

УДК 669.45-47.

ВЛИЯНИЕ НЕРАВНОВЕСНЫХ УСЛОВИЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ НА СВОЙСТВА ЛЕНТ ДЛЯ ПОЛОЖИТЕЛЬНОГО ТОКООТВОДА СВИНЦОВО-КИСЛОТНОЙ АККУМУЛЯТОРНОЙ БАТАРЕИ

В. А. Дзензерский*, д. т. н., проф., **В. Ф. Башев****, д. ф-м. н., проф.,
С. В. Тарасов***, к. т. н., **Ю. И. Казача***, нач. отд. нов. техн.,
В. А. Иванов***, вед. инж., **А. А. Костина***.

* *Международная научно-промышленная корпорация «ВЕСТА»*

** *Днепропетровский национальный университет им. Олеса Гончара*

*** *ИТСТ НАН Украины «Трансмаг»*

Введение

В последние годы для улучшения структуры, эксплуатационных характеристик сплавов в практику широко внедряются прогрессивные методы, связанные с ускоренным охлаждением расплавов, в частности, с закалкой из жидкого состояния. Эти методы сопровождаются значительным переохлаждением расплава, измельчением морфологических составляющих и существенным повышением концентрационной однородности структур, что способствует улучшению физико-химических свойств получаемых материалов [1].

Указанный подход может найти свое применение в технологии производства аккумуляторных батарей (АБ) свинцово-кислотной электрохимической системы, особое внимание в которых уделяется эксплуатационным характеристикам положительного токоотвода (анода), в частности сплава (мас.%): PbCa0.05Sn1.1. Повышенные требования к сплаву положительного токоотвода объясняются, с одной стороны, высоким уровнем коррозионного воздействия со стороны активной массы и электролита, с другой – механическими нагрузками в процессе работы: изменением удельного объема активной массы в процессе заряда–разряда и соответствующими знакопеременными нагрузками, а также вибрациями в ходе эксплуатации батарей в автомобильном и железнодорожном транспорте. В этой связи применение методов ускоренного охлаждения в производстве токоотводов позволяет прогнозировать повышение прочностных свойств за счет измельчения структуры и улучшение коррозионной стойкости, обусловленное повышением однородности структуры сплава.

Из сказанного, целесообразным представляется проведение исследований влияния ускоренного охлаждения расплава на механические свойства и структуру получаемых лент для положительного токоотвода PbCa0.05Sn1.1, а также их сравнение со свойствами лент, получаемых в промышленных условиях.

Методика эксперимента

В ходе исследований образцы лент из сплава состава (мас.%): Pb – 0,05 % Ca – 1,1 % Sn получали в соответствии с действующей промышленной технологией, включающей отливку непрерывной заготовки и ее прокатку в ленту толщиной 0,85 мм со степенью деформации 93 % (промышленная лента), а также методом закалки жидкого состояния (ЗЖС) струи расплава с температурой 700 К между вращающимися со скоростью 120 об/мин стальными валками с зазором 0,5 мм.

Скорость охлаждения ЗЖС-ленты, рассчитанная путем решения уравнения теплопроводности [2], составляет $\sim 3,8 \cdot 10^5$ К/с. Такие скорости охлаждения уже могут эффективно воздействовать на кинетику процесса кристаллизации расплава и приводить к измельчению зерна в структуре и формированию в материале различных неравновесных состояний, включая получение пересыщенных твердых растворов, что способствует увеличению равномерности распределения и уменьшению размеров фаз, образующихся в ходе дисперсионного твердения.

Поскольку сплавы данной системы имеют склонность к дисперсионному твердению, проводились измерения механических свойств промышленных и ЗЖС-лент в процессе непрерывного искусственного старения при температуре 80 °С. Указанная температура близка к условиям эксплуатации АБ в автомобильном транспорте.

Механические испытания образцов на разрыв производились в соответствии с требованиями ГОСТ 1497 на разрывной машине Р-0.5. Измерение микротвердости производились на микротвердомере ПМТ-3 при нагрузке 20 г. Фотоснимки микроструктуры были получены на оптическом микроскопе МИМ-6 и растровом электронном микроскопе РЭМ-106И. Определение размеров зерна в структуре производилось методом секущих. Рентгеноструктурные исследования проводились в монохроматизированном $K\alpha$ Cu -излучении.

