів зору (теплова катаракта, опік сітківки).

Отже, для зведення до мінімуму вірогідності ураження ІЧ-випромінюванням та дотримання норм, встановлених у ДСН 3.3.6.042-99 [28], суворо забороняється відкривати піч до природного охолодження камери нижче  $200^\circ\text{C}$ . Над піччю функціонує витяжна вентиляція для відведення надлишкового конвективного тепла під час охолодження обладнання.

**Аналіз електробезпеки приміщення.** Лабораторні приміщення характеризуються підвищеною небезпекою ураження електричним струмом через використання потужного гідравлічного та термічного обладнання (печі для спікання) та наявність умов для одночасного дотику до корпусів електроустановок та заземлених конструкцій.

Основним джерелом небезпеки є трифазні та однофазні електричні мережі змінного струму промислової частоти 50 Гц. Згідно з ДСТУ EN 50160:2014 [29], номінальна напруга трифазної мережі живлення високотемпературної печі спікання Linn High Term VMK1600 становить 400 В, а однофазної мережі живлення аналітичних ваг, лабораторних магнітних змішувачів та приводів млина – 230 В.

Фізіологічний вплив на організм людини при проходженні струму крізь тіло чинить наступний комплексний вплив:

- Супроводжується сильними опіками шкірних покривів та внутрішніх тканин уздовж петлі проходження струму, наприклад, «рука-рука» або «рука-ноги».

- Викликає судомне скорочення м'язів (через що людина не може самостійно відпустити провід під напругою), спазм дихальної мускулатури. Найбільшу загрозу становить порушення електрофізіологічної системи серця – виникнення фібриляції шлуночків, що призводить до повної зупинки кровообігу та клінічної смерті.

У таблиці 4.4 проведено узгальнення небезпечних факторів, що пов'язані із відповідним типом обладнання.

Таблиця 4.4 – Основні хімічні, теплові та механічні небезпеки, які створюються в технологічному процесі

| № п.п | Найменування обладнання (оснащення) | Джерело небезпеки                                                                                                            | Причини небезпеки                                                                                                                                                                             | Наслідки небезпеки                                                                                |
|-------|-------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1     | 2                                   | 3                                                                                                                            | 4                                                                                                                                                                                             | 5                                                                                                 |
| 1     | Піч Linn High Term VMK1600          | Розігріта футеровка камери, нагрівальні елементи, розжарені керамічні зразки ( $ZrO_2$ , $Sc_2O_3$ , $Yb_2O_3$ , $Y_2O_3$ ). | Спроба візуального огляду або вивантаження зразків до їх природного охолодження нижче 200 °C (людський фактор); інтенсивний потік короткохвильового ІЧ-випромінювання (технологічний фактор). | Термічні опіки відкритих ділянок шкіри, ураження органів зору (теплова катаракта, опік сітківки). |

Продовження таблиці 4.4

| №<br>п.п | Наймену-<br>вання<br>обладнання<br>(оснащення)     | Джерело небез-<br>пеки                                                                                               | Причини небез-<br>пеки                                                                                                                                                                                              | Наслідки небез-<br>пеки                                                                                                                                      |
|----------|----------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1        | 2                                                  | 3                                                                                                                    | 4                                                                                                                                                                                                                   | 5                                                                                                                                                            |
| 2        | Гідравлічний<br>одновісний<br>прес<br>(з піддоном) | Рухомі масивні час-<br>тини гідросистеми,<br>сталеві прес-форми,<br>масло в гідросистемі<br>під тиском до 20<br>МПа. | Затискання кінці-<br>вок між рухомими<br>частинами під час<br>подачі тиску (люд-<br>ський фактор); роз-<br>рив магістралі че-<br>рез надлишковий<br>тиск; падіння важ-<br>кої матриці при ру-<br>чному перенесенні. | Тяжкі механічні трав-<br>ми (роздавлювання<br>фаланг пальців, пере-<br>ломи, забої стоп), тра-<br>вмування очей оскол-<br>ками при руйнуванні<br>прес-форми. |
| 3        | Вакуумна<br>сушильна<br>шафа СНВС<br>120/350       | Нагріті до 350 °С<br>внутрішні поверхні<br>камери, випарову-<br>вання нітратів, газу-<br>ватий хлороводень<br>(HCl). | Перебіг реакції гід-<br>ролізу під час тер-<br>мічного висушу-<br>вання прекурсорів<br>(технологічний фа-<br>ктор); роз-гермети-<br>зація камери або<br>пе-редчасне від-<br>криття дверець без<br>вентиляції;       | Гостре хімічне подраз-<br>нення слизових оболо-<br>нок верхніх дихаль-<br>них шляхів та очей,<br>термічні або хімічні<br>опіки.                              |

Продовження таблиці 4.4

| №<br>п.п | Найменування обладнання (оснащення) | Джерело небезпеки                                                                           | Причини небезпеки                                                                                                                                                                   | Наслідки небезпеки                                                                                                                                                                                 |
|----------|-------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1        | 2                                   | 3                                                                                           | 4                                                                                                                                                                                   | 5                                                                                                                                                                                                  |
| 4        | Планетарний млин Powteq VM6Pro      | Високодисперсний пил оксидів; кінетична енергія рухомих розмельних стаканів; електродвигун. | Відкривання стакану без 5-хвилинної витримки для осідання аеро-золю (людський фактор); механічне тертя та співудари мелючих тіл, що генерують шум 65-72 дБА (технологічний фактор). | Інгаляційне потрапляння дисперсного пилу до альвеолів в легенях (ризик пневмоконіозу); акустичне навантаження на ЦНС та органи слуху; механічне травмування при зриві погано закріпленого стакану. |

#### 4.5 Загальні вказівки до заходів з охорони праці

На основі проведеного аналізу умов праці при проведенні НДР розглянуто заходи (внесені в конструкцію технологічного обладнання та виробничого приміщення), що виключають прояв небезпечних і шкідливих виробничих факторів або обмежують їх в межах допустимих норм, або розглянути заходи забезпечення охорони праці, які внесені в конструкцію технологічного обладнання. Визначенні заходи можна розділити по відповідним категоріям: заходи з виробничої санітарії та безпеки технологічних процесів, пожежної безпеки, ергономіки, технічної естетики. Заходи забезпечення охорони праці в умовах конкретного технологічного процесу оформлені у вигляді таблиці 4.6.

