

УДК 669.018

ВЛИЯНИЕ НЕРАВНОВЕСНЫХ УСЛОВИЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ И ПОВЫШЕННЫХ ТЕМПЕРАТУР ЭКСПЛУАТАЦИИ НА СВОЙСТВА АККУМУЛЯТОРНЫХ СПЛАВОВ $PbCa_{0,1}Sn_{0,3}$

БАШЕВ В. Ф.¹ *д.ф.-м.н., проф.*,
ПОЛОНСКИЙ В.А.² *к.х.н., доц.*,
ИВАНОВ В. А.³ *к.ф.-м.н, вед.инж.*,
КОСТИНА А. А.⁴ *асп.*,
ТЮТЮННИК В.О.⁵ *студ.*

¹ кафедра экспериментальной физики и физики металлов, Государственное высшее учебное заведение «Днепропетровский национальный университет им. О.Гончара», просп. Гагарина, 72, 49010, Днепропетровск, Украина, тел. +38 (050) 920 86 72, e-mail: bashev_vf@ukr.net

² кафедра физической и неорганической химии, Государственное высшее учебное заведение «Днепропетровский национальный университет им. О.Гончара», просп. Гагарина, 72, 49010, Днепропетровск, Украина, тел. +38 (056) 776-82-53, e-mail: pol_v_a@i.ua

³ Институт транспортных систем и технологий НАН Украины, ул. Писаржевского, 5, 49005 Днепропетровск, Украина, тел. +38 (096) 284 39 70, e-mail: StaticX@ua.fm

⁴ кафедра экспериментальной физики и физики металлов, Государственное высшее учебное заведение «Днепропетровский национальный университет им. О.Гончара», просп. Гагарина, 72, 49010, Днепропетровск, Украина, тел +38 (097) 216 11 33, e-mail: kostinaangelina@gmail.com, ORCID ID: 0000-0002-1356-7124

⁵ кафедра экспериментальной физики и физики металлов, Государственное высшее учебное заведение «Днепропетровский национальный университет им. О.Гончара», просп. Гагарина, 72, 49010, Днепропетровск, Украина, тел. +38 (097) 145 08 78, e-mail: vika5364452@yandex.ru

Аннотация. В ходе технического прогресса и развития транспортной отрасли появляется необходимость улучшения свойств вторичных источников тока в части увеличения долговечности их службы и повышения удельных характеристик. С этой целью в работе были проведены сравнительные исследования лент для изготовления токоотводов свинцово-кислотных аккумуляторов из сплава $PbCa_{0,1}Sn_{0,3}$, полученных промышленным методом прокатки и экспериментальным – закалкой из жидкого состояния. Результаты показали заметное повышение прочности и обеспечение стабильности структуры в условиях повышенных эксплуатационных температур в случае использования закалки из жидкости при изготовлении лент для токоотводов.

Ключевые слова: свинцово-кислотный аккумулятор, токоотвод, свинцовый сплав, закалка из жидкого состояния, структура, механические свойства

ВПЛИВ НЕРІВНОВАЖНИХ УМОВ КРИСТАЛІЗАЦІЇ ТА ПІДВИЩЕНИХ ТЕМПЕРАТУР ЕКСПЛУАТАЦІЇ НА ВЛАСТИВОСТІ АККУМУЛЯТОРНИХ СПЛАВОВ $PbCa_{0,1}Sn_{0,3}$

БАШЕВ В. Ф.¹ *д.ф.-м.н., проф.*,
ПОЛОНСЬКИЙ В.А.² *к.х.н., доц.*,
ИВАНОВ В. А.³ *к.ф.-м.н, пров.інж.*,
КОСТИНА А. А.⁴ *асп.*,
ТЮТЮННИК В.О.⁵ *студ.*

¹ кафедра експериментальної фізики і фізики металів, Державний вищий навчальний заклад «Дніпропетровський національний університет ім. О.Гончара», просп. Гагаріна, 72, 49010 Дніпропетровськ, Україна тел. +38 (050) 920 86 72, e-mail: bashev_vf@ukr.net

² кафедра фізичної та неорганічної хімії, Державний вищий навчальний заклад «Дніпропетровський національний університет ім. О.Гончара», просп. Гагаріна, 72, 49010 Дніпропетровськ, Україна тел. +38 (056) 776-82-53, e-mail: pol_v_a@i.ua

