

5. Калинушкін С.П., Федоркова Н.М., Біляєва І.В. //Металознавство та обробка металів. – 2006. – № 1. – С. 47– 51.

6. Fedorkova N.M., Kalynushkin E.P. /Теория и практика металлургии. Науч. Тр. Междунар. Конф. «Эвтектика VII»// Дн.: – 2006. – № 4–5. – С. 167– 169.

УДК 621.7:532.529.5

**СВОЙСТВА И ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ
МЕТАЛЛОКОМПОЗИТНОГО СЛОЯ ЭЛЕКТРОДА,
СИНТЕЗИРОВАННОГО С ПРИМЕНЕНИЕМ HDS - ТЕХНОЛОГИИ**

А.И. Денисенко, А.А. Балакин, Е.Д. Подгорная, Р. Ю. Чигиринский

Национальная металлургическая академия Украины

Введение. Развитие микроминиатюрной электронной техники требует разработки небольших, но высокоемких и стабильных источников питания. Наиболее широко применяемыми и перспективными переносными источниками питания являются литий-ионные аккумуляторы. Создание новых типов литиевых источников тока сопряжено с необходимостью решения ряда сложнейших материаловедческих проблем [1], среди которых на современном этапе приоритетно структурное усовершенствование активного материала положительного электрода [2].

Синтез металлокомпозитного слоя электрода с применением разрабатываемой в НМетАУ инжекционной или HDS-технологии [3] включает этап транспортировки порции электрохимически активного (например, литий-марганцевая шпинель) порошка потоком газа к сверхзвуковому соплу, этап разгона в сопле двухфазной струи, состоящей из газа и микрочастиц порошка, а также этап ударного торможения дисперсной фазы на подложке. Микрочастицы, разогнанные до сверхзвуковых скоростей, при соударении с подложкой внедряются в нее (рис. 5), формируя металлокомпозитную структуру.

Один из разрабатываемых в НМетАУ вариантов HDS-технологии включает предварительное формирование композитных микрочастиц инжекцией микрочастиц литий-марганцевой шпинели в микрочастицы алюминия во встречных сверхзвуковых двухфазных струях с последующей заменой инжекции в слой металла электрода шпинельных микрочастиц на инжекцию предварительно сформированных композитных микрочастиц [4].

Постановка задачи. Для определения диапазона максимальной эффективности технологических параметров перспективной технологии формирования металлокомпозитного катода методом инжекции микрочастиц электрохимически активного порошка в приповерхностный слой металла электрода представляет интерес выявление и анализ факторов, способствующих ограничению производительности процесса синтеза металлокомпозита или электрохимической эффективности формируемого электрода.

Материалы и методика исследований. Синтез металлокомпозитного слоя электродов с применением инжекционного метода проводили на специализированном программно-аппаратном комплексе [3], включающем:

сверхзвуковое сопло для разгона микрочастиц; нагреватель для управления температурой рабочего газа и, как следствие, микрочастиц и подложки; дозатор порошка, подаваемого в сопло; камеру с размещенной внутри нее перед срезом сопла подложкой из алюминия.

В экспериментальной части настоящей работы в качестве подложки использовали алюминиевую фольгу толщиной 30–50 мкм. Для инъекции в фольгу применялся порошок литий-марганцевой шпинели (LiMn_2O_4), микроструктура которого приведена на рисунке 2а.

В качестве исходных материалов для синтеза композитных микрочастиц использовали порошки алюминия и литий-марганцевой шпинели с размерами частиц 2–15 мкм. В результате металлографического анализа исходного порошка алюминия установлено, что микрочастицы имеют сферическую форму разной степени дисперсности.

По результатам взвешивания токосъемников из алюминиевой фольги до и после воздействия на их поверхность импульсами высокоскоростной двухфазной струи с дисперсной фазой из литий-марганцевой шпинели, генерируемыми с применением специализированной установки [3], и по величинам площадей воздействия определяли поверхностную плотность шпинели, внедренной в токосъемники. Управление величиной поверхностной плотности внедренной шпинели осуществляли варьированием динамических характеристик воздействующих на поверхность алюминия импульсов двухфазной струи.

