

УДК 629.78.064.5

К.В. БЕЗРУЧКО, А.О. ДАВИДОВ, С.В. СИНЧЕНКО, С.В. ШИРИНСКИЙ

Национальный аэрокосмический университет им. Н.Е. Жуковского «ХАИ», Украина

**АНАЛИЗ ПРИЧИН СНИЖЕНИЯ РЕСУРСА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ
АККУМУЛЯТОРОВ ЭНЕРГОУСТАНОВОК
РАКЕТНО-КОСМИЧЕСКОЙ ТЕХНИКИ**

В настоящее время у специалистов в области ракетно-космической техники, отмечается большой интерес к вопросам продления сроков эксплуатации и ресурса существующих и разрабатываемых энергоустановок ракетно-космических комплексов. В данной статье рассматриваются вопросы обеспечения ресурса электрохимических аккумуляторов, как составных частей энергоустановок ракетно-космической техники. Рассмотрены особенности различных режимов эксплуатации электрохимических аккумуляторов. Проведен обзор и анализ причин ухудшения характеристик и снижения ресурса электрохимических аккумуляторов, рассмотрены основные процессы, приводящие к деградации характеристик электрохимических аккумуляторов энергоустановок ракетно-космических комплексов.

электрохимический аккумулятор, ресурс, энергоустановка, ракетно-космический комплекс, деградация

Введение

В настоящее время накопилось большое количество электрохимических аккумуляторов (АК), исчерпавших свой гарантированный ресурс. Анализируя современное научно-техническое развитие электрохимических накопителей энергии [1 – 5], отметим, что в настоящее время при эксплуатации электрохимических АК энергоустановок (ЭУ) ракетно-космической техники (РКТ) не решены вопросы создания и применения эффективных методов и средств определения ресурса АК, используемых в составе ЭУ РКТ. Слабо развиты также вопросы предотвращения большинства деградационных факторов, воздействующих на АК ЭУ РКТ. Таким образом, актуальна задача создания эффективных методов и средств определения ресурса электрохимических АК ЭУ РКТ. Поэтому поиск и анализ причин деградации АК также актуальны и требуют четкой систематизации и формулирования основных путей определения возможности эксплуатации АК после истечения их гарантированного ресурса.

В ЭУ большинства современных РКК применяются химические батареи (БХ) на основе никель-кадмиевых (НК) АК (табл. 1, 2). В большинстве слу-

чаев циклирование АК является наиболее часто употребляемым режимом их эксплуатации на космическом аппарате [1, 2].

Таблица 1

Основные ресурсные параметры электрохимических батарей некоторых ракетно-космических летательных аппаратов

| Ракетный комплекс | Срок (гарант./факт.), лет | Тип БХ |
|---------------------|---------------------------|----------------------|
| МР-УР100 | 10 / 8 | 27НКМ-10СБ, 27НКП-90 |
| Р-36МУТТХ | 15 / 8 | 6НКГ-200, 21КНП-3,5 |
| МР-УО100УТТХ | 10,5 / 14 | 27НКМ-10СБ, 27НКП-90 |
| Р-36 М2 «Воевода» | 15 / 17 | 27НКП-90, 27НКП-90 |
| РТ-23УТТХ «Молодец» | 15 / 10 | 27НКП-90 |

Таблица 2

Основные ресурсные параметры электрохимических АК и батарей некоторых современных космических аппаратов

| Тип КА | Срок службы, лет, (расч./факт.) | Тип БХ |
|---------------|---------------------------------|---------------|
| АУОС-СМ | 1/3 | 22 НКГ-110 КА |
| АУОС-3 | 0,5/1,5 | 22 НКГК-30 СА |
| Океан-О1 | 1,5/3 | 22 НКГ-45 СА |
| Океан-О | 1,5/3 | 22 НКГ-120 СА |
| Січ-1 | 1/7 | 23НКГ-30С |
| Січ-1М | 3/- | 22НКГ-110КА |
| Либідь | 10/- | 28НВА-70 |
| МС-1 «Микрон» | 3/- | 22 НКГ-4 СК |
| МС-2-8 | 3/- | 22НКГ-8СКА |
| Egyptosat -1 | 3/- | 22НКГ-12СКА |

Достаточно широкое распространение получило также использование АК в дежурном режиме, когда заряженные АК большую часть времени хранятся в заряженном состоянии или их заряженность поддерживается небольшим током подзаряда, который компенсирует саморазряд АК и небольшое снятие емкости при кратковременных подключениях БХ к нагрузке.

Ресурс электрохимических АК характеризуется сроком эксплуатации в составе ЭУ КА (циклический режим) и сроком длительной готовности к работе в заряженном состоянии на ракетных ЛА (дежурный режим). Также ресурс АК определяется конструкцией и условиями эксплуатации. Если конкретный тип АК не имеет явных конструктивных недостатков, то определяющим фактором являются условия эксплуатации.

