

О ПРИПОВЕРХНОСТНОМ СЛОЕ ЧАСТИЦ В ИНЖЕКЦИОННОЙ ТЕХНОЛОГИИ СИНТЕЗА МЕТАЛЛОКОМПОЗИТНОГО ЭЛЕКТРОДА

Представлено результати чисельного моделювання механізмів утворення і розвитку приповерхнього шару мікрочастинок для інжекційної технології синтезу металокомпозитного електрода, а також екрануючого впливу цього шару на дисперсну фазу високошвидкісного полідисперсного двофазного потоку, що транспортує інжектуючі мікрочастинки до поверхні металокомпозита.

Представлены результаты численного моделирования механизмов образования и развития приповерхностного слоя микрочастиц для инжекционной технологии синтеза металлокомпозитного электрода, а также экранирующего воздействия этого слоя на дисперсную фазу высокоскоростного полидисперсного двухфазного потока, транспортирующего инжектируемые частицы к поверхности металлокомпозита.

The results of computational modeling of mechanisms of formation and development of the near-surface layer of particles for the injection technology of the metal-composit electrode synthesis and shielding effect of this layer on the dispersed phase of high-speed polydispersed two-phase flow transporting injected particles to the metal-composit surface have been presented.

Введение

В последние годы усиливается интерес к разработкам в области литиевых источников тока [1]. Улучшение технологических и электрохимических характеристик композитных функциональных материалов для электродов источников тока может быть достигнуто с применением принципиально новых технологий синтеза металлокомпозитных электродных структур, основанных на инъекции двухфазными струями частиц дисперсной фазы из литированных оксидов металлов в приповерхностный слой проводника [2]. Известно, что формируемые при механической активации оксидные материалы характеризуются субмикронным размером частиц. Высокая дисперсность способствует проведению процесса внедрения/экстракции ионов лития в кинетическом режиме, что важно для электродов сильноточных быстродействующих первичных и вторичных источников тока [3].

Анализ публикаций

Характерным для газодинамической инъекции двухфазными струями частиц дисперсной фазы из литированных оксидов металлов в приповерхностный слой металлической матрицы электрода является разгон микрочастиц в потоке холодного или слабоподогретого газа, поэтому образование прочного сцепления на контакте с основой возможно только за

счет преобразования кинетической энергии частиц при ударе в разогрев и деформацию материала основы [4]. Исследование процессов соударения потока твердых оксидных микрочастиц (в пределах диапазонов размеров 0,01 – 20 мкм и скоростей 100 – 800 м/с) с преградой из матричного металла электрода представляет значительный фундаментальный и практический интерес.

Специфической особенностью инъекции оксидных микрочастиц в приповерхностный слой матричного металла электрода относительно газодинамического напыления металлических порошков является перемещение области локализации пластической деформации от ударяющей частицы к ударяемой поверхности, теплофизические процессы на которой и определяют механизм закрепления частицы [5].

Известно, что одной из основных технологических проблем оптимизации динамических параметров при высокоэнергетической обработке материалов является экранирование обрабатываемой поверхности продуктами эрозии. Например, величина ослабления лазерного излучения эрозионным факелом продуктов эрозии с поверхности природных материалов под действием интенсивного лазерного излучения определяется помимо селективного поглощения излучения молекулами газов, входящих в его состав, также поглощением и рассеянием излучения аэрозолем (размеры частиц 0,06-0,15 мкм), экранированием твердыми осколочными частицами (размеры частиц 1-60 мкм) и брызгами расплава (размеры частиц 10-80 мкм), выбрасываемыми с облучаемой поверхности [6].

При воздействии высокоскоростной двухфазной струи, включающей разогнанные для инъекции частицы дисперсной фазы, на поверхность металлокомпозита в процессе его формирования, некоторые частицы вследствие разных причин не закрепляются в металлокомпозите в процессе удара о его поверхность. Эти частицы присутствуют вблизи поверхности формируемого металлокомпозита в зоне воздействия высокоскоростной двухфазной струи до тех пор, пока не будут вынесены из неё транспортирующим новые порции инжектируемых частиц газом [7].

Принято считать [8], что профиль скорости сверхзвуковой струи транспортирующего газа, вытесняемой вдоль формируемой поверхности (в рассматриваемом случае – поверхности металлокомпозита), 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.

