

В. А. ДЗЕНЗЕРСКИЙ С. В. БУРЫЛОВ, В. Ю. СКОСАРЬ

(ИТСТ НАН Украины «ТРАНСМАГ»)

Ю. И. СКОСАРЬ, Е. В. АНИКЕЕВ, М. А. НЕЗНАНОВ (ЗАО «ВЕСТА-ДНЕПР»)

ТЕХНОЛОГИЯ НЕПРЕРЫВНОГО ИЗГОТОВЛЕНИЯ ТОКОТВОДОВ ДЛЯ СВИНЦОВО-КИСЛОТНЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

Нами розроблено технологію безперервного виготовлення струмовідводів свинцево-кислотних акумуляторів. Вказана технологія дозволяє збільшити корозійну стійкість, механічну міцність струмовідводів та довговічність акумуляторів.

Нами разработана технология непрерывного изготовления токоотводов свинцево-кислотных аккумуляторов. Указанная технология позволяет увеличить коррозионную стойкость, механическую прочность токоотводов и долговечность аккумуляторов.

We have developed the technology of the continuous manufacturing of leads for lead-acid batteries. The said technology allows increasing the corrosion resistance, the mechanical strength of leads and the lifetime of batteries.

Свинцово-кислотные аккумуляторы используются на железнодорожном транспорте в качестве автономных источников тока. Долговечность свинцово-кислотных аккумуляторов определяется свойствами положительных электродов, в частности механической прочностью и коррозионной стойкостью токоотводов положительных электродов. В настоящее время в массовом производстве электродных пластин намазного типа применяют решетчатые токоотводы из низколегированных свинцовых сплавов: свинцово-сурьмянистых и свинцово-оловяно-кальциевых. Их изготавливают различными способами. К наиболее распространенным относятся, во-первых, гравитационное литье в кокили [1], во-вторых, литье непрерывной полосы (сляба) с последующей прокаткой и разнопрофильным перфорированием [2, 3], в-третьих, непрерывное литье с кристаллизацией между литейными формами, одна из которых представляет собой вращающийся барабан [4]. Все перечисленные способы имеют множество модификаций.

Самым производительным и экономичным в настоящее время является способ непрерывного литья на вращающемся профилированном барабане, относящийся к третьей группе перечисленных выше способов изготовления токоотводов [5]. При таком литье сразу формируется решетчатая лента с заданным рисунком ячеек и токоотводными ушками. Способ позволяет использовать сплавы с широким диапазоном легирующих добавок. Однако полученная решетчатая лента имеет блочную дендритно-ячеистую структуру с невысокой механической прочностью и коррозионной стойкостью. Кро-

ме того, не обеспечивается постоянство толщины решетчатой ленты, поскольку ее поверхность, не соприкасающаяся с барабаном, получается неровной с множеством дефектов. Указанные недостатки снижают коррозионную стойкость токоотводов и сокращают срок службы аккумуляторов.

В качестве модификации рассмотренной выше технологии можно рассматривать способ непрерывного изготовления токоотводов для электродов намазного типа для свинцово-кислотных аккумуляторов из сплавов свинец-кальций-олово, при котором свинцовый расплав кристаллизуют с помощью литейного барабана в виде непрерывной решетчатой ленты, полученную ленту охлаждают и проводят механическую обработку, изменяя ее толщину [6]. В этом способе кристаллизацию расплава проводят между профилированным и гладким литейными барабанами, причем гладкий барабан является охлаждающим. Механическую обработку проводят путем пропуска решетчатой ленты через гладкие прокатные валки, которые удлиняют ее и делают соответственно тоньше. Способ является одним из самых производительных. Дополнительная прокатка с небольшой величиной обжатия по толщине калибрует токоотводы, способствует созданию однородной мелкозернистой структуры металла, и тем самым упрочняет их. К недостаткам описанной технологии можно отнести следующее. Наличие ячеек (пустых клеточек) в ленте существенно изменяет характер растекания металла при прокатке. На внутренней поверхности, образующей контуры ячеек, образуются различные дефекты: микротрещины, наплывы, расслоения,

сколы металла. Особенно опасны микротрещины, прогрессирующие при дальнейших технологических деформациях и становящиеся при эксплуатации очагами ускоренной коррозии, захватывающей внутренние слои металла. Это сокращает срок службы аккумуляторов.

В связи с вышеизложенным представляется актуальным разработка такой технологии изготовления токоотводов, которая была бы свободна от указанных недостатков, сохраняя преимущества предыдущих технологий. Эту задачу решали авторы настоящей статьи.