Задача определения причин снижения ресурса и сроков эксплуатации АК требует тщательного изучения и анализа деградационных процессов, протекающих в АК.

Анализ деградационных процессов никель-кадмиевых аккумуляторов

Результаты исследований показали, что основные процессы ухудшения характеристик НК АК можно представить в виде схемы (рис. 1).



Рис. 1. Причины ухудшения характеристик НК АК

Рассмотрим указанные выше процессы, приводящие к деградации аккумуляторов при их эксплуатации.

1. Ухудшение характеристик, вызванное протеканием различных процессов в электролите

Образование карбонатов. Понижение емкости и увеличение внутреннего сопротивления может быть следствием загрязнения электролита карбонатами. Карбонаты образуются в электролите в результате поглощения углекислоты из газового объема или окисления графита. [3 – 4].

Понижение уровня электролита. При работе НК АК, особенно при повышенных температурах, возможно частичное испарение или перераспределение электролита в блоке электродов. В результате этого происходит, во-первых, увеличение плотности электролита, во-вторых, обнажение части пластин, в-третьих, высыхание сепараторов, что приводит к снижению емкости АК и росту его внутреннего сопротивления.

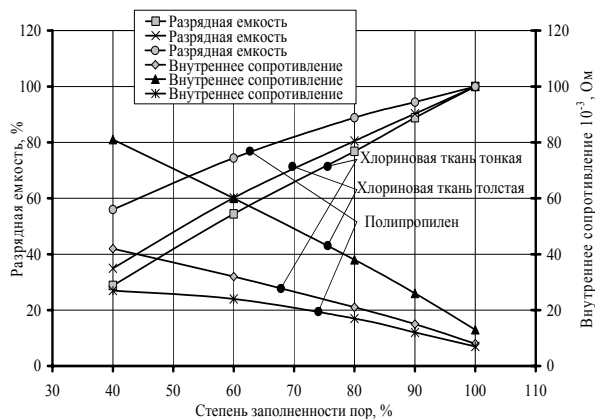


Рис. 2. Зависимость сопротивления и емкости АК от степени заполненности пор блока электролитом

Накопление вредных примесей в электролите.

В результате протекания различных процессов в электролите НК АК происходит накопление веществ, оказывающих вредное действие на работу АК. К их числу относятся, например, нитриты, способствующие усилению саморазряда, хлор, аммиак, металлы. Вредное влияние на работу окисно-никелевого электрода (ОНЭ) АК оказывают примеси

соединений железа, магния, кремния, алюминия, цинка, а также хлор, аммиак и органические вещества. Наблюдается резкое снижение емкости, когда гидроксиды указанных металлов осаждаются на зернах активной массы ОНЭ.

2. Ухудшение характеристик, вызванное протеканием различных процессов в электродах

Механические потери активной массы. Из-за большого числа зарядно-разрядных циклов либо в результате неаккуратного обращения с никель-кадмиевыми аккумуляторами может происходить осыпание активной массы, в результате чего происходит необратимое падение емкости аккумулятора.

Окисление графита. В НК АК под действием кислорода воздуха или кислорода выделяющего при токообразующих реакциях возможно частичное окисление графита, который добавляется в активную массу для улучшения электропроводности. В результате окисления графита увеличивается активное сопротивление электродов и, как следствие, возрастает внутреннее сопротивление АК.

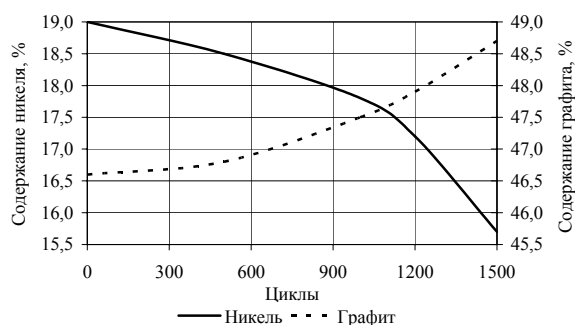


Рис. 3. Изменение содержания никеля и графита в анодных массах с увеличением числа циклов

Образование интерметаллидов. Под действием электролита и в результате токообразующих реакций в никель-кадмиевых аккумуляторах происходит постепенный переход кадмия и железа, содержащихся в кадмиевом электроде, в раствор. Далее, в результате диффузии данные ионы достигают ОНЭ и вступают в реакцию с никелем с образованием интерметаллических соединений. Полученные со-

единения не участвуют в токообразующих реакциях, а, следовательно, уменьшается количество активной массы, участвующей в реакциях. В результате чего происходит падение емкости АК.

