

УДК 66.047.76

**ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ВОЛОКОН  
МЕТОДОМ ЭКСТРАКЦИИ РАСПЛАВА ДЛЯ ПОРИСТЫХ ЭЛЕКТРОДОВ ХИТ**

Д. Е. Ханин, К. Н. Кошкин, К. Х. Урусов

ОАО «НПП «КВАНТ», Москва, Россия

E-mail khanin-de@npp-kvant.ru

Поступила в редакцию 19.04.2010 г.

В статье приводятся анализ и моделирование процесса получения волокон никеля методом экстракции из стационарной расплавленной капли с целью подбора оптимальных параметров технологии для волокон необходимых размеров, а также характеристики электродных основ, выполненных из полученных волокон.

*Ключевые слова:* пористые электроды ХИТ, волокна никеля, экстракция расплава.

The paper presents an analysis and modelling process for nickel fibers production by the method of hanging drops extraction, with a view to select the optimal technology parameters for the fibers of the required size. The characteristics of the electrode bases, made on the basis of these fibers are indicated.

*Key words:* electrochemical sources porous electrodes, nickel fibers, melt extraction.

**ВВЕДЕНИЕ**

В настоящее время в области ХИТ с твердотельными электродами существует проблема обеспечения высокой энергоёмкости с одновременным обеспечением высоких эксплуатационных плотностей тока заряда и разряда. Эта проблема касается преимущественно катодов, поскольку аноды химических источников тока на основе активных металлов (литий, натрий, цинк и другие) чаще всего используют в конструкциях ХИТ в их компактном состоянии, то есть при их максимальной реализуемой в анодах плотности, близкой или равной пикнометрической плотности, реализующейся в кристаллических решетках этих материалов [1].

Одним из путей интенсификации электрохимических реакций является применение пористых электродов, содержащих в достаточном количестве пустоты (поры), размеры которых малы по сравнению с размерами электродов [2]. Применение пористых электродов волокнистой структуры – с высокими показателями пористости, существенно увеличивает удельную энергию аккумуляторов и другие характеристики.

Рядом стран разработаны и внедрены промышленные технологии для получения волокон электродов из цинка и никеля [3, 4]. Повышение эффективности производства волокон и их качества является важнейшей задачей создания конкурентоспособной промышленной технологии.

Разработана технология получения волокон [5, 6], основанная на методе экстракции стационарной висящей расплавленной капли вращающимся диском (рис. 1, а, б).

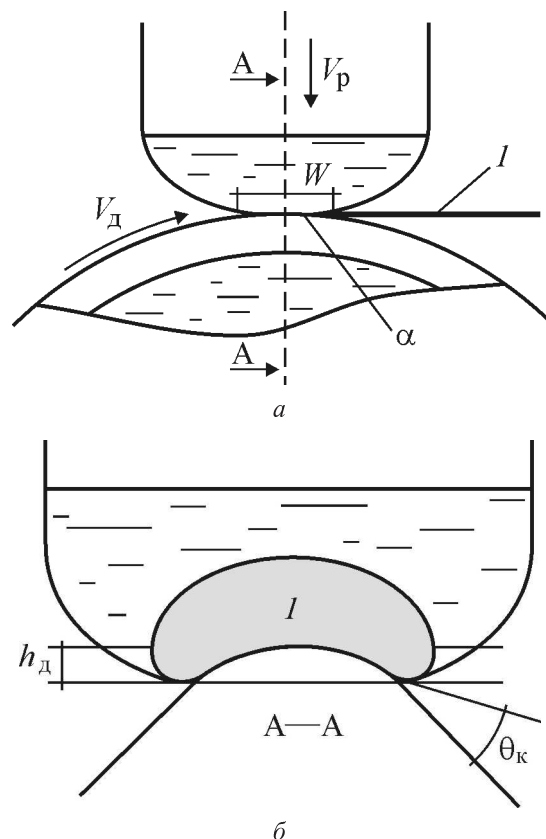


Рис. 1. Схема затвердевания расплава при получении волокон методом экстракции расплава. *l* – затвердевший расплав (волокно)

Метод привлекателен для промышленного производства волокон никеля и цинка в силу следующих возможностей:

- достижение сверхвысоких скоростей охлаждения (до  $10^6$  K/c);

- значительный диапазон толщин получаемой продукции: от 20 мкм – до 2 мм;
- разнообразие геометрических форм (частицы игольчатой, пластинчатой или чешуйчатой формы, непрерывное или мерное волокно, лента) – в зависимости от профиля рабочей кромки диска;
- высокая производительность при нанесении на диск нескольких рабочих кромок, на которых происходит затвердевание расплава;
- возможность применения метода к получению тугоплавких и химически активных материалов.

