

Оптимизация новой технологии изготовления высокопористых материалов, получаемых при обработке порошковых шихт Ni – Fe в высокоэнергетических мельницах для электродов химических источников тока

Ю. Г. Дорофеев, С. Н. Сергеенко, Р. В. Коломиец, А. В. Скрипец

Проведена многокритериальная оптимизация технологии изготовления высокопористых порошковых материалов (ВПМ) на основе механически активированных в жидких средах шихт Ni – Fe – NaCl. Определены оптимальные значения технологических факторов получения ВПМ при повышенных значениях показателей шкалы “желательности”. Предложен способ изготовления ВПМ, обеспечивающий повышенную пористость ($\Pi = 57 - 68\%$) при снижении времени механической активации, содержания порошка Ni и NaCl в шихте.

Введение

Одно из перспективных направлений в области порошковой металлургии — разработка технологии получения электродов водородных химических источников тока (ХИТ), при изготовлении которых, наряду с литьем и нанесением суспензии на фольгу, широкое применение находят технологии порошковой металлургии. Повышение активности электрода обеспечивается при получении ВПМ с развитой поверхностью пор. Для этого используется технология [1], включающая размол порошка Ni; смешивание Ni, NaCl и поливинилового спирта (ПВС) в среде этилового спирта; сушку и прокатку шихты; спекание проката (600°C) в водороде; удаление порообразователя отмывкой с последующей сушкой; повторное спекание ($820 - 830^\circ\text{C}$). Повышение эффективности может быть обеспечено путем использования порошковых шихт Ni – Fe (до 50 масс.%) [2], что снижает затраты на исходный материал при сохранении функциональных свойств электрода.

Механическая активация в жидких средах (МАЗ) приводит к формированию композиционных частиц и получению ВПМ с гомогенным распределением пор по всему объему. Предварительные исследова-

ния [3], выполненные в Южно-Российском государственном техническом университете (Новочеркасском политехническом институте) (ЮРГТУ (НПИ)), показали возможность получения высокопористых материалов на основе МАЖ шихт Ni – Fe и порошков Ni. При получении электродов ХИТ рекомендуемая пористость должна составлять не менее 55%. Поэтому представляется целесообразным оптимизировать технологию получения качественных (без трещин, расслоений и разрушений) ВПМ на основе механически активированных шихт Ni – Fe – NaCl, с пористостью $\Pi > 55\%$.

Цель работы — многокритериальная оптимизация (МКО) технологии получения ВПМ на основе механически активированных шихт Ni – Fe – NaCl, обеспечивающей повышенную пористость при снижении времени обработки в высокоэнергетической планетарной мельнице (ВЭПМ), содержания порошка Ni и NaCl в шихте.

Методики исследования

В качестве исходных материалов при получении шихты использовали порошки ПНК-1Л5 (ГОСТ 9722–97) ($C_{\text{Ni}}^* = 49 - 100$ масс.%), ПЖВ 3.160.26

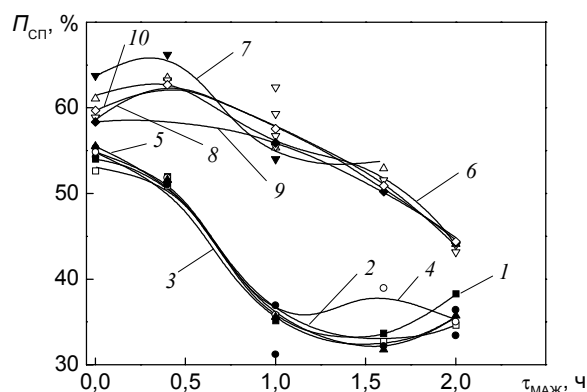


Рис. 1. Влияние времени МАЖ ($\tau_{\text{МАЖ}}$, ч) на пористость ($P_{\text{сп}}$, %) спеченных ВПМ Ni – Fe – NaCl при различных значениях $C_{\text{Fe}} = 0$ масс. % (кривые 1 – 5) и 25,5 масс. % (6 – 10) и $p_{\text{ХП}}$ (1, 6) – 300 МПа, (2, 7) – 380 МПа, (3, 8) – 580 МПа, (4, 9) – 780 МПа, (5, 10) – 860 МПа