Увеличение кристаллов и зерен кристаллов активной массы. При зарядно-разрядном циклировании АК происходит постепенное укрупнение зерен кристаллов активной массы ОНЭ. Этот процесс ведет, во-первых, к росту внутреннего сопротивления АК (в результате уменьшения скорости токообразующей реакцией на ОНЭ), во-вторых, к уменьшению коэффициента использования активной массы (в результате роста зерен все большее количество активной массы оказывается незаряженным).

Прорастание сепаратора. Отдельные АК после длительного хранения могут иметь э.д.с., равную нулю из-за повышенного саморазряда за счет образования в отдельных элементах закорачивающих мостиков между разноименными электродами.

Изменение вторичной структуры активной массы. При перезаряде никель-кадмиевых АК образуется γ -фаза гидроксида никеля, имеющая больший объем. Заряд γ -NiOOH протекает с меньшей эффективностью, а коэффициент использования по току ниже, чем у β -формы.

В результате увеличения объема электрода происходит деформация корпуса АК и возможно разрушение или повреждение сепаратора.

Пассивация кадмиевого электрода. Кадмиевые электроды даже при непродолжительном хранении в окислительной атмосфере могут приобретать высокий положительный потенциал, обусловленный накоплением окислов кадмия. Затруднения в процессе катодного восстановления окислов кадмия на глубоко окисленном ламельном электроде, выражающиеся в сдвиге начального зарядного потенциала в сторону отрицательных значений, объясняются понижением электропроводности активной массы вследствие накопления окислов в электроде. Все это приводит к росту внутреннего сопротивления и уменьшению емкости АК.

3. Ухудшение характеристик, вызванное нарушением условий эксплуатации и обслуживания АК и БХ

Переполюсовка АК в батарее. В случае попадания в последовательно включенную цепь АК одного элемента, имеющего несколько заниженную емкость, при разряде батареи он может разрядиться до нуля, что при дальнейшем разряде батареи, приведет к переполюсовке этого АК, которая сопровождается интенсивным газовыделением на электродах.

В случае негерметичного АК переполюсовка одного из них приведет только к некоторому снижению разрядного напряжения батареи. Переполюсовка герметичного АК ведет к резкому повышению давления внутри сосуда, его деформации, разрыву сварных швов и выходу батареи из строя.

Нарушения, допущенные при заряде АК. Превышение рекомендуемых значений силы зарядного тока, равно как и значительное увеличение длительности заряда, может явиться причиной чрезмерного увеличения давления, которое приведет к деформации и разрыву корпуса герметичных АК. Если зарядный ток превышает указанную в инструкции величину, необходимо ограничить время пребывания АК под током, так как длительный перезаряд может привести к разогреву АК и появлению так называемого «теплового разгона». Последний выражается в постепенном снижении внутреннего сопротивления АК с повышением температуры и связанного с этим увеличением зарядного тока. При этом зарядный ток достигает величины, приводящей к выходу АК из строя. Увеличение зарядного напряжения может привести в ряде случаев к постоянному накоплению водорода в АК, дополнительной деформации сосуда и разрывам сварного шва.

Характер изменения давления в процессе заряда и разряда представлен на рис. 4.

Не допустимым является и систематический перезаряд. Так как длительные перезаряды приводят к значительному перегреву АК, что неблагоприятно сказывается на его емкостных характеристиках и

сроке службы. Негативными являются систематические ускоренные заряды, которые сокращают срок службы НК АК примерно в 1,5 – 2 раза.

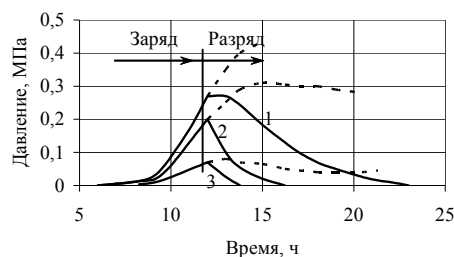


Рис. 4. Изменение давления при циклировании герметичных АК ($I_{зар}=I_{разр}=0,1C$):
1 – типа КНГК; 2 – без угольного электрода;
3 – типа КНГ

Нарушения, допущенные при разряде АК. При повышении тока разряда заметно уменьшается емкость, отдаваемая АК, и несколько снижается среднее разрядное напряжение (рис. 5).

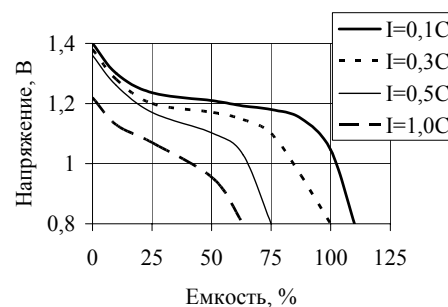


Рис. 5. Разрядные кривые малогабаритных аккумуляторов при различной силе тока и температуре $+20\text{ }^{\circ}\text{C}$

Нарушение температурного режима эксплуатации АК. При низких температурах емкость АК понижается, как это видно из приведенного ниже графика (рис. 6). Такое падение объясняется как увеличением сопротивления электролита, так и отрицательного электрода. Такое падение представляет собой временное явление. После отогрева АК вновь способны отдавать номинальную емкость, но повышение температуры выше $40\text{--}50\text{ }^{\circ}\text{C}$ вызывает аналогичное временное снижение емкости из-за увеличения скорости побочных реакций.

