

интерферометрии // Механіка та машинобудування. – 2005. – №1. – С.88-99. **5.** Гоголь Н.А. Влияние конструктивных и технологических параметров на напряженно-деформированное состояние матриц штампов холоднолистовой штамповки // Вестник НТУ „ХПИ”. Тем. вып.: „Машиноведение и САПР. – 2005. – №60. – С.68-76. **6.** Демина Н.А., Назарова О.П., Четурной А.Д., Бараников Я.Н. Численное моделирование процесса холоднолистовой штамповки // Вестник НТУ „ХПИ”. Тем. вып.: „Машиноведение и САПР. – 2006. – №3. – С.70-79. **7.** Демина Н.А. К вопросу моделирования напряженно-деформированного состояния элементов штамповой оснастки // Вестник НТУ „ХПИ”. Тем. вып.: „Машиноведение и САПР”. – 2006. – №24. – С.75-83. **8.** Мовишович И.Я., Заярненко Е.И., Долгов В.А. Исследование сопротивления срезу при штамповке листового материала // Технология и организация производства, 1975. – № 2. – С.28-30. **9.** Хмара С.М., Смолянинов В.П., Коломойцев А.А. и др. О причинах выкрашивания твердосплавных вырезных матриц // Кузнечно-штамповочное производство, 1965. – №8. – С.21-23. **10.** Хмара С.М., Смолянинов В.П., Коломойцев А.А. и др. К определению напряжений на режущих кромках вырезных твердосплавных матриц // Кузнечно-штамповочное производство. – 1966. – № 6. – С.22-24. **11.** Артюхов В. П., Савченко В. И. и др. Исследования распределения напряжений в рабочих элементах вырубных штампов методом фотоупругости // Кузнечно-штамповочное производство. – 1970. – № 11. – С.24-27. **12.** Елистратов В. И. Исследование нормальных напряжений по торцу твердосплавных пуансонов при вырубке-пробивке // Кузнечно-штамповочное производство. – 1973. – № 8. – С.21-24. **13.** Заярненко Е. И., Ткачук А. В., Ткачук Н. А. Исследование напряженного состояния вырубных пуансонов УСПШ// Прогрессивная технология, переналаживаемая оснастка и инструмент. // Мат. отр. науч.-техн. семинара. – Харьков, 1985. – С.95-103. **14.** Заярненко Е. И., Ткачук А. В., Ткачук Н.А. Исследование контактного взаимодействия пуансона со штампуемым материалом // ВОТ. Серия 2. – 1985. – Вып.10(176). – С.20-23. **15.** Львов Г.И., Ткачук Н.А. Моделирование и анализ элементов технологических систем листовой штамповки // Механіка та машинобудування. – 1997. – №1. – С.34-39.

Поступила в редколлегию 21.01.2008

УДК 539.3

О.О.ЗОЛОЧЕВСЬКИЙ, докт. техн. наук, НТУ “ХП”

ДОСЛІДЖЕННЯ ДЕГРАДАЦІ ПЕРОВСКІТОВИХ КЕРАМІЧНИХ МЕМБРАН, ЯКІ БАЗУЮТЬСЯ НА ХІМІЧНОМУ МОДЕЛЮВАННІ ДЕФЕКТІВ ТА НА АНАЛІЗІ ХІМІЧНО НАВЕДЕНИХ НАПРУЖЕНЬ

У статті описані дослідження взаємозв'язку між характеристиками перовскітової кераміки, такими як кристалічна структура, склад, хімічні дефекти та дефекти мікроструктури, та властивостями матеріалу, пов'язаними з дифузією іонних та електронних домішок, а також дослідження впливу характеристик матеріалу, хімічних градієнтів кисню, явищ переносу, хімічного розширення та дифузійної повзучості на деградацію та зниження терміну експлуатації проникників для кисню мембран. Також в роботі буде описано, як характеристики матеріалу (кристалічна структура, склад, хімічні дефекти та дефекти мікроструктури), заміщення кисню, дифузійні процеси, кінетичне перемішування, хімічне розширення, деформації повзучості, а також зростання пошкоджуваності внаслідок повзучості, що супроводжується мікроструктурними змінами в мембрані через деякий час, можуть бути керованими, з використанням хімічно обумовлених напружень. Це дозволить знизити деградацію, оптимізувати конструкцію та умови керування, а також підвищити час експлуатації каталітичних мембранних реакторів.