При всех плюсах технологии имеется сложность практической реализации метода. Она состоит в необходимости точного подбора множества параметров технологии: скорости подачи заготовки, скорости плавления, скорости вращения диска и многих других.

### ПРОЦЕСС ФОРМИРОВАНИЯ ВОЛОКНА ИЗ НИКЕЛЯ

Геометрия поперечного сечения волокна определяется величиной и соотношением толщины и ширины волокна. Ширина волокна зависит от скорости подачи расплава и остроты заточки рабочей кромки диска. Толщина волокна зависит от двух параметров:

- времени контакта диска и расплава, которое, в свою очередь, зависит от протяженности контакта расплавленной капли с диском, определяемой размерами капли и скоростью вращения диска-теплоприемника;
- скорости роста твердой фазы, определяемой коэффициентом теплопередачи на границе расплав – диск.

Было проведено исследование эквивалентного диаметра волокон никеля (мкм), полученных при разных исходных условиях (рис. 2).

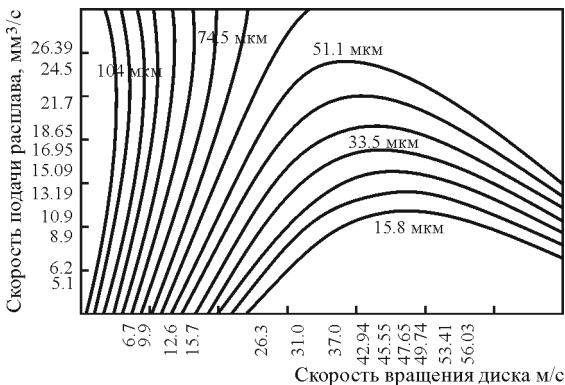


Рис. 2. Влияние скорости вращения диска-кристаллизатора и скорости подачи расплава на эквивалентный диаметр получаемого волокна

Путем статистической обработки экспериментальных данных, часть которых приведена на рис. 2, установлены корреляционные зависимости между шириной, площадью поперечного сечения, толщиной и фактором формы круга волокна:

$$S = -1064 + 44.45b \quad (\text{коэффициент корреляции } r = 0,976);$$

$$h = 4.082 + 0.514b_d \quad (r = 0,938);$$

$$F_k = 0.873 - 0.0028b_d \quad (r = -0.773);$$

$$d_{\text{экв}} = 1.74 + 1.16h \quad (r = 0.981),$$

где  $S$  – площадь поперечного сечения волокна,  $h$  – максимальная толщина,  $b$  – ширина,  $b_d$  – ширина поперечности контакта расплава с диском,  $F_k$  – фактор формы круга поперечного сечения,  $d_{\text{экв}}$  – эквивалентный диаметр.

Установленные зависимости отражают соотношения между скоростью вращения диска и скоростью подачи материала, которые необходимо соблюдать при получении волокон. Особенно это важно для таких параметров, как площадь сечения ( $S$ ), эквивалентный диаметр ( $d_{\text{экв}}$ ) и фактор формы ( $F_k$ ). Путем точного управления скоростью подачи расплава и скоростью вращения диска-кристаллизатора можно добиться получения тонких (эффективным диаметром до 20 мкм) однородных металлических волокон при высокой эффективности ведения процесса.

### МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ВОЛОКНА

Для нестационарных задач, связанных с плавлением и сверхбыстрым охлаждением, наиболее перспективным методом моделирования представляется метод конечных элементов [7].