³ Інститут транспортних систем і технологій НАН України, вул. Писаржевського, 5, 49005, Дніпропетровськ, Україна, , тел. +38 (096) 284 39 70, e-mail: StaticX@ua.fm

⁴ кафедра експериментальної фізики і фізики металів, Державний вищий навчальний заклад «Дніпропетровський національний університет ім. О.Гончара», просп. Гагаріна, 72, 49010 Дніпропетровськ, Україна, тел +38 (097) 216 11 33, e-mail: kostinaangelina@gmail.com, ORCID ID: 0000-0002-1356-7124

⁵ кафедра експериментальної фізики і фізики металів, Державний вищий навчальний заклад «Дніпропетровський національний університет ім. О.Гончара», просп. Гагаріна, 72 49010, Дніпропетровськ, Україна, тел. +38 (097) 145 08 78, e-mail: vika5364452@yandex.ru

Анотація. В ході технічного прогресу і розвитку транспортної галузі з'являється необхідність поліпшення властивостей вторинних джерел струму в частині збільшення довговічності їх служби та підвищення питомих показників. З цією метою в роботі були проведені порівняльні дослідження стрічок для виготовлення струмовідводів свинцево-кислотних акумуляторів зі сплаву $PbCa_{0,1}Sn_{0,3}$, отриманих промисловим методом прокатки і експериментальним - гартуванням з рідкого стану. Результати показали помітне підвищення міцності і забезпечення стабільності структури в умовах підвищених експлуатаційних температур у разі використання гартування з рідини при виготовленні стрічок для струмовідводів.

Ключові слова: структура; свинцево-кислотний акумулятор, струмовідвід, свинцевий сплав, гартування з рідкого стану, механічні властивості

INFLUENCE OF THE COOLING METHOD AND INCREASED EXPLOITATION TEMPERATURES ON STRUCTURE FORMATION OF $PbCa_{0,1}Sn_{0,3}$ SN BATTERY ALLOY

BASHEV V. F.¹ *Dr. Sc. (Ph-M.), Prof.*,

POLONSKY V.A.² *Ph. D., doc.*

IVANOV V.A.³, *Ph. D., res.fell.*,

KOSTINA A. A.⁴, *asp.*,

TYUTYUNNIK V.O.⁵, *stud.*,

Annotation. During of technical progress and the development of the transport industry there is a necessity to improve the properties of secondary current sources in terms of increasing the service life and increasing the specific characteristics. For this purpose, comparative studies of tapes for the production of lead-acid batteries from $PbCa_{0.1}Sn_{0.3}$ alloy obtained by the industrial rolling method and experimental quenching from the liquid state were carried out. The results showed a significant increase in strength and stability of the structure in conditions of increased operating temperatures in the case of using quenching from liquid in the manufacture of strips for current collectors.

Keywords: lead-acid battery, current collector, lead alloy, quenching from liquid state, structure, mechanical properties

Введение

Одной из особенностей работы свинцево-кислотного аккумулятора является различная степень коррозионного воздействия на положительный и отрицательный токоотвод в процессе работы батареи [1]. Так, во время реакций разряда-заряда происходит сульфатация-окисление положительного токоотвода и сульфатация-восстановление отрицательного. В этой связи к катодным пластинам не предъявляется высоких требований коррозионной стойкости, но при этом решетка отрицательного токоотвода должна обладать достаточным уровнем механической прочности для удержания активной массы, сопротивления знакопеременным нагрузкам в процессе разряда-заряда батареи, бездефектного прохождения этапов технологического процесса и длительной эксплуатации в условиях возможных вибраций и ударов (автомобильный транспорт). Таким образом, представляется важным повышение прочностных свойств отрицательного токоотвода.

В аккумуляторном производстве широкое распространение получили сплавы на базе трехкомпонентной системы Pb-Ca-Sn. Такие сплавы

позволяют обеспечить достаточные эксплуатационные характеристики батареи [7, 9] и устранить необходимость ее обслуживания в процессе работы, т.е. добиться безуходности батареи [3, 6]. В настоящее время промышленное производство токоотводов представляет собой непрерывное литье с последующей прокаткой с высокими степенями деформации до получения тонких (менее 1 мм) лент, после чего производится их экспандирование в решетку токоотвода. В ходе получения образцов таким методом наблюдается текстурированность в направлении прокатки и соответствующая анизотропия механических свойств в продольном и поперечном направлениях [8].