Кратковременное присутствие не закрепившихся в формируемом металлокомпозите при ударном взаимодействии оксидных частиц, временно локализованных вблизи его поверхности, может привести к их столкновениям с частицами, транспортируемыми в составе высокоскоростной двухфазной струи. Каждое такого рода столкновение способно существенно изменить импульс разогнанной для инъекции

оксидной частицы как по величине, так и по направлению, и вывести его за пределы диапазона осуществимости инъекции.

Постановка задачи

Потребность в оценке степени экранирования поверхности формируемого металлокомпозита частицами, вследствие разных причин не закрепившимися в процессе удара о его поверхность, связано с необходимостью обеспечения экономически целесообразного и эффективного использования таких ресурсов, как электроэнергия, сжатый газ, порошки электрохимически активных оксидов и т. д. Поэтому исследование механизмов образования и развития приповерхностного слоя частиц для инъекционной технологии синтеза металлокомпозитного электрода, а также экранирующего воздействия этого слоя на дисперсную фазу высокоскоростного полидисперсного двухфазного потока, транспортирующего инжектируемые частицы к поверхности металлокомпозита при его формировании, является важной задачей. Это и определяет главную цель данной работы.

Основная часть

Модельное приближение механизмов формирования приповерхностного экранирующего слоя частиц.

Рассмотрим в качестве модельного монодисперсный, моноскоростной поток равномерно распределенных в пространстве и разогнанных для инъекции частиц, налетающих на поверхность металлокомпозита вдоль нормали к ней. В этом приближении воздействие дисперсной фазы на поверхность может быть охарактеризовано количественно частотой ν ударов частиц по площадке единичного сечения. Этот параметр определяется в совокупности площадью сечения S двухфазной струи, скоростью V и объемной концентрацией n частиц дисперсной фазы в пределах этой струи:

$$\nu = S \cdot v \cdot n \quad (1)$$

Образуем отношением частоты $\nu_{от}$ событий отскоков частиц к частоте ν ударов по поверхности всех частиц, на нее налетающих, параметр $K_0 = \nu_{от} / \nu$, определив таким образом коэффициент отскока с диапазоном возможных значений в пределах от 0 до 1 [5].

Эффективное поперечное сечение столкновения σ (или просто сечение столкновения) для одинаковых частиц, характеризуемых диаметром D , принято [9] определять соотношением:

$$\sigma = \pi \cdot D^2. \quad (2)$$

Обозначим символом $S_{эк}$ площадь части поверхности, экранируемую локализованными вблизи неё частицами:

$$S_{эк} = \sigma \cdot N, \quad (3)$$

где N – число частиц над 1 см^2 поверхности.

Частоту $V_{\text{от}}$ событий отскоков от поверхности (от площадки в 1 см^2) налетающих на нее в составе высокоскоростной двухфазной струи частиц, проникающих через экранирующий слой, состоящий из локализованных вблизи поверхности частиц, определим соотношением:

$$V_{\text{от}} = K_0 \frac{S - S_{\text{эк}}}{S} \cdot v. \quad (4)$$

Частоту $V_{\text{сч}}$ событий соударений частиц приповерхностного экранирующего слоя и частиц из высокоскоростной двухфазной струи, определим соотношением:

$$V_{\text{сч}} = \frac{S_{\text{эк}}}{S} \cdot v. \quad (5)$$

Используя соотношения (4) и (5), сформируем функциональную связь величин $\frac{S_{\text{эк}}}{S}$ и K_0 , соответствующую условию равенства интенсивностей событий отскоков частиц высокоскоростной двухфазной струи от поверхности и от частиц, локализованных вблизи поверхности:

$$\frac{S_{\text{эк}}}{S} = \frac{K_0}{K_0 + 1}. \quad (6)$$

График функции (6) представлен на Рис. 1. Отметим, что на координатном поле Рис. 1 над линией равной интенсивности пополнения экранирующего приповерхностного слоя частицами по механизмам отскоков и соударений преобладает по интенсивности механизм соударений между частицами, а под линией – механизм отскоков частиц от поверхности.

Пополнение приповерхностного слоя частицами, не закрепившимися на поверхности в процессе ударного взаимодействия.