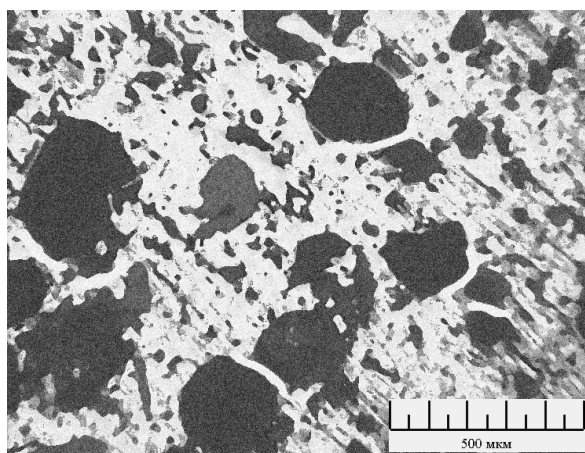


Рис. 2. Структура спеченного ВПМ на основе механически активированной ($\tau_{\text{МАЖ}} = 0,42$ ч) шихты Ni – Fe – NaCl ($C_{\text{Fe}} = 25,5$ масс.%; $C_{\text{NaCl}} = 29,1$ масс.%).



Рис. 3. Образцы спеченных ВПМ на основе шихт Ni – NaCl и Ni – Fe – NaCl.

(ГОСТ 9849–86) (C_{Fe} — остальное), поваренная соль с содержанием NaCl — 99,9 % (ГОСТ 13830–97) ($C_{\text{NaCl}} = 0 - 36\%$ от массы порошков никеля и железа), ПВС (ГОСТ 10779–78) ($C_{\text{ПВС}} = 3\%$ от массы порошков никеля и железа) и 95%-ный раствор этилового спирта (ГОСТ Р 51723–2001) ($C_{\text{эт.сп}} = 10\%$ от массы порошков никеля и железа). C_{Ni} , C_{Fe} , C_{NaCl} , $C_{\text{ПВС}}$, $C_{\text{эт.сп}}$ — концентрация Ni, Fe, NaCl, ПВС и этилового спирта в шихте, соответственно

МАЖ проводили в ВЭПМ “САНД-1” (частота вращения ротора $\nu = 290 \text{ мин}^{-1}$, время обработки $\tau_{\text{МАЖ}} = 0,42 - 3,33$ ч), при соотношении $S = M_{\text{ш}} : m_{\text{ш}} = 10 : 1$ масс, размалывающих шаров $M_{\text{ш}}$ (диаметр шаров $d_{\text{ш}} = 10$ мм) и шихты $m_{\text{ш}}$. Фракционный состав (ГОСТ 18318–94) шихт после МАЖ и последующей ручной обработки в ступе, определяли на ситовом анализаторе модели “029”, используя пакет лабораторных сит, выполненных из тканой сетки (ГОСТ 3826).

В результате предварительных исследований выявили, что изменение давления холодного прессования ($p_{\text{ХП}}$) в диапазоне 300 – 860 МПа не оказывает значительного влияния на пористость спеченного материала ($P_{\text{сп}}$) при формовании ВПМ на основе механически активированных шихт Ni – Fe (рис. 1).

Заготовки формовали по схеме двухстороннего холодного прессования при $p_{\text{ХП}} = 300$ МПа. Отжиг формовок проводили в среде диссоциированного аммиака (600 °С, 1 ч) в засыпке оксида алюминия. С целью удаления NaCl отожженные образцы отмывали в воде (100 °С, 1 ч) и подвергали спеканию (820 – 830 °С, 1 ч). Исследования структуры (рис. 2) спеченных заготовок (рис. 3) проводились на структурном анализаторе “ЕРИQUANT”.

Результаты экспериментальных исследований

При многокритериальной оптимизации технологических параметров способа получения ВПМ на основе механически активированных шихт Ni – Fe – NaCl весьма перспективным является использование комплексного показателя качества. Количественной оценкой такого показателя может служить обобщенная функция “желательности” [4]. Анализ результатов экспериментальных исследований производили, используя следующую шкалу “желательности” $D = 0,75 - 1,0$ — превосходный, $D = 0,7 - 0,75$ — высокий, $D = 0,6 - 0,7$ — допустимый, D менее 0,6 — недопустимый уровни качества.

Показатель D представляет собой среднее геометрическое желательностей

$$D = (d_1 d_2 d_3 d_4)^{\frac{1}{4}},$$

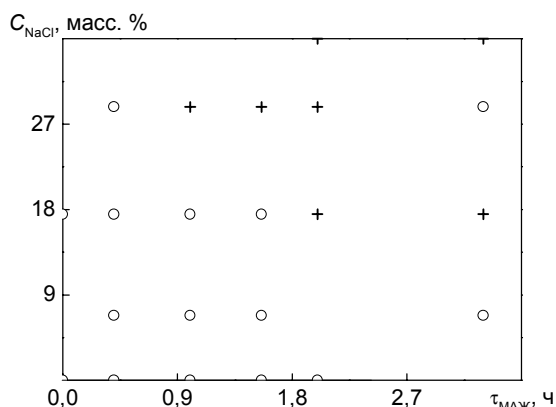


Рис. 4. Область допустимых значений $\tau_{\text{МАЖ}}$ и C_{NaCl} , обеспечивающих получение качественных ВПМ при $C_{\text{Fe}} = 25,5$ масс. %. \circ , + — качественное и некачественное формование ВПМ.