Результаты и их обсуждение

Исследования механических свойств образцов лент из сплава PbCa0.05Sn1.1 , проведенные в день их изготовления, показали более высокую прочность, твердость промышленных лент и более низкую пластичность по сравнению с ЗЖС-лентой. Рентгеноструктурные исследования фазового состава показали, что структура ЗЖС-ленты представляет однородный пересыщенный твердый раствор Sn и Ca в свинце. В ходе последующей выдержки сплавов при 80 °С (рис. 1, 2) происходит повышение прочностных и снижение пластических свойств сплава. Дисперсионное твердение ЗЖС-ленты сопровождается более интенсивным упрочнением и уже после 15 часов старения ее предел прочности достигает значений прокатанной ленты. При этом независимо от времени старения ЗЖС-лента обладает более высокой пластичностью (рис. 2).

Обращает на себя внимание изменение механических свойств лент в ходе выдержки при 80 °С в течение 48–96 часов. На этом отрезке старения происходит разупрочнение лент, сопровождающееся повышением пластичности. Для промышленной ленты разупрочнение сопровождается снижением предела прочности до значений, более низких, чем исходные (сразу после прокатки). Разупрочнение ЗЖС-лент начинается только после 72 часов дисперсионного твердения.

Микротвердость лент (рис. 3) изменяется практически идентично, отличие состоит только в незначительном (4–6 часов старения) сдвиге во времени. Так, микротвердость промышленной ленты после 6 часов дисперсионного твердения составляет 65,3 МПа, близкое значение микротвердости ЗЖС-лентой в 66,8 МПа достигается за 12 часов старения; H_{μ} промышленной ленты 96,5 МПа достигается за 16 часов старения, ЗЖС-лентой $H_{\mu} = 95,6$ МПа достигается за 20 часов.

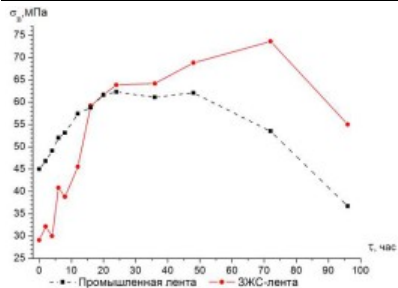


Рис. 1. Изменение предела прочности промышленной и ЗЖС-ленты в ходе выдержки при 80 °C

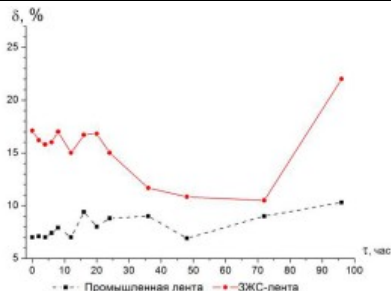


Рис. 2. Изменение относительного удлинения промышленной и ЗЖС-ленты в ходе выдержки при 80 °C

Как показывают рентгеноструктурные исследования, интенсивный рост прочностных характеристик в процессе старения объясняется выделением из структуры пересыщенного твердого раствора мелких фаз состава Sn_3Ca . При этом разупрочнение промышленной ленты начинается после 48 часов старения, а ЗЖС – после 72 часов.

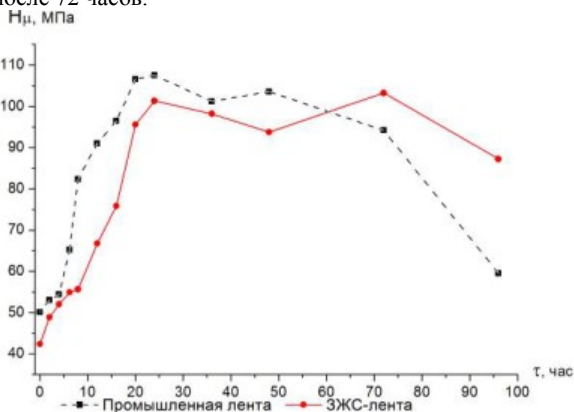


Рис. 3. Изменение микротвердости промышленной и ЗЖС-ленты в ходе выдержки при 80 °C

С целью определения влияния способа получения ленты на размеры зерна в структуре материала были изготовлены шлифы промышленной и ЗЖС-лент. На рисунке 4 представлена исходная микроструктура ЗЖС-ленты (сразу после получения), на рис. 5 показано изменение структуры промышленной ленты в ходе ускоренного искусственного старения при 120 °C.