С учетом соотношений (4) и (3) определим функциональную зависимость от времени t числа частиц N в экранирующем приповерхностном слое в приближении формирования его исключительно за счет отскоков частиц от поверхности:

$$N = v_{\text{от}} \cdot t = K_0 \frac{S - S_{\text{эк}}}{S} \cdot v \cdot t = K_0 \frac{S - \sigma \cdot N}{S} \cdot v \cdot t. \quad (7)$$

Прирост dN количества частиц, составляющих экранирующий приповерхностный слой в момент времени t , за бесконечно малое время dt определим соотношением:

$$dN = K_0 \cdot \left(1 - \frac{\sigma \cdot N}{S}\right) \cdot v \cdot dt. \quad (8)$$

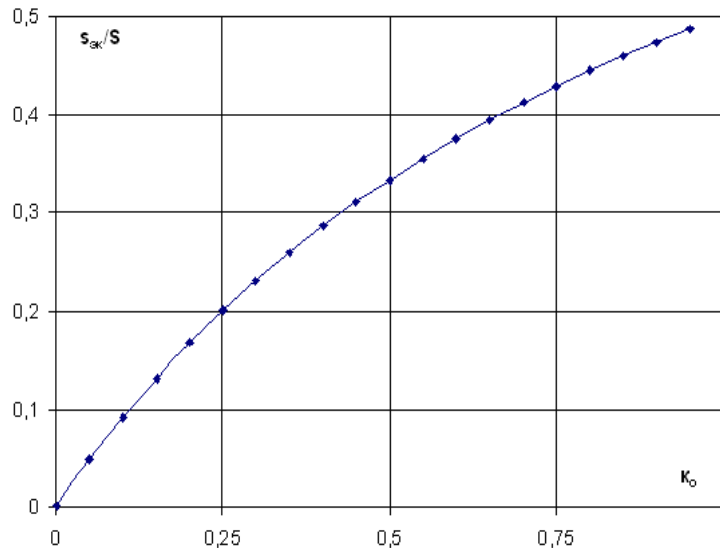


Рисунок 1 - Линия равной интенсивности пополнения частицами приповерхностного экранирующего слоя по механизмам соударений их с поверхностью и с частицами этого слоя

Решение уравнения (8), представим в виде:

$$N = \frac{S}{\sigma} \left(1 - e^{-\frac{\sigma \cdot k_0 \cdot v \cdot t}{s}} \right). \quad (9)$$

Функция (9), характеризующая зависимость от времени числа частиц N (над 1 см^2 поверхности) в экранирующем приповерхностном слое с учетом фактора уменьшения доступной для инжектируемых частиц поверхности вследствие ее экранирования, представлена на Рис. 2а (линия 2) в сравнении с линейной зависимостью

$$N = k_0 \cdot v \cdot t \quad (10)$$

(линия 1), не учитывающей этого фактора, рассчитанная для одного и того же набора численных значений параметров k_0 , v и σ .

Отметим, что в момент отскока от поверхности частицы имеют преимущественно нулевой в направлении касательной к этой поверхности импульс, что определяет неизбежность существования интервала времени, в течение которого струей транспортирующего газа (или другим способом) таким частицам передается соответствующий импульс и происходит их вынос из экранирующего слоя.

В дальнейших оценках используем приближение равенства этого интервала времени для всех частиц, а именно, – что каждая пополнившая экранирующий слой частица покидает его через время $\tau_{ср}$ после момента пополнения.

На Рис. 2б представлен пример полученных численными методами зависимостей от времени числа частиц N (над 1 см^2) в экранирующем слое как с учетом (линия 2), так и без учета (линия 1) фактора уменьшения

доступной для инжектируемых частиц поверхности мишени вследствие ее экранирования при условии выхода частиц из “облака” через время τ_{cp} после входа. Отметим, что “равновесное” количество N частиц в экранирующем слое над единицей поверхности может определяться балансом пополнения отскокившими или не закрепившимися в процессе удара о поверхность частицами и сдувания их приповерхностным газовым потоком, транспортирующим частицы за пределы области воздействия высокоскоростного двухфазного потока на поверхность. Формирование за время $t = \tau_{cp}$ стационарного в последующем экранирующего слоя с числом составляющих его частиц, определяемым соотношением:

$$N = k_0 \cdot v \cdot \tau_{cp} \quad (11)$$

наблюдается в рамках модели, не учитывающей фактор уменьшения доступной для инжектируемых частиц поверхности вследствие ее экранирования (линия 1 Рис. 2б). Учет этого фактора (линия 2 Рис. 2б) приводит к появлению эффекта колебательной релаксации числа частиц экранирующего слоя к меньшим относительно определяемых по формуле (11) значениям.