In this paper, a comprehensive investigation will be carried out with the main focus directed at the understanding of the relationships between characteristics of perovskite ceramics such as crystal structure, composition, defect chemistry and microstructure, and material properties related to diffusion of ionic and electronic species as well as at the understanding

on how these material characteristics, oxygen chemical potential gradient, transport phenomena, chemical expansion and diffusional creep affect degradation and lifetime reduction for oxygen permeable membranes. Furthermore, focus is put on how the material characteristics (crystal structure, composition, defect chemistry, and microstructure), oxygen exchange, diffusion processes, kinetic demixing, chemical expansivity, creep deformation as well as the creep damage growth due to microstructural changes of membranes over time may be controlled using defect chemistry modeling and chemically induced stress analysis in order to reduce degradation, optimize design and operating conditions, and extend lifetime of catalytic membrane reactors.

Вступ. Основними цілями роботи є:

- вивчення механізмів процесів хімічної, механічної та структурної деградації, які впливають на зниження терміну служби високотемпературних каталітичних мембранних реакторів, які містять керамічні мембрани із перовскітової кераміки,
- впровадження інструментів хімічного моделювання в дослідження кисневої нестойкіості, концентрації вакансій, процесів заміщення кисню, процесів дифузії та провідності BSCF та SCF перовскітових матеріалів для кисневих транспортних мембран з кисневою течією з характеристиками $10 \text{ мл/см}^2/\text{хв.}$,
- розробка узагальнених мікро-мезо-макро визначальних співвідношень, які можуть бути використані для розрахунків залежних від часу та хімічно обумовлених розподілень напружень та пошкоджуваності, що обумовлена повзучістю, в мембранних системах, які знаходяться в несталих та сталих умовах роботи, як функцій матеріалу та параметрів мембрани; прогнозування терміну служби проникних для кисню мембран мембранних систем елементів, які піддаються високим градієнтам потенціалу кисню при підвищених температурах,
- встановлення зв'язку між явищами переносу, кінетичного перемішування та дифузійної повзучості, хімічним розширенням, процесом пошкоджуваності в перовскітовій кераміці та розвитком хімічно обумовлених напружень в проникних для кисню мембранах і деградації мембран в часі,
- впровадження розроблених мікро-мезо-макро визначальних співвідношень в ANSYS коди в формі комп'ютерних структурних моделей для аналізу розподілу хімічно обумовлених напружень в кисневих проникних для кисню мембранних системах в часі, для аналізу міцності та тривалої міцності, для забезпечення безпечної роботи високотемпературних каталітичних мембранних реакторів,
- формулювання практичних рекомендацій, що базуються на результатах комп'ютерного моделювання проникних для кисню мембранних систем, для вдосконалення матеріалів і конструкцій мембранних реакторів, зменшення деградації мембран та збільшення часу експлуатації.

1. Стан проблеми. Напівпроникні активні або пасивні бар'єри, які забезпечують проходження одного чи декількох різновидів чи компонентів рідини або газу називаються мембранами [1]. В останній час для забезпечення зменшення вартості енергії, мембранні процеси сепарації стають більш привабливими, ніж конвекційні процеси сепарації (дистиляція, адсорбція, екстракція, кристалізація та ін.). Здатність мембрани до сепарації визначається її структу-

рою (наявність пор і розміри пор) і матеріалом. Вибір матеріалу залежить від умов використання мембрани, механізму сепарації та з точки зору вартості. Органічні (полімери) та неорганічні (кераміка, карбон) мембрани використовуються досить широко [2]. З іншої сторони, вони є досить крихкими і потребують багато коштів на встановлення та модифікацію.

Вартість сирової нафти є високою, її запаси досить обмежені. Окрім того, постійно зростають вимоги до екологічної чистоти тих галузей економіки, які використовують природне паливо. Зараз, в якості одного з нових джерел енергії, пропонується використовувати синтетичний газ ($\text{CO} + \text{H}_2$). Цей газ є проміжним хімічним продуктом, який отримують з метану. Для його отримання також можуть бути використані синтез метанолу або процес синтезу Фішера-Тропша. Завдяки постійному розвитку цих процесів, вироблене паливо має високий октановий індекс і є більш чистим, оскільки не має домішок металів та інших речовин. У 2004 році компанії ExxonMobil, Shell, ChevronTexaco та Sasol анонсували план інвестицій 20 млрд. доларів в будівництво в Катарі підприємств по виробництву скрапленого газу. Іншим способом використання синтетичного газу є виробництво гідрогену.

В останні десятиріччя дослідники розробляють змішані іонні та електронні провідники, що можуть бути використані як мембрани в процесі часткового окислення метану в синтетичний газ. Комбінований з реакцією заміщення та сепарацією гідрогену цей процес може замінити гідроген в паливних елементах. Багатьма авторами показано в наукових публікаціях, що існує можливість використання іонних та електронних провідників разом з перовскітовими матеріалами. Перовскітові матеріали мають електрохімічні властивості, які можуть бути легко застосовані для мембранних процесів сепарації [3]. Характерною рисою цих матеріалів при використанні в мембранних реакторах є величина потоку кисню (пропорційна концентрації вакансій кисню), а також їх механічна, хімічна та структурна стабільність.