В связи с повышением требований к прочностным свойствам аккумуляторных сплавов возникает интерес к влиянию неравновесных условий кристаллизации. Перспективным способом упрочнения свинцовых сплавов является метод закалки из жидкого состояния (ЗЖС) [2]. Такой метод получения тонких лент позволяет добиться равномерности структуры и повышения прочностных свойств ленты для сплава положительного

токоотвода (мас. %): $PbCa_{0,05}Sn_{1,1}$ по сравнению с промышленной прокатанной лентой. В этой связи практический интерес также состоит в определении влияния ЗЖС на прочностные свойства сплава отрицательного токоотвода $PbCa_{0,1}Sn_{0,3}$.

Учитывая тот факт, что производство аккумуляторных батарей (в частности дозревание пастированных пластин и формировка СКА) связано с воздействием повышенных температур, а эксплуатация автомобильных батарей происходит в условиях повышенных подкапотных температур, то представляется важным проследить изменение прочностных свойств изделий в ходе искусственного старения.

Цель

Целью исследований является определение влияния неравновесных условий кристаллизации на механические свойства и структуру аккумуляторного сплава $PbCa_{0,1}Sn_{0,3}$ для отрицательного токоотвода.

Материал

В качестве материала для настоящего исследования использовался сплав $PbCa_{0,1}Sn_{0,3}$ состава (мас. %): Ca – 0,096%, Sn – 0,27%, Al – 0,02%, в виде промышленной прокатанной ленты и ленты, полученной закалкой из жидкого состояния (ЗЖС-лента).

Методика и результаты

Прокатанная лента отрицательного токоотвода была получена по классической технологии промышленного производства – методом прокатки со степенью деформации 94%. Толщина исследуемого образца составляла 0,7. ЗЖС-ленты толщиной 0,6 мм были получены методом спиннингования по двухвалковой схеме. Такой метод получения образцов характеризуется ускоренным охлаждением расплава, сопровождающимся измельчением морфологических составляющих и существенным повышением концентрационной однородности структур, что способствует улучшению прочностных и физико-химических свойств получаемых материалов [3, 6].

Моделирование воздействия повышенных температур состояло в искусственном изотермическом отжиге сплава при температуре $80 \pm 5^\circ C$. Указанная температура по данным [9, 10] соответствует температурным условиям производства и максимальной температуре эксплуатации аккумуляторной батареи.

Механические испытания образцов на разрыв производились в соответствии с требованиями ГОСТ 11701-84 на разрывной машине Р-0.5. Измерение микротвердости (H_u) осуществлялось на микротвердомере ПМТ-3 при нагрузке 20 г. Исследования микроструктуры образцов проводились с использованием оптического микроскопа НЕОРНОТ-21 с установленной

цифровой камерой. Размеры зерен определялись методом секущих в соответствии с ГОСТ 5639-82. Перед исследованиями структуры и измерениями микротвердости поверхность образцов подвергали химической полировке.

Результаты испытаний на разрыв исследуемых в работе образцов приведены на рис. 1 и 2. Они показали, что предел прочности сплава $PbCa_{0,1}Sn_{0,3}$ полученного закалкой из жидкого состояния, в день получения на 3,1 МПа ниже, чем у прокатанной ленты. При этом уже за первые ~7 часов в результате старения сплавов при температуре $80^\circ C$ показатели σ_B сплавов уравниваются, а в результате полного состаривания (12 часов для ЗЖС-ленты и 20 ч для прокатанной) предел прочности экспериментальных ЗЖС-образцов достигает 57,9 МПа, что на 7% выше, чем у промышленной прокатанной ленты. Дальнейшее искусственное старение сопровождается разупрочнением сплавов, что, по аналогии со сплавом $PbCa_{0,05}Sn_{1,1}$ [3], вероятно, связано с релаксационными процессами старения. При этом предел прочности ЗЖС-ленты после 120 часов старения стабилизируется на уровне 51,4 МПа, что почти на 15% выше, чем у прокатанной ленты (45 МПа).