Увеличение температуры заряда до $35\text{ }^{\circ}\text{C}$ приводит к значительному недозаряду АК, снижению срока службы и, при температуре более $+50\text{ }^{\circ}\text{C}$,

к повышению вероятности коротких замыканий из-за разрушения пластмассовых деталей (сепарация, изоляционные и уплотняющие прокладки).

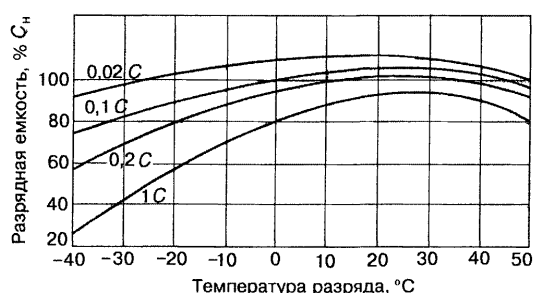


Рис. 6. Разрядная емкость герметичного НК АК при различных режимах и условиях разряда

Падение емкости в результате процессов происходящих при хранении АК. Длительное хранение сопровождается некоторым увеличением внутреннего сопротивления АК. Следует отметить, что пассивация активных масс в процессе хранения ведет к снижению скорости газопоглощения на электродах, вследствие чего происходит заметное увеличение давления внутри АК при проведении первого после хранения заряда. В случае герметичных АК такое повышение давления может привести к деформации сосудов.

Саморазряд – это самопроизвольная потеря емкости при хранении в заряженном состоянии. На рис. 7 приведена кривая саморазряда НК АК при комнатной температуре.

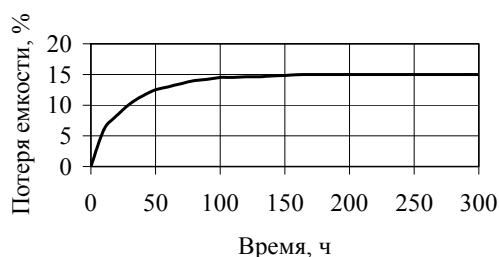


Рис. 7. Типичная кривая саморазряда НК аккумулятора

Саморазряд ОНЭ обусловлен двумя основными причинами: протеканием на поверхности активного материала анодного процесса выделения кислорода и окислением металла электродной основы высшими гидроксидами никеля.

Заключение

Приведенный выше анализ причин ухудшения характеристик АК, которые возникают при эксплуатации ЭУ РКК, показал, что:

- а) электрохимические АК, как составляющие части ЭУ, в значительной степени влияют на работоспособность и длительность эксплуатации всей ЭУ РКК;
- б) на ресурс АК большое влияние оказывают деградиационные процессы, которые неизбежно протекают во всех АК.

Объективная причина уменьшения ресурса ЭУ заключается в деградации АК, которая свойственна всем ЭУ РКК. Для решения задачи увеличения ресурса электрохимических АК необходимо определить ряд мероприятий, которые позволяют уменьшить влияние деградиационных процессов протекающих в АК, применяющихся в составе ЭУ РКК.

Литература

1. Ракеты и космические аппараты конструкторского бюро «Южное» / Под ред. С.Н. Конюхова. – Днепропетровск., КолорГраф», 2001. – 240 с.
2. Солнечные энергосистемы космических аппаратов. Физическое и математическое моделирование / К.В. Безручко, Н.В. Белан, Д.Г. Белов и др. – Х.: Гос. аэрокосм. ун-т «ХАИ», 2000. – 515 с.
3. Багоцкий В.С. Основы электрохимии. – М.: Химия, 1988. – 400 с.
4. Таганова А.А., Бубнов Ю.И., Орлов С.Б. Герметичные химические источники тока: Элементы и аккумуляторы: Справочник.–СПБ.: Химиздат, 2005. – 264 с.
5. Пути продления ресурса электрохимических накопителей энергии, применяемых в ракетно-космической технике / К.В. Безручко, С.В. Губин и др. // Авиационно-космическая техника и технология. – 2005.– № 7 (23).– С. 228-242.

Поступила в редакцию 31.05.2008

Рецензент: д-р физ.-мат. наук, проф. А.В. Бастеев, Национальный аэрокосмический университет им. Н. Е. Жуковского «ХАИ», Харьков.