В новой технологии непрерывного изготовления токоотводов для электродов намазного типа для свинцово-кислотных аккумуляторов свинцовый расплав кристаллизуют с помощью литейного барабана в виде решетчатой ленты. Кристаллизацию расплава проводят на профилированной формообразующей ленте, которую пропускают поверх литейного барабана. После отливки решетчатую ленту охлаждают до температуры (65...80 °С) и обжимают непосредственно на профилированной формообразующей ленте за счет ее изгиба, причем уменьшение объема формообразующих полостей профилированной формообразующей ленты, перпендикулярных ее оси, составляет 3-4 %.

Раскроем суть предложенной технологии. Свинцовый расплав равномерно подают на профилированную формообразующую ленту и заполняют им формообразующие полости (канавки). Поскольку расплавленный металл очень короткое время находится в зоне кристаллизации (в узкой полосе контакта формообразующей ленты и литейного валика), то требуется быстрое охлаждение расплава непосредственно перед зоной формообразования до температуры, близкой к точке кристаллизации, а также быстрая кристаллизация расплава в самой зоне формообразования. Для этого формообразующая лента проходит между гладким литейным барабаном, который одновременно выполняет функцию холодильника, и литейным валиком. Гладкий барабан охлаждает формообразующую ленту и расплав до необходимой температуры. Кроме того, гладкий барабан задает кривизну изгиба формообразующей ленты наружу, в сторону от профилированной поверхности, что приводит к увеличению объема формообразующих полостей (канавок) и количества залитого в них расплава. Затвердевший расплав образует решетчатую ленту, которая вместе с несущей ее формообразующей лентой подвергается принудительному охлаждению, а затем попадает в зону обжатия. Здесь формообра-

зующая лента изгибается на обжимном вале на профилированную сторону, что приводит к уменьшению объема формообразующих полостей и обжатию жилок и рамок решетчатой ленты. Объемное обжатие жилок и рамок, проведенное в диапазоне температур порога рекристаллизации (65...80 °С), при котором уменьшение объема формообразующих полостей профилированной формообразующей ленты, перпендикулярных ее оси, составляет 3-4 %, позволяет не только выровнять поверхность жилок, но также увеличить механическую прочность и коррозионную стойкость сплава. Более того, такое деформационное воздействие не только приводит к глубокому смещению слоев металла с образованием зон напряжения (что ускоряет процесс дальнейшей рекристаллизации), но и устраняет дефекты, образовавшиеся при отливке. Причем устраняются не только поверхностные дефекты в виде выхода деформационных дислокаций, прорастаний в поверхностные слои дендритов, но и микротрещины в междендритных промежутках. При указанных условиях облегчается процесс деформации монокристаллов и перемещения дислокаций, но нагрева еще недостаточно для снятия внутренних напряжений и они могут фиксироваться и накапливаться, образуя энергетическое обеспечение процессов образования мелких зерен при старении сплава. Как показали эксперименты, при температурах менее 65⁰С все полезные процессы замедляются, обжатие происходит с повышением плотности дислокаций и выходом их на поверхность, а также с образованием микротрещин, что снижает коррозионную стойкость сплава. Особенно большое количество дефектов в этих условиях образуется на жилках, расположенных параллельно оси формообразующей ленты, поскольку они по геометрическим причинам не обжимаются, а подвергаются изгибу. Наоборот, при температурах более 80 °С быстро снимаются внутренние напряжения в сплаве и уменьшается эффект упрочнения решетчатой ленты в процессе дальнейшего старения, что также является неблагоприятным фактором. При слишком большой величине обжатия (когда уменьшение объема формообразующих полостей профилированной формообразующей ленты, перпендикулярных ее оси, составляет более 4 %) усиливаются процессы образования различных дефектов: дислокаций, микротрещин, снижающих коррозионную стойкость сплава. Кроме того, такое объемное обжатие превосходит объемную усадку свинца, возникающую при кри-

сталлизации расплава и дальнейшем охлаждении твердого металла, что может привести к образованию другого дефекта – облоя. При слишком малом обжатии (менее 3 %) эффект упрочнения жилок и увеличения коррозионной стойкости сплава становится незначительным.