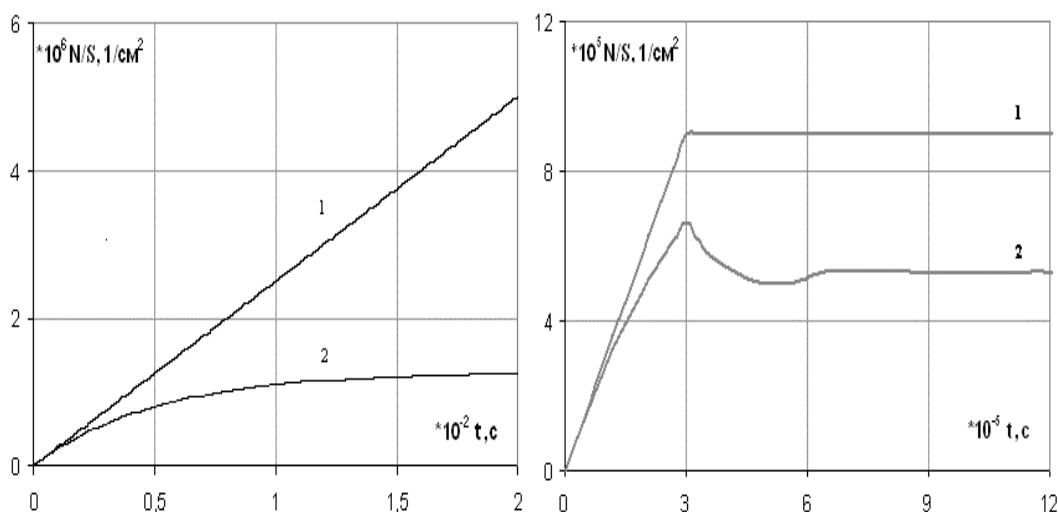


Рисунок 2 - Примеры динамик формирования экранирующего поверхность слоя отскакивающими от нее частицами без учета (а) и с учетом (б) выхода частиц из него через время τ_{cp} после входа, а также без учета (1) и с учетом (2) уменьшения доступной для инъекции частицами поверхности вследствие ее экранирования.

Пополнение приповерхностного слоя соударениями частиц над поверхностью

С учетом соотношений (5) и (3) определим функциональную зависимость числа частиц в экранирующем поверхности слое, формируемом по механизму соударений между частицами, от времени:

$$N = N_0 + v_{\text{сч}} \cdot t = N_0 + \frac{s_{\text{эк}}}{s} \cdot v \cdot t = N_0 + \frac{\sigma \cdot N}{s} \cdot v \cdot t. \quad (12)$$

Определим прирост dN количества частиц экранирующего слоя за бесконечно малое время dt соотношением:

$$dN = \frac{\sigma \cdot N \cdot v}{s} dt. \quad (13)$$

Решение уравнения (13) представим в виде:

$$N = N_0 \cdot e^{\frac{\sigma \cdot v \cdot t}{s}}. \quad (14)$$

На Рис. 3 приведены примеры зависимостей от времени числа частиц в экранирующем слое как без учета (линия 1), так и с учетом (линия 2) выхода частиц из этого слоя через время $\tau_{\text{ср}}$ после входа, рассчитанных для одного и того же набора численных значений параметров v , σ и N_0 .