Головним в структурі перовскітових матеріалів є хімічна сполука ABX_3 , де А та В є катіонами, а Х – аніони кисню. Перовскітові матеріали класифікуються як керамічні матеріали, в яких А та/або В–катіони можуть бути замінені іншим металом. Матеріали з перовскітовою структурою можуть також бути змішаними іонними та електронними провідниками. Процес виділення кисню із повітря і конверсія метану в синтетичний газ є функцією хімічної композиції, температури та тиску кисню. За допомогою домішок виникають вакансії в ґратках. При низьких температурах вони є стійкими, а при підвищених температурах (більше 873 К) вакансії отримують можливість для переміщення, забезпечуючи путь для міграції аніонів кисню з однієї сторони мембрани до іншої.

Вибір матеріалу мембрани диктується умовами використання, механізмом сепарації, на якому працює мембрана, та економічними умовами. Важко забезпечити комбінацію високої міцності та термомеханічної стабільності з високою кисневою проникливістю в одиничному мембранному матеріалі. Найбільш стабільні перовскітові матеріали звичайно забезпечують низький рівень потоку кисню. Bredesen та

Sogge [4] відмічають в економічному аналізі мембранних матеріалів, що ціна матеріалу в $1600 \text{ \$}/\text{m}^2$ та потік кисню близько $10 \text{ мл}/\text{cm}^2/\text{хв.}$ є оптимальними. З іншої сторони, високий градієнт потенціалу кисню в комбінації з високою температурою є умовою для деградації мембрани за часом. Тому необхідно отримати краще розуміння фундаментальних питань поведінки хімічної, механічної та структурної деградації, які знижують час експлуатації високотемпературних каталітичних реакторів з мембранами із перовскітових матеріалів.

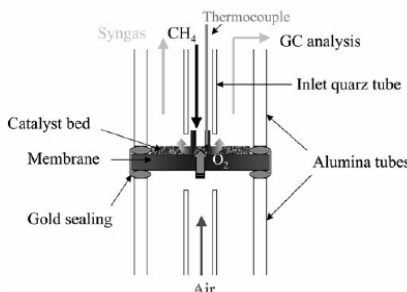


Рис. 1. Конструкція плоского реактора, який використовує часткове окислення метану в синтетичний газ

1992 році Balachandran та ін [5]. В основному, два головних консорціуму компаній, Praxair Inc. та Air Products займаються розробкою таких реакторів. Ми розглянемо дві конструкції: плоску та трубчасту. Конструкцію плоского реактора [6] зображено на рис. 1. Циліндрична поверхня кульки покрита щільним шаром золота, з цілью обмежити вхід кисню. Повітря стискається в нижньому відсіку, а у верхньому відсіку стискається суміш метану та аргону. Кисень відокремлюється від повітря за допомогою дифузії скрізь мембрану та реагує з метаном в шарі каталізу.

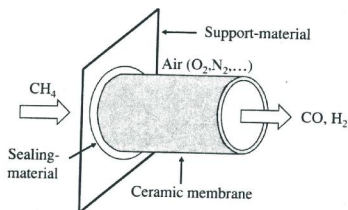


Рис.2. Схема трубчастого реактора, який використовує часткове окислення метану в синтетичний газ

Схему трубчастого реактора [7] зображено на рис. 2. Головна проблема конструкції з плоскою геометрією мембранного реактора полягає в необхідності забезпечення стабільної механічної структури, тому що шару електрохімічної кераміки властива чутливість до руйнування під дією температурних та механічних напружень [6]. Величина напружень залежить від властивостей матеріалу, умов роботи та геометрії конструкції [8]. Наприклад, мембрана може бути оперта наполовину або оперта на пористий субстрат; вона може також бути закріплена жорстко або бути загерметизованою за її периметром. Фактично, напруження в проникних для кисню мембранних системах виникають від просторових та часових градієнтів температури, та від зовнішнього механічного навантаження [8]. Напруження, обумовлені температурними градієнтами, різницею між коефіцієнтами температурного розширення та модулями Юнга матеріалів (керамічна мембрана, матеріал опори, матеріали герметизуючої речовини) будуть зростати із зростанням площі системи. Цей факт входить у конфлікт з бажанням максимізувати активну площу мембрани та, відпо-

відно, результати її роботи. Таким чином, строк експлуатації та тривала міцність проникних для кисню мембранних систем суттєво залежать від впливу температури. В цьому контексті підвід тепла та охолодження призводять до високих температурних напружень. Окрім того, проникні для кисню мембранні системи є механічно навантаженими власною вагою та навантаженнями, що виникають під час роботи, при необхідному вирівнюванні системи. Ці фактори, разом із герметизуючим матеріалом, необхідним для країв мембрани, викликають високі механічні напруження, які можуть передаватися крихким елементам системи.

