

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ИЗГОТОВЛЕНИЯ АНОДОВ НА ОСНОВЕ СПЛАВА СИСТЕМЫ АЛЮМИНИЙ-ИНДИЙ ДЛЯ ХИМИЧЕСКИХ ИСТОЧНИКОВ ТОКА

Еремеев Н.В. *, Еремеев В.В. *, Кондюков С.Л.**

*Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет),
МАИ, Волоколамское шоссе, 4, Москва, А-80, ГСП-3, 125993, Россия*

** e-mail: labomd@mail.ru*

*** e-mail: sezoom@mail.ru*

Одной из значимых проблем энергетики в современном машиностроении является задача создания новых источников энергоснабжения, что особенно актуально для таких сфер деятельности человека, как авиация и ракетостроение. Основным направлением данной работы явилась разработка научно обоснованной технологии изготовления анодов на основе сплава Al-In с целью получения мелкодисперсной, изотропной структуры, обеспечивающей равномерное растворение анода, снижающей питтингообразование и улучшающей энергетические и эксплуатационные характеристики.

Ключевые слова: анод Al-In, быстро закристаллизованный алюминиевый сплав, микроструктура алюминиевого сплава Al-In, центробежное литье, прессование с применением сдвиговой деформации.

В современном машиностроении одной из значимых проблем энергетики является задача создания новых источников энергоснабжения, что особенно актуально для таких сфер деятельности человека, как авиация и ракетостроение.

Наиболее широкое применение в системе электроснабжения космических кораблей получили химические источники тока (ХИТ) на основе алюминиевых анодов, в качестве катода использующие различные твердые, жидкие или газообразные окислители.

Одной из весьма удачных электрических систем на основе ХИТ, используемых для современных космических аппаратов, является система кислород—алюминий с жидким электролитом, в которую кислород поступает из окружающей среды.

К настоящему времени проведено достаточное количество исследований ХИТ с алюминиевым анодом [1—3], что позволило выявить условия и закономерности протекания электрохимических процессов на электродах. Аноды в большинстве случаев изготавливались из сплавов алюминия с такими металлами, как Ga, Sn, In. Тем не менее, высокие значения анодного потенциала и тока были получены в опытах с анодом из сплава Al-In. Установлено, что легирование алюминия индием обеспе-

чивает повышение электрохимической активности анода при фарадеевском КПД не менее 90%.

В то же время технология получения анодов на основе сплава системы Al-In связана с рядом трудностей. В большинстве случаев аноды изготавливаются в виде пластин (листов), прокатанных из плоского литого слитка. Индий образует с алюминием систему монотектического типа. При литье слитков в кристаллизатор размер зерна возрастает от периферии к центру, что связано со скоростью кристаллизации (разнозеренность по сечению); также при таких способах литья встречаются характерные дефекты: ликвационная неоднородность, усадочная и газовая пористость, окислительные и шлаковые включения. Введению индия препятствуют и трудности получения однородного материала из-за быстрого расслаивания сплава в жидком состоянии (рис. 1).

Прокатка заготовки приводит к анизотропии свойств (в особенности однонаправленная, рис. 2 и 3), которая обусловлена геометрической и кристаллографической текстурой, строчечным расположением включений и определенной ориентировкой (параллельно главной деформации растяжения) микроскопических и макроскопических расслоений. Поры, рыхлоты, окислительные и шлаковые включения размазываются в объеме листовой заго-