Поверхностную плотность электрохимически активной литий-марганцевой шпинели на тех же токосъемниках определяли с применением вольтамперометрии со скоростями развертки от 1 до 50 мВ/с и гальваностатического циклирования заряд – разряд в рабочем диапазоне от 3,0 до 4,4 В с использованием электрохимического тестера (потенциостат – гальваностат) Массог. Исследование металлокомпозиционного слоя, исходных материалов и композитных микрочастиц выполняли с применением растровых электронных микроскопов AMRAY (США) и JEOL (Япония).

Результаты исследований и их обсуждение. Отличительной особенностью слоя, формируемого ударным инжектированием частиц марганцево-литиевой шпинели в алюминий, является его структурная трехкомпонентность. Три компонента формируемого таким образом слоя металлокомпозиата – алюминий, марганцево-литиевая шпинель и воздух, заполняющий поры, – характеризуются существенно различающимися физическими параметрами, например, плотностью, тепло- и электропроводностью [5].

Экспериментально наблюдаемая на исследованной группе электродов [6], сформированных инъекцией микрочастиц литий-марганцевой шпинели в слой токосъемника из алюминия, зависимость отношения k поверхностной плотности электрохимически активной литий-марганцевой шпинели к поверхностной плотности $m_{\text{вн}}$ всей массы внедренной в тот же токосъемник шпинели от ее количества ($m_{\text{вн}}$) представлена на рисунке 1.

Установлено, что до уровня $m_{\text{вн}}=1,5 \text{ мг/см}^2$ определенной весовым методом поверхностной плотности внедренной в токосъемник из алюминия

литий-марганцевой шпинели вся эта шпинель электрохимически проявляется, но при дальнейшем увеличении параметра $m_{\text{ВН}}$ поверхностная плотность шпинели, определяемая методом электрохимического тестирования, далее уже не возрастает.

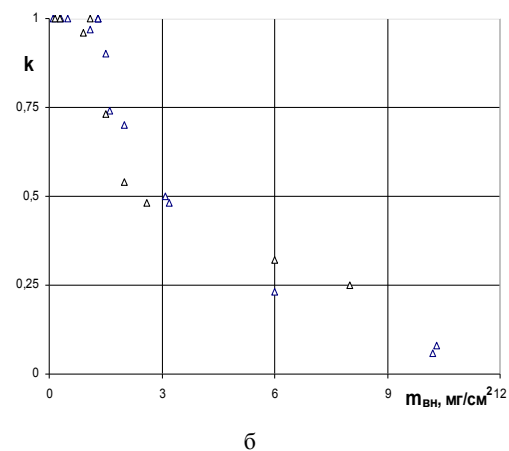
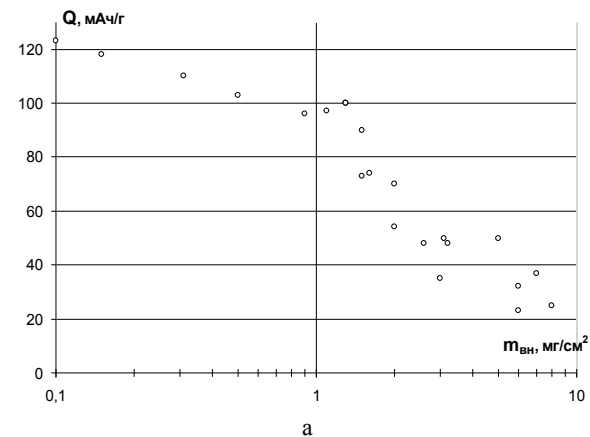


Рис. 1. Электрохимически активная литий-марганцевая шпинель (а) и ее доля (б) в зависимости от количества шпинели, внедренного в металлический токосъемник.

