

ISSN 1815-2066

НАУКА ТА ІННОВАЦІЇ Science and Innovation

Український оглядовий журнал майбутнього
Ukrainian Review Journal of Future



1 ♦ 2009

А. Г. Білоус¹, О.І. В'юнов¹, Ю.Д. Ступін¹, О.В. Грицюк², О.М. Дороженко²

¹ Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України, Київ

² Казенне підприємство "Харківське конструкторське бюро з двигунобудування", Харків

ТЕРМОСТАБІЛІЗОВАНІ КЕРАМІЧНІ НАГРІВАЧІ ДЛЯ СИСТЕМ ЗАБЕЗПЕЧЕННЯ ПРАЦЕЗДАТНОСТІ МАЛОЛІТРАЖНИХ ДИЗЕЛЬНИХ ДВИГУНІВ ЕНЕРГОАГРЕГАТІВ



Вибрано оптимальні хімічні складки для створення нагрівних елементів на основі сегнетоелектричної напівпровідникової кераміки. Проаналізовано процеси, що протікають при синтезі кераміки з позитивним температурним коефіцієнтом електричного опору на основі титанату барію, легованого ітрієм. Досліджено фактори, які впливають на електрофізичні характеристики кераміки. В Інституті загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України були розроблені різноманітні термостабілізовані керамічні нагрівні елементи на основі легованого метатитанату барію, робоча температура яких підтримується автоматично. На основі цих елементів в Казенному підприємстві "Харківське конструкторське бюро з двигунобудування" були створені пристрої для підігріву масла в маслобачі енергоагрегату ЕА-10М, що дало можливість значно (на 10–20 °С) знизити температуру запуску його дизельного двигуна в холодну пору.

К л ю ч о в і с л о в а: титанат барію, легування, границі зерен, нагрівні елементи, пристрій для підігріву масла, дизельний двигун.

Сьогодні на території СНД експлуатується велика кількість автотракторної техніки з дизелями відомих фірм "Texas Instruments", "Ford" (США), "Deutz" (Німеччина), "Fiat" (Італія), "Volvo" (Швеція), "Valment" (Фінляндія) тощо. Проте попит на таку техніку стримується значними витратами на її експлуатацію та технічне обслуговування. Однією з причин витрат є необхідність використання паливно-мастильних матеріалів (ПММ) імпортного виробництва, оскільки значно дешевші вітчизняні дизельні масла поступаються їм при низькій температурі по фізико-хімічних параметрах. Крім того, при низьких температурах з дизельного пального виділяються кристали нафтового парафіну, які залишаються в рідині

в завислому стані. Температуру початку формування кристалів називають точкою помутніння; температуру, при якій кристали згущують дизельне пальне, називають точкою плинності. При температурі трохи нижче точки помутніння, але вище точки плинності в результаті збільшення вмісту кристалів нафтового парафіну закупорюється фільтр пального дизельного двигуна, що призводить до втрати потужності і зупинки двигуна. Зазвичай цю проблему вирішують використанням дорогих і часто неефективних присадок. Більше того, деякі присадки для палива (напр., бензин) потенційно небезпечні, тоді як інші можуть пошкодити двигун. Очевидно, що кристали, які утворилися, можна вилучити тільки шляхом підігрівання.

Для підвищення техніко-експлуатаційних параметрів автотракторних дизелів, особливо

в холодну пору, необхідно підтримувати їх у нагрітому стані з метою постійної готовності до пуску. Для цього можна було б використувати надлишкове тепло, яке автотракторні дизелі виділяють при роботі, проте цьому перешкоджають дві принципові особливості. По-перше, після довгої перерви в роботі холодний двигун вже не може бути джерелом тепла. По-друге, система утилізації тепла двигуна, як правило, громізка і неефективна. Для збереження тепла більш ефективним може бути локальне електропідігрівання критичних точок у дизелі перед пуском, враховуючи, що електричними нагрівачами можуть керувати сучасні електронні та мікропроцесорні засоби автоматики, які отримують на автомобілях і тракторах все більшого поширення.

Складність технічного вирішення проблеми електропідігрівання полягає ось у чому:

1) бажано, щоб джерелом енергії для нагрівних елементів був тільки акумулятор, енергетична ємність якого обмежена і, звичайно, недостатня для підігріву всього дизеля і пального. Тому треба виявити найбільш критичні вузли (точки), які необхідно підігрівати, використовуючи енергію акумулятора;

2) необхідно розробити енергозберігаючі нагрівні елементи, які споживали б лише необхідний мінімум енергії, але давали можливість точно підтримувати потрібну температуру і могли знаходитися в рідинному середовищі (в т. ч. в дизельному пальному).

Враховуючи, що кількість енергії, яку можна використовувати для електропідігрівання, обмежена можливостями акумулятора, важливо визначити окремі ділянки (критичні точки) в дизелі, при нагріванні яких можна покращити техніко-експлуатаційні параметри автотракторних дизелів.

Одним з можливих шляхів вирішення проблем запуску дизельних двигунів в холодну пору є розробка саморегулюючих (тобто таких, що автоматично підтримують певну температуру) керамічних нагрівних елементів, використання яких дало б можливість ре-

алізувати локальне підігрівання критичних точок у двигуні. При цьому необхідно, щоб нагрівні елементи споживали мінімально необхідну кількість енергії акумулятора і забезпечували необхідний тепловий режим в критичних точках дизеля. Такі нагрівні елементи можуть бути розроблені на основі сегнетоелектриків-напівпровідників, в яких проявляється ефект позитивного температурного коефіцієнта електричного опору (ПТКО).