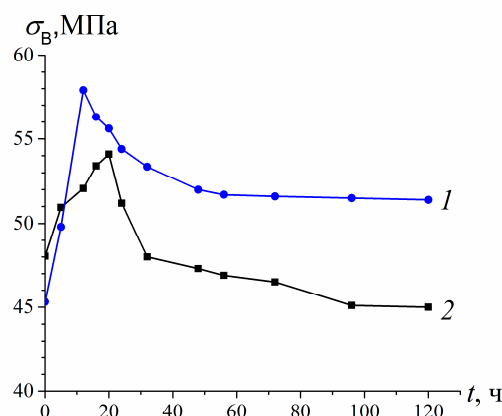


Рис. 1 – Изменение предела прочности образцов сплава $PbCa_{0,1}Sn_{0,3}$ в ходе искусственного старения при $80^\circ C$: 1- ЗЖС-лента; 2- Прокатанная лента

Обращает на себя внимание, что предел прочности прокатанной ленты после 120 часов старения становится на 6% ниже, чем в день получения. Такой характер разупрочнения, вероятно, связан со снижением исходной напряженности структуры, вызванной наклепом, и позволяет говорить о возможности прохождения рекристаллизационных процессов.

Изменение относительного удлинения в ходе искусственного старения (рис. 2) демонстрирует закономерные тенденции снижения пластических свойств при упрочнении и наоборот.

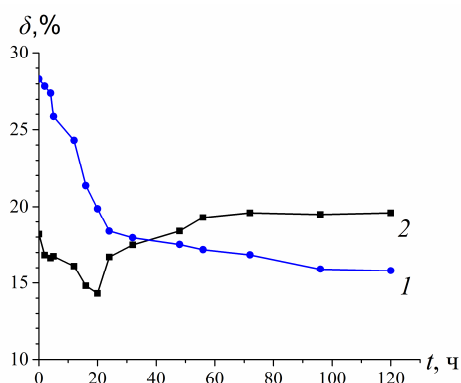


Рис. 2 – Изменение относительного удлинения образцов сплава $PbCa_{0,1}Sn_{0,3}$ в ходе искусственного старения при $80^{\circ}C$: 1- ЗЖС-лента; 2- Прокатанная лента

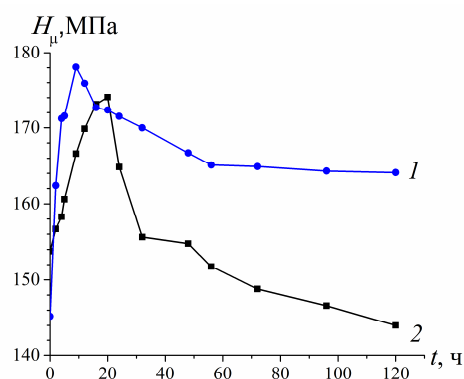


Рис. 3 – Изменение микротвердости образцов сплава $PbCa_{0,1}Sn_{0,3}$ в ходе искусственного старения при $80^{\circ}C$: 1- ЗЖС-лента; 2- Прокатанная лента

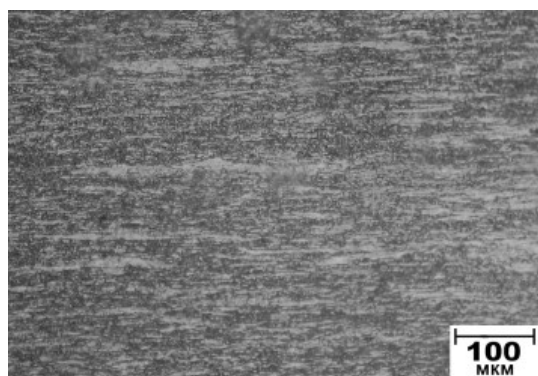
Результаты измерения микротвердости (рис. 3), как и предел прочности, свидетельствуют об интенсивном упрочнении сплава $PbCa_{0,1}Sn_{0,3}$ в первые часы искусственного старения. Обращает на себя внимание интенсивность повышения твердости ЗЖС-ленты: за первые 9 часов искусственного старения H_{μ} увеличивается на 33%. При этом упрочнение прокатанной ленты происходит не так интенсивно. Отмеченный характер изменения микротвердости образцов является следствием повышенной скорости охлаждения при получении экспериментальных лент. Поскольку при получении ЗЖС-ленты реализуются высокие скорости охлаждения, оцененные в соответствии с [4] до $\sim 3,8 \cdot 10^5$ К/с, то исходное пересыщение твердого раствора свинца кальцием значительно выше, чем в прокатанной ленте. В результате, первые часы старения ЗЖС-образцов сопровождаются интенсивным выделением из свинцовой матрицы упрочняющих фаз Pb_3Ca и Sn_3Ca [9], что приводит к существенному упрочнению. Следующее за максимумом снижение микротвердости лент следует считать следствием релаксационных процессов, связанных со снижением микронапряжений на границах упрочняющих фаз Pb_3Ca и Sn_3Ca под действием изотермического отжига при $80^{\circ}C$. Сравнительно более резкий характер снижения микротвердости прокатанной ленты на этапе 12-30 часов позволяет предположить, что релаксационные процессы затрагивают не только области выделения упрочняющих фаз, но также сопровождаются снижением микронапряжений на границах зерен твердого раствора свинца.