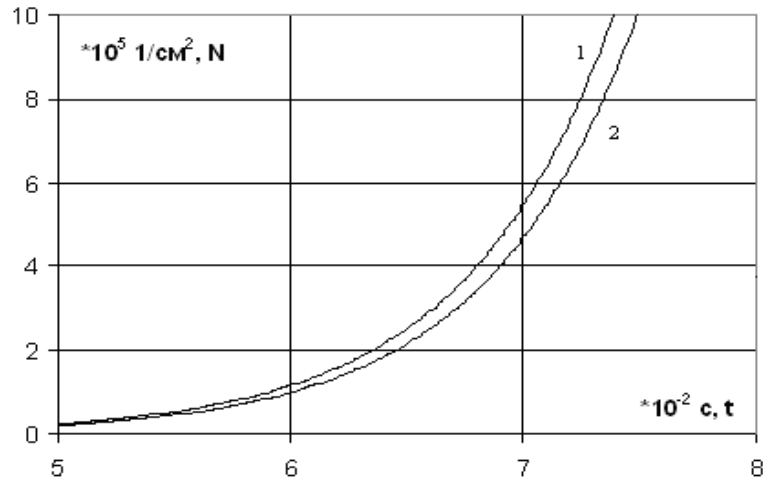


Рисунок 3 - Динамика образования экранирующего слоя при формировании его соударениями между частицами без учета (1) и с учетом (2) выхода частиц из него через время $\tau_{\text{ср}}$ после входа

На Рис. 4. приведена полученная численными методами двумерная зависимость величины t длительности формирования (только соударениями между частицами) экранирующего слоя, перекрывающего 50% поверхности, от среднего времени $\tau_{\text{ср}}$ пребывания частиц в этом слое и частоты v , рассчитанная для одного и того же набора численных значений параметров σ и N_0 . Из результатов модельных расчетов, представленных на Рис. 4, следует, что множеству сочетаний варьируемых параметров в пределах диапазонов для частоты $v - (1-9) \cdot 10^8 \text{ 1/(с} \cdot \text{см}^2)$ и времени $\tau_{\text{ср}} - (1-10) \cdot 10^{-5} \text{ с}$ соответствует диапазон $0,013 - 0,173 \text{ с}$ длительностей

развития 50% –го экранирования поверхности динамической структурой в виде приповерхностного слоя частиц.

Пополнение частицами приповерхностного экранирующего слоя в общем случае происходит при совместном проявлении обоих упомянутых выше механизмов.

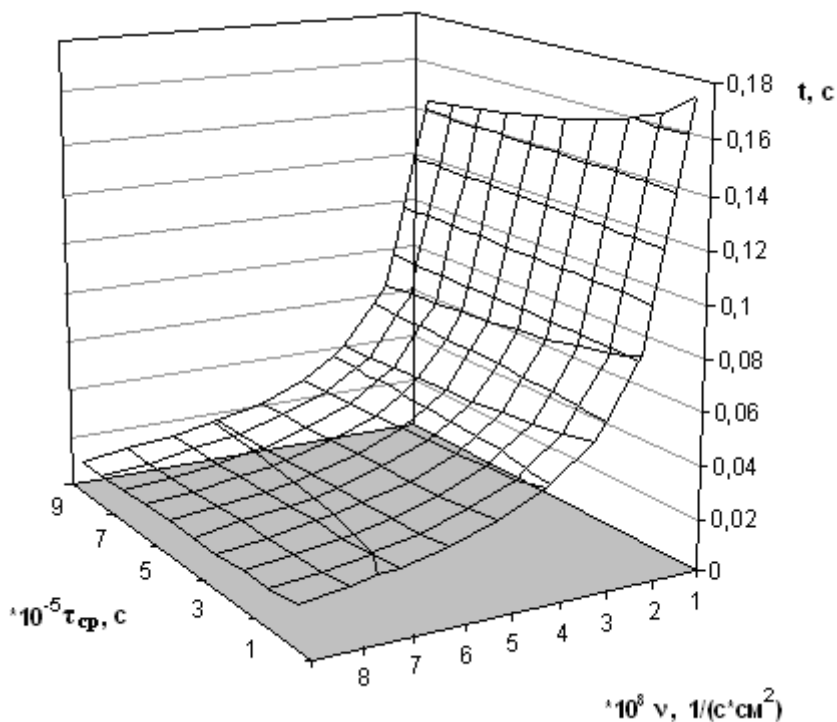


Рисунок 4 - Пример оценки длительностей достижения уровня 50% -го экранирования поверхности слоем, формируемым по механизму соударения между частицами, в зависимости от среднего времени $\tau_{ср}$ пребывания частиц в слое и частоты ν .

Трансформация функции распределения по размерам частиц полидисперсной двухфазной струи вследствие взаимодействия с экранирующим приповерхностным слоем.

Проследим трансформацию функции распределения по размерам частиц дисперсной фазы от исходной, характеризующей частицы, подлетающие в составе высокоскоростной двухфазной струи к приповерхностному экранирующему слою, до итоговой, характеризующей частицы, ударяющиеся в поверхность мишени после проникновения сквозь экранирующий приповерхностный слой.