Метою даного дослідження була розробка та впровадження у виробництво термостабілізованих керамічних нагрівачів систем забезпечення працездатності дизельного двигуна енергоагрегатів для забезпечення пуску при їх експлуатації в холодну пору або для тривалого підтримання необхідного теплового стану двигуна. Дані дослідження проводилися в Інституті загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України (ІЗНХ НАНУ) та в Казенному підприємстві "Харківське конструкторське бюро з двигунобудування" (КП ХКБД).

Характерною особливістю сегнетоелектриків-напівпровідників є різке збільшення електричного опору (на три-чотири порядки) у вузькому температурному інтервалі ($10 \div 100$) °С. За долі секунди такий елемент при прикладанні до нього електричної напруги нагрівається до робочої температури. Кераміка збільшує опір на декілька порядків і елемент, так би мовити, "відключає" себе від живлення. Споживання енергії зменшується до мінімуму, необхідного для підтримання досягнутої температури. Елемент підтримує цю температуру не перегріваючись. Властивості сегнетоелектриків-напівпровідників великою мірою залежать від хімічного складу, якості вихідних компонентів, режимів синтезу. Тому створення низькоомних керамічних нагрівних елементів з стабільними електричними параметрами, які живляться від низьких напруг, є складним науково-технічним завданням. З метою одержання низькоомної кераміки досліджувався вплив природи донорної добавки на електро-

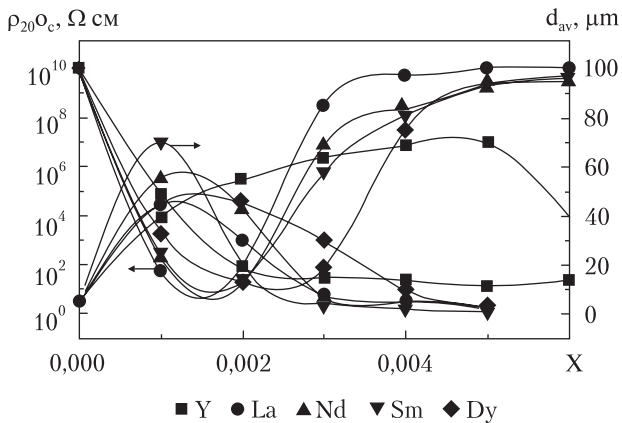


Рис. 1. Питомий опір і середній розмір зерен кераміки $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ln}_x)\text{TiO}_3$ в залежності від ступеня гетеровалентного заміщення (x): Ln—Y, La, Nd, Sm, Dy

фізичні властивості, вибиралися шляхи розширення температурного інтервалу відновлення напівпровідникової кераміки на основі BaTiO_3 при спіканні в окислювальній атмосфері. Дані досліджень дали можливість встановити основні закономірності взаємозв'язку хімічного складу — технології одержання — властивостей матеріалу, що необхідно знати при розробці керамічних нагрівних елементів, а також оптимізувати вибір добавок при синтезі позисторної кераміки, яка може застосовуватися в пристроях для двигунів внутрішнього згорання.

Всі зразки для досліджень виготовляли з використанням стандартного методу твердофазних реакцій. Особливо чисті BaCO_3 , TiO_2 , SiO_2 і хімічно чисті оксиди рідкісноземельних елементів використовувались як вихідні реагенти. Фазові перетворення досліджували термогравіметричним методом з використанням пристрою Q 1000 OD 102. Рентгенівські дослідження проводили на дифрактометрі DRON-4-07 з $\text{CuK}\alpha$ -випромінюванням. Параметри кристалічної структури уточнювали методом повнопрофільного аналізу Рітвельда. Для вимірювання електрофізичних властивостей використовували зразки, синтезовані при $1340\div 1360^\circ\text{C}$. Омичні контакти виготовляли, випалюючи нанесену на поверхні зраз-

ків алюмінієву пасту. Мікроструктуру кераміки досліджували за допомогою електронного мікроскопу (EPMA, JEOL JCSA 733, Japan).

Порівняння залежностей питомого опору при кімнатній температурі ($\rho_{20^\circ\text{C}}$) і середнього розміру зерен (d_{av}) при введенні рідкоземельних елементів показало, що найширший концентраційний інтервал, в якому існують напівпровідникові властивості, спостерігається при введенні ітрію (рис. 1).

Дослідження впливу природи рідкісноземельного іону на електрофізичні властивості окремих областей зерна кераміки проводили методом комплексного імпедансу. На рис. 2 наведені частотні залежності Z'' і M'' зразків систем $(\text{Ba}_{1-x}\text{Y}_x)\text{TiO}_3$ і $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sm}_x)\text{TiO}_3$ (залежності для кераміки складів $(\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x)\text{TiO}_3$ і $(\text{Ba}_{1-x}\text{Nd}_x)\text{TiO}_3$ подібні), досліджених в температурному діапазоні, в якому виявляється ефект ПТКО. На основі цих експериментальних даних було проведено розрахунок значень опору зерна, зовнішнього шару і границь зерен кераміки систем $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ln}_x)\text{TiO}_3$, де Ln — Y, La, Nd, Sm; $x = 0,001\text{--}0,005$ і їх температурних змін. В системі $(\text{Ba}_{1-x}\text{Y}_x)\text{TiO}_3$ при $x = 0,004$ величина і характер температурної залежності опору зовнішнього шару та зерна кераміки мають напівпровідниковий характер, основний внесок в ефект ПТКО дають зміни електрофізичних властивостей границь зерен. При збільшенні значення x до 0,005 електрофізичні властивості зерен практично не змінюються, тоді як внесок в ефект ПТКО дають електрофізичні властивості границь зерен і зовнішнього шару зерен. Відмінністю кераміки складів $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ln}_x)\text{TiO}_3$, де Ln — La, Nd, Sm, є те, що незалежно від вмісту рідкісноземельного елементу помітний внесок в ефект ПТКО дають електрофізичні властивості границь зерен та зовнішнього шару зерен.