2. Нова методика досліджень. Більшість досліджень перовскітової кераміки присвячено її електричним властивостям, властивостям забезпечувати проникнення кисню, дифузії кисню, вивченню дефектів структури, вивченню механічних властивостей та мікроструктури, синтезу мембран, а також технологічним аспектам [9-23].

Розгляд термопружних деформацій в проникних для кисню мембранних системах та напружень, що обумовлені температурними градієнтами та дією зовнішнього механічного навантаження, є дуже важливим для структурного аналізу системи. Але цього є недостатнім для розуміння механізму деградації мембрани в часі та зниження часу експлуатації високотемпературних каталітичних мембранних реакторів. Тому необхідно ідентифікувати явище, яке залежить від часу та пов'язане з хімічною, механічною та структурною деградацією мембранних систем в часі. Цей залежний від часу феномен може бути досліджений експериментально. В цій роботі розглядаються наступні матеріали: $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{La}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF), $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (BSCF) та $\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (SCF).

Перше. Активність кисню в мембрані, як правило, має місце в обох областях, де контактують матеріали, та в цілому в об'ємі. Тому особливий інтерес для практики має знання того, як потік кисню обмежується дифузиею або процесами поверхневого обміну в деяких перовскітових матеріалах. Швидкість

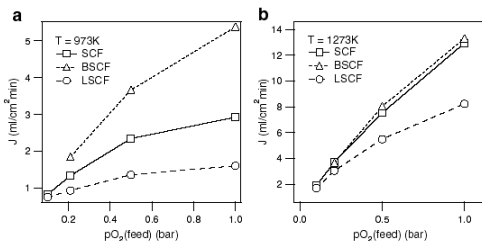


Рис. 3. Потоки кисню для SCF, BSCF та LSCF як функції тиску кисню на вхідній частині при 973 К (а) та 1273 К (б); тиск на виході – від 0.02 до 0.28 бар

механізму хімічної дифузії кисню залежить від дефектів та хімічного складу оксиду. Експериментальні дані для коефіцієнта дифузії іонів кисню та коефіцієнту дифузії вакансій кисню при різних температурах для BSCF оксиду подано в [21]. Рис. 3 показує потоки для плоских самоспираючихся функціональних мембран з SCF, BSCF та LSCF перовскітів [22]. Як відомо, Bredesen та Sogge [4] обчислили мінімальне значення потоку ($10 \text{ мл/см}^2/\text{хв.}$) для економічного режиму роботи мембран. При $T=973 \text{ K}$ (рис. 3, а) потік зростає для LSCF, SCF та BSCF і в фіналі мало залежить від

тиску кисню. Як і передбачувалося, потік зростає, коли зростає температура (до 1237 K) (рис. 3, б). При цьому, різниця між потоками кисню для SCF та BSCF суттєво зменшується. Потік кисню через обидві мембрани є вищим, ніж 10 мл/см²/хв., навіть при тиску кисню в три рази нижчому, чим при індустріальних умовах, коли тиск досягає 16 бар [22].

З іншої сторони, в мембранних матеріалах, що відносяться до перовскітової кераміки, окрім термічного розширення, присутнє хімічне розширення. Це розширення дає додатковий вклад в загальне розширення при високих температурах [22]. Цей феномен може бути пояснений, якщо взяти до уваги, що перовскітові матеріали, які розглядаються, повинні містити високу концентрацію дефектів кисню. Зменшення кисню в перовскітовому матеріалі буде призводити до розширення одиничних елементів та послабленню іонних зв'язків. Пониження тиску кисню буде також призводити до зростання хімічного розширення. Відмітимо, що хімічне розширення не обмежене для перовскітових матеріалів.

В перовскітових матеріалах з домішками стронцію, заміна стронцію необхідна для отримання електронної та іонної провідності необхідної величини. Це дозволяє задовольнити вимоги провадження іонів кисню. Коли зростає рівень заміни стронцію, створюється потенціал для хімічного розширення. Хімічне розширення перовскітового матеріалу при 1073 K та при тиску кисню у 5 атм зростає до 0.3 % [24]. Окрім того, хімічне розширення BSCF матеріалу, знайдене за допомогою аналізу нейтронної дифракції зразка, змінюється від 0.19 % при 1173 K до 0.24 % при 873 K.