Различие размеров экранирующей поверхность частицы (R) из полидисперсного приповерхностного слоя и налетающей на нее частицы (r) полидисперсной двухфазной струи проявится в величине эффективного поперечного сечения столкновения, определяемого в этом случае (в отличие от (2)) соотношением:

$$\sigma = \pi \cdot (r + R)^2. \quad (15)$$

Сравнение по величине эффекта экранирования от набора монодисперсных частиц и от составленного из них полидисперсного потока представляется перспективным осуществить через такой технологичный параметр, как массовый расход дисперсного материала. Одинаковые массовые расходы для полидисперсного и монодисперсных потоков частиц дисперсной фазы могут быть использованы для сравнения приведенной к единице массы величины экранируемой поверхности.

На Рис. 5б приведен график полученного с применением численного моделирования распределения экранируемой полидисперсным набором частиц поверхности мишени по их размерам, отнесенной к массам соответствующих частиц.

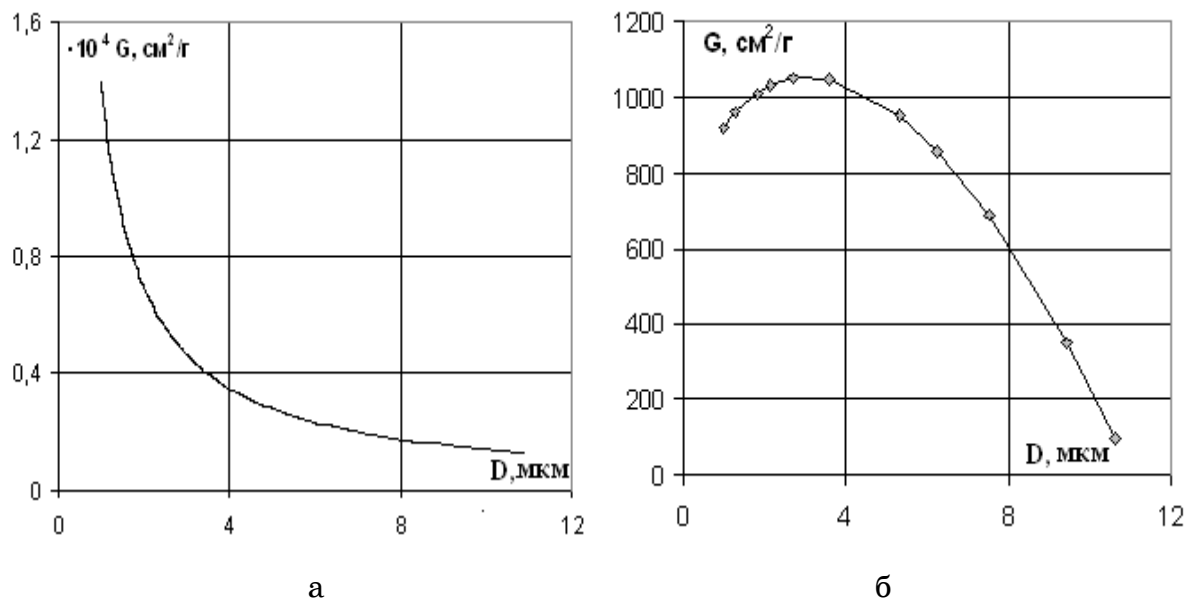


Рисунок 5 - Зависимость от размера экранирующих частиц площади экранирования, приходящейся на единицу их массы: (а) – для модельных монодисперсных наборов частиц; (б) – полидисперсного их набора.

В области первой трети мелкодисперсного крыла функции распределения частиц по размерам, представленной на Рис. 5б, наблюдается максимум, который интенсифицирует столкновительный механизм снабжения экранирующего слоя частицами этих размеров. Увеличение с течением времени относительной доли в экранирующем слое частиц, соответствующих упомянутому выше максимуму, приведет к полному экранированию поверхности мишени от частиц с этими и меньшими размерами. В то же время для крупнодисперсного крыла графика, представленного на Рис. 5б, с увеличением размера частиц наблюдается снижение экранирующей способности приповерхностного слоя.