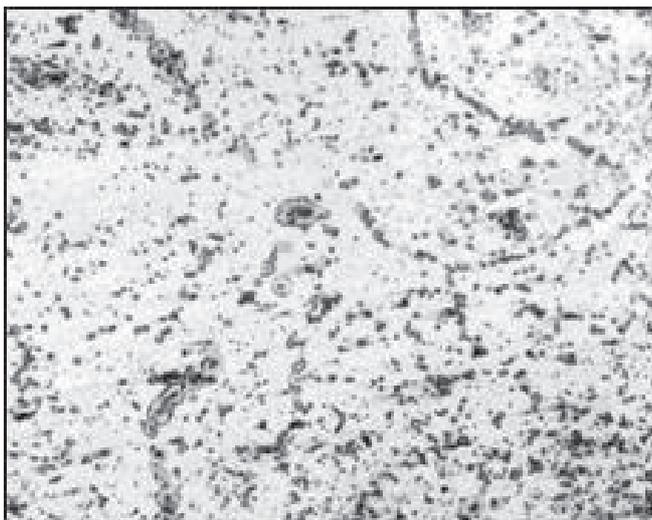
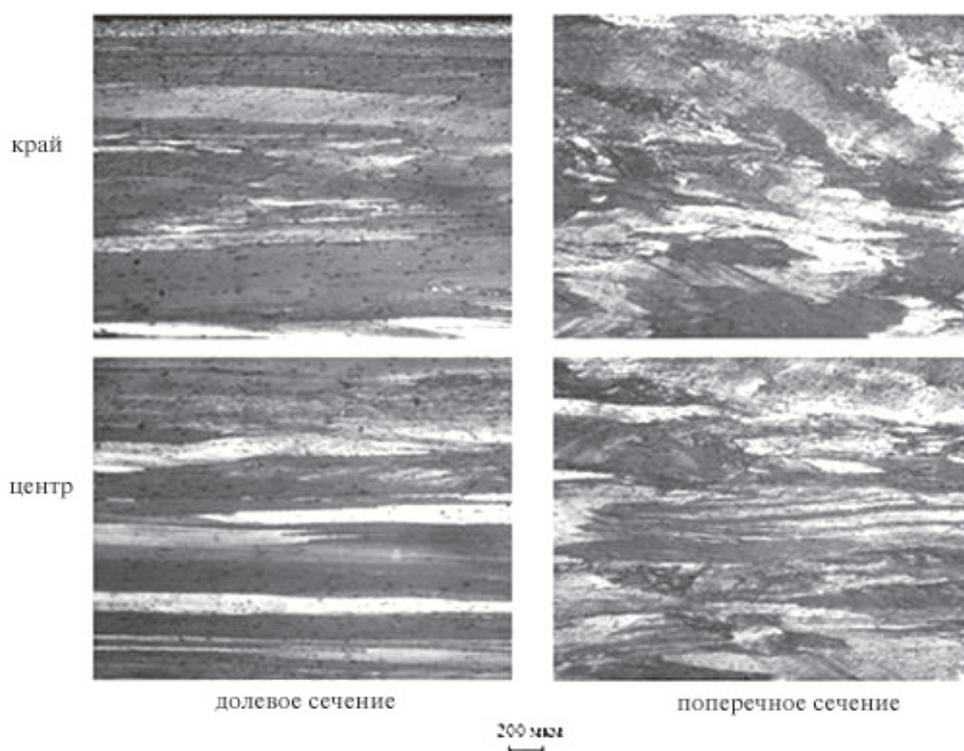


Рис. 1. Зеренная структура слитка сплава Al-0,5%In

Рис. 2. Микроструктура листа сплава Al-0,5%In, $h = 4,5$ мм

товки, образуя локальные места концентраторов напряжений.

Таким образом, основным направлением данной работы явилась разработка научно обоснованной технологии изготовления анодов ХИТ на основе сплава Al-In с целью получения мелкодисперсной, изотропной структуры, обеспечивающей равномерное растворение анода, снижающей питтингообразование и повышающей энергетические и эксплуатационные характеристики. Исследования, проведенные в МАИ (лаборатория УНПЛ «ТОМД») совместно с ОИВТ РАН, показали, что технологическая схема получения заготовок под аноды, вклю-

чающая получение кольцевой заготовки по аддитивной технологии центробежного высокоскоростного литья (рис. 4) и прессование с введением дополнительных сдвиговых деформаций в процессе выдавливания трубной заготовки (рис. 5), позволит в значительной степени проработать структуру сплава, измельчить фазовые включения и в результате обеспечить необходимый уровень свойств.

Основная трудность при литье сплавов Al-In заключается в организации равномерного распределения частиц индия (в твердом алюминии он не растворяется) по объему твердой заготовки, причиной ее является слишком значительная разница в температуре плавления алюминия индия (659 и 156 °С), а также высокая плотность последнего (6.5 г/см³). Введение традиционных модификаторов в сплав не

допускается, так как они (Ti, Zr, В) ухудшают электрохимические показатели.

Применение к данному сплаву технологии гранулирования или получения порошковых материалов также не целесообразно, поскольку дальнейшая подготовка заготовок путём брикетирования или спекания дорогостоящая и трудоёмкая.

Технология центробежного литья (ЦБЛ) благодаря высокой скорости охлаждения расплава и действию значительных нестационарных полей обеспечивает формирование в отливках субмикроструктур, что является необходимым условием для последующей деформации. Кроме