На этапе старения от 60 до 120 часов микротвердость ЗЖС-лент стабилизируется. При этом, прочностные свойства прокатанной ленты продолжают монотонно снижаться. Результаты исследований структуры (рис. 4) показали, что указанная тенденция является следствием прохождения рекристаллизации в промышленной ленте. Так, на начальном этапе старения (рис. 4 а, б)

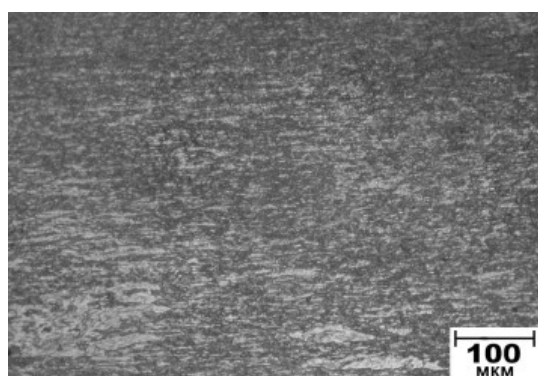
наблюдается типичная структура прокатанного сплава – мелкие волокнистые кристаллы, вытянутые в направлении прокатки. В свою очередь после 120 часов изотермического отжига (рис. 4 в) в структуре видны признаки образования новых зерен, без различной ориентации. Наличие в структуре значительного количества мелких и крупных кристаллов (разнозернистости) свидетельствует о начальном этапе вторичной рекристаллизации и позволяет предположить, что в ходе ее прохождения прочностные свойства продолжат снижаться.

Структура ЗЖС-лент (рис. 5) характеризуется равномерной структурой с относительно равносферными зёрнами. В ходе изотермического отжига существенного изменения микроструктуры ЗЖС-лент не наблюдается, что позволяет говорить об отсутствии рекристаллизационных процессов.

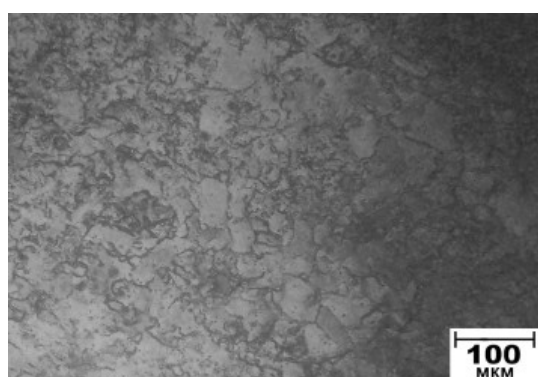
В свою очередь, обращает на себя внимание тот факт, что кристаллизация сплава $PbCa_{0,1}Sn_{0,3}$ в промышленных условиях обычно завершается образованием так называемой «зубчатой» структурой [9] со значительной изрезанностью границ. Это объяснялось модифицирующей добавкой кальция: при кристаллизации Ca первым выделяется из расплава в виде фазы Pb_3Ca , которая служит центрами кристаллизации для остальной жидкости. Вследствие значительной скорости роста разориентированные в объеме кристаллы при соприкосновении вызывают искривление взаимных форм в направлениях наибольшей атомной плотности, что приводит к изрезанной кристаллической структуре в твердом состоянии. Учитывая тот факт, что в ЗЖС-лентах наблюдаются сравнительно глобулярные кристаллы, можно предположить, что в результате неравновесной кристаллизации при закалке из жидкого состояния минует стадия выделения из расплава фазы Pb_3Ca и, соответственно, модифицирующее воздействие кальция отсутствует.