Математическая постановка задачи о протекании расплава через односвязную область  $\Omega$  заключается в определении вектора скорости  $\vec{v}$ , давления  $p$  и температуры  $t$ , удовлетворяющих в  $\Omega$  расширенной системе Навье–Стокса – системе уравнений неразрывности и движения, дополненной уравнением теплопроводности и уравнением состояния:

$$\frac{\partial \vec{v}}{\partial \tau} = -(\vec{v} \cdot \nabla) \vec{v} + \nu \Delta \vec{v} - \frac{1}{\rho} \nabla p + \vec{f}, \quad (1)$$

$$\nabla \cdot \vec{v} = 0, \quad (2)$$

$$\frac{\partial t}{\partial \tau} = a(\Delta t), \quad (3)$$

$$F(p, V, t) = 0, \quad (4)$$

где  $\tau$  – время,  $\rho$  и  $\nu$  – соответственно плотность и вязкость расплава,  $V$  – объём расплава,  $\vec{f}$  – векторное поле массовых сил.

Для каждой конкретной задачи задается исходное термическое состояние, вектор массового расхода на входе, условия непротекания на твердых стенках и нормальная составляющая вектора потока массы на выходе [8].

В общем случае, для высокоточного численного решения системы уравнений (1)–(4) в 3D-области, требуются огромные вычислительные ресурсы.

В работах [9, 10] приведены подходы, позволяющие найти аналитическое решение системы Навье–Стокса в области комплексных переменных для частного случая задачи о движении жидкости вблизи вращающегося диска. С помощью подстановки системы уравнений Т. Кармана уравнения (1)–(4) приводятся к безразмерному виду и находится их аналитическое решение в области комплексных переменных.

Для случая сложных граничных условий найти аналитическое решение не представляется возможным. Однако, используя тот же подход, можно упростить систему уравнений (1)–(4) для облегчения численного расчета и снижения требований к вычислительным ресурсам на этапе компьютерного моделирования.

Обозначим через  $u = u(r, z)$ ,  $v = v(r, z)$ ,  $w = w(r, z)$  составляющие скорости течения, соответственно, в радиальном направлении  $r$ , в окружном направлении  $\varphi$  и в осевом направлении  $z$  (начало координат расположим на оси вращения диска, плоскость  $z = 0$  совместим с его поверхностью), через  $p = p(r, z)$  – давление,  $\rho$  и  $\nu$  – плотность и вязкость соответственно. Запишем уравнения Навье–Стокса и уравнение неразрывности в цилиндрической системе координат  $r, \varphi, z$ . Для упрощения аппроксимации примем допущение об осевой симметрии течения в расчётной области задачи (от  $\varphi = 0$  до  $\varphi = \varphi_{\text{вылета}}$ ). В этом случае система Навье–Стокса принимает вид [10]:

$$u \frac{\partial u}{\partial r} - \frac{v^2}{r} + w \frac{\partial u}{\partial z} = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial r} + \nu \left[ \frac{\partial^2 u}{\partial r^2} + \frac{\partial}{\partial r} \left( \frac{u}{r} \right) + \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} \right], \quad (5)$$

$$u \frac{\partial v}{\partial r} + \frac{vu}{r} + w \frac{\partial v}{\partial z} = \nu \left[ \frac{\partial^2 v}{\partial r^2} + \frac{\partial}{\partial r} \left( \frac{v}{r} \right) + \frac{\partial^2 v}{\partial z^2} \right], \quad (6)$$

$$u \frac{\partial w}{\partial r} + w \frac{\partial w}{\partial z} = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial z} + \nu \left[ \frac{\partial^2 w}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial w}{\partial r} + \frac{\partial^2 w}{\partial z^2} \right], \quad (7)$$

$$\frac{\partial u}{\partial r} + \frac{u}{r} + \frac{\partial w}{\partial z} = 0. \quad (8)$$

Примем вместо  $z$  безразмерное расстояние от поверхности диска  $\varepsilon$ :

$$\varepsilon = z \sqrt{w/v}. \quad (9)$$

Также примем, что составляющие скорости и давления определяются формулами:

$$u = r w H'(\varepsilon), \quad (10)$$

$$v = r w G(\varepsilon); \quad (11)$$

$$w = -2 \sqrt{w v} H(\varepsilon); \quad (12)$$

$$p = -C \rho w^2 r^2 / 2 - 2 p w v P(\varepsilon), \quad (13)$$

где  $H, G, P$  – функции Кармана [11],  $C$  – постоянная, подлежащая численному определению в результате интегрирования уравнений (5)–(8) при заданных граничных условиях. В результате подстановки выражений (10)–(13) в систему уравнений (1)–(3) получим три дифференциальных уравнения для определения неизвестных функций  $H, G, P$ :

$$\begin{aligned} H''' &= C + H'^2 - G^2 - 2HH''; \\ G'' &= 2(H'G - HG'); \\ P' &= H'' + 2HH', \end{aligned} \quad (14)$$

где штрихами обозначены соответствующие производные по  $\varepsilon$ .