Из графиков, представленных на рисунке 1, следует, что с возрастанием параметра $m_{\text{ВН}}$ в пределах диапазона от 1,5 до 3 мг/см² доля электрохимически проявляющейся шпинели уменьшается практически наполовину, а при

$m_{\text{вн}} = 10 \text{ мг/см}^2$ составляет уже менее 0,1 от ее количества, внедренного в поверхность токосъемника.

Для обеспечения максимальности доступа электролита к включениям литий-марганцевой шпинели представляется наиболее перспективным формирование мезаструктуры металлокомпозитного слоя катода с характерными размерами пор 10–20 мкм между глобулами со структурой синтезированного металлокомпозита с характерными размерами того же порядка величины [7]. С этой целью было предложено (проф., д. т. н. Е.П. Калинушкин) предварительное формирование композитных микрочастиц (см. рис. 2б) инъекцией микрочастиц литий-марганцевой шпинели в микрочастицы алюминия во встречных сверхзвуковых двухфазных струях с последующей заменой инъекции в приповерхностный слой металла электрода шпинельных микрочастиц на инъекцию предварительно сформированных композитных микрочастиц.

Поскольку активный слой ограничен глубинами проникновения шпинели в частицу-носитель (на 1–3 мкм), под этим слоем в частице-носителе располагается цельнометаллическое (алюминиевое) ядро. Поэтому для частиц-носителей разных диаметров с активным слоем разной глубины оценка их интегральной плотности может быть дана некоторым диапазоном, имеющим разные границы для разных диаметров частиц. Зависимость диапазона плотностей композитных микрочастиц от диаметра представлена на рисунке 3. Сужение “коридора” плотностей в направлении повышения диаметра связано с увеличением доли алюминиевого ядра в интегральном значении плотности композитной микрочастицы.

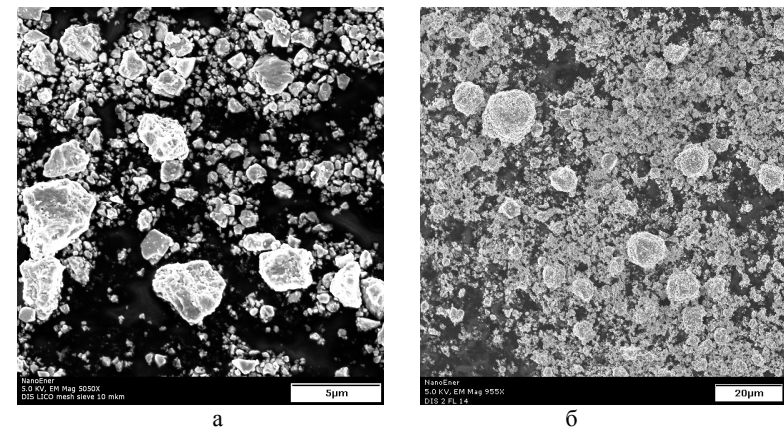


Рис. 2. Микроструктуры исходного порошка литий-марганцевой шпинели (а) и композитного порошка (б), полученного методом встречных двухфазных струй с дисперсными фазами из алюминия и шпинели, РЭМ.

Ядро микрочастицы-носителя не участвует в электрохимических реакциях и, занимая некоторый объем и имея некоторый вес, является нежелательным

балластом по сравнению с активным слоем. В электрохимических реакциях задействован активный слой, и чем больше его будет на композитной микрочастице, тем более эффективно используется материал микрочастицы-носителя.

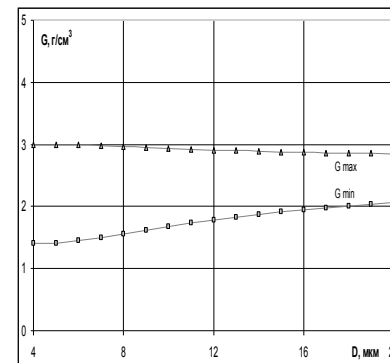


Рис. 3. "Коридор" плотностей одиночных микрочастиц-носителей в зависимости от их диаметра и структуры слоя [5].