Таблиця 4.6 – Заходи забезпечення охорони праці в умовах конкретного технологічного процесу

| № п.п | Група номенклатурних заходів з охорони праці | Вид заходу                                                                                                         | Критерій вибору                                                                                                                                                              |
|-------|----------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1     | 2                                            | 3                                                                                                                  | 4                                                                                                                                                                            |
| 1     | Технічні заходи                              | Обладнання лабораторного поста синтезу витяжною шафою для операцій осадження прекурсорів та сушіння.               | Швидкість руху повітря у робочому прорізі шафи > 1,0 м/с забезпечує повне видалення парів соляної кислоти (HCl) та запобігає їх потраплянню в зону дихання оператора.        |
|       |                                              | Прокладання силових кабелів живлення печі для спікання та пресу у закритих захисних пластикових кабель-каналах.    | Механічна міцність пластикового короба унеможливорює випадкове пошкодження ізоляції дротів персоналом чи інструментом                                                        |
|       |                                              | Встановлення захисного прозорого екрана з монолітного полікарбонату товщиною 5 мм у зоні пресування з блокуванням. | Ударна міцність полікарбонату витримує кінетичну енергію можливого уламка прес-форми при руйнуванні, а кінцевий вимикач розриває ланцюг живлення гідроприводу при відкритті. |

Продовження таблиці 4.6

| № п.п. | Група номенклатурних заходів з охорони праці | Вид заходу                                                                                                                                                     | Критерій вибору                                                                                                                                                                                        |
|--------|----------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1      | 2                                            | 3                                                                                                                                                              | 4                                                                                                                                                                                                      |
| 2      | Організаційні заходи                         | Проведення первинного інструктажу на робочому місці та розробка спеціальних інструкцій з охорони праці для роботи з гідравлічним пресом та піччю для спікання. | Забезпечує чітке засвоєння оператором алгоритму дій при штатній експлуатації та в аварійних ситуаціях (наприклад, при термічних опіках відкритої футеровки печі, травмам через рухомі елементи пресу). |
|        |                                              | Розміщення попереджувальних добре видимих знаків безпеки «Обережно, гаряча поверхня!» на кожусі печі та «Небезпека ураження струмом»                           | Візуальне попередження та нагадування оператора про наявність невиліковних або небезпечних зон та високої напруги (400 В для печі).                                                                    |
| 3      | Режимні                                      | Впровадження обов'язкової 5-хвилинної часової витримки розмельних стаканів млина Powteq VM6Pro перед їх відкриттям.                                            | Зазначений час є достатнім для повної гравітаційної седиментації (осідання) дисперсного пилю оксидів $ZrO_2$ , $Sc_2O_3$ всередині стакану, що виключає його викид в атмосферу.                        |
|        |                                              | Регламентація безперервної роботи млина з технологічними перервами (10 хв через кожні 30 хв роботи).                                                           | Обмеження сумарного часу дії шуму млина (який досягає 65–72 дБА) для запобігання перевтомі слухового аналізатора.                                                                                      |

Продовження таблиці 4.6

| № п.п. | Група номенклатурних заходів з охорони праці | Вид заходу                                                                                                               | Критерій вибору                                                                                                                                                                |
|--------|----------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1      | 2                                            | 3                                                                                                                        | 4                                                                                                                                                                              |
| 4      | Експлуатаційні                               | Візуальна перевірка на кожній зміні надійності приєднання заземлювальних провідників до корпусів печі та преса.          | Своєчасне виявлення обриву заземлення, що гарантує спрацювання захисного вимкнення при пробиванні фази на металевий корпус обладнання.                                         |
|        |                                              | Періодична метрологічна повірка манометрів гідросистеми преса та датчиків тиску вакуумної камери печі.                   | Запобігання перевищенню критичного тиску в гідросистемі (> 20 МПа) та руйнуванню елементів, що працюють під тиском.                                                            |
| 5      | Засоби індивідуального захисту (ЗІЗ)         | Використання фільтруючого респіратора класу захисту не нижче FFP2 оператором під час завантаження/вивантаження порошків. | Забезпечує надійне затримання дрібнодисперсних фіброгенних аерозолів рідкоземельних металів, захищаючи альвеолярний апарат від розвитку пневмоконіозів.                        |
|        |                                              | Застосування термостійких захисних рукавиць (краг) при маніпуляціях зі зразками.                                         | Створюють надійний тепловий бар'єр, що виключає отримання термічних опіків рук при контакті з деталями печі, нагрітими до температури вище 800 °С і вийманні спечених зразків. |

## 5 ОРГАНІЗАЦІЙНО-ЕКОНОМІЧНИЙ РОЗДІЛ

### 5.1 Науково-технічна актуальність теми дослідження

Технологія паливних комірок набула впровадження в дость значну кількість енергоємних галузей та виробництв по всьому світу за останні 20 років. Приклади одинадцяти типів паливних комірок, типізованих за електролітом та сфери їх застосування наведені в таблиці 5.1.