На рис. 1 представлена общая схема процесса изготовления токоотводов согласно предложенной технологии. На рис. 2 представлена схема обжатия жилок и рамок решетчатой ленты за счет изгибов формообразующей ленты. Опишем новую технологию. Вначале отливают решетчатую ленту, подавая расплав низколегированного свинцового сплава из литникового ковша 1 на движущуюся профилированную формообразующую ленту 2, и заполняя ее формообразующие полости (канавки). Обычно используют свинцово-сурьмянистые или свинцово-кальциевые сплавы, в том числе сплавы свинец-кальций-олово, причем массовое содержание свинца в сплавах составляет 96...99,5 %. Кристаллизация расплава происходит тут же, когда профилированная формообразующая лента 2 проходит между литейным валиком 3 и гладким литейным барабаном 4, радиус которого равен R_1 . Затем формообразующую ленту 2 вместе с отлитой решетчатой лентой, температура которой составляет

180...200 °С, пропускают через узел охлаждения 5. Здесь обе ленты охлаждаются до температуры близкой к 65...80 °С. Процесс обжатия профиля жилок и рамок ленты производят за счет изгиба формообразующей ленты 2 на профилированную сторону на обжимном вале 6, радиус которого равен R_2 . Прижимные валики 7 фиксируют изгиб формообразующей ленты 2 и обеспечивают равномерное распределение давления ее на обжимной вал 6. После операции обжатия с помощью натяжного вала 8 решетчатую ленту 9 отделяют от формообразующей ленты 2 и отводят в сторону валиком 10. Скорость движения формообразующей ленты 2 задается ведущим валом 11. Величина объемного обжатия δ жилок и рамок решетчатой ленты выражается формулой:

$$\delta(\%) \cong \gamma H / L \cdot 100\%, \quad (1)$$

где L , H – ширина и толщина жилок (рамок), равные 1,0...1,5 мм;

γ – угол обжатия, показывающий изменение профиля формообразующей полости в процессе изгиба ленты 2 (недеформированный профиль 12 становится максимальным профилем 13 в момент заливки расплава и минимальным профилем 14 при обжатии на обжимном вале 6).

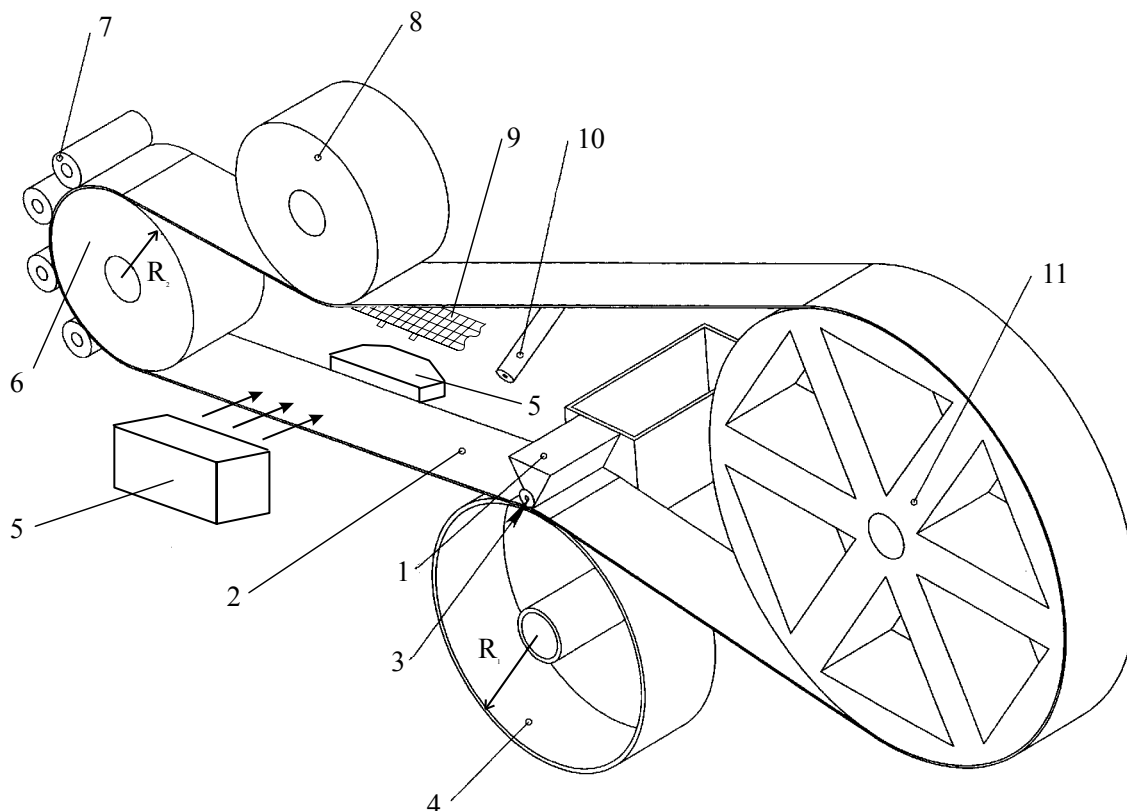


Рис. 1. Общая схема непрерывного процесса изготовления токоотводов