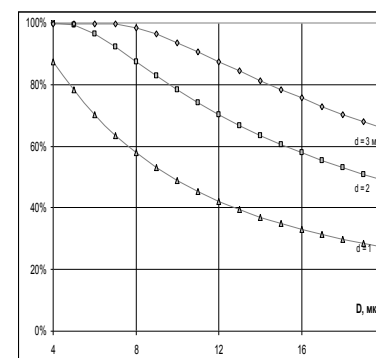


Рис.4. Объемная доля активного слоя (толщиной d) в микрочастице-носителе в зависимости от ее диаметра D [5].

Выполненные с применением численных методов оценки объемной доли активного слоя композитных микрочастиц относительно их объема [5] привели к выводу об оптимальности для последующей инъекции в электрод микрочастиц диаметром до 8 мкм (см. рис. 4).

Сравнительный анализ микроструктур поверхностей (см. рис. 5) металлокомпозитных слоев, сформированных при разных технологических режимах инъекции как шпинельных, так и композитных микрочастиц в поверхность токосъемника из алюминия, свидетельствует об общности структуры поверхности с рельефом типа вязкого ямочного разрушения с характерным размером неоднородностей 3–30 мкм, а также о том, что рельеф

поверхности является информативным фактором, характеризующим условия прекращения наращивания слоя.

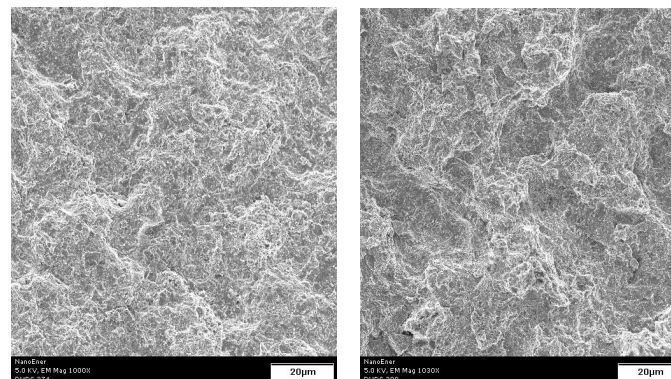


Рис. 5. Микроструктуры типичных поверхностей со стабилизировавшимся по толщине в итоге воздействия на них двухфазного потока металлокомпозитным слоем, РЭМ.

Рассмотрим характерные динамические особенности процесса синтеза слоя металлокомпозита, которые могли бы способствовать стабилизации толщины этого слоя, исходя из предположения, что на поверхности, защищающей металлокомпозит от дальнейшего увеличения толщины слоя, формируются благоприятные условия для отрыва и уноса попадающих на нее частиц или образующихся с их участием агломератов – фрагментов поверхности.

При ударах инжектируемых частиц в разные места подложки формируются механические импульсы, распространяющиеся в толще и по поверхности подложки во всех направлениях [8]. Волны механических напряжений от частых ударов приводят к вибрации поверхности и толщи формируемого металлокомпозита. Также происходят локальные разогревы в местах соударений, приводящие как к импульсному во времени оплавлению части алюминия, так и к более медленному разогреву толщи образца за счет теплоотвода от мест соударений.

На фоне механических колебаний поверхности и толщи формируемого слоя на поверхность воздействуют касательные к ней усилия со стороны транспортирующего инжектируемые частицы газа при его вытеснении (рис. 6). Так, например, «профиль скорости в пристеночной струе, натекающей на “вторичную” преграду, можно принять аналогичным профилю скорости в свободной осесимметричной струе, поскольку толщина пристеночного газодинамического пограничного слоя весьма незначительна и максимум скорости в пристеночной полуограниченной струе располагается практически вдоль поверхности “первичной” преграды» [9].