Таблиця 5.1 – Найважливіші споживчі дані деяких типів паливних комірок

| Тип комірки,<br>носій заряду та<br>електроліт            | Паливо та<br>ефективність<br>його викори-<br>стання | Типове<br>застосування                                       | Переваги                                                                    | Недоліки                                                                |
|----------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------|
| 1                                                        | 2                                                   | 3                                                            | 4                                                                           | 5                                                                       |
| РЕМ<br>Полімерні ПК<br>$H^+$ , Nafion,<br>80 °C          | $H_2$ ,<br>$CH_3OH$<br>35–40 %                      | Транспорт,<br>портативна<br>електроніка,<br>Побут,<br>Освіта | Швидкий за-<br>пуск, простота<br>системи, ни-<br>зька робоча<br>температура | Висока вар-<br>тість, низька<br>ефективність,<br>малий термін<br>роботи |
| AFC<br>Лужні ПК<br>$OH^-$ , KOH,<br>90–200 °C            | $H_2$                                               | Космос                                                       | Найвища щіль-<br>ність енергії                                              | Отрується від<br>$CO_2$                                                 |
| SOFC<br>Керамічні ПК<br>$O^-$ , $ZrO_2$ ,<br>550–1000 °C | $H_2$ ,<br>$CH_4$ ( $H_xC_y$ )<br>65–95%            | Стаціонарне,<br>транспорт                                    | Найвища ефек-<br>тивність, внут-<br>рішній рефор-<br>мінг                   | Складна сис-<br>тема                                                    |

Продовження таблиці 5.1

| Тип комірки,<br>носії заряду<br>та електроліт                                                | Паливо та<br>ефективність<br>його викори-<br>стання | Типове за-<br>стосування | Переваги                                                       | Недоліки                                     |
|----------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------|--------------------------|----------------------------------------------------------------|----------------------------------------------|
| 1                                                                                            | 2                                                   | 3                        | 4                                                              | 5                                            |
| MCFC<br>Розплавлено<br>карбонатні ПК<br>$\text{CO}^{3-}$ , $\text{K}_2\text{CO}_3$<br>650 °C | $\text{H}_2$ ,<br>$\text{CH}_4$                     | Стаціонарне              | Висока ефек-<br>тивність,<br>внутрішній<br>реформінг           | Складна система                              |
| PAFC<br>Фосфорно-ки-<br>слотні ПК<br>$\text{H}^+$ , $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,<br>200 °C      | $\text{H}_2$ ,<br>$\text{CH}_4$                     | Стаціонарне              | Різні тип па-<br>лива, най-<br>більш розви-<br>нений<br>тип ПК | Швидкий пуск,<br>низька щільність<br>енергії |

Основними напрямками застосування паливних комірок є стаціонарні електричні станції великої потужності, стаціонарні та пересувні станції малої потужності для децентралізованого енергопостачання, паливно-комірчані джерела струму для транспортних засобів цивільного та військового призначення, переносні джерела струму для споживачів типу радіотелефонів, комп'ютерів, джерел кисню тощо замість батарей.

Енергетичні системи на паливних комірках мають значні переваги: більша ефективність, нижчі викиди шкідливих речовин, кращі навантажувальні можливості. Зараз у світі вже використовується безліч потужних електричних станцій, різної потужності. За даними Світової Ради з Паливних Комірок (Франкфурт) ще до 2000 року 75 % з них встановлені в Японії, 15 % – у Північній Америці і тільки 9 % – Європі. В Японії вже працюють станції потужністю 11,5 МВт і 1 МВт.

Дослідження у світі зараз сконцентровані на розвиткові паливних комірок різної потужності для стаціонарних та пересувних станцій і поєднання їх з газовими турбінами. Комбінація цих двох пристроїв пропонує значний синергетичний економічний ефект через збільшення ефективності використання палива з 60 % до 80 % із зниженням викидів оксидів азоту і вуглецю до 2 мільйонних часток (ppm) та зниженням витрат на 25 % у порівнянні з відповідною однією лише паливно-комірчаною системою. Використання турбін дає можливість використати вихідну теплову енергію та залишкове паливо на виході паливної комірки, як і повторне використання вихідних газів турбіни паливною коміркою. Керамічна паливна комірка з її більш високою робочою температурою є найкращим кандидатом для такої пари.

В Україні фактично склався і вже багато років діє неформальний інститут з керамічних паливних комірок, який досліджує і розробляє паливно-комірчані матеріали і процеси, наскільки це дозволяє можливе в Україні фінансування. Крім фахівців Інституту проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України, до створення і дослідження паливних комірок залучаються фахівці з Фізико-механічного інституту ім. Г. В. Карпенка, Львів, і Інституту фізичної хімії ім. Л. В. Писаржевського, Київ, НАН України, Українського державний хіміко-технологічного університету, Дніпропетровськ, Інженерно-фізичного факультету НТТУ КПІ, Київ, та Спеціального конструкторсько-технологічного бюро Інституту проблем міцності ім. Г. С. Писаренко НАН України, Київ. Час від часу залучаються до співпраці і фахівці Донецького фізико-технічного інституту ім. О. О. Галкіна НАН України. Також в Україні працює Дніпродзержинський хімічний завод по виробництву цирконієвих концентратів.

У цьому контексті важливим є економічний фактор, який полягає в тому, що Україна має значні запаси цирконієвих пісків, що є важливим чинником розвитку напряму керамічних паливних елементів. Таким чином, наявність власної сировинної бази цирконію дає Україні потенційну конкурентну перевагу у дослі-

дженнях, розробці та виробництві КПК. Це може сприяти створенню повного циклу виробництва від видобутку сировини до випуску готових паливних елементів, що є стратегічно важливим для енергетичної незалежності та технологічного розвитку. Основні поклади цирконієвого піску в Україні зосереджені у Малишевському родовищі (Вільногірськ, Дніпропетровська область), яке розробляється Вільногірським гірничо-металургійним комбінатом (частина ДП «Об'єднана гірничо-хімічна компанія») і є найбільше родовище циркону в Європі та одне з найбільших у світі. Також є інші родовища, наприклад, Межирічне та Юріївське у Дніпропетровській області, а також перспективні ділянки у Київській, Житомирській та Донецькій областях [7].

Українці науковці мають істотний доробок у розробленні як матеріалів, так і повних КПК з української сировини. Вони були першими, хто вже в незалежній Україні відновили секретні раніше паливно-комірчані дослідження і виготовили першу цирконієво-керамічну паливну комірку. У співпраці з провідними фахівцями світу та за фінансової підтримки Європейського Союзу та НАТО були розроблені цирконієво-керамічні електроліти складу  $10\text{Sc}1\text{CeSZ}$ , які фахівцями визнані за одні з найкращих у світі за своєю електричною провідністю, а застосування електронно-променевого осадження плівок електроліту на поруватий анод  $\text{Ni-ZrO}_2^c$  забезпечує коміркам високу загальну питому провідність на рівні  $0,65 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$  за температури  $600^\circ\text{C}$  і при цьому низьке натікання гелію зі швидкістю меншої за  $10^{-4} \text{ мбар}\cdot\text{л}\cdot\text{см}^2\cdot\text{с}^{-1}$  [8].