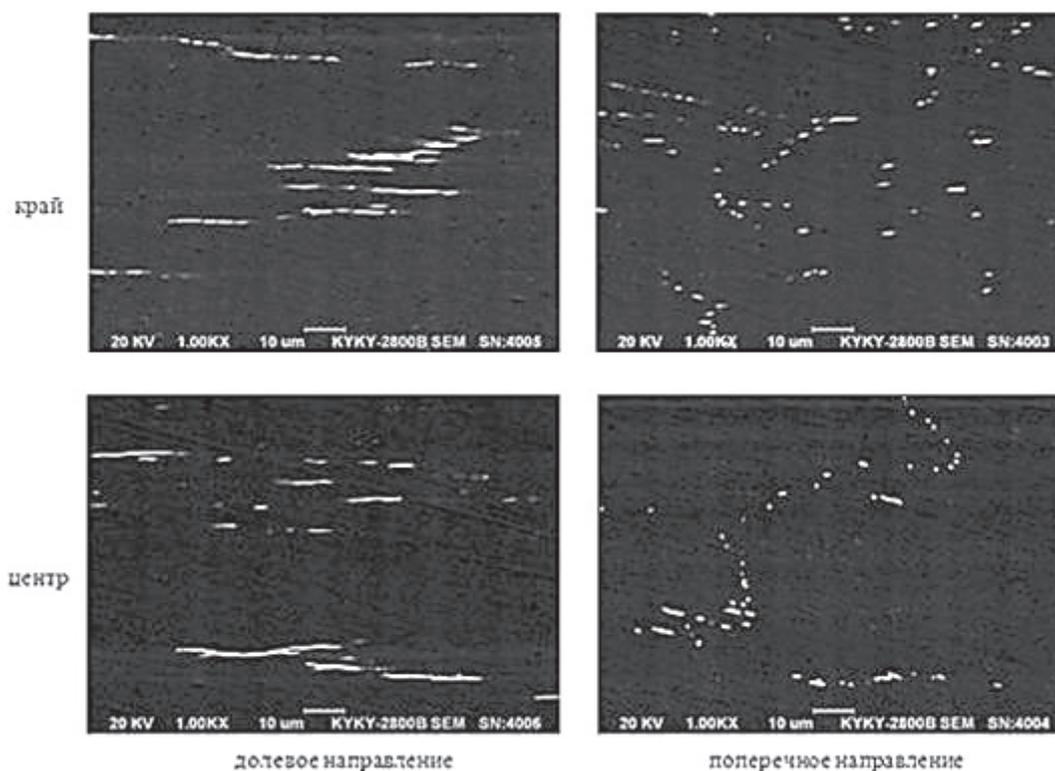


Рис. 3. Фазы в сечении листа сплава Al-0,5%In, $h = 4,5$ мм

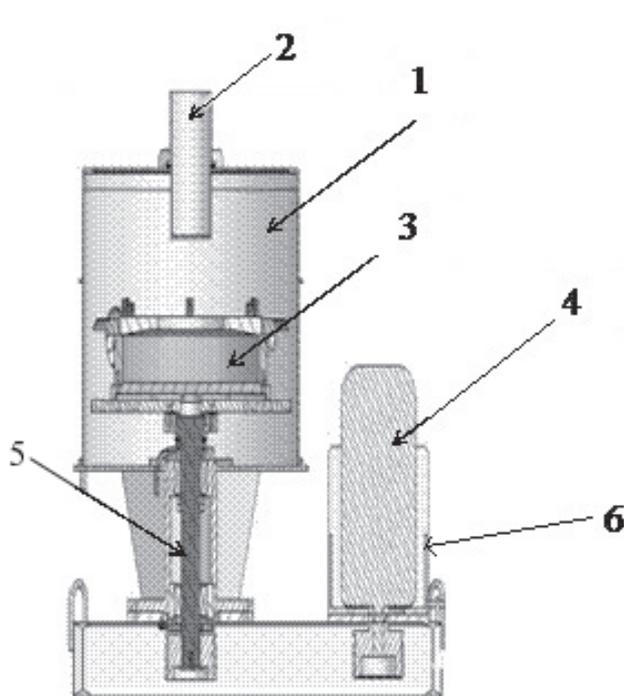


Рис. 4. Принципиальная схема установки центробежного литья: 1 — защитный кожух; 2 — заливная горловина; 3 — кристаллизатор; 4 — двигатель; 5 — привод; 6 — станина

того, вращательное движение жидкого расплава освобождает металл от газовых пузырей и различных неметаллических включений, увеличивая плотность и гомогенность строения отливки (рис. 6).

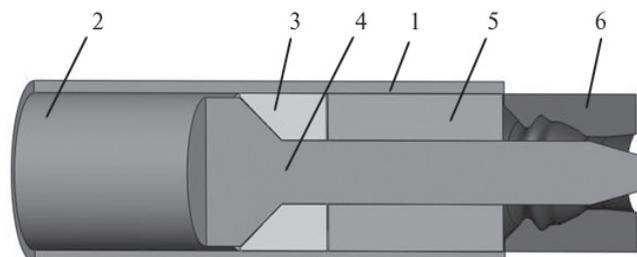


Рис. 5. Принципиальная схема прессования трубной заготовки: 1 — контейнер; 2 — пуансон; 3 — пресс-шайба; 4 — игла; 5 — заготовка; 6 — матрица

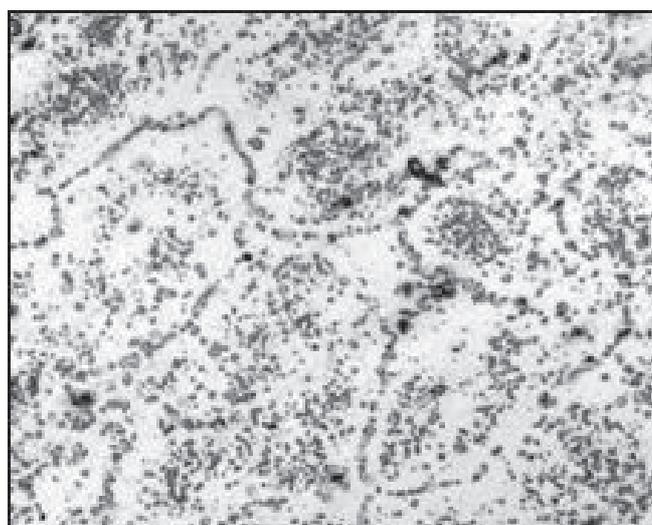


Рис. 6. Зеренная структура кольцевого слитка, полученного методом центробежного литья