Для з'ясування причини зміни електрофізичних властивостей (зниження кратності зміни опору, розмиття температурної області ефекту ПТКО і підвищення варисторного ефекту)

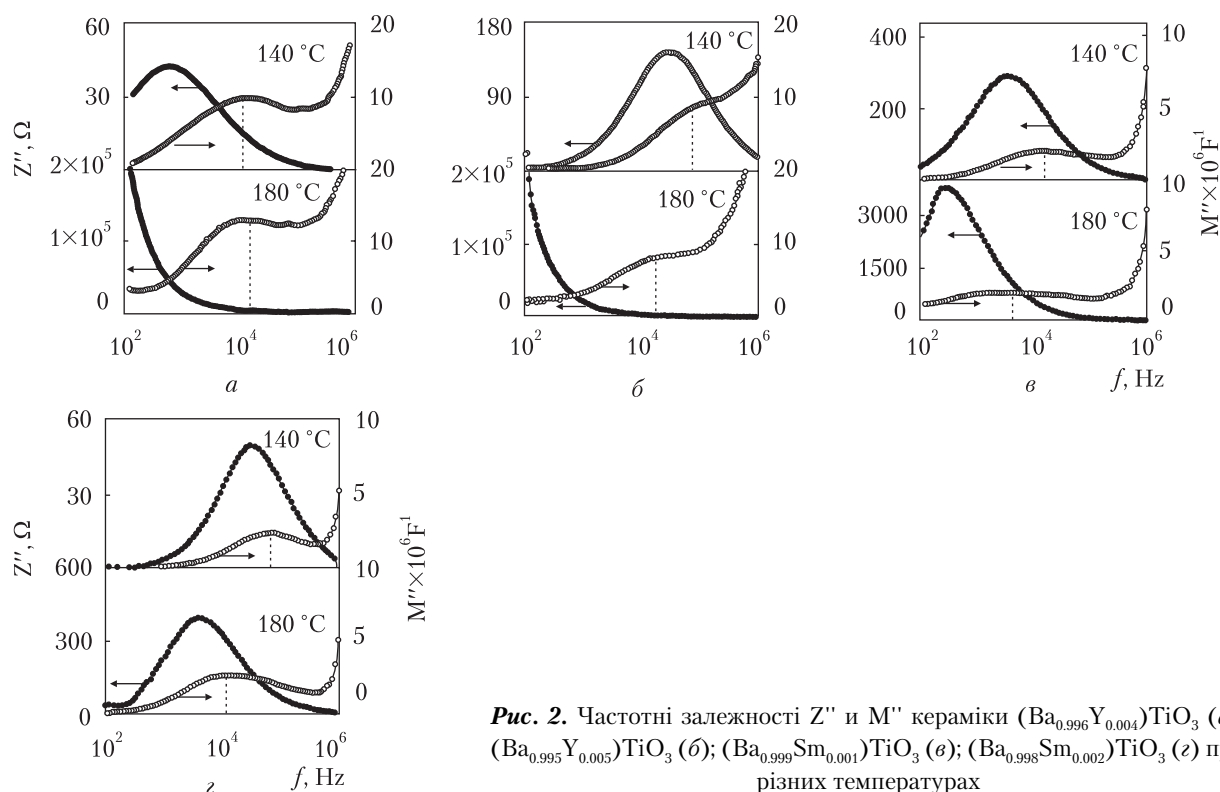


Рис. 2. Частотні залежності Z'' и M'' кераміки $(\text{Ba}_{0.996}\text{Y}_{0.004})\text{TiO}_3$ (а); $(\text{Ba}_{0.995}\text{Y}_{0.005})\text{TiO}_3$ (б); $(\text{Ba}_{0.999}\text{Sm}_{0.001})\text{TiO}_3$ (в); $(\text{Ba}_{0.998}\text{Sm}_{0.002})\text{TiO}_3$ (г) при різних температурах

позисторної кераміки $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ln}_x)\text{TiO}_3$, де Ln — Y, La, Nd, Sm, при підвищенні вмісту гетеровалентного іону було проведено розрахунок величини потенційного бар'єра на границі зерен. З підвищенням вмісту гетеровалентного іону самарію в кераміці $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sm}_x)\text{TiO}_3$ величина потенційного бар'єра змінюється більше у порівнянні зі зміною величини потенційного бар'єра на границі зерен кераміки $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ln}_x)\text{TiO}_3$, де Ln — La, Nd, що пов'язано зі значним зменшенням опору границь зерен. Результати розрахунків показують, що в кераміці $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ln}_x)\text{TiO}_3$, де Ln — B, La, Nd, Sm з підвищенням вмісту рідкісноземельного елемента (РЗЕ) в сегнетоелектричній області температур опір зразка (ρ_0^I) збільшується, при цьому зменшується енергія активації провідності (E_a^I); в параелектричній області температур опір зразка (ρ_0^{III}) і енергія активації провідності (E_a^{III}) підвищуються (табл. 1). З підвищенням вмісту РЗЕ в сегнетоелектрич-

ній напівпровідниковій кераміці величина потенційного бар'єра на границях зерен знижується, що і пояснює зміну електрофізичних властивостей матеріалу.