Вязкость воздуха является одним из основных факторов, приводящих к отрыву фрагментов поверхности касательными к ней усилиями, формируемыми приповерхностным градиентом скорости вытесняемого вдоль нее потока газа.

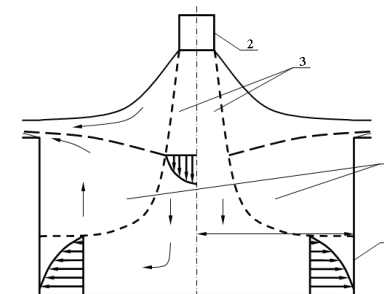


Рис. 6. Схема фронтального натекания струи на перпендикулярно расположенную преграду: 1 – тупиковый канал; 2 – сопло; 3 – область втекания струи в канал; 4 – область вытеснения газа из канала [9].

Рассмотрим особенности взаимодействия налетающей частицы с исходной поверхностью алюминия и с поверхностью слоя металлокомпозита в процессе формирования. Если налетающие частицы взаимодействуют с исходной поверхностью алюминия, то контакт такой частицы, ударившейся в поверхность и прикрепившейся к алюминию, с достаточно высокой вероятностью сплошной по периметру. На более поздних этапах формирования слоя подлетающие частицы взаимодействуют уже с формируемой пористой средой. В этом случае образование сплошности контакта частицы по периметру затруднено наличием в слое пор и ранее закрепленных частиц дисперсной фазы. Крепление частицы в этом случае может быть смоделировано набором “мостиков”, связывающих частицу или фрагмент поверхности с трехкомпонентной подложкой. Вследствие динамической концентрации механических напряжений на отдельных связующих “мостиках” они могут поодиночке разрушаться, запуская и поддерживая процесс накопления таких оборванных связей вплоть до того, что фрагмент поверхности оказывается недостаточно прочно закреплен относительно постоянно действующих сдвигающих тангенциальных усилий налетающего и движущегося вдоль поверхности потока газа, транспортирующего дисперсную фазу к формируемому слою. Такой механизм позволяет на качественном уровне объяснить существенное снижение прочности крепления микрочастиц (или фрагментов поверхности) к пористому слою металлокомпозита относительно крепления первых микрочастиц, подлетающих непосредственно к алюминиевой подложке.

ВЫВОДЫ

Для диапазона поверхностных плотностей $0,1\text{--}12\text{ мг/см}^2$ литий-марганцевой шпинели в металлокомпозитном катоде, сформированном инъекцией шпинельных микрочастиц высокоскоростной двухфазной струей, приведена количественная оценка электрохимически проявляющейся и скрытой ее частей. Оценка получена из сравнения поверхностных плотностей шпинели, определяемых электрохимическим тестированием и по привесу катода.

Оптимальны для последующей инъекции в электрод (с точки зрения соотношения объемов металлокомпозитного слоя и металлического ядра) предварительно сформированные во встречных сверхзвуковых двухфазных струях столкновениями микрочастиц алюминия и шпинели композитные микрочастицы диаметром до 8 мкм.

Эффект стабилизации толщины слоя металлокомпозита наблюдается при инъекции в металл электрода как шпинельных микрочастиц, так и композитных. Для стабилизовавшегося по толщине в итоге воздействия двухфазного потока слоя металлокомпозита наблюдается специфическая текстура итоговой поверхности.