В результате перемешивания расплава при формировании отливки сильно измельчается зерно за счет большого количества обломков дендритов. Сочетание повышенной скорости охлаждения и наличие модификаторов зародышевого действия приводит к предельному измельчению, фактором ограничения которого является переохлаждение на фронте кристаллизации. Механизм формирования такой специфической структуры может быть следующим: при большом числе активных центров кристаллизации в единице объема начинающие расти дендриты не успевают выбросить ветви второго порядка до соприкосновения с соседними (такими же) дендритами. Процесс кристаллизации отливки завершится на начальной стадии роста каждого дендрита. Наряду с измельчением зерна диспергируются и другие элементы среды, в частности частицы вторых фаз, микропоры и т.д. Причиной такого измельчения является также особенность ЦБЛ, связанная с возникновением центробежной силы и последующим давлением на каждый элементарный объем жидкого сплава.

При прессовании возможны деформация металла с наибольшими обжатиями по сравнению с другими видами обработки давлением и изготовление изделий самой различной конфигурации. Прессованием можно получить изделия из материалов, не поддающихся прокатке и волочению, благодаря тому, что заготовка при прессовании подвергается всестороннему сжатию, а также возможно создать такие условия, при которых возникающее в заготовке деформированное состояние будет приближаться к состоянию «чистый сдвиг». Механизм деформирования с использованием сжимающего гидростатического давления и деформаций сдвига позволяет активизировать процессы, протекающие в твердой фазе. Сдвиговые деформации благоприятно влияют и на снижение анизотропии свойств обрабатываемого материала. Это объясняет тенденцию к широкому использованию деформаций сдвига в различных процессах обработки металлов давлением.

В настоящее время в отечественной и зарубежной практике существует большое количество процессов с применением сдвиговых деформаций.

Как известно, физический механизм пластической деформации не зависит от характера нагрузки (сжатие, растяжение, кручение и т.д.), поскольку является следствием сдвигов, происходящих на границах и внутри групп зерен и каждого зерна.

Деформационное движение проходит не только на макроуровне с вовлечением зон деформации и переходных областей, но также на микроуровнях

со следующим механизмом пластической деформации.

Под нагрузкой в заготовке возникает критическое сдвигающее напряжение, которое вызывает скольжение кристаллов по определенным кристаллографическим плоскостям с наибольшим числом атомов. С увеличением деформации и ростом сопротивления сдвигу совершается переход скольжения на вторичные плоскости, при этом плоскости скольжения могут пересекаться. Такое скольжение с изгибом приводит к двойникованию с необратимым изменением формы зерен.

При дальнейшем повышении нагрузки увеличивается угол между сжимающей силой и плоскостью скольжения, растет сопротивление деформации. С участием дислокаций формируются полосы деформации и развиваются текстуры. Одновременные поэтапные изменения в структуре и текстуре приводят к локальному упрочнению (или разупрочнению), которым можно управлять, формируя межзеренные границы.

Механизм измельчения зерен начинается с увеличения углов разориентировок границ полос сдвига, образующихся вдоль главных макросдвигов. После определенной степени измельчения кристаллов начинает преобладать специфический механизм деформации — зернограничное проскальзывание, в том числе групповое, за счет новых дислокаций. Микросдвиги активизируются в случае неравновесных границ зерен.

При создании условий интенсивной пластической деформации (ИПД) протекают следующие физико-химические процессы:

- непрерывное пластическое течение заменяется локализованным течением в микроплоскостях сдвига, ориентированных вдоль континуальных линий скольжения;

- полосы сдвига, формирующиеся в направлении главных касательных напряжений, действуют как носители макродеформаций на значительно более тонком уровне, чем размер зерна;

- множественное поперечное скольжение в узких полосах сдвига приводит к образованию границ фрагментов с большими углами и к ослаблению текстуры;

- в условиях простого сдвига совершается относительно непродолжительная стадия внутризеренного скольжения с ранним переходом к микролокализации в полосах сдвига, зернограничному скольжению и к вращению фрагментов (для восстановления их равновесия). Как показано в [4—10], решение проблемы объемной обработки простым сдвигом может быть достигнуто при равноканаль-

ном углом продавливания (РКУП). При этом в исследованиях металлофизиков с середины 90-х годов цель использования РКУП — приблизиться к созданию материалов с наноструктурой и ультрамелкозернистой структурой (максимальные размеры зерна 0,1 и 1 мкм соответственно).

Однако промышленное применение данных технологий весьма ограничено в связи с тем, что они сложны в исполнении, трудоемки, требуют специального дорогостоящего оборудования и в основе не достигают требуемого результата.

Метод прессования полуфабрикатов через матрицу с винтовыми выступами при правильном выборе положения сечения изменения угла поворота большой оси эллипса позволяет обеспечить деформацию «чистый сдвиг» в значительной части деформируемой среды. Такой способ вносит особенности только в процесс изготовления матрицы, а дальнейшее осуществление технологического процесса идентично обычному прессованию и не требует иного специализированного оборудования, однако до настоящего времени этот способ и методика расчета матрицы применялись лишь для получения полуфабриката с прямоугольным профилем.