Іншим важливим внеском до розвитку технології в Україні є те, що на базі інженерно-фізичного факультету Національного технічного університету «Київський політехнічний інститут» започаткована підготовка відповідних фахівців за навчальним курсом «Матеріали відновної енергетики», початок чому було покладено навесні 2012 року двотижневим курсом лекцій «Керамічні паливні комірки» міжнародного Інституту передових студій, до якого за підтримки НАТО були залучені провідні професори і фахівці світу.

Отже досліджувати структурні особливості паливних комірок в залежності від використаної стабілізуючої домішки ( $\text{Sc}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) під час виготовлення матеріалу електроліту є актуальною темою дослідження.

## 5.2 Розрахунок планової собівартості проведення дослідження

Розрахунок усіх витрат організації-виконавця НДР, пов'язаних з виконанням теми, дає можливість встановити її собівартість або кошторисну вартість. Кошторис розробляє виконавець робіт на основі календарного плану проведення досліджень і затверджує замовник або орган, що забезпечує фінансування робіт. Як правило, кошторис складається до початку виконання робіт і тому називається плановим.

Робота виконувалася на кафедрі порошкової металургії та композиційних матеріалів Інституті проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича (ІПМ НАНУ). Планова кошторисна вартість (собівартість) НДР розраховувалась за наступними статтями витрат:

заробітна плата науково - виробничого персоналу;

- єдиний соціальний внесок;
- вартість матеріалів, необхідних для виконання НДР;
- вартість послуг сторонніх організацій;
- інші прямі невраховані витрати;
- накладні витрати.

### 5.3.1 Визначення витрат на заробітну плату

Витрати за цією статтею включають заробітну плату безпосередніх виконавців теми, а заробітна плата адміністративно-управлінського персоналу, працівників дослідних виробництв включаються в кошторисну вартість теми через статтю «Накладні витрати».

Витрати на оплату праці розраховують на основі даних про трудомісткість окремих робіт по темі (табл. 5.1) та денної заробітної плати на основі посадових окладів безпосередніх їх виконавців, враховуючи кількість виконавців, їхню кваліфікацію і завантаженість роботою на різних етапах НДР (табл. 5.2).

У виконанні НДР приймали участь чотири типи виконавців: провідний науковий співробітник, старший науковий співробітник, інженер I категорії та технік. Для ІПМ НАНУ тарифні ставки сумарної місячної заробітної плати складають:

- Старшого наукового співробітника – 20 507,09 грн;
- Молодшого наукового співробітника – 19 266,41 грн;
- Інженера дослідника – 9 238 грн.
- Лаборанта – 6 245 грн.

Денна заробітна плата кожного з виконавців визначається як місячна заробітна плата, поділена на середню кількість днів у місяці, що при п'ятиденному робочому тижні становить 21.2. Величина денної заробітної плати виконавців складає:

- Старшого наукового співробітника – 967,31 грн;
- Молодшого наукового співробітника – 908,79 грн;
- Інженера дослідника – 435,75 грн;
- Лаборанта – 294,57 грн.

Таблиця 5.2 – Трудомісткість макроетапів виконання НДР

| Найменування робіт                                | Трудомісткість за виконавцями, людино-днів |                   |                                |                               |
|---------------------------------------------------|--------------------------------------------|-------------------|--------------------------------|-------------------------------|
|                                                   | Лаборант                                   | Інженер-дослідник | Молодший науковий співробітник | Старший науковий співробітник |
| 1                                                 | 2                                          | 3                 | 4                              | 5                             |
| Літературний огляд по темі                        | -                                          | 6                 | 10                             | 12                            |
| Розробка методики дослідження                     | -                                          | 5                 | 15                             | 17                            |
| Підготовка обладнання                             | 6                                          | 1                 | 2                              | -                             |
| Синтез порошків 5Yb5YSZ та 5Sc4YSZ                | 10                                         | 12                | 7                              | 2                             |
| Пресування зразків електроліту                    | 3                                          | 2                 | 2                              | -                             |
| Спікання зразків                                  | 1                                          | 3                 | 3                              | -                             |
| Аналіз результатів пористості та міцності зразків | -                                          | 2                 | 5                              | 7                             |
| Аналіз мікроструктури та типу зламу               | -                                          | 3                 | 4                              | 4                             |
| Аналіз поелементного складу                       | -                                          | 4                 | 5                              | 3                             |
| Оформлення НДР                                    | -                                          | 7                 | 12                             | 10                            |
| Разом за виконавцями теми                         | 20                                         | 45                | 63                             | 55                            |

Перемножуючи середньоденну заробітну плату за кожною категорією виконавців на відповідну трудомісткість робіт, отримуємо основний плановий фонд заробітної плати усіх виконавців ( табл. 5.2)

Таблиця 5.3 – Розрахунок фонду заробітної плати НДР

| Посада виконавців<br>НДР          | Планова<br>трудоміст-<br>кість, лю-<br>дино-днів | Заробітна плата, грн. |                    |                            |
|-----------------------------------|--------------------------------------------------|-----------------------|--------------------|----------------------------|
|                                   |                                                  | Посадова<br>місячна   | Середньо-<br>денна | Усього за ви-<br>конавцями |
| Старший науковий<br>співробітник  | 20                                               | 20 507,09             | 967,31             | 19346,2                    |
| Молодший науковий<br>співробітник | 45                                               | 19 266,41             | 908,79             | 40895,55                   |
| Інженер-дослідник                 | 63                                               | 9 238                 | 435,75             | 27452,25                   |
| Лаборант                          | 55                                               | 6 245                 | 294,57             | 16201,45                   |
| Разом оплата праці з теми         |                                                  |                       |                    | 103895,45                  |

### 5.3.2 Визначення розміру єдиного соціального внеску

Єдиний соціальний внесок (ЄСВ) – це обов’язкове відрахування на загально-державне соціальне страхування. З 1 січня 2016 р. ставка ЄСВ складає 22 %. Базою для нарахування ЄСВ слугують загальні витрати на оплату праці по темі (підсумок по табл.5.2).

$$\text{ЄСВ} = \text{ЗП} \cdot 0,22 ,$$

де ЗП – загальні витрати на оплату праці по темі.