Уравнение неразрывности системы (1)–(4) при этом удовлетворяется тождественно [10]. Граничные условия для конкретной задачи подлежат переводу в значения функций  $H, G, P$  (14) решением системы уравнений (10)–(13) при заданных значениях.

Таким образом, используя подстановки системы уравнений Т. Кармана для задачи о движении жидкости вблизи вращающегося диска, удается создать систему уравнений (13), существенно облегчающую моделирование задачи об экстракции расплава вращающимся диском методом конечных элементов. Для получения вариационной постановки задачи уравнения (14) трижды интегрируются по  $\varepsilon$ .

#### ПРОЕКТИРОВАНИЕ МОДЕЛИ И ЗАДАНИЕ ГРАНИЧНЫХ УСЛОВИЙ

Проектирование геометрической модели (рис. 3) производилось в программной среде

SolidWorks, построение конечно-элементного разбиения – в среде CFX-Mesh (рис. 4).

Для получения высокоточного результата в области, где имеют место высокие градиенты переменных (область контакта диска и расплава), конечно-элементное разбиение в этой области было построено более густым [12,13]:

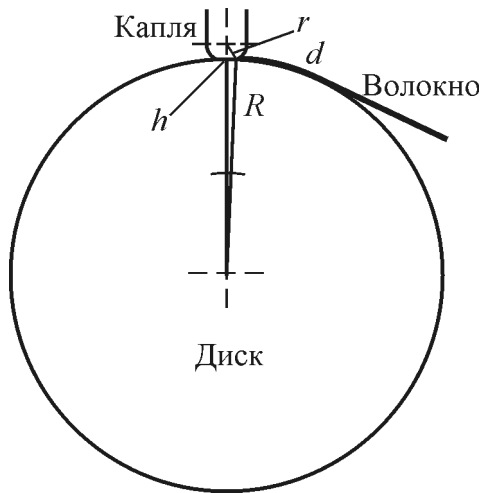


Рис. 3. Схема задачи об экстракции волокна

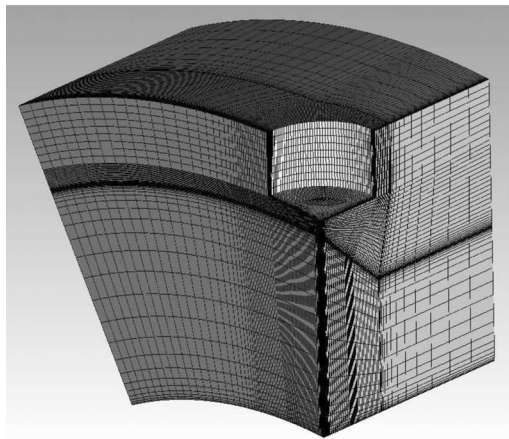


Рис. 4. Расчётная сетка задачи и фрагмент (четверть) МКЭ-разбиения

Характеристики материалов задавались из следующих допущений:

- диск – чистая медь;
- расплав – чистый никель, 1500 °С;
- окружающая среда – модель идеального газа.

Граничные условия задавались исходя из следующих допущений:

- область подачи расплава – варьировалась скорость подачи массы расплава (скорость подачи стержня), температура постоянная (1500 °С);

- внутренняя часть диска – постоянная температура (водяное охлаждение, температура воды – 20 °С);
- поверхность диска – варьировалась скорость (от 5 до 56 м/с);
- взаимодействие – модель адгезионного взаимодействия.

### СРАВНЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ МОДЕЛИРОВАНИЯ И НАТУРНЫХ ИСПЫТАНИЙ

Как видно из сравнительных графиков (рис.5), моделирование дает приемлемую погрешность (2–4%) при относительно высоких (>10 м/с) скоростях диска. Это позволяет сделать вывод о том, что при низких скоростях диска контролирующим фактором затвердевания расплава является процесс переноса тепла, а не перенос количества движения. При этом пренебрежение угловыми производными системы Навье–Стокса ведет к существенной (>15%) погрешности.

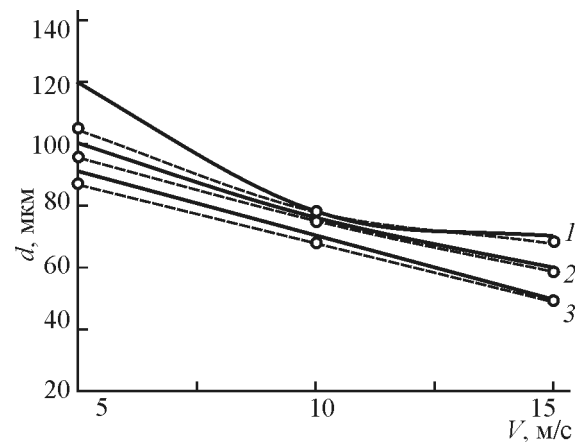


Рис. 5. Зависимость толщины волокна Ni ( $d$ ) от скорости вращения диска-кристаллизатора ( $v$ ) и скорости подачи стержня: 1 – скорость подачи стержня – 7.5 мм/мин; 2 – 13.8 мм/мин; 3 – 18.4 мм/мин. Неразрывные линии – натурные испытания, пунктир с маркерами – моделирование.

### ВОЛОКНИСТАЯ ЭЛЕКТРОДНАЯ ОСНОВА

Разработанные методы расчета позволили подобрать параметры для получения 20 мкм волокон Ni с развитой поверхностью, на основе которых была выполнена электродная основа. Далее приводится сравнительная таблица характеристик пористых электродных основ (таблица), а также фотоснимки структуры электродной основы, выполненной из волокон, полученных методом экстракции из расплава (рис. 6, 7).

Характеристики электродных основ для Ni-Cd аккумуляторов

Тип пористых электродных основ	Диаметр волокна, мкм	Пористость, %	Удельная поверхность, см <sup>2</sup> /см <sup>3</sup>	Цена, \$/м <sup>2</sup>	Уд. энергия, Вт·ч/кг	Кол-во циклов
Ni-сетка (045) ГОСТ 6613-86	36	97	20	80	20–60	1500
Ni-волокно, экстракция расплава	25	90	150	40	70–80	2000
Ni-волокно, Hoppcke Batterien «FibreX»	20	90	200	160	70–80	2000

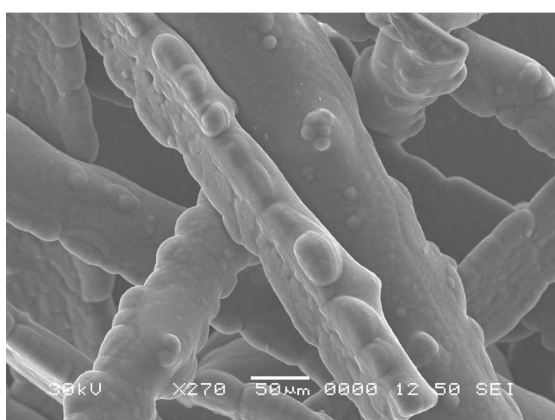


Рис. 6. Увеличенное изображение электродной основы, сформированной из волоконных фрагментов

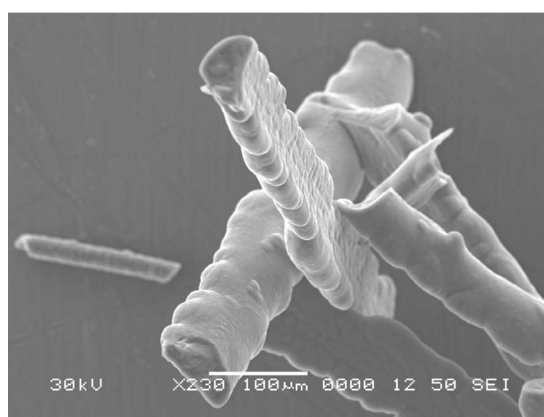


Рис. 7. Форма сечения и структура поверхности волоконных фрагментов для электродной основы