Как показывает опыт работ, кардинальное повышение комплекса механических свойств и измельчение литой зеренной структуры до наноразмеров возможно за счет интенсификации сдвиговых деформаций в процессе прессования полуфабрикатов. Наиболее рациональным способом создания дополнительных сдвиговых деформаций является вращение деформируемой среды в очаге деформации.

Характерным достоинством разрабатываемой технологии [11], в отличие от аналогов, является возможность регулирования в процессе деформации значительного ряда факторов и, соответственно, получение в конечном изделии оптимально возможных для данного материала свойств. При этом данная технология реализуется с использованием традиционного оборудования.

Процесс проектирования матрицы [12, 13] реализует собой подход по постепенной трансформации эллипсного сечения на входе в обжимающую часть матрицы в круглое сечение. Эллиптические сечения поворачиваются относительно оси матрицы так, чтобы пресс-остаток свободно извлекался из матрицы. Данное условие и технические требования исключают возможность образования «мертвых» зон при пластическом течении деформируемой среды. Предложенная конструкция матрицы позволяет создать дополнительные деформации сдвига при прессовании. Увеличение сдвиговых деформаций обеспечивает уменьшение усилия

прессования и благоприятные граничные условия при пластическом течении деформируемой среды, что значительно снижает вероятность появления растягивающих напряжений на выходе из матрицы.

Предложенный подход проектирования позволяет в широких интервалах изменять профиль обжимающей части матрицы (рис. 7) и за счет этого управлять напряженно-деформированным состоя-

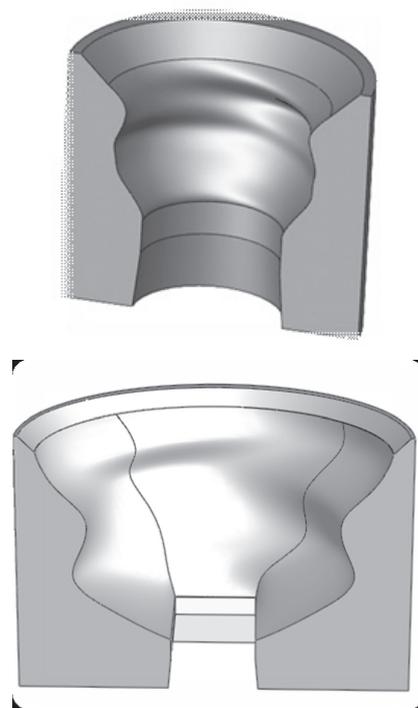


Рис. 7. Трехмерная модель матрицы

нием сплошной среды при ее пластическом течении. Математическое моделирование (рис. 8) позволяет рассчитывать кинематические параметры, накопленную деформацию вдоль линий тока, оценивать возможность получения качественных полуфабрикатов в зависимости от основных геометрических параметров профиля обжимающей части матрицы и технологических параметров.

Анализ металлографических структур полученных заготовок под анод по предложенной технологии показал, что при прессовании через винтовую матрицу происходит интенсивное измельчение литой зеренной структуры сплава (рис. 9), а также дробление и измельчение частиц индия, которые достаточно равномерно распределяются в объеме заготовки анода (рис. 10).

Выводы

Технологический процесс, включающий получение кольцевой заготовки по аддитивной технологии центробежного высокоскоростного литья и прессование с введением дополнительных сдвиговых деформаций в процессе выдавливания трубной