времени обработки шихты в ВЭПМ d_1 , пористости спеченного материала d_2 , содержания в смеси порошка железа d_3 и порообразователя NaCl d_4

$$d_1 = \exp\left[-\exp\left(-y'_{\tau_{\text{МАЖ}}}\right)\right],$$

$$d_2 = \exp\left[-\exp\left(-y'_{\text{П}}\right)\right],$$

$$d_3 = \exp\left[-\exp\left(-y'_{C_{\text{Fe}}}\right)\right],$$

$$d_4 = \exp\left[-\exp\left(-y'_{C_{\text{NaCl}}}\right)\right],$$

где $y'_{\tau_{\text{МАЖ}}}$, $y'_{\text{П}}$, $y'_{C_{\text{Fe}}}$, $y'_{C_{\text{NaCl}}}$ — безразмерные величины, линейно связанные со значениями времени обработки шихты в ВЭПМ $y_{\tau_{\text{МАЖ}}}$, пористости спеченного материала $y_{\text{П}}$ и содержания в смеси порошка железа $y_{C_{\text{Fe}}}$ и порообразователя NaCl $y_{C_{\text{NaCl}}}$.

МКО проводили для области значений технологических факторов, обеспечивающих получение качественных (без трещин, расслоений и разрушений) ВПМ. Для исследованного диапазона значений $\tau_{\text{МАЖ}} = 0 - 3,33$ ч и $C_{\text{NaCl}} = 0 - 36$ масс. % при использовании шихт Ni – NaCl дефектов ВПМ не наблюдалось. Введение в шихту порошка железа в количестве $C_{\text{Fe}} = 10,5$ масс. % приводит к частичному разрушению ВПМ при $\tau_{\text{МАЖ}} = 1,58$ ч и $C_{\text{NaCl}} = 29,1$ масс. %, а повышение C_{Fe} в шихте до 25,5 масс. % — к уменьшению диапазона значений $\tau_{\text{МАЖ}}$ и C_{NaCl} , обеспечивающих получение качественных ВПМ (рис. 4).

МКО проводили, используя показатели:

$D_{12} = \sqrt{d_1 d_2}$, обеспечивающий выбор технологии получения материалов с повышенной пористостью при минимальном времени МАЖ ($\tau_{\text{МАЖ}}$);

$D_{123} = \sqrt[3]{d_1 d_2 d_3}$, позволяющий оптимизировать технологию изготовления материалов с наибольшим содержанием в смеси порошка железа (C_{Fe});

$D_{1234} = \sqrt[4]{d_1 d_2 d_3 d_4}$, учитывающий концентрацию порообразователя NaCl (C_{NaCl}) в шихте, содержание которого стремились уменьшить. Результаты исследований влияния $\tau_{\text{МАЖ}}$, C_{Fe} и C_{NaCl} на средний размер частиц механически активированных шихт до (\bar{d}_0) и после (\bar{d}_1) обработки их в ступе, пористость спеченной заготовки $P_{\text{СП}}$ и показатели “желательности” D_{12} , D_{123} , D_{1234} при $D_{12} \geq 0,7$ представлены в таблице.

Анализ полученных результатов показывает, что при использовании технологии смешивания шихт Ni – NaCl формируется ВПМ с пористостью $P_{\text{СП}} = 55\%$. Использование МАЖ шихт Ni – NaCl способствует увеличению $P_{\text{СП}}$. Введение в шихту порошка Fe, также увеличивает пористость и повышает значения показателей “желательности” D_{123} и D_{1234} .