Наразі ЄСВ буде становити:

$$\text{ЄСВ} = 103895,45 \cdot 0,22 = 22857 \text{ грн.}$$

### 5.3.3 Визначення вартості матеріалів, необхідних для виконання НДР

Таблиця 5.4 – Розрахунки витрат на матеріали

| Найменування матеріалу        | Одиниця виміру | Кількість | Ринкова ціна за одиницю, грн. | Сума, грн. |
|-------------------------------|----------------|-----------|-------------------------------|------------|
| 1. $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$      | кг             | 0,0015    | 260,04                        | 16,9       |
| 2. $Y_2O_3$                   | кг             | 0,015     | 1724,14                       | 3,44       |
| 3. $Sc_2O_3$                  | кг             | 0,015     | 42907                         | 42,9       |
| 3. $Yb_2O_3$                  | кг             | 0,139     | 733,81                        | 1,28       |
| 4. 8YSZ (Tosoh)               | кг             | 0.023     | 10648,76                      | 244,92     |
| 5. 10Sc1CeSZ (DKKK)           | кг             | 0.023     | 97613,60                      | 2245,11    |
| Загальні витрати на матеріали |                |           |                               | 2554,55    |

Транспортно-заготівельні витрати приймаємо у розмірі 10% від вартості матеріалів, тоді загальні витрати на матеріали складуть:

$$2554,55 \cdot 0,1 = 255,46 \text{ грн}$$

Таким чином сумарні витрати на матеріали  $V_M$  будуть складати:

$$V_M = 2554,55 + 255,46 = 2810,01 \text{ грн}$$

### 5.3.4 Визначення вартості робіт і послуг сторонніх організацій

Згідно з планом НДР передбачено дослідження поверхні та тпу зламів зразків електроду за допомогою скануючої електронної мікроскопії (СЕМ) у центрі колективного користування в інституті Металофізики при вартості 5200 грн./год.

Оскільки витрати дослідження тривало 3.5 години, то витрати на послуги сторонніх організацій будуть становити:

$$V_{\text{пос}} = 3,5 \cdot 5200 = 18200 \text{ грн}$$

### 5.3.5 Визначення інших прямих неврахованих витрат

У цій статті поєднуються всі витрати на проведення НДР, що не увійшли до попередніх статей. При проведенні роботи інші прямі витрати приймаємо на рівні 10 % від суми врахованих витрати на виконання НДР.

$$I_B = (ЗП + ЄСВ + V_M + V_{\text{пос}}) \cdot 0,1$$

Таким чином,  $I_B$  буде становити:

$$I_B = (103895,45 + 22857 + 2810,01 + 18200) \cdot 0,1 = 14776,25 \text{ грн.}$$

### 5.3.6 Визначення накладних витрат

Ця стаття включає витрати, пов'язані з управлінням організацією-виконавцем теми (заробітну плату управлінського, господарського та обслуговуючого персоналу з урахуванням єдиного соціального внеску), витрати на винахідництво і раціоналізацію; витрати на амортизацію основних засобів; витрати на науково-технічну інформацію; витрати на забезпечення нормальних умов праці і техніки безпеки; витрати на оплату послуг банків; податки, збори та інші обов'язкові платежі і витрати тощо.

Накладні витрати ( $H_B$ ) включають у вартість теми непрямым шляхом. За нормативами ІПМ НАНУ ці витрати складають 20% від суми всіх прямих врахованих витрат:

$$H_B = (ЗП + ЄСВ + V_M + V_{\text{пос}} + I_B) \cdot 0,2$$

Таким чином,  $H_B$  буде становити:

$$H_B = (103895,45 + 22857 + 2810,01 + 18200 + 14776,25) \cdot 0,2 = 32507,74 \text{ грн.}$$

### 5.3.7 Визначення планової кошторисної вартості НДР

Планова кошторисна вартість НДР визначається як сума видатків за окремими статтями вартості. Результати визначення вартості наведені у таблиці 5.3.

Таблиця 5.5 – Плановий кошторис витрат на виконання НДР

| Стаття витрат                      | Вартість         | Відсоток до підсумку | Підстава визначення    |
|------------------------------------|------------------|----------------------|------------------------|
| Заробітна плата виконавців         | 103895,45        | 56,14                | За розрахунком         |
| Єдиний соціальний внесок           | 22857            | 11,83                | ставка ЄСВ складає 22% |
| Витрати на матеріали               | 2810,01          | 1,38                 | За розрахунком         |
| Варт. послуг сторонніх організацій | 18200            | 9,84                 | За розрахунком         |
| Інші прямі витрати з теми          | 14776,25         | 6,94                 | 10% від заг. витр.     |
| Накладні витрати                   | 32507,74         | 13,87                | 20% від заг. витр.     |
| <b>Разом з теми</b>                | <b>195046,45</b> | <b>100</b>           | <b>-</b>               |

### 5.4 Економічна ефективність науково-дослідницької роботи

Дослідження, що проводяться в даній роботі, мають теоретичний та пошуковий характер. Відповідно з цим прямий розрахунок очікуваного річного економічного ефекту складний, оскільки відсутні повні дані відносно сфери використання результатів роботи, а також вихідні дані для розрахунку одночасних та поточних витрат.

Для визначення річного економічного ефекту скористаємося бальною системою оцінювання економічної ефективності за наступними показниками:

- важливість розробки ( $K_1$ );

- можливість використання результатів розробки ( $K_2$ );
- теоретичне значення та рівень новизни ( $K_3$ );
- складність дослідження ( $K_4$ ).