Токосъёмная электродная основа выполнена в виде металлического фетра, сформированного из волоконных фрагментов эквивалентного диаметра 20 мкм, имеющих серповидную форму поперечного сечения и коэффициент отношения ширины сечения к толщине 2–3. Образующая по длине поверхность волоконных фрагментов имеет чешуеобразную структуру, развитую до величины 0.5–1.5 м<sup>2</sup>/г.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ и моделирование технологии получения волокон методом экстракции из расплава позволили получить необходимые параметры для возможности промышленного производства тонких волокон никеля. Сравнительный анализ моделирования и натурных испытаний показал высокую сопоставимость созданной модели в области высоких скоростей диска и сверхбыстрого охлаждения.

Сходимость результатов испытаний и моделирования для никеля позволяет рассчитывать

процесс создания волокон и для других материалов с известными физическими параметрами.

Благодаря высокоразвитой чешуеобразной поверхности полученных волокон удалось добиться высоких характеристик электродных основ, выполненных на их основе, при относительно невысокой расчетной стоимости электродных основ при промышленном производстве.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пат. 2103766. Российская Федерация. С1. МПК H01M4/06, H01M6/14, H01M6/16. Углеродсодержащий материал для электродов химических источников тока и способ изготовления из него пористых электродов.
2. Салтыков Ю. В., Корниенко В. Л. // Теория пористых гидрофобизированных электродов, применяемых в электрохимии // Журн. Химия в интересах устойчивого развития. 2005. Т. 13. С. 587–598.
3. Корниенко В. Л., Колягин Г. А. // Российский химический журнал (Журнал Российского химического общества им. Д. И. Менделеева). 2005. Т. XLIX, №5. С. 149–170.
4. Перепелкин К. Е. Химические волокна: развитие производства, методы получения, свойства, перспективы. СПб.: Изд-во С.-Петербур. гос. ун-та технологии и дизайна, 2008.

5. Устройство для получения волокнистых материалов из расплава. А.с. 1090502, СССР (1984) / А. А. Скуридин, К. Н. Кошкин, В. А. Васильев.
6. Анциферов В. Н., Шмаков А. М., Терешин Н. В. Закономерности формирования микрокристаллических волокон металлов методом экстракции расплава из подвешенной капли. М.: Изд-во Интерконтакт наука. Журн. «Физика и химия обработки материалов» 1994, № 2. С. 132–134
7. Чигарев А. В., Кравчук А. С., Смалюк А. Ф. ANSYS для инженеров: справочное пособие. М.: Машиностроение-1, 2004.
8. Загузов И. С., Поляков К. А. Математическое моделирование течений вязкой жидкости вблизи твердых поверхностей. Самара: Изд-во «Самарский университет», 1999.
9. Контев А. А. Движение жидкости в центробежных полях. Ч. 1: Течение жидкости вблизи вращающегося диска. М.: Машиностроение-1, 2005.
10. Контев А. А., Шерицуков А. В., Козодаев В. В. Решение задачи о движении жидкости вблизи поверхности вращающегося диска в комплексных переменных // Вестн. ТГТУ. Тамбов. 2005. Т. 11, № 2А. С. 23–25.
11. V. Karman Th. Über laminare und turbulente Reibung // ZAMM. 1921. В. 1. S. 233–252.
12. Вишняков С. В., Геворкян В. М., Ханин Д. Е. Реализация конечно-разностного метода решения уравнений эллиптического типа на нерегулярной адаптивной сетке // Информационные средства и технологии: Тез. докл. междунар. конф. (12–14 окт. 2004 г., МЭИ): в 3 т. М.: Янус-К, 2004. Т. 3. С. 38–41.
13. Геворкян В. М., Ханин Д. Е. Проблема построения и адаптации конечно-разностного разбиения // Радиоэлектроника, электротехника и энергетика: Тез. докл. 12-й междунар. конф. студ. и аспирантов. (1–2 марта 2006г., МЭИ): в 3 т. М.: Знак, 2006. Т. 1. С. 548–549.