а) 0 часов



б) 20 часов

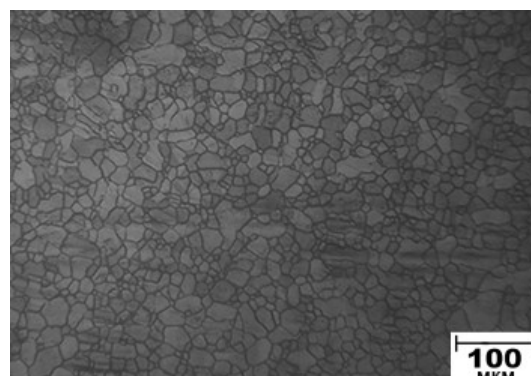


в) 120 часов

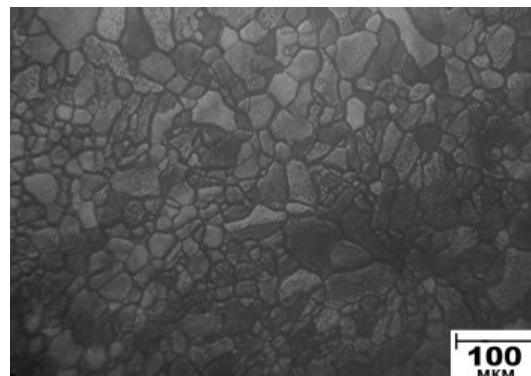
Рис. 4. Микроструктура прокатанной ленты в ходе старения при 80°C

Результаты

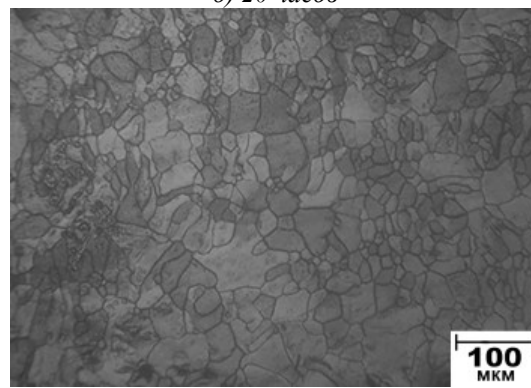
Проведенные исследования показали перспективность использования экспериментального способа закалки из жидкого состояния в части обеспечения повышенных стабильных прочностных свойств и равномерной мелкозернистой структуры по сравнению с распространенным промышленным методом прокатки. Полученные результаты свидетельствуют, что использование закалки из жидкого состояния позволяют добиться повышения предела прочности материала на ~15%.



а) 0 часов



б) 20 часов



в) 120 часов

Рис. 5. Микроструктура ЗЖС-ленты в ходе старения при 80°C

Научная новизна и практическая ценность

Научная новизна состоит в том, что, по данным авторов, закалка из жидкого состояния свинцового сплава $PbCa_{0,1}Sn_{0,3}$ и соответствующие исследования были проведены впервые.

Практическая значимость полученных результатов состоит в перспективности использования способа ЗЖС при производстве лент для изготовления токоотводов свинцовых аккумуляторов с улучшенными и стабильными прочностными характеристиками. Полученный запас свойств может быть использован как в целях повышения долговечности, так и снижения материалоемкости производства.

Выводы

1. Установлено, что закалка из жидкого состояния положительно влияет на прочностные свойства аккумуляторного сплава для отрицательного токоотвода $PbCa_{0,1}Sn_{0,3}$ и позволяет добиться повышения предела прочности на ~15%.
2. Показано, что жидкозакаленные ленты из сплава $PbCa_{0,1}Sn_{0,3}$ отличаются стабильностью

структуры и механических свойств по сравнению с прокатанными промышленными образцами.