Коефіцієнт  $K_1$  може приймати наступні значення:

- а) ініціативна робота, яка не входить до складу комплексної програми та не є завданням директивних органів – 1 бал;
- б) робота виконується за угодою про науково-технічне співробітництво – 3 бали;
- в) робота являє собою частину відомчої програми – 5 балів;
- г) робота являє собою частину комплексної міжвідомчої програми з елементами впровадження результатів – 7 балів;
- д) робота є частиною міжнародної комплексної програми – 8 балів.

Коефіцієнт  $K_2$  може приймати такі значення:

- а) результати розробки можна використати тільки в даному підрозділі – 1 бал;
- б) результати розробки можуть бути використані тільки однією організацією – 3 бали;
- в) результати розробки можуть бути використані декількома організаціями – 5 балів.
- г) результатами розробки можуть користуватися в масштабах однієї галузі – 8 балів;
- д) результатами розробки можуть користуватися у різних галузях – 10 балів.

Коефіцієнт  $K_3$  може приймати такі значення:

- а) робота являє собою аналіз, узагальнення або класифікацію відомої інформації, подібні результати раніше були відомі в досліджуваній галузі – 2 бали;

б) під час виконання роботи отримана нова інформація, яка доповнює уявлення про сутність досліджуваних процесів – 3 бали;

в) внаслідок виконання роботи отримана нова інформація, яка частково змінює уявлення про природу досліджуваних процесів – 5 балів;

г) внаслідок виконання НДР створені нові теорії, методики тощо – 6 балів;

д) отримана інформація формує принципово нові уявлення, які не були відомі раніше – 8 балів.

Коефіцієнт  $K_4$  може приймати такі значення:

а) роботу виконує один підрозділ, витрати до 10 000 гривень – 1 бал;

б) роботу виконує один підрозділ, витрати від 10 000 до 50 000 гривень – 3 бали;

в) роботу виконує один підрозділ, витрати від 50 000 до 100 000 гривень – 5 балів;

г) робота виконується декількома підрозділами, витрати від 100 000 до 200 000 гривень – 7 балів;

д) робота виконується декількома організаціями, витрати понад 200 000 гривень – 9 балів.

Бальна оцінка економічної ефективності даної науково-дослідницької роботи наведена у таблиці 5.4.

Таблиця 5.6 – Оцінка науково-технічного ефекту НДР

| Показники оцінки ефективності НДР                   | Умовне позначення показника | Характеристика даної розробки                                                   | Кількість балів |
|-----------------------------------------------------|-----------------------------|---------------------------------------------------------------------------------|-----------------|
| 1. Важливість розробки                              | $K_1$                       | Робота ініціативна, не є завданням будь-яких директивних органів                | 1               |
| 2. Можливість використання результатів розробки     | $K_2$                       | Результатами розробки можуть користуватися в масштабах однієї галузі            | 8               |
| 3. Теоретична значимість та рівень новизни розробки | $K_3$                       | Отримана інформація формує принципово нові уявлення, які не були відомі раніше  | 8               |
| 4. Складність дослідження                           | $K_4$                       | Робота виконується декількома підрозділами, витрати від 100 000 до 200 000 грн. | 7               |

В нашому випадку бальна оцінка (Б) ефективності згідно таблицею 5.4 становить:  $B = 1 \cdot 8 \cdot 8 \cdot 7 = 448$ . Умовний річний економічний ефект науково-дослідницької роботи визначається наступним чином:

$$E_{\text{НДР}} = 500 \cdot B - E_{\text{Н}} \cdot V_{\text{НДР}}$$

де 500 - умовна вартість одного балу, грн.;

$E_{\text{Н}}$  - нормативний коефіцієнт економічної ефективності (  $E_{\text{Н}} = 0,1 \div 0,5$ , для нашого розрахунку обираємо  $E_{\text{Н}} = 0,1$  );

$V_{\text{НДР}}$  - витрати на виконання НДР (планова річна кошторисна вартість виконання НДР, для нашого розрахунку  $V_{\text{НДР}} = 195046,45$  грн.).

Таким чином, умовний економічний ефект відповідно становить:

$$E_{\text{НДР}} = 500 \cdot 448 - 0,1 \cdot 195046,45 = 204495,36 \text{ грн.}$$

Економічна ефективність НДР визначається коефіцієнтом умовної економічної ефективності  $E_e$ . Він є відношенням умовного ефекту виконання НДР до сумарних витрат на виконання НДР та розраховується за формулою:

$$E_e = E_{\text{НДР}} / B_{\text{НДР}}$$

У нашому прикладі  $E_e$  буде становити:

$$E_e = \frac{204495,36}{195046,45} = 1,048$$

Отримана розрахункова величина коефіцієнта економічної ефективності НДР ( $E_{\text{НДР}} = 1,048$ ) свідчить про доцільність виконання даної роботи.

## ВИСНОВКИ

1. У роботі було отримано матеріал керамічних твердих електролітів на основі діоксиду цирконію двома методами: механічним змішуванням промислових порошків 10Sc1CeSZ виробництва DKKK та 8YSZ виробництва Tosoh ( у пропорціях 33/67 мас. %, 50/50 мас. % та 67/33 мас. % ) та хімічного співосадження потрійних систем 5Sc4YSZ та 5Yb5YSZ з одностороннім пресуванням за тиску 64 МПа та наступним спіканням за температури 1400 °С. Проведено порівняльний аналіз їх структури через дослідження пористості, якості поверхні зразків та характеру зламів, механічної міцності на згин та по-елементного розподілу.

2. У роботі елементів для керамічних твердих електролітів на основі діоксиду цирконію, отриманих двома методами: механічного змішування промислових порошків 10Sc1CeSZ виробництва DKKK та 8YSZ виробництва Tosoh ( у пропорціях 33/67 мас. %, 50/50 мас. % та 67/33 мас. % ) та хімічного співосадження потрійних систем 5Sc4YSZ та 5Yb5YSZ з одностороннім пресуванням за тиску 64 МПа та наступним спіканням за температури 1400 °С.