Из анализа графиков, представленных на Рис. 5, следует:

1 – монодисперсные потоки частиц эффективнее в экранировании относительно полидисперсных в расчете на единицу массы дисперсной фазы;

2 – с уменьшением размера частиц для монодисперсного набора резко возрастает эффективность экранирования приповерхностным слоем частиц в расчете на единицу массы дисперсной фазы.

Выводы

Взаимодействие динамической структуры в виде приповерхностного слоя частиц, еще не покинувших после ударного столкновения зону действия высокоскоростной двухфазной струи на поверхность электрода, с разогнанными и транспортируемыми этой струей оксидными частицами управляет возможностью их инъекции в формируемый в приповерхностном слое электрода металлокомпозит.

В результате исследований с применением численного моделирования выделены два механизма пополнения приповерхностного экранирующего слоя частиц: первый – частицами, не закрепившимися на мишени при ударе о ее поверхность, второй – частицами, участвовавшими в межчастичных соударениях над поверхностью мишени. Вследствие первого из упомянутых механизмов некоторое ограниченное коэффициентом отскока количество частиц с экранирующим эффектом воспроизводимо присутствует над поверхностью мишени, постоянно поддерживая условия для осуществления второго механизма пополнения по экспоненциальному закону экранирующего слоя частицами вплоть до достижения полной экранировки приповерхностным слоем частиц поверхности мишени от частиц двухфазного потока при соответствующем сочетании определяющих параметров.

В процессе взаимодействия дисперсной фазы полидисперсной высокоскоростной двухфазной струи с формируемым ею приповерхностным экранирующим слоем из частиц, кратковременно локализованных вблизи поверхности, функция распределения по размерам, характеризующая частицы, ударяющиеся в поверхность после проникновения сквозь экранирующий приповерхностный слой, обедняется в области мелкодисперсного крыла относительно исходной, характеризующей частицы в составе высокоскоростной двухфазной струи.

ЛИТЕРАТУРА

1. Фундаментальные проблемы электрохимической энергетики: Материалы VI Междунар. конф./Под ред. И.А. Казаринова. – Саратов: Изд-во Сарат. ун-та, 2005. – 568 с.
2. Kalinuskina Y., Pinchuk S., Levko O. Lithium manganese dioxide (LiMn₂O₄) perspective cathode material for power-consuming and portable battery // Advances in metallurgical processes and materials (AdMet 2007). Proceedings of the International conference. V.2. – Dnipropetrovsk: Porohy, 2007. – P. 143-148.).

3. Косова Н. В., Девяткина Е. Т. Высокодисперсные катодные материалы для литий-ионных аккумуляторов, полученные с применением механической активации // Химия в интересах устойчивого развития, 2004. – № 3, . –Т. 12. – С. 349-354.
4. Данченко В.Н., Головки А.Н., Кондратьев А.С. Особенности газодинамического напыления различных металлических порошков // Высокоэнергетическая обработка материалов Сб. научн. тр. Национальной горной академии Украины. – Днепропетровск, 1999. – № 8. – С. 122–126.
5. Денисенко А.И. К инъекционному методу формирования металлокомпозитного катода // Физика и техника высокоэнергетической обработки материалов. – Днепропетровск: АРТ-ПРЕСС, 2007. – С. 108-118.
6. Денисенко А.И. Плазменный факел при лазерной лучевой эрозии природных минеральных сред // Материалы Международной научно-практической конференции “Дни науки ‘2005”. – Т.38. Физика. – Днепропетровск: Наука и образование, 2005. – С. 36-38.
7. Денисенко А.И. К оптимизации инъекционного метода формирования металлокомпозитного электрода // Материалы I Международной научно-практической конференции “Научное пространство Европы – 2007”. – Т.10. Технические науки. – Днепропетровск: Наука и образование, 2007.– С. 22-25.
8. Гичёв Ю.А., Перцевой В.А. Сравнение инженерной модели с численным методом определения запирающих свойств газовой струи // Зб. праць науково-технічної конференції “Прикладні проблеми аерогідромеханіки та тепломасопереносу”. – Дніпропетровськ: ДНУ, 2006. – С.34-35.
9. Кингсеп А.С., Локшин Г.Р., Ольхов О.А Основы физики. Курс общей физики: Учебн. В 2 т. –Т. 1. / Под ред. А.С. Кингсена. –М: ФИЗМАТЛИТ, 2001. –560 с.