3. Результаты позволяют утверждать, что закалка из жидкого состояния изменяет процесс кристаллизации сплава $PbCa_{0,1}Sn_{0,3}$, устраняя модифицирующее воздействие кальция.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Дасоян М.А. Производство электрических аккумуляторов / М.А. Дасоян, В.В. Новодержкин, Ф.Ф. Томашевский. // М.: Высшая школа, 1977. – 381 с.
2. Дзензерский В.А. Влияние закалки из расплава на физико-химические свойства аккумуляторного сплава Pb–Sn–Ca / В.А. Дзензерский, В.Ф. Башев, С.В. Тарасов, В.А. Полонский, В.А. Иванов // Физика и техника высоких давлений. – 2013. – том 23, № 3. – С. 1-8.
3. Дзензерский В.А. Структура и свойства неравновесно закристаллизованного аккумуляторного сплава системы Pb–Ca–Sn / В.А. Дзензерский, В.Ф. Башев, С.В. Тарасов, В.А. Иванов, А.А. Костина, С.В. Корпач // Неорганические материалы. – 2014. – Т. 50, № 2. – С. 155-160.
4. Мирошниченко И.С. Закалка из жидкого состояния / И.С. Мирошниченко. // М.: Metallurgy, 1982. – 168 с.
5. Фаткуллин О.Х. Металловедение и технология быстро закаленных сплавов / О.Х. Фаткуллин, Г.Б. Строганов, А.А. Ильин, А.В. Шульга, В.Н. Мартынов. // М.: МАИ, 2007. – 780 с.
6. Pavlov D. Lead-Acid Batteries: Science and Technology / D. Pavlov. // Elsevier, 2011. – 656 p.
7. Prengaman R.D. Challenges from corrosion-resistant grid alloys in lead acid battery manufacturing. / R.D. Prengaman // J. Power Sources. – 2001. – № 95 – С. 224-233.
8. Rand D. A. J. Valve-Regulated Lead-Acid Batteries / D. A. J. Rand, P. T. Moseley, J. Garche. // Elsevier Science & Technology, 2004. – 575 с.
9. Rand D.A.J. Manufacturing and operational issues with lead-acid batteries/ D.A.J. Rand, D.P. Boden, C.S. Lakshmi, R.R Nelson, R.D. Prengaman // Journal of Power Sources. – 2002. – №107. – С. 280-300.

REFERENCES

1. Dasoyan MA Manufacture of electric accumulators / M.A. Dasoyan, V.V. Novoderzhkin, F.F. Tomashevsky. // M.: High School 1977. – 381 c
2. Dzenzersky V. A. The Impact of quenching from the melt on the physico-chemical properties of the battery alloy Pb-Sn-Ca / V. A. Dzenzersky, V. F. Bashev, S.V. Tarasov, V.A. Polonsky, V.A. Ivanov // Physics and technology of high pressure. - 2013. - Volume 23, № 3. - P. 1-8.
3. Dzenzersky V.A. Structure and properties of non-equilibrium crystallized battery alloy system Pb-Ca-Sn / V.A. Dzenzersky, V.F. Bashev, S.V. Tarasov, V.A. Ivanov, A.A.Kostina, S.V.Korpach // Inorganic Materials. - 2014. - P. 50, № 2. - P. 155-160.
4. Miroshnichenko I.S. Quenching from the liquid / I.S. Miroshnichenko. // M.: Metallurgy, 1982. - P. 168
5. Fatkullin O.H. Metallurgy and technology of rapidly hardened alloys / O.Kh. Fatkullin, G.B. Stroganov, A.A. Ilyin, A.V. Shulga, V.N. Martynov. // M.: MAI, 2007. – 780 с.
6. Pavlov D. Lead-Acid Batteries: Science and Technology / D. Pavlov. // Elsevier, 2011. – 656 p.
7. Prengaman R.D. Challenges from corrosion-resistant grid alloys in lead acid battery manufacturing. / R.D. Prengaman // J. Power Sources. – 2001. – № 95 – С. 224-233.
8. Rand D. A. J. Valve-Regulated Lead-Acid Batteries / D. A. J. Rand, P. T. Moseley, J. Garche. // Elsevier Science & Technology, 2004. – 575 с.
9. Rand D.A.J. Manufacturing and operational issues with lead-acid batteries/ D.A.J. Rand, D.P. Boden, C.S. Lakshmi, R.R Nelson, R.D. Prengaman // Journal of Power Sources. – 2002. – №107. – С. 280-300.

Статья рекомендована к публикации д-рами техн. наук, В.И. Большаковым и Д.В. Лаухиным (Украина)