3. Встановлено, що метод хімічного співосадження дозволяє сформувати більш дрібнозернисту матрицю порівняно з механічними сумішами порошків. Проте, за заданого режиму термічної обробки зразки системи 5Yb5YSZ демонструють незавершеність стадії ущільнення: їхня загальна пористість становить 9,0 %, з яких 2,6 % припадає на відкриту пористість, що є критичним дефектом для газороздільних шарів керамічних паливних комірок. Натомість зразки, отримані методом механічного змішування, що продемонстрували мінімальні показники загальної пористості в діапазоні 0,1–1,0 %, з такою самою міцністю, що вказує на домінуючий вплив факторів хімічної гетерогенності та великокристалічної морфології матриці на процеси руйнування.

4. Визначено механічні властивості синтезованої кераміки за кімнатної температури методом двовісного згину (навантаження методом «кулька на три кульки»). Максимальні значення міцності складають 286,3 МПа та 289,3 МПа для

потрійної системи 5Sc4YSZ та механічної суміші 10Sc1CeSZ–8YSZ (33/67 мас. %) відповідно. Показано, що висока міцність механічної суміші забезпечується геометричним фактором мінімальної пористості (до 1,0 %), тоді як для системи співосадження 5Sc4YSZ аналогічний рівень міцності досягається завдяки формуванню однорідної дрібнозернистої структури, яка нівелює негативний вплив залишкової пористості (загальна – 4,9 % з якої відкрита – 0,6 %).

5. Методом скануючої електронної мікроскопії досліджено фрактографію поверхонь руйнування. Встановлено, що як для базових складів механічного змішування, так і для потрійних систем хімічного співосадження характерним є переважно транскристалітний (внутришньозерновий) злам. Це свідчить про високу когезійну міцність меж зерен та вказує на те, що руйнування кераміки лімітується дефектністю та рівнем локальних напружень кристалічної ґратки самих зерен.

6. Методом енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (EDS) встановлено фундаментальну різницю в характері формування твердих розчинів. Для механічних сумішей зафіксовано перебування ітрію та скандію у чіткій просторовій протифазі, що свідчить про незавершеність процесів взаємної катіонної дифузії за температури 1400 °C та збереження хімічної гетерогенності матеріалу. Натомість у зразках, отриманих хімічним співосадженням, підтверджено повністю рівномірний розподіл усіх стабілізуючих допантів (Sc, Y, Yb), що доводить досягнення високого ступеня хімічної гомогенності потрійних систем вже на стадії синтезу прекурсорів.

7. Електрохімічні дослідження (вимірювання іонної провідності методом імпедансної спектроскопії) на даному етапі роботи не проводились. Подальший розвиток дослідження передбачає оптимізацію режимів спікання для систем співосадження з метою повної ліквідації відкритої пористості та проведення високотемпературних вимірювань електропровідності.

## CONCLUSIONS

1. In this work, ceramic solid electrolyte material based on zirconium dioxide was obtained by two methods: by mechanical mixing of industrial powders 10Sc1CeSZ manufactured by DKKK and 8YSZ manufactured by Tosoh (in proportions of 33/67 wt. %, 50/50 wt. % and 67/33 wt. %) and by chemical co-precipitation of ternary systems 5Sc4YSZ and 5Yb5YSZ with one-sided pressing at a pressure of 64 MPa and subsequent sintering at a temperature of 1400 °C. A comparative analysis of their structure was carried out by studying porosity, surface quality of samples and nature of fractures, mechanical bending strength and elemental distribution.

2. It was established that the chemical co-precipitation method yields a finer-grained matrix compared to the mechanically mixed powders. However, under the specified thermal treatment conditions, the 5Yb5YSZ system exhibits incomplete densification, resulting in a total porosity of 9,0 %, with 2,6% attributed to open porosity. This open porosity represents a critical defect for gas-separating layers in ceramic fuel cells. Conversely, the specimens prepared by mechanical mixing exhibited the lowest total porosity, ranging between 0,1 % and 1,0 %; however, their fracture strength was inferior, demonstrating the dominant negative effect of chemical heterogeneity and coarse-grained matrix morphology on the failure processes.

3. The room-temperature mechanical properties of the synthesized ceramics were determined under biaxial bending using the ball-on-three-balls (B3B) test configuration. The maximum strength values are 286.3 MPa and 289.3 MPa for the ternary system 5Sc4YSZ and the mechanical mixture 10Sc1CeSZ–8YSZ (33/67 wt. %), respectively. It was demonstrated that while the high strength of the mechanical mixture is governed by the geometric factor of minimal total porosity (0,1–1,0 %), the identical strength level in the co-precipitated 5Sc4YSZ system is achieved due to the formation of a homogeneous fine-grained microstructure, which counteracts the negative effect of residual porosity (total porosity of 4.9 %, with only 0,6 % of open porosity).

4. Scanning electron microscopy (SEM) fractography of the failure surfaces revealed a predominantly transgranular (intragranular) fracture mode for both the baseline mechanically mixed compositions and the chemically co-precipitated ternary systems. This behavior indicates high cohesive strength of the grain boundaries, demonstrating that the failure of the ceramics is limited by the defect density and local lattice strain within the grains themselves.

5. Energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS) revealed a fundamental difference in the solid solution formation behavior. In the mechanically mixed specimens, yttrium and scandium were found in a distinct spatial antiphase distribution, confirming the incompleteness of mutual cationic diffusion at 1400 °C and the preservation of chemical heterogeneity. Conversely, the chemically co-precipitated specimens exhibited a completely uniform distribution of all stabilizing dopants (Sc, Y, Yb), demonstrating a high degree of chemical homogeneity achieved during the precursor synthesis stage.

6. Electrochemical characterization (specifically, ionic conductivity measurements via impedance spectroscopy) was not performed at this stage of the research. Future work will focus on optimizing the sintering regimes for co-precipitated systems to eliminate open porosity entirely and conducting high-temperature electrical conductivity measurements.

## ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАНЬ

1. Singhal S. C. High-Temperature Solid Oxide Fuel Cells: Fundamentals, Design and Applications [Text] / S. C. Singhal, K. Kendall // Elsevier, Oxford, U.K. – 2003. – 406 p.
2. Kawada T. Current electrolytes and catalysts [Text] / T. Kawada and J. Mizusaki // Handbook of fuel cells-fundamentals, technology and application, Eds.: W. Vielstich et al. Fuel Cell Technology and Applications, Wiley and Sons, Chichester, England, 2003. – Vol. 4. – 987 p.
3. Fuel Cell Handbook (Seventh Edition) [Text] / EG&G Technical Services, Inc.; U.S. Department of Energy, Office of Fossil Energy, National Energy Technology Laboratory. – Morgantown, West Virginia: [s. n.], 2004. – 427 p.
4. Tietz F. Components manufacturing for solid oxide fuel cells [Text] / F. Tietz, H.-P. Buchkremer, D. Stover // Solid State Ionics, 2002. – Vol. 152-153. – p. 373–381
5. Preux N. Electrolytes and ion conductors for solid oxide fuel cells (SOFCs) [Text] / N. Preux, A. Rolle, R.N. Vannier // Functional Materials for Sustainable Energy Applications, 2012. – p. 370–401
6. Матеріалознавство для паливних комірок [Текст] / О. Д. Васильєв // Успіхи матеріалознавства. – 2021. – №3. – с. 4–12
7. Мала гірнича енциклопедія : у 3 т. Т. 3 : С – Я [Текст] / В. І. Альохін [та ін.] ; ред. В. С. Білецький. – Донецьк : Східний видавничий дім, 2013. – 644 с.
8. Керамічні паливні комірки: час структурної оптимізації [Текст] / О. Д. Васильєв, В. Ю. Баклан, М. М. Бричевський [та ін.] // Електронна мікроскопія та міцність матеріалів. – 2012. – Вип. 18. – с. 25–41
9. A perspective on low-temperature solid oxide fuel cells [Text] / Z. Gao, L. V. Mogni, E. C. Miller [et al.] // Energy & Environmental Science. – 2016. – Vol. 9, Issue 5. – p. 1602–1644
10. Numerical and Thermodynamic Analysis of the Effect of Operating Temperature in Methane-Fueled SOFC [Text] / B. Kumuk, N. N. Atak, B. Dogan [et al.] // Energies. – 2024. – Vol. 17, Issue 11. – 17 p.

11. Effects of composite cathode on electrochemical and redox properties for intermediate-temperature solid oxide fuel cells [Text] / C. Kim, J. Kim, J. Shin, G. Kim // International Journal of Hydrogen Energy. – 2014. – Vol. 39, Issue 36. – p. 20812–20818
12. Preparation of LaGaO<sub>3</sub>-based perovskite oxide film by a pulsed-laser ablation method and application as a solid oxide fuel cell electrolyte [Text] / J. Yan, H. Matsumoto, T. Akbay [et al.] // Journal of Power Sources. – 2006. – Vol. 157, Issue 2. – p. 714–719
13. Determination of bulk density, apparent porosity and true porosity / ISO-5017-2013.
14. Borger A. The ball on three balls test for strength testing of brittle discs – stress distribution in the disc [Text] / A. Borger, P. Supancic, R. Danzer // Journal of European Ceramic Society. – Vol. 22. – 2002. – p. 1425–1436
15. Danzer R. The ball on three balls test-Strenght and failure analysis of different materials [Text] / R. Danzer, W. Harrer, P. Supancic // Journal of European Ceramic Society. – 2007. – Vol. 27. – p. 1481–1485
16. Полішко І. О. Структура і властивості Ni-ZrO<sub>2</sub> паливного електроду керамічної паливної комірки [Текст] / Полішко Ігор Олександрович ; Нац. акад. наук України, Ін-т проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича. – Київ, 2025. – 145 с.
17. Бродніковський Є. М. Закономірності формування структури, механічних та електрохімічних властивостей аноду Ni-ZrO<sub>2</sub> керамічної паливної комірки [Текст] / Бродніковський Єгор Миколайович ; Нац. акад. наук України, Ін-т проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича. – Київ, 2012. – 197 с.
18. Структура і механічні властивості композиційного електроліту на основі діоксиду цирконію для керамічних паливних комірок [Текст] / Бродніковський Є. М., Полішко І. О., Лисуненко Н. О. [та ін.]. – 2025 р. – 9 с.
19. Zhilin, Q., Huaifei, L., Xin, D. et al. Microstructure and synthesis mechanism of ScYSZ powders prepared by chemical co-precipitation with different dynamic microenvironment [Text] / Ceramics International. – Vol. 50. – 2000. – p. 18765–18775

20. Nakayama, S., Maekawa, S., Sato, T., Masuda, Y. Mechanical properties of ytterbia stabilized zirconia ceramics (Yb-TZP) fabricated from powders prepared by co-precipitation method [Text] / *Ceramics International*. – Vol. 26. – p. 207–211.
21. Бродніковський Є. Підвищення електричної провідності цирконієво-керамічного електроліту паливної комірки через вдосконалення складу його стабілізаторів [Текст] : звіт про науково-технічну роботу (заключний) / Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України. – Київ, 2024. – 79 с.
22. Fabris, S. A stabilization mechanism of zirconia based on oxygen vacancies only [Text] / S. Fabris, A. T. Paxton, M. W. Finnis // *Acta Materialia*. – Vol. 50. – p. 5171–5178
23. ДБН В.2.2-28:2010. Будинки і споруди
24. ДСТУ EN ISO 12100:2016. Безпечність ашин. Загальні Принципи Проектування. Оцінювання Ризиків Та Зменшення Ризиків
25. ДСТУ EN 689:2023. Вплив на робочому місці. Вимірювання впливу хімічних речовин через вдихання. Стратегія перевіряння відповідності граничним значенням, установленим для впливу на робочому місці
26. ДСН 3.3.6.037-99. Санітарні норми виробничого шуму, ультразвуку та інфразвуку
27. ДСТУ EN 481:2022. Атмосфера робочої зони. Класифікація фракцій за розміром для вимірювання концентрації аерозольних часток
28. ДСН 3.3.6.042-99. Санітарні норми мікроклімату виробничих приміщень
29. ДСТУ EN 50160:2014. Характеристики напруги електропостачання в електричних мережах загальної призначеності