У формуванні ПТКО-властивостей при спіканні на повітрі важливу роль відіграють процеси окислення границь зерен при охолодженні. Досліджувати ці процеси, пов'язані зі зміною хімічного складу границь зерен легового титанату барію, дифракційними методами складно, оскільки рівень легування складає частки відсотка і, крім того, окислюються звичайно тільки поверхневі шари зерен. Тому з метою з'ясування процесів, що протікають при легуванні титанату барію, можна вивчати процеси окислення відновленої форми в дрібнодисперсному вигляді. Це дає можливість істотно збільшити поверхню окислення та застосувати дифракційні методи для визначення фаз, що утворюються на границях зерен. Крім того, для відновленої форми титанату барію, синте-

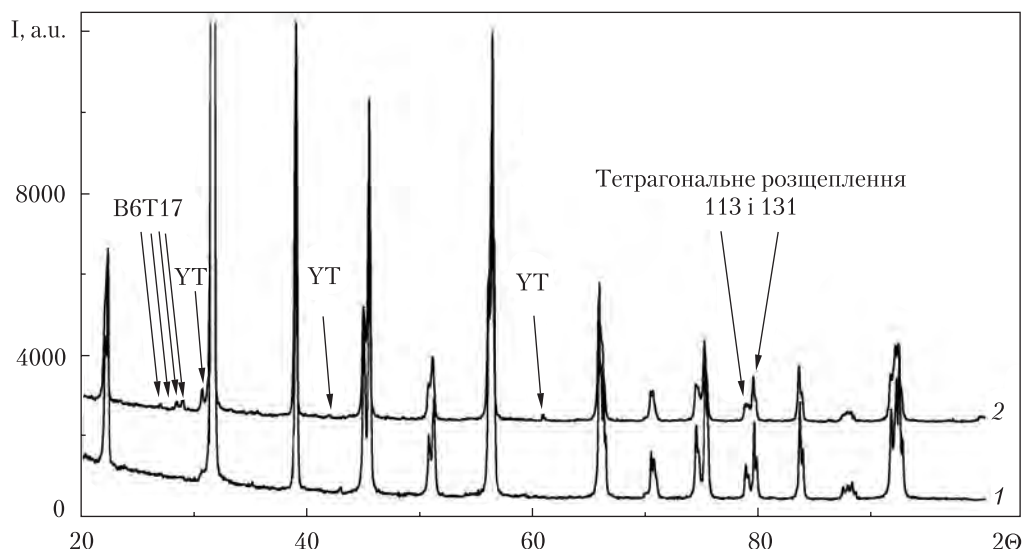


Рис. 3. Дифрактограми відновленої форми легованого донорами титанату барію номінального складу $\text{Ba}_{0,975}\text{Y}_{0,025}\text{Ti}_{0,975}^{4+}\text{Ti}_{0,025}^{3+}\text{O}_3$ до (1) і після (2) окислення в атмосфері повітря (20 год при 1150 °C): BT = BaTiO_3 , B_6T_{17} = $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$, YT = $\text{Y}_2\text{Yi}_2\text{O}_7$

зованої у відновному середовищі, область існування твердих розчинів заміщення іонів барію іонами РЗЕ істотно розширюється в порівнянні з синтезом в атмосфері повітря. Досліджуючи відновлену форму титанату барію після окислення, можна одержати інформацію про фази, що утворюються при малих (які звичайно використовують при синтезі матеріалів з ПТКО) і великих концентраціях РЗЕ (при яких синтезовані на повітрі зразки діелектричні і ефект ПТКО відсутній). Такий

підхід використали автори [1], вивчаючи зміни мікроструктури при окисленні відновленої форми титанату барію, легованого лантаном. Було показано, що при окисленні відновленої форми легованого донорами BaTiO_3 виділялися збагачені титаном фази $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$ і $\text{BaLa}_2\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. Однак при легуванні титанату барію іонами РЗЕ, що мають середній іонний радіус (наприклад, ітрієм) окислювально-відновні процеси мають певні особливості [2]. Кераміка на основі легованого ітрієм тита-

Таблиця 1

Вплив РЗЕ на властивості сегнетоелектричної напівпровідникової кераміки $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ln}_x)\text{TiO}_3$, де Ln – Y, La, Nd, Sm

Параметр	$(\text{Ba}_{1-x}\text{Y}_x)\text{TiO}_3$		$(\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x)\text{TiO}_3$		$(\text{Ba}_{1-x}\text{Nd}_x)\text{TiO}_3$		$(\text{Ba}_{1-x}\text{Sm}_x)\text{TiO}_3$	
	x = 0,004	x = 0,005	x = 0,001	x = 0,002	x = 0,001	x = 0,002	x = 0,001	x = 0,002
R_0^I , Ом	1,5	2,1	0,26	0,32	0,48	0,87	0,27	1,0
E_a^I , eВ	0,09	0,07	0,037	0,01	0,031	0,01	0,024	0,019
$4n_s^2/n_D$, см ⁻¹	$9,1 \cdot 10^8$	$9,8 \cdot 10^8$	$5,7 \cdot 10^8$	$5,96 \cdot 10^8$	$5,22 \cdot 10^8$	$1,3 \cdot 10^9$	$1,08 \cdot 10^9$	$1,12 \cdot 10^9$
R_0^{III} , Ом	107	115	101	106	102	125	103	124
E_a^{III} , eВ	0,2	0,4	0,43	0,60	0,38	0,57	0,36	0,69

Примітка: R_0^I і E_a^I — відповідно опір зразка й енергія активації провідності в сегнетоелектричній області температур; $4n_s^2/n_D$ — співвідношення поверхневих концентрацій акцепторних станів n_s і об'ємної концентрації електронів n_D ; R_0^{III} і E_a^{III} — відповідно опір зразка й енергія активації провідності при температурах вище області ПТКО. Зразок мав товщину 1 мм і діаметр 10 мм.