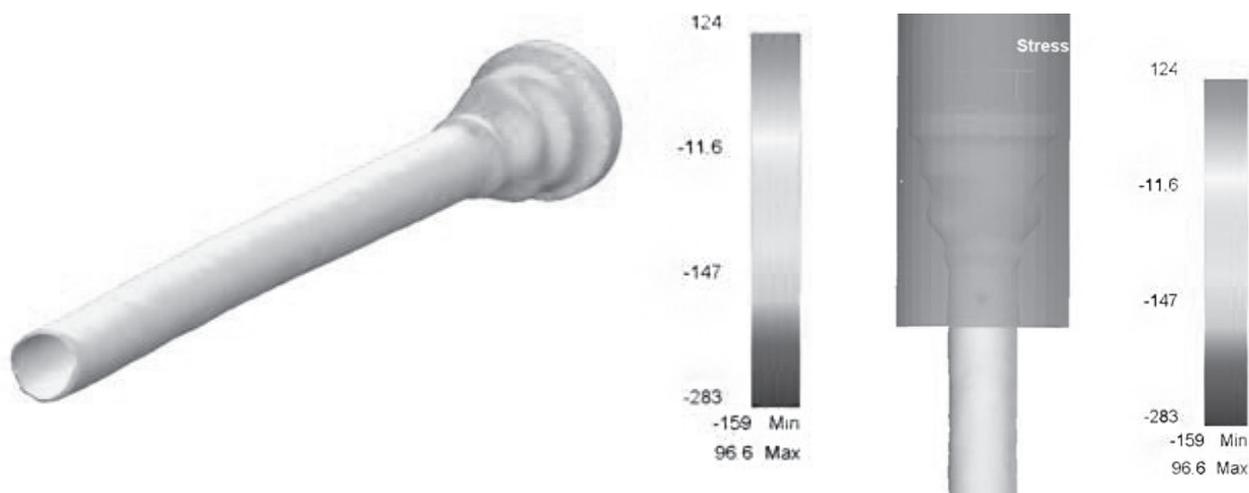


Рис. 8. Накопленная деформация при прессовании трубной заготовки

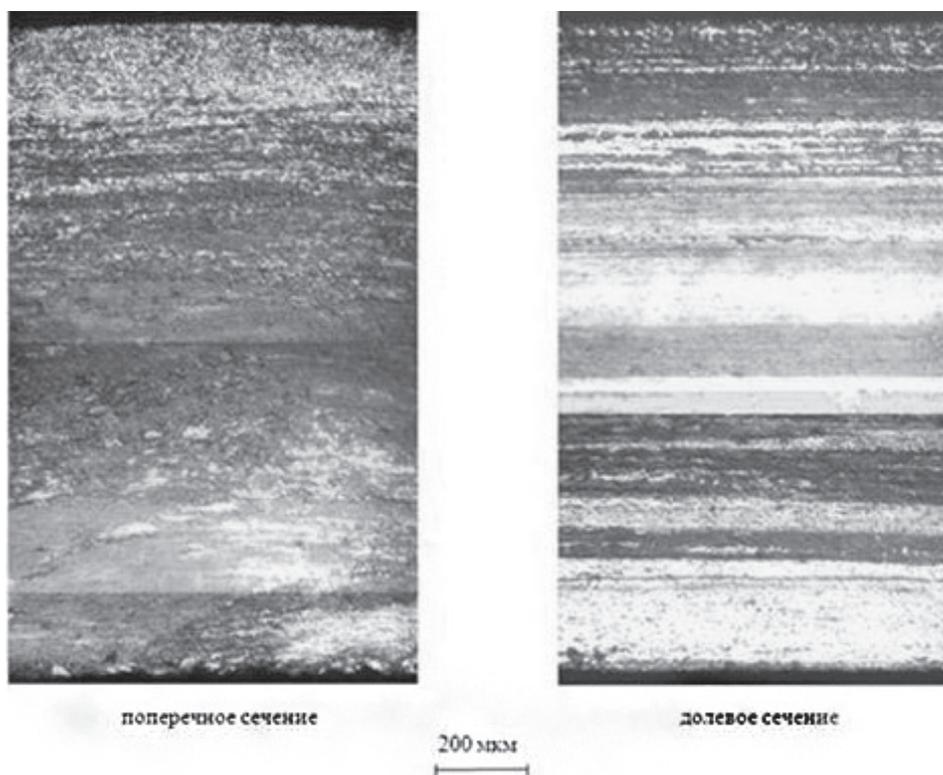


Рис. 9. Микроструктура прессованной трубы из сплава Al-0,5%In

заготовки, обладает значительными преимуществами по сравнению с традиционным. Однако для достижения более высоких результатов требуется более детальная отработка технологических режимов центробежного литья заготовок, разработка теоретически обоснованных подходов деформационных параметров прессования и конструирования инструмента с целью получения оптимально возможного комплекса свойств и регламентированной структуры получаемых полуфабрикатов.

Библиографический список

1. Жук А.З., Клейменов Б.В., Школьников Е.И., Берш А.В. и др. Алюмоводородная энергетика / Под ред. А.Е. Шейндлина. — М.: ОИВТ РАН, 2007. — 278 с.
2. Жук А.З., Илюхина А.В., Илюхин А.С., Клейменов Б.В., Нагаяма М. Температурная зависимость поляризационных и коррозионных характеристик различных сплавов алюминия в щелочном электролите // Электрохимическая энергетика. 2013. Т. 13. №2. С. 83-89.
3. Кравченко Л.Л., Окорокова Н.С., Пушкин К.В., Северук С.Д., Фармаковская А.А. Влияние свойств катода гидронного источника тока с алюминиевым анодом на эффективность его работы в режиме гене-