Таким чином, під час роботи мембрана знаходиться під дією градієнту кисню та піддається хімічно обумовленому розтягу вздовж товщини. Це явище обумовлює дифузійні напруження, які в кінцевому рахунку призводять до розриву мембрани. Хімічно обумовлені напруження залежать від зміни нестойхіометрії скрізь мембрану під час її роботи, величини хімічного розширення для даного ступеня нестойхіометрії та геометрії мембранної системи [26]. Таким чином, хімічне розширення перовскітового матеріалу може стати причиною деградації мембрани та зменшення часу роботи каталітичного мембранного реактора. Головні висновки для розрахунку хімічно обумовлених напружень в трубчастих мембранах базуються на припущеннях плоскої деформації [26]. Відкритим залишається питання, як знайти зв'язок між хімічно обумовленими деформаціями та концентрацією кисню в мембрані. Окрім того, використовуючи підхід, запропонований в [26], обчислено, що максимальні розтягувальні напруження досягають 300 МПа [27]. Ця величина є набагато вищою, ніж границя міцності матеріалу мембрани. Таким чином, більшість сучасних уявлень про хімічно обумовлені напруження не є реалістичними.

Друге. Ще один тип руйнування перовскітових матеріалів обумовлений великим розширенням ґратки після часткової декомпозиції матеріалу. Цей тип руйнування може виникнути при частковій декомпозиції SCF з утворенням фази SrCoO₃, Co та Fe [28]. Ізоляція фаз має місце в матеріалах, які включають стронцій та кобальт, і призводить до утворення компаундів, таких як SrCoO₃,

SrO , Co_2O_3 чи La_2O_3 [29]. Суттєве збагачення земельних лужних металів на частці BSCF мембрани може також мати місце [22]. Таке кінетичне перемішування спостерігалось поблизу місця надходження гелію, де рівень pO_2 відносно нижче після трьох тижнів тестування в діапазоні від 973 до 1273 К. Ця деградація знижує потік кисню і в кінцевому рахунку призводить до руйнування мембрани. До останнього часу не досліджувався розвиток напружень в кисневих мембранах з урахуванням кінетичного перемішування.

Третє. Наступною особливістю перовскітів, яка може спричинити деградацію мембран в часі і вплинути на зниження часу експлуатації каталітичних мембранних реакторів, є їх повзучість. Відомо [30], що деформації повзучості перовскітових матеріалів в проникних для кисню мембранах пов'язані з дифузією різноманітних домішок (катионів та аніонів) в кристалі. Дифузія аніонів іде за рахунок кисневих вакансій, залежних від композиції матеріалів. На межах зерен матеріалу, як правило, присутні дефекти. Швидкості масових транспортних процесів, повзучості та зросту дефектів на межах зерен можуть контролюватися за допомогою коефіцієнта дифузії найбільш повільної домішки або концентрації найбільш повільної домішки. Majkic та ін. [31] досліджували повзучість SCF матеріалів при температурах 1123÷1251 К в повітряній атмосфері при різних розмірах зерен. Експерименти показують, що дифузія катионів впливає на повзучість. Повзучість для $\text{La}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{Fe}_{0.8}\text{Cr}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ в діапазоні температур при різних розмірах зерен та при різних тисках кисню вивчалась Majkic та ін. [32]. В повітрі експонента напружень дорівнює 1.4, та при малих напруженнях спостерігається дифузійна повзучість. При більш високих напруженнях матеріал переходить від дифузійної повзучості до повзучості за степеневим законом. Дифузія керується найбільш повільними катіонами та проходить через увесь об'єм. Повзучість характеризується експонентою з показником 0.04 при $\text{pO}_2 > 1\text{E}-11$ атм. Навіть при нижчих тисках кисню швидкість повзучості зростає, та поведінка характеризується експонентою тиску кисню, яка дорівнюється -0.5. Lein [33] дослідила сталу стадію повзучості матеріалів $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ та $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ при температурах від 1173 К до 1323 К та напруженнях від 5 до 28 МПа. Значно вищі швидкості повзучості спостерігалися для матеріалів в N_2 атмосфері при 1173 К порівняно з повітряною атмосферою. В літературі відсутні публікації з аналізом напруженого стану в проникних для кисню мембранах в умовах дифузійної повзучості.

Четверте. Перовскітова кераміка в мембранних системах, яка працює в умовах великих хімічних градієнтів кисню в комбінації з високою температурою для тривалих періодів часу, проявляє здатність для утворення незворотних деформацій повзучості. Ці деформації залежать від часу. Навіть в початковій стадії процесу повзучості в кераміці, дислокації, атоми домішок та пори акумулюються на межах зерен в формі каверн [30-33]. Мікроскопічні каверни на межах зерен зростають та об'єднуються, і дислокації, домішки та пори переміщуються до меж зерен. При цьому на межах зерен починається формування мікротріщин. Зростання та злиття цих мікротріщин призводить до руйнування внаслідок повзучості в фінальній стадії процесу повзучості. При цьому формуються макротріщини з переважною орієнтацією, часто в напрямку,