нату барію має високі електрофізичні характеристики. Водночас інформація про зміну мікроструктури при окисленні поверхневого шару зерен полікристалічного титанату барію, легovanого ітрієм, є важливою, оскільки дає змогу зрозуміти процеси, що протікають на границях зерен при синтезі ПТКО-матеріалів на основі титанату барію. На рис. 3 показані дифрактограми зразка відновленої форми легovanого донорами BaTiO_3 з номінальною формулою $\text{Ba}_{0.975}\text{Y}_{0.025}\text{Ti}_{0.975}^{4+}\text{Ti}_{0.025}^{3+}\text{O}_3$ до і після окислення при 1150°C впродовж 20 год в атмосфері повітря. Як видно з рисунка, зразки перовскитної фази до і після окислення характеризуються тетрагональною деформацією (просторова група $\text{P}4\text{mm}$ [3]).

При окисленні зразків у вигляді таблеток при температурі 1150°C тільки області поблизу поверхні зразків ставали світлими, що вказувало на їх окислення, у той час як усередині таблетка мала темний колір, що відповідає відновленій формі. Області всередині таблетки були однофазними, а поверхня зразка була багатofазною (див. рис. 3, дифрактограма 2). Крім перовскитної фази з'являлися фази $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ зі структурою пірохлору (просторова група Fd_3m (227) [4]) і моноклінна сполука $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$ (просторова група $\text{C}2/\text{c}$ (15) [5]). На рис. 4 показана мікроструктура окисленого матеріалу біля поверхні зразка. Дослідження мікроструктури кераміки показали, що як у зразку з малою концентрацією ітрію, так і в зразку з великою його концентрацією після окислення з'являється фаза $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$, що узгоджується з результатами рентгенівських досліджень. Ця фаза переважно розміщувалася всередині зерен матриці. Сполуку $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$ спостерігали також при окислюванні спеченого при відновних умовах титанату барію, легovanого лантаном [1] і церієм [6]. Другою фазою, що виділялася при окисленні зразка з великою концентрацією ітрію ($\text{Ba}_{0.975}\text{Y}_{0.025}\text{Ti}_{0.975}^{4+}\text{Ti}_{0.025}^{3+}\text{O}_3$), була фаза $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. Частки цієї фази знайдені у двох різних формах: у вигляді малих прямокутних об'ємних фаз, а також у формі сферичних часток.

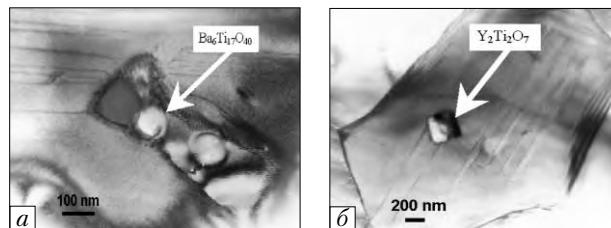
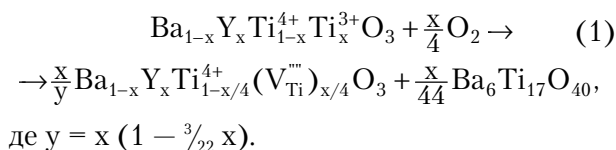


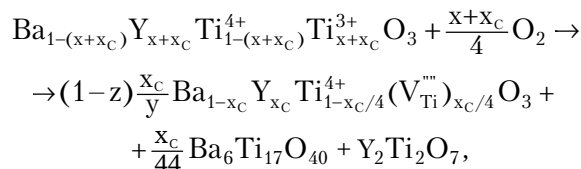
Рис. 4. Фаза $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$ (а) і $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (б) у зернах матриці зразка номінальної складу $\text{Ba}_{0.975}\text{Y}_{0.025}\text{Ti}_{0.975}^{4+}\text{Ti}_{0.025}^{3+}\text{O}_3$ після окислення в атмосфері повітря (20 год. при 1150°C)

Отримані результати показують, що у відновленій формі легovanого ітрієм титанату барію проходить компенсація надлишкового заряду ітрію електронами за рахунок часткового переходу Ti^{4+} до Ti^{3+} . Коли відновлена форма легovanого ітрієм титанату барію ($\text{Ba}_{1-x}\text{Y}_x\text{Ti}_{1-x}^{4+}\text{Ti}_x^{3+}\text{O}_3$) піддається термообробці в окисних умовах, механізм компенсації донорів змінюється. Компенсація заряду в цьому випадку відбувається за рахунок утворення вакансій у підгратці титану з виділенням збагаченої титаном фази:



Такий механізм компенсації заряду спостерігається в зразках, легованих малою кількістю ітрію (яка не перевищує межі розчинності ітрію в позиції барію в умовах окислення).

Якщо кількість ітрію перевищує межу розчинності, то при окисленні крім фази $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$ додатково виділяється фаза $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$:



де $y = x_c(1 - \frac{3}{22}x)$; $z = x / (1-x)$.

Використовуючи вказані вище напрацювання Інституту загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України по створенню нагрівних елементів на основі напівпровідникової кераміки, казенне підприємство "Хар-

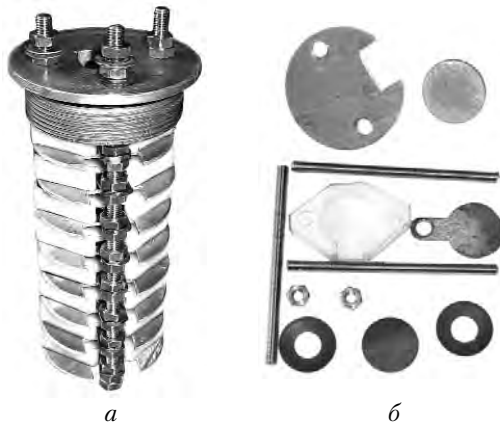


Рис. 5. Підігрівач масла в маслобачі енергоагрегату ЕА-10 М з керамічними нагрівачами (а) та елементи секції підігрівача масла (б)