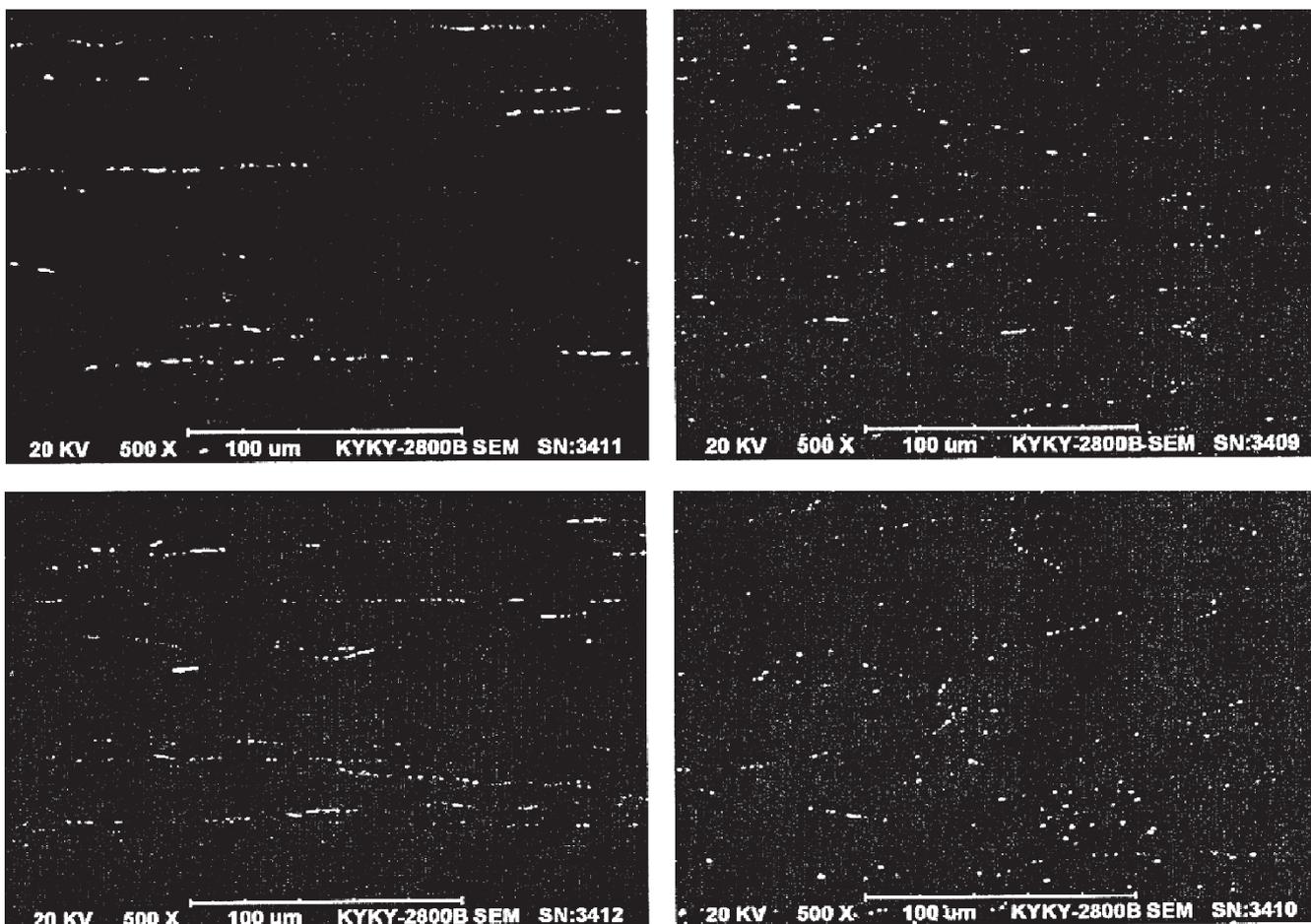


Рис. 10. Фазы в сечении трубы сплава Al-0,5%In

- ратора водорода // Вестник Московского авиационного института. 2011. Т. 18. № 3. С. 74-81.
4. *Бережной В.Л.* Технологический анализ способов прессования через матрицу с поперечными напряжениями трения, кручения и сдвига // *Технология легких сплавов*. 2007. № 3. С. 84-90.
 5. *Benedyk J.C.* Review and Analysis of Emerging Extrusion Processes. Part 1: KOB0 and ECAE Extrusion Processes // *Light Metal Age*. 2001. Pp. 40-47.
 6. *Korbel A., Bochniak W.* Method of Plastic Forming of Materials. Patent US №5737959A. 14.04.1998.
 7. *Бережной В.Л.* Технологический анализ равноканального углового прессования заготовок // *Технология легких сплавов*. 2007. № 1. с. 109-117.
 8. *Бейгельзимер Я.Е., Сынков С.Г., Орлов Д.В., Решетов А.В.* Винтовая экструзия // *Кузнечно-штамповочное производство. Обработка материалов давлением*. 2004. № 6. С. 15-22.
 9. *Бережной В.Л., Щерба В.Н., Батулин А.И.* Прессование с активными силами трения. — М.: Металлургия, 1988. — 288 с.
 10. *Laue K. and H. Stenger.* Extrusion: Processes. Machinery. Tooling. — ASM, New York, 1981. — 457 p.
 11. *Понов В.В., Еремеев В.В., Еремеев Н.В.* Способ прессования прутков из дисперсно-упрочненных алюминиевых сплавов и матрица для прессования прутков из дисперсно-упрочненных алюминиевых сплавов. Патент RU №2562594 С2. Бюлл. №25, 10.09.2015.
 12. *Петров А.П., Еремеев В.В., Беспалов А.В.* Возможности конечно-элементного моделирования винтового прессования // *Технология легких сплавов*. 2007. № 1. С. 121-125.
 13. *Петров А.П., Еремеев В.В., Беспалов А.В.* Проектирование матрицы для прессования профилей из алюминиевых сплавов с интенсивными сдвиговыми деформациями // *Технология легких сплавов*. 2008. № 4. С. 65-69.