Литература

1. Колосницын В.С., Карасева Е.В. Литиевая энергетика – перспективы развития // Материалы VI Междунар. конф. “Фундаментальные проблемы электрохимической энергетики” (+ЭХЭ). – Саратов: Изд-во Сарат. ун-та.– 2005.– С. 445.
2. Тернопольский В.А. Некоторые тенденции усовершенствования катодных материалов для литий-ионных аккумуляторов // Материалы X Междунар. конф. “Фундаментальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах: / Под ред. проф. И.А. Казаринова. – Саратов: Изд-во Сарат. ун-та, 2008. – С. 196.
3. Денисенко А.И., Калинушкин Е.П. Система автоматизации установки инъекционного формирования металлокомпозита // Матеріали XIV Міжнародної конференції з автоматичного управління (Автоматика-2007). – Ч.1. – Севастополь. – 2007.– С. 136– 138.
4. Денисенко А.И. Структура и свойства металлокомпозитных микрочастиц для инъекционного метода формирования электрода // Системные технологии. Регион. межвуз. сб. науч. тр. – Вып. 3 (56). – Т. 2. – Дн.: 2008. – С. 17–21.
5. Денисенко А.И. К оценке эффективности металлокомпозитного катодного материала по плотности // Матеріали I міжнар. наук.-практ. конф. “Наука: Теорія та практика – ‘2006”. – Т 3. – Дн.: Наука і освіта, 2006. – С. 3–5.
6. Денисенко А.И. Преимущества и ограничения инъекционного метода формирования металлокомпозитного катода // Теория и практика металлургии.– 2007. – № 4–5.– С. 94–97.
7. Денисенко А.И. Мезоскопический аспект структурной инженерии металлокомпозитного катода // Материалы I междунар. науч.-практ. конф.

“Новости научной мысли–2006”. – Т. 5. Технические науки. – Дн.: Наука и образование, 2006. – С. 3–5.

8 . Чертов М.А., Смолин А.Ю., Сапожников Г.А., Псахье С.Г. Влияние поверхностных волн на взаимодействие налетающих частиц с поверхностью материала // Письма в ЖТФ. – 2004. – Т. 30.–Вып. 23. – С. 77– 84.

9. Гичёв Ю.А., Перцевой В.А. Сравнение инженерной модели с численным методом определения запирающих свойств газовой струи // 36. праць наук.-техн. Конф. “Прикладні проблеми аерогідромеханіки та тепло-масопереносу”. – Дн.: ДНУ, 2006. – С. 34–35.

УДК 669.0173

ГАРТУВАННЯ СТАЛІ 70 В УМОВАХ ОБ’ЄМНОГО СТИСНЕННЯ

В.І. Большаков, Г.М. Воробйов, Т.С. Хохлова*

Придніпровська державна академія будівництва та архітектури

**Національна металургійна академія України*

Гартування є одним із найпоширеніших видів термічної обробки, що дозволяє підвищити міцнісні властивості сталевих виробів. Однак підвищення міцності при гартуванні супроводжується досить значним ростом крихкості. Для зниження крихкості доводиться застосовувати додаткову операцію термообробки – відпуск. Однією з причин високої крихкості загартованих сталей може бути утворення мікротріщин при гартуванні [1]. Тому метою цієї праці було з’ясування можливості зниження крихкості загартованих сталей за рахунок застосування гартування в умовах всебічного стиснення.

Для реалізації гартування в умовах всебічного стиснення було використано зневуглецювання циліндричного прутка сталі 70 діаметром 6,5 мм. При цьому виходили з експериментальної залежності питомого об’єму сталі від вмісту вуглецю, яку можна простежити з таблиці 1, довідника [2]. Оскільки вміст вуглецю у використаній для дослідів сталі 70 становить 0,68%, а вміст основних домішок Mn та Si був у межах змін вмісту цих елементів у сталях (результати наведені в табл. 1), то різницю в питомих об’ємах використаної нами сталі до та після гартування прийняли рівною $0,12975 - 0,12873 = 0,00102$.

Таблиця 1

Зміна питомого об’єму сталі після гартування

Хімічний склад, %			Питомий об’єм, см ³ /г	
C	Mn	Si	Після відпалу	Після гартування
1	2	3	4	5
0,08	0,12	0,02	0,12707	0,12708
0,21	1,05	0,25	0,12761	0,12779
0,23	0,54	0,10	0,12724	0,12742
0,31	0,73	0,30	0,12752	0,12788
0,45	0,14	0,16	0,12747	0,12785
0,50	0,53	0,17	0,12786	0,12829