перпендикулярному до напрямку дії максимального головного напруження. Таким чином, деформації повзучості змінюють мікроструктуру перовскітової кераміки за рахунок дислокацій, домішок та пор в початковій стадії, мікроскопічних каверн при подальшому деформуванні та за рахунок мікротріщин в фінальній стадії процесу повзучості. При цьому мікротріщини мають переважну орієнтацію. Швидкість росту вже існуючих мікроскопічних каверн та мікротріщин на межах зерен та утворення нових суттєво залежить від інтенсивності процесу повзучості. З іншої сторони, на розвиток повзучості перовскітової кераміки впливає ріст мікроскопічних каверн та тріщин. Цей вплив починається на початковій та сталій стадіях повзучості та стає помітним на третій стадії, яка передусь руйнуванню. При цьому, на третій стадії повзучості швидкості деформацій повзучості зростають. Руйнування внаслідок повзучості без зростання швидкостей деформацій повзучості також може спостерігатися в перовскітових матеріалах. Таким чином, повзучість та деградація мембран, обумовлена зростом пошкоджуваності внаслідок повзучості, існують одночасно та впливають один на одного. Звичайно, зріст пошкоджуваності в перовскітах призводить до хімічної, механічної та структурної деградації мембран в часі. Тим не менше, більшість авторів не досліджували розвиток пошкоджуваності внаслідок повзучості в часі для проникних для кисню мембранах.

3. Новий узагальнений підхід. Підхід, запропонований у статті, включає:

- спільний розгляд поверхневих процесів заміни та об'ємної дифузії кисню, термопружних деформацій та хімічного розширення, кінетичного перемішування, а також процесів дифузійної повзучості та пошкоджуваності внаслідок повзучості,
- моделювання хімічних дефектів кисневої нестойкіометрії, концентрації вакансій, заміни кисню, процесів дифузії та провідності BSCF та SCF перовскітових матеріалів та визначення коефіцієнтів хімічної дифузії та коефіцієнтів поверхневого заміщення,
- розробка визначальних співвідношень для хімічних та механічних явищ,
- структурний аналіз плоского (рис. 1) та трубчастого (рис. 2) каталітичних мембранних реакторів за допомогою ANSYS кодів,
- чисельне моделювання та кількісний аналіз деградації мембрани протягом часу.

Повні деформації мембран із перовскітових матеріалів складаються з пружних деформацій, температурних деформацій, хімічних деформацій [34, 35], а також з деформацій повзучості [35, 36], які визначаються з використанням параметра пошкоджуваності Качанова-Работнова [36], який відображає деградацію мембрани. Визначальні співвідношення повзучості та кінетичне рівняння пошкоджуваності враховують різні властивості перовскітової кераміки при розтягуванні та стисканні. Для дослідження явищ переносу за допомогою об'ємної дифузії та процесів поверхневого заміщення використовується модифікований закон Фіка [37]:

$$\frac{\partial c_v}{\partial t} = -\nabla \cdot \mathbf{J};$$

$$\mathbf{J} = -D\nabla c_v + \frac{D\bar{M}_0}{RT} c_v \nabla \left[\left(\frac{\partial S_{ijkl}}{\partial c_v} \right)_{\sigma_{kl}, T} \cdot \sigma_{kl} \cdot \sigma_{ij} + \frac{\eta_{ij}}{\rho_0} \sigma_{ij} \right].$$

Розглядаються перовскітові матеріали, такі як SCF, BSCF та LSCF. Аналіз розподілення напружень в мембранних системах, деградація мембран в часі та обчислення строку служби пов'язані з необхідністю розв'язання фізично нелінійних тривимірних початково-крайових задач, з використанням програмного забезпечення ANSYS. Коефіцієнти хімічної дифузії та коефіцієнти поверхневого заміщення можуть бути взяті з літератури [21, 22, 25, 29, 33]. Приклади чисельного дослідження хімічно обумовлених напружень у мембранних реакторів будуть розглянуті у наступній статті.