Таблица

Результаты исследований и МКО технологии получения ВПМ на основе шихт Ni – Fe – NaCl								
$\tau_{\text{МАЖ}}$, ч	C_{Fe} , масс. %	C_{NaCl} , масс. %	\bar{d}_0 , мкм	\bar{d}_1 , мкм	$P_{\text{СП}}$, %	D_{12}	D_{123}	D_{1234}
0*	0	18	283	142	55	0,77	0,60	0,61
0,42		29,1	176	226	57	0,76		0,63
1		36	174	225		0,73	0,58	
0,42	10,5	29,1	122	113	61	0,77	0,66	0,68
		18	179	120	59	0,76		0,65
0*			115	98	55			
1		36	172	196	65	0,75	0,65	0,69
		29,1	146	263	57	0,73	0,64	0,67
		18	179	201	56	0,72	0,63	0,63
0*	25,5	18	148	182	63	0,79	0,74	0,71
0,42		29,1	147	110	68			0,74
		18	197	118	64	0,78	0,73	0,70
		6,9	177	141	56	0,75	0,71	0,65
1				183	58	0,73	0,70	0,64
		18	145	115	57			0,68

* $\tau_{\text{МАЖ}} = 0$ ч — технология смешивания.

Оптимальные значения технологических факторов ($\tau_{\text{МАЖ}} = 0,42$ ч) и состав шихты ($C_{\text{Fe}} = 25,5$ масс. %, $C_{\text{NaCl}} = 29,1$ масс. %) позволяют получать ВПМ с максимальными значениями пористости $P_{\text{СП}} = 68\%$ и показателей “желательности” $D_{12} = 0,79$; $D_{123} = 0,74$; $D_{1234} = 0,74$. При этом используемые шихты характеризуются минимальными значениями среднего размера частиц после обработки шихт в ступе (\bar{d}_1), относительной плотности холоднопрессованной формовки и спеченной заготовки, а также максимальной относительной плотностью в насыпном состоянии. Оптимизированные значения $C_{\text{NaCl}} = 29,1$ масс. % и $\tau_{\text{МАЖ}} = 0,42$ ч являются оптимальными для всех исследуемых шихт Ni – NaCl ($D_{12} = 0,76$; $D_{123} = 0,60$; $D_{1234} = 0,63$) и Ni – Fe (10 масс. %) – NaCl ($D_{12} = 0,77$; $D_{123} = 0,66$; $D_{1234} = 0,68$).

Выводы

В результате МКО определены значения технологических факторов ($\tau_{\text{МАЖ}} = 0,42$ ч, $C_{\text{Fe}} = 0 - 25,5$ масс. %, $C_{\text{NaCl}} = 29,1$ масс. %), обеспечивающие получение ВПМ ($P_{\text{СП}} = 57 - 68\%$) на основе механически активированных в жидких средах шихт при повышенных значениях показателей “желательности” D_{12} , D_{123} , D_{1234} . Предложен способ изготовления ВПМ,

включающий обработку шихты ($C_{\text{Fe}} = 0 - 25,5$ масс. %, $C_{\text{NaCl}} = 29,1$ масс. %) в ВЭПМ в среде этилового спирта ($\tau_{\text{МАЖ}} = 0,42$ ч); формование ($p_{\text{ХП}} = 300$ МПа); отжиг (600 °С, 1 ч) в среде диссоциированного аммиака; отмывку порообразователя NaCl (100 °С, 1 ч) с последующей сушкой и спекание ($820 - 830$ °С, 1 ч) в среде диссоциированного аммиака.

Литература

1. Пат. 2127475 Рос. Федерация, МПК H01M4/88, B22F3/18. Способ изготовления рельефной пористой основы водородного электрода химического источника тока. Галкин В.В., Кулыга В.П., Лихоносов С.Д. и др. № 97113581; заявл. 8.06.97; опубл. 3.10.99.
2. Юсти Э., Винзель А. Топливные элементы. М.: Мир, 1964, 480 с.
3. Дорофеев Ю.Г., Сергеенко С.Н., Коломиец Р.В. Порошковые материалы на основе механохимически активированных шихт Fe-Ni и порошков Ni. Вестник Перм. Гос. Техн. ун-та. Пермь, 2004, № 10: Проблемы современных материалов и технологий, с. 48 – 52.
4. Новик Ф.С., Арсов Я.Б. Оптимизация процессов технологии металлов методами планирования экспериментов. М.: Машиностроение; София: Техника, 1980, 304 с.

Дорофеев Юрий Григорьевич — Южно-Российский государственный технический университет (НПИ) (г. Новочеркасск), доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой. Специалист в области материаловедения и технологии материалов.

Сергеенко Сергей Николаевич — Южно-Российский государственный технический университет (НПИ) (г. Новочеркасск), кандидат технических наук, доцент. Специалист в области материаловедения и технологии материалов.

Коломиец Роман Вячеславович — Южно-Российский государственный технический университет (НПИ) (г. Новочеркасск), аспирант. Специалист в области материаловедения и технологии материалов.

Скрипец Анастасия Викторовна — Южно-Российский государственный технический университет (НПИ) (г. Новочеркасск), студентка.