TECHNOLOGICAL SPECIFICS OF MANUFACTURING OF ANODES BASED ON ALUMINUM-INDIUM ALLOYS SYSTEM FOR CHEMICAL CURRENT SOURCES

Eremeev N.V.* , Eremeev V.V.* , Kondyukov S.L.**

*Moscow Aviation Institute (National Research University),
MAI, 4, Volokolamskoe shosse, Moscow, A-80, GSP-3, 125993, Russia*

** e-mail: labomd@mail.ru*

*** e-mail: sezoom@mail.ru*

Abstract

Presently, one of the meaningful problems in modern machine building consists in creating new electric power sources. It is of special importance for such human field of activities as aircraft and spacecraft building.

Chemical current sources (CCS) based on aluminum anodes, where various solid, liquid or gas oxidizers used as cathodes, found an extensive application in spacecraft electric power systems. Very often, the modern methods of such sources design, however, turn out rather complicated and energy consuming.

One of the most successful electrical systems based on CCS, applied in modern spacecraft, is an oxygen-aluminum system with liquid electrolyte, consuming oxygen from the environment.

In most cases, anodes are made of aluminum alloying with such metals as Ga, Sn, In. Nevertheless, the high values of anode potential and current were obtained while the experiments with Al-In alloy anode. It was found, that aluminum doping with Indium ensures anode electrochemical activity with faraday efficiency no less than 90%.

Thus, this work was focused on developing the scientifically substantiated technology of anode manufacturing based on Al-In alloy to ensure highly dispersed, isotropic structure to provide a uniform anode dissolution, decreasing pitting formation, and, as a consequence, increasing energy and performance characteristics.

The main difficulty while Al-In alloys casting consists in organizing a uniform indium particles distribution (which is not soluble in a solid aluminum) over the solid base metal volume. The reason to it stems from too large difference between aluminum and indium melting points (659°C and 156°C respectively), as well as high density of the latter (6.5 g/cm³). Introduction of traditional modifiers into the alloy is unacceptable, since they (Ti, Zr, B) aggravate the electrochemical figures.

The studies conducted in MAI (laboratory UNPL "TOMD") allowed develop technological scheme for obtaining anodes' blanks. The scheme includes obtaining ring blanks using additive technology of centrifugal casting and pressing by using shear deformation during

pipe billet extrusion. It will allow work out sufficiently the alloy structure, grind up the phase inclusions and, as a result, ensure the necessary properties' level.

A distinctive advantage of the developed technology compared to the analogues is the possibility of regulating of a significant number of factors during the deformation process and, accordingly, to obtain the best possible material's characteristics in the final product. This technology is realized herewith using traditional equipment.

Keywords: anode Al-In, rapidly solidified aluminum alloy, aluminum alloy Al-In microstructure, centrifugal casting, pressing by using shear deformation.

References

1. Zhuk A.Z., Kleimenov B.V., Shkol'nikov E.I., Bersh A.V. *Alyumovodorodnaya energetika* (Alumo-hydrogen energetics), Moscow, OIVT RAN, 2007, 278 p.
2. Zhuk A.Z., Ilyukhina A.V., Ilyukhin A.S., Kleimenov B.V., Nagayama M. *Elektrokhimicheskaya energetika*, 2013, vol. 13, no. 2, pp. 83-89.
3. Kravchenko L.L., Okorokova N.S., Pushkin K.V., Sevruk S.D., Farmakovskaya A.A. *Vestnik Moskovskogo aviatsionnogo instituta*, 2011, vol. 18, no. 3, pp. 74-81.
4. Bereznoi V.L. *Tekhnologiya legkikh splavov*, 2007, no. 3, pp. 84-90.
5. Benedyk J.C. Review and Analysis of Emerging Extrusion Processes. Part 1: KOB0 and ECAE Extrusion Processes. *Light Metal Age*, 2001, pp. 40-47.
6. Korbel A., Bochniak W. Method of Plastic Forming of Materials. *Patent US №5737959A*, 14.04.1998.
7. Bereznoi V.L. *Tekhnologiya legkikh splavov*, 2007, no. 1, pp. 109-117.
8. Beigel'zimer Ya.E., Synkov S.G., Orlov D.V., Reshetov A.V. *Kuznechno-shtampovoechnoe proizvodstvo. Obrabotka materialov davleniem*, 2004, no. 6, pp. 15-22.
9. Bereznoi V.L., Shcherba V.N., Baturin A.I. *Pressovanie s aktivnymi silami treniya* (Extrusion with active friction forces), Moscow, Metallurgiya, 1988, 288 p.
10. Laue K. and Stenger N. *Extrusion: Processes. Machinery. Tooling*. ASM, New York, 1981, 457 p.
11. Popov V.V., Eremeev V.V., Eremeev N.V. *Patent RU №2562594 S2*, 10.09.2015.
12. Petrov A.P., Eremeev V.V., Bepalov A.V. *Tekhnologiya legkikh splavov*, 2007, no. 1, pp. 121-125.
13. Petrov A.P., Eremeev V.V., Bepalov A.V. *Tekhnologiya legkikh splavov*, 2008, no. 4, pp. 65-69.