Список літератури: 1. Hsieh H.P. Inorganic Membranes for Separation and Reaction. – Amsterdam: Elsevier, 1996. 2. Bouwmeester H.J.M., Burggraaf A.J. Dense ceramic membranes for oxygen separation // The CRC Handbook of Solid State Electrochemistry, Gellings P.J., Bouwmeester H.J.M. (Eds.). Boca Raton: CRC Press, 1997. – PP.481-553. 3. Wachsmann E.D., Clites T.L. Stable mixed-conducting membranes for direct conversion of methane to syngas. J. Electrochem. Soc. – 2002. – 149. – PP.A242-A246. 4. Bredesen R., Sogge J. Paper presented at the United Nations Economic Commission for Europe Seminar on Ecological Applications of Innovative Membrane Technology in Chemical Industry. – Chem./Sem. 21/R.12, 1-4 May 1996, Cetaro, Calabria, Italy. 5. Balachandran U., Morissette S.L., Picciolo J.J., Dusek J.T., Poeppel R.B., Pei S., Kleesch M.S., Mievillie R.L., Kobylinski T.P., Udovich C.A. // International Gas Research Conference, Thompson H.A. (Ed.), Vol. 2, 1992. – PP.2499-2511. 6. Diethelm S., Sfeir J., Clemens F., Van herle J., Favrat D. Planar and tubular perovskite-type membrane reactors for the partial oxidation of methane to syngas. J Solid State Electrochem. –2004. – 8. – PP.611-617. 7. Faaland S. Heterogeneous ceramic interfaces in solid oxide fuel cells and dense oxygen permeable membranes. Ph.D Thesis, Norwegian University of Science and Technology, Trondheim. – 2000. 8. Atkinson A., Selcuk A. Mechanical behaviour of ceramic oxygen ion-conducting membranes. Solid State Ionics. – 2000. –134. – PP.59-66. 9. Thursfield A., Metcalfe I. S. The use of dense mixed ionic and electronic conducting membranes for chemical production. J. Mater. Chem. –2004. – 14. – PP.2475-2485. 10. Maier J., Jamnik J., Leonhardt M. Kinetics of oxygen stoichiometry changes. Solid State Ionics. –2000. – 129. – PP.25-32. 11. Kilner J.A. Fast oxygen transport in acceptor doped oxides. Solid State Ionics. –2000. – 129. – PP.13-23. 12. Chou Y.-S., Stevenson J.W., Armstrong T.R., Pederson L.R. Mechanical properties of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ mixed-conducting perovskites made by the combustion synthesis technique. J. Am. Ceram. Soc. –2000. –83. – PP.1457-1464. 13. Poulsen F.W. Defect chemistry modelling of oxygen-stoichiometry, vacancy concentrations, and conductivity of $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)_y\text{MnO}_{3-3x}$. Solid State Ionics. –2000. – 129. – PP.145-162. 14. Zeng Y., Lin Y.S., Swartz S.L. Perovskite-type ceramic membrane: synthesis, oxygen permeation and membrane reactor performance for oxidative coupling of methane. Journal of Membrane Science. –1998. – 150. – PP.87-98. 15. Nagendra N., Bandopadhyay S. Room and elevated temperature strength of perovskite membrane tubes. Journal of the European Ceramic Society. –2003. – 23. – PP.1361-1368. 16. Ritchie J. T., Richardson J. T., Luss D. Ceramic membrane reactor for synthesis gas production. AIChE Journal. – 2001. – 47. – PP.2092-2101. 17. Balachandran U., Ma B. Mixed-conducting dense ceramic membranes for air separation and natural gas conversion. Journal of Solid State Electrochemistry. – 2006. – 10. – PP.617-624. 18. Li Y., Maxey E.R., Richardson J. W. Structural behavior of oxygen permeable $\text{SrFe}_{0.2}\text{Co}_{0.8}\text{O}_3$ ceramic membranes with and without pO_2 gradients. Journal of the American Ceramic Society. – 2005. – 88. – PP.1244-1252. 19. Lau H. B., Marquis A. J., Travis R. P. Three-dimensional numerical modeling of heat and mass transfer in a ceramic oxygen generator (COG). Numerical Heat Transfer, Part A: Applications. – 2002. – 41. – PP.149-164. 20. Van herle J. Numerical modelling and experimental analysis of a tubular dense ceramic oxygen separation membrane, for the application of partial oxidation of natural gas to synthesis gas. Technical Report, Laboratory for Industrial Energy Systems, EPFL, Lausanne. –2005. 21. Wang H., Yang W., Tablet C., Caro J. Oxygen diffusion in oxide crystals: Tracing new routes to identify the rate limiting step of oxygen permeation through perovskite membranes. Diffusion Fundamentals. – 2005. – 2. – PP.46.1-46.15. 22. Vente J.F., McIntosh S., Haije W.G., Bouwmeester H. J. M. Properties and performance of $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ materials for oxygen transport membranes. J Solid State Electrochem. – 2006. – 10. – PP.581-588. 23. Adler S.B. Chemical expansivity of electrochemical ceramics. J. Am. Ceram. Soc. –2001. – 84. – PP.2117-2119. 24. Stevenson J.W., Armstrong T.R., Pederson L.R., Weber W.J. Proceedings of the First International Symposium on Ceramic Membranes //Anderson H.U., Khandkar A.C., Liu M. (Eds.), The Electrochemical Society. – 1995. 25. McIntosh S., Vente J. F., Haije W. G., Blank D. H. A., Bouwmeester H. J. M. Oxygen stoichiometry and chemical expansion of $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ measured by in situ neutron diffraction. Chem. Mater. –2006. – 18. –