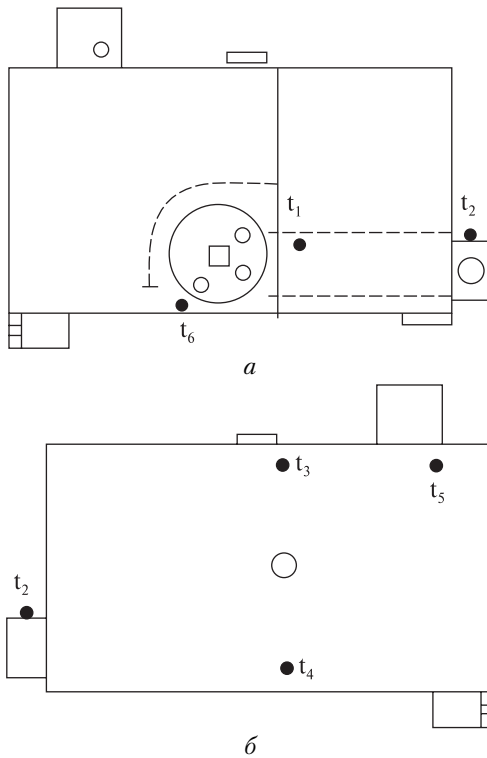


Рис. 6. Схема закріплення термопар в маслобачі з боку двигуна (а) і корпусу енергоагрегату (б)

ківське конструкторське бюро з двигунобудування" розробило і впровадило у виробництво малолітражних автотранспортних дизельних двигунів типу 2ДТ, 3ДТ та 4ДТ ряд пристроїв для полегшення пуску двигунів при низьких

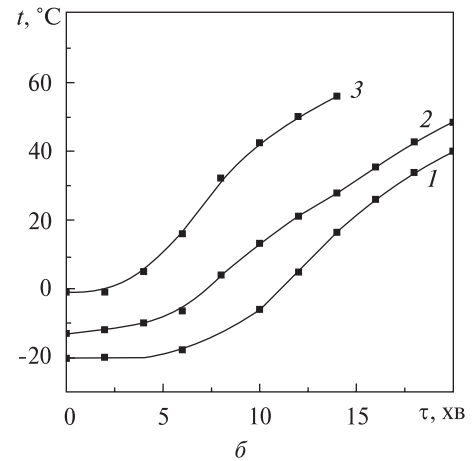
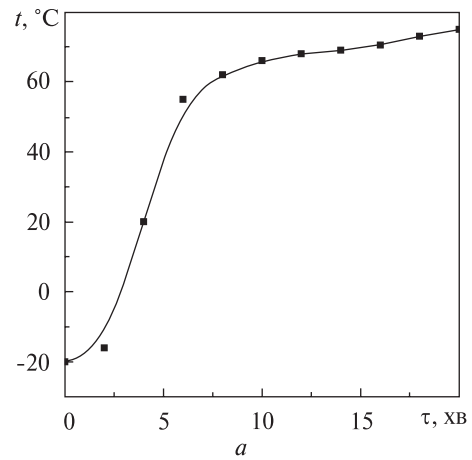


Рис. 7. Температура масла у відсіку підігрівача масла в маслобачі енергоагрегату ЕА-10М (а) та на виході з маслобаку (б) при нагріванні нагрівачів: 1 – морозильна камера, 2 – лабораторний стенд, 3 – ЕА-10М

температурах ($-5 \div -20$ °С) навколишнього середовища [7–9].

Для поліпшення пускових якостей розробленого в КП ХКБД енергоагрегату ЕА-10М доцільним було використання для підігрівання масла в його маслобачі термостабілізованих керамічних нагрівачів. Для проведення досліджень був виготовлений дослідний зразок підігрівача масла, який складається з восьми секцій (рис. 5, а). В кожну секцію входив корпус, виготовлений із електроізолюючого матеріалу, двох тарілчастих пружин, негативного і позитивного електродів та керамічного нагрівача (рис. 5, б). Зібраний пристрій вмон-

тували в маслобак енергоагрегату. Для контролю за температурою при підігріванні масла бак був оснащений термopарами. Схема закріплення термopар наведена на рис. 6. Випробування нагрівача проводили при різних температурах як окремо, так і в складі енергоагрегату з використанням високов'язкого моторного масла "Галол" М4042ТД (М16). Температуру контролювали у різних точках (позначення t_1-t_6).

Маслобак енергоагрегату виконаний таким чином, що нагрівач розміщується поблизу фільтра забірника і відгороджений екраном від основної ємності бака. Це дозволяє швидше прогріти масло біля фільтрозабірника (t_2). У порожнині розміщення підігрівача (t_6) масло нагрівається від -20 до $+60$ °С за 6–7 хв (рис. 7). В подальшому завдяки саморегулюванню струм, споживаний керамічними нагрівачами, і, як наслідок, їх потужність значно зменшуються. Це дає можливість уникнути перегрівання масла біля нагрівача і поступово

нагріти масло поблизу забірного фільтра. Наприклад, через 30 с від початкового розрахункового струму 160 А він знижується до 30–40 А, а впродовж основного часу нагрівання масла (30 хв) – до 8–12 А. Середня споживана потужність нагрівача знаходиться в межах 300 Вт.