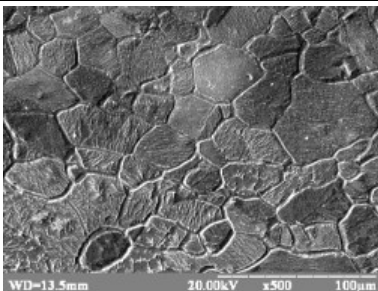
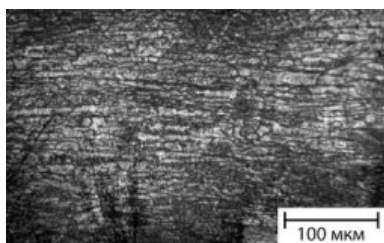
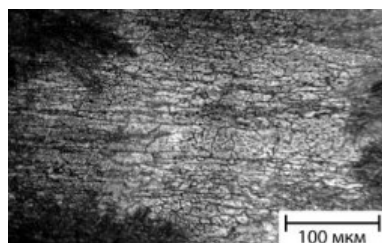


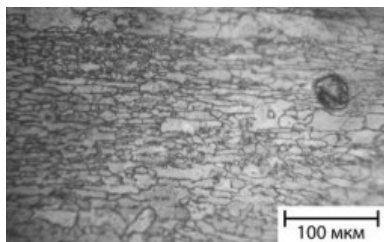
Рис. 4. Микроструктура ЗЖС-ленты сразу после получения (без старения), d зерн.ср. = 26 ± 2 мкм



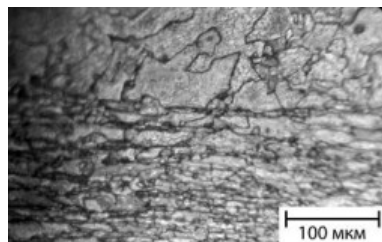
0 ч (d зерн.ср. = 10 ± 2 мкм)



10 часов (d зерн.ср. = 12 ± 2 мкм)



20 часов (d зерн.ср. = 12 ± 2 мкм)



30 часов (d зерн.ср. = 23 ± 4 мкм)

Рис. 5. Микроструктура промышленной ленты в зависимости от времени ускоренного искусственного старения при 120°C

Полученные результаты исследований микроструктуры свидетельствуют о значительном измельчении зерна в структуре сплава $\text{PbCa}_{0.05}\text{Sn}_{1.1}$ по сравнению с его структурой в литом состоянии рисунке 6 [3]. Особенно обращает на себя внимание измельчение зерна в структуре промышленной ленты, в которой под действием прокатки происходит ориентация и дробление зерна в направлении прокатки, при этом зернистость сплава существенно увеличивается.

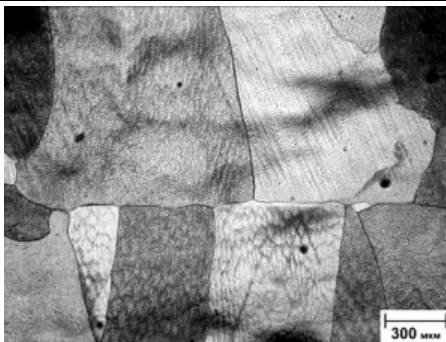


Рис. 6. Микроструктура литого сплава $PbCa_{0.05}Sn_{1.1}$, d зерн.ср.= 450 ± 48 мкм [3]

Полученные фотоснимки свидетельствуют о том, что в процессе ускоренного искусственного старения промышленной ленты происходит изменение в структуре сплава, которое проявляется в неравномерном увеличении размеров зерен; результатом которого также является и изменение механических свойств (рис. 1-3). Наблюдаемые различия в свойствах свидетельствуют о протекании процессов рекристаллизации, следующих за процессом дисперсионного твердения. В ходе рекристаллизации происходит соответствующее снижение прочностных и повышение пластических свойств сплавов, которое в конечном итоге приводит к возврату закаленного (быстроохлажденного) и прокатанного сплава к свойствам материала, отлитого в равновесных условиях.