PP.2187-2193. **26. Atkinson A., Ramos T.M.G.M.** Chemically-induced stresses in ceramic oxygen ion-conducting membranes. *Solid State Ionics*. – 2000. – 129. – PP.259-269. **27. Hendriksen P. V., Larsen P. H., Mogensen M., Poulsen F. W., Wiik K.** Prospects and problems of dense oxygen permeable membranes. – 2000. – *Catalysis Today*. – 56. – PP.283-295. **28. Pei S., Kleesch M.S., Kobylinski T.P., Faber J., Udovich C.A., Zhang-McCoy V., Dabrowski B., Balachandran U., Mievile R. L., Poeppel R.B.** Failure mechanisms of ceramic membrane reactors in partial oxidation of methane to synthesis gas. – *Catal. Lett.* – 1995. – 30. – PP.201-208. **29. Mertins F.H.B.** Perovskite-type ceramic membranes: Partial oxidation of methane in a catalytic membrane reactor. Ph.D Thesis, University of Twente, Enschede. – 2005. **30. Routbort J.L., Goretta K.C., Cook R.E., Wolfenstine J.** Deformation of perovskite electronic ceramics: A review. *Solid State Ionics*. – 2000. – 129. – PP.53-62. **31. Majkic G., Wheeler L., Salama K.** Creep of polycrystalline $\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$. *Acta mater.* – 2000. – 48. – PP.1907-1917. **32. Majkic G., Wheeler L. T., Salama K.** Stress-induced diffusion and defect chemistry of $\text{La}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{Fe}_{0.8}\text{Cr}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$. Part 1 – creep in controlled-oxygen atmosphere. *Solid State Ionics*. – 2003. – 164. – PP.137-148. **33. Lein H. L.** Mechanical properties and phase stability of oxygen permeable membranes $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$ – Ph.D Thesis, Norwegian University of Science and Technology, Trondheim. – 2005. **34. Zolochovsky A., Hop J. G., Servant G., Foosnaes T., Øye H. A.** Rapoport-Samoilenko test for cathode carbon materials- I. Experimental results and constitutive modelling. *Carbon*. – 2003. – 41. – PP.497-505. **35. Zolochovsky A., Kühnorn A.** Constitutive and numerical modeling of chemical and mechanical phenomena in solid oxide fuel cells and oxygen permeable membranes // *Вісник НТУ “ХПІ”*. Тем. Вип. “Машиноведение и САПР”. – 2007. – № 23. – С.128-139. **36. Betten J., Sklepus S., Zolochovsky A.** A microcrack description of creep damage in crystalline solids with different behaviour in tension and compression. *International Journal of Damage Mechanics*. – 1998. – 8. – PP.197-232. **37. Akin F. T., Lin. Y. S.** Oxygen permeation through oxygen ionic or mixed-conducting ceramic membranes with chemical reactions. *Journal of Membrane Science*. – 2004. – 231. – PP.133-146.

Надійшло до редакції 25.01.08

УДК 539.3

А.А.ЗОЛОЧЕВСКИЙ, докт. техн. наук, **Г.В. ГОНЧАРОВА**, НТУ „ХПИ”

ДИФфуЗИЯ НАТРИЯ И ХИМИЧЕСКИ НАВЕДЕННЫЕ НАПРЯЖЕНИЯ В ПОЛОМ ЦИЛИНДРЕ АППАРАТА ТЕСТА РАППОПОРТА-САМОЙЛЕНКО – II. ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Числові дослідження даної роботи пов'язані з урахуванням впливу явища хімічного переносу натрію та хімічного розширення в катодному матеріалі при алюмінієвому електролізі в розрахунках залежних від часу розподілень хімічно наведених напружень в циліндрі з отвором для апарату тесту Раппопорта-Самойленка. Розглянуто два типи граничних умов для циліндра з отвором, а також для суцільного циліндра. Проаналізовані отримані чисельні результати.

In this paper, a comprehensive numerical investigation has been carried out with the main focus directed at the understanding on how sodium penetration and chemical expansion in the cathode material during aluminum electrolysis affect the time dependent and chemically induced stress distribution in the hollow cylinder of the Rapoport-Samoilenko apparatus. Two types of the boundary conditions have been considered for the hollow cylinder as well as for the solid cylinder. The obtained numerical results have been analyzed.

Введение. Как известно [1-4], в процессе алюминиевого электролиза жидкий алюминий реагирует с электролитом, и металлический натрий мигрирует в углеродный катод, что ведет к химическому расширению углеродного катода и, очевидно, к уменьшению времени его функционирования. М.Б. Раппопорт и В.Н. Самойленко опубликовали в 1957 году [1] простой метод измерения химического расширения