При проведенні випробувань в морозильній камері масло найбільш інтенсивно прогрівається біля забірного фільтра на виході з баку (рис. 7). В інших точках нагрівання менш інтенсивне і найменше у найвіддаленішій точці маслобаку (t_5). Це пояснюється тим, що порожнина установки фільтра і підігрівача відгороджена екраном від основного баку, а також малою теплопровідністю масла. Але, незважаючи на це, в морозильній камері масло в баці нагрілось від -20 °С до позитивної температури (табл. 2). При проведенні випробувань на стенді бак з маслом охолоджувався в морозильній камері до температури -20 °С. Далі нагрівач підключався до джерела живлення і через 30 хв насосом прокачувалося

Таблиця 2

Значення струму через нагрівач (А) і температури (°С) в різних точках при підігріванні масла в маслобачі енергоагрегату ЕА-10М

τ, хв	0	2	4	6	8	10	12	14	16	18	20	25	30
В морозильній камері													
I, А	—	11,6	9,6	9,4	9,4	9,3	9,2	9	8,9	8,6	8,4	8,0	7,8
t_6	-23	-21	-19	-15	-10	-7	-5	-3,5	-1,5	0	1	2	3
t_1	-20	-20	-16	-13	-8	-3	0	+3	6,5	11	14	22	26
t_2	-21	-20	-20	-20	-13	-2	2	22	31	35	40	49	52
t_3	-18	-18	-16	-14	-11	-10	-8	-5	-3	0	2	4	8
t_4	-18	-18	-16	-12	-8	-5	-3	-1	0	1	2	3	5
t_5	-18	-18	-16	-15	-13	-12	-11	-10	-9	-8	-7	-3	1
τ, с	0	2	4	6	8	10	12	14	16	18	20	25	30
На стенді, де насосом прокачується масло, після охолодження в морозильній камері до -20 °С													
I, А	—	10,8	9,2	9,2	9	9	8,8	8,4	8,2	8,0	7,6	7,5	7,2
t_6	-20	-16	20	55	62	66	68	69	70,5	73	75	76	77,5
t_2	-13	-12	-10	-6,5	5	14	20,5	29	36,5	43	49	55	59
t_3	-10	-10	-6	-3,5	-1	0	0,5	1	2	4	8	11	15
t_4	-12	-11	-6	-3,5	-1	0	1	1,5	3	4,5	7	8	11

масло. При цьому температура трубопроводів по всій трасі підвищувалась, а масло, що поверталось в бак після прокачування, мало температуру до $+10\text{ }^{\circ}\text{C}$. Випробування підігрівача масла в енергоагрегаті проводилося при температурі навколишнього середовища $-1\text{ }^{\circ}\text{C}$. Підігрівання масла виконувалося протягом 14 хв, при цьому масло на виході з бака прогрілось до $56\text{ }^{\circ}\text{C}$ (t_2), а на вході в маслосос — до $10\text{ }^{\circ}\text{C}$. При прокачуванні масла через двигун тиск в масляній системі досягав $0,5\text{ кгс/см}^2$ через 6 с, після чого двигун миттєво запустився.

Таким чином, проведені випробування показали ефективність запропонованого підігрівача з керамічними нагрівачами. Такий підігрівач дає можливість застосувати для дизеля енергоагрегату ЕА-10М масло в'язкостю 16 сСт (сантистокс, $1\text{ сСт} = 1\text{ мм}^2/\text{с}$) при температурі навколишнього середовища до $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$.

ВИСНОВКИ

1. Виникнення напівпровідникових властивостей при введенні в титанат барію рідкісноземельних елементів пов'язане з формуванням твердого розчину $\text{Ba}^{2+}\text{Ti}^{4+}\text{O}_3\text{—Ln}^{3+}\text{Ti}^{3+}\text{O}_3$. Визначені концентраційні інтервали, в яких існують напівпровідникові властивості в $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ln}_x)\text{TiO}_3$, де Ln — Y, La, Nd, Sm, Dy. Показано, що найширший концентраційний інтервал, в якому формуються напівпровідникові властивості, спостерігається при гетеровалентному заміщенні барію ітрієм. Гетеровалентне заміщення іонів в кристалографічній підгратці барію має в ряді випадків більш широку область концентрацій гетеровалентних заміщень, в якій існують сегнетоелектрики-напівпровідники. Це важливо при оптимізації вибору хімічної основи для створення нагрівних елементів.

2. Дослідження сегнетоелектричної напівпровідникової кераміки $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ln}_x)\text{TiO}_3$, де Ln — Y, La, Nd, Sm методом комплексного імпедансу показав, що в ітрієвмісній кераміці основний внесок в ефект ПТКО дають електрофізичні властивості границь зерна. В той же час в лантан-, самарій- і неодимвмісній кераміці поміт-

ний внесок в ефект ПТКС дають електрофізичні властивості як границь зерен, так і зовнішнього шару. Незалежно від природи РЗЕ температурна залежність провідності об'єму зерна має напівпровідниковий характер. Підвищення ступеня заміщення іонів барію іонами РЗЕ приводить до зниження величини потенційного бар'єра на границі зерен.

3. Окислення титанату барію, легованого малими концентраціями ітрію, відбувається з виділенням фази $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$. Після окислення при $1\text{ }150\text{ }^{\circ}\text{C}$ фаза $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$ виділяється у двох різних формах: у вигляді об'ємних виділень при гетерогенному зародженні й у вигляді пластин при гомогенному зародженні, а після окислювання при $1\text{ }350\text{ }^{\circ}\text{C}$ — у вигляді кулястих частинок. Окислення титанату барію, легованого великими концентраціями ітрію, відбувається з виділенням фаз $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$ і $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. Частки фази $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ виділяються у двох різних формах: у вигляді прямокутних об'ємних виділень і у вигляді великих кулястих виділень. На підставі отриманих результатів можна судити про процеси, що протікають при синтезі ПТКО кераміки на основі титанату барію, легованої ітрієм.