Решетка токоотвода из сплава, прошедшего рекристаллизацию, не способна в достаточной мере сопротивляться знакопеременным нагрузкам, воздействующим на нее в процессе заряда-разряда, а также вибрациям при эксплуатации, что, в конечном итоге, может приводить к преждевременному выходу аккумуляторной батареи из строя.

В исследованиях микроструктуры искусственного старение сплава проводилось при 120 °С, что выше реальных эксплуатационных условий токоотвода. Выбор указанной температуры объясняется необходимостью ускорения процессов рекристаллизации и, соответственно, уменьшения времени, затраченного на проведение эксперимента. Оценить температурный порог рекристаллизации возможно исходя из сведений [4], в которых указано, что рекристаллизационные процессы начинаются в сплавах при температурах, равных $(0,5 \div 0,6)$ Тпл (К). Таким образом, диапазон порога рекристаллизации для свинцового сплава можно оценить в $(27 \div 87)$ °С. В указанном источнике также отмечается, что температурный порог рекристаллизации снижается пропорционально увеличению степени деформации и уровню внутренних напряжений в материале, что для свинцово-кальциевых сплавов, полученных со степенями деформации более 90 % или в результате неравновесных условий охлаждения, может приводить к изменению температурного интервала рекристаллизационных процессов в сторону его снижения.

Выводы

Проведенные исследования лент для токоотводов из сплава $PbCa_{0,05}Sn_{1,1}$, полученных закалкой сплава из жидкого состояния со скоростями охлаждения порядка $3,8 \cdot 10^5$ К/с и изготовленных промышленным способом, основанным на прокатке сплава, позволяют сделать следующие выводы:

1. Ленты, полученные экспериментальным способом ЗЖС, обладают аналогичными прочностными и более высокими пластическими свойствами по сравнению с лентами, произведенными традиционным промышленным методом.
2. Структуры промышленной и ЗЖС-ленты отличаются более мелкими размерами зерна по сравнению с литым образцом, что может свидетельствовать о более высокой коррозионной стойкости лент. Сравнение коррозионных свойств лент требует проведения отдельного эксперимента.
3. В ходе искусственного старения промышленной и ЗЖС-лент обнаружено, что в сплаве положительного токоотвода под действием температур, соответствующих эксплуатационным условиям работы аккумуляторных батарей, происходят процессы рекристаллизации, что приводит к необходимости поиска способов защиты сплава от преждевременного ухудшения прочностных свойств.

Одним из возможных способов снижения негативных явлений, связанных с процессом рекристаллизации в сплаве $PbCa_{0,05}Sn_{1,1}$, является дополнительное легирование сплава барием, который, по данным [5–7], позволяет значительно замедлить или даже остановить указанные процессы, получившие в иностранной литературе название «сверхстарение».

Список использованных источников

1. Фаткуллин О.Х., Строганов Г.Б., Ильин А.А., Шульга А.В., Мартынов В.Н. *Металловедение и технология быстроохлажденных сплавов*, М.: МАИ.-Кн.1.-2007.-364с.
2. Миросниченко И.С. *Закалка из жидкого состояния.-М.:Металлургия.-1982.-167с.*
3. Башев В.Ф. Зависимость механических свойств и структуры сплава положительного токоотвода аккумуляторной батареи от условий кристаллизации / В.Ф. Башев, Н.Е. Житник, В.А. Иванов, Д.А. Рыбалка // *Вестник Днепропетровского национального университета*. – 2010. – Вып. 17, № 2. – С. 45-50.
4. Лахтин Ю.М. *Основы металловедения* / Ю.М. Лахтин. – М.: *Металлургия*, 1988. – С. 59
5. Albert L. New lead alloy for batteries to high-temperature operation / L. Albert, A. Goguelin, E. Jullian // *Journal of Power Sources*. – 1999. – V.78. – p. 23-29.
6. Jullian E. New lead alloys for high performance lead-acid batteries / E. Jullian, L. Albert, J.L. Callerie // *Journal of Power Sources*. – 2003. – V.116. – p. 185-192.
7. Furukawa J. Development of new positive-grid alloy and its application to long-life batteries for automotive batteries for automotive industry / J. Furukawa, Y. Nehyo, S. Shiga // *Journal of Power Sources*. – 2004. – V.133. – p. 25-31.