4. В Інституті загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України були розроблені різноманітні термостабілізовані керамічні нагрівні елементи на основі легованого метатитанату барію, робоча температура яких підтримувалась автоматично. На основі цих нагрівних елементів у Казенному підприємстві "Харківське конструкторське бюро з двигунобудування" були розроблені пристрої для підігрівання масла в маслососі установки енергоагрегату ЕА-10М, що дало можливість значно (на $10\text{—}20\text{ }^{\circ}\text{C}$) знизити температуру запуску дизельного двигуна в холодну пору.

ЛІТЕРАТУРА

1. *Makovec D., Drofenik M.* Microstructural Changes during the Reduction / Reoxidation Process in Donor-Doped BaTiO_3 Ceramics // J. Am. Ceram. Soc. — 2008. — V. 3, № 10. — P. 2593—2599.

2. Belous A.G., V'yunov O.I., Yanchevskii O.Z., Kovalenko L.L. Thermodynamic and Experimental Investigation of the Effect of Rare-earth Ions (Ln^{3+}) Nature on the Posistor Properties of $\text{Ba}_{1-x}\text{Ln}_x\text{TiO}_3$ // Key Engineering Materials. — 1997. — 132–136, Part 1. — P. 1313–1316.
3. Evans H.T. An X-Ray Diffraction Study of Tetragonal Barium Titanate // Acta Cryst. — 1961. — 14. — P. 1019–1026.
4. Kato M., Kubo T. Solid State Reaction in the System of $\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$ // J. Chem. Soc. Jpn. — 1967. — 70, № 6. — P. 840–843.
5. Negas T., Roth R.S., Parker H.S., Minor D. Subsolidus Phase Relations in the $\text{BaTiO}_3 - \text{TiO}_2$ System // J. Solid State Chem. — 1981. — № 9. — P. 287–307.
6. Makovec D., Kolar D. Internal Oxidation of Ce^{3+} — BaTiO_3 Solid Solutions // J. Am. Ceram. Soc. — 1997. № 80 [1] — P. 45–52.
7. Бородин Ю.С., Грицюк А.В., Дороженко А.Н., Демиденко Д.В., Кондратенко В.Г. Устройство локального предпускового подогрева коренных подшипников коленчатого вала дизеля на основе позисторной керамики // Двигатели внутреннего сгорания. — 2003. — № 1–2. — С. 15–19.
8. Грицюк О.В., Демиденко Д.В., Білоус О.Г., Ступін Ю.Д. Досвід застосування позисторної кераміки в пристроях локального передпускового підігріву вузлів і систем автотракторного дизеля // Авіаційно-космічна техніка і технологія. — 2006. — № 7(33). — С. 109–113.
9. Грицюк А.В., Кондратенко В.Г., Щербак Г.А. Совершенствование конструкции топливной системы автотракторного дизеля для улучшения её работы в условиях зимней эксплуатации // Двигатели внутреннего сгорания. — 2006. — № 1. — С. 109–114.

А. Г. Белоус, О.И. Вьюнов, Ю.Д. Ступин,
О.В. Грицюк, О.М. Дороженко

ТЕРМОСТАБИЛИЗИРОВАННЫЕ КЕРАМИЧЕСКИЕ НАГРЕВАТЕЛИ ДЛЯ СИСТЕМ ОБЕСПЕЧЕНИЯ РАБОТОСПОСОБНОСТИ МАЛОЛИТРАЖНЫХ ДИЗЕЛЬНЫХ ДВИГАТЕЛЕЙ ЭНЕРГОАГРЕГАТОВ

Выбраны оптимальные химические составы для создания нагревающих элементов на основе сегнетоэлектрической полупроводниковой керамики. Проанализированы процессы, которые протекают при синтезе ПТКС керамики с положительным температурным ко-

эффициентом электрического сопротивления на основе легированного иттрием титаната бария. Исследованы факторы, которые влияют на электрофизические характеристики керамики. В Институте общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАН Украины были разработаны различные термостабилизированные керамические нагревающие элементы на основе легированного метатитаната бария, рабочая температура которых поддерживается автоматически. На основе этих нагревающих элементов в Казенном предприятии "Харьковское конструкторское бюро двигателестроения" были созданы устройства для подогрева масла в маслобаке энергоагрегата ЭА-10М, что позволило значительно (на 10–20 °С) снизить температуру запуска его дизельного двигателя в холодное время.

Ключевые слова: титанат бария, легирование, границы зерен, нагревающие элементы, устройство для подогрева масла, дизельный двигатель.

A.G. Belous, O.I. V'yunov, Yu.D. Stupin,
A.V. Grytsyuk, O.M. Dorozhenko

THERMAL STABILIZED CERAMIC HEATERS FOR WORK-SUPPORT SYSTEM OF LOW-CAPACITY AUTOMOBILE DIESEL ENGINES OF POWER UNIT

The optimal chemical compositions have been chosen for the development of heating elements based on ferroelectric-semiconducting ceramics. The processes, which take place during the synthesis of the PTCR yttrium-doped barium titanate ceramics, have been analysed. The factors affecting ceramics electrophysical properties have been studied. In V.I. Vernadskii Institute of General and Inorganic Chemistry of NAS of Ukraine various doped by barium titanate thermo-stabilized ceramic heating elements with working temperature automatic control have been developed. These heating elements have been used by State Enterprise "Kharkiv design office for engine building" as a basis of oil heating devices which have been developed for the utilization in oil tanks of "EA-10M" power units. This allowed a significant (by 10–20 °C) reduction of the starting temperature of a diesel engine in a cold season.

Key words: barium titanate, doping, grain boundaries, heating elements, oil heating device, diesel engine.

Надійшла до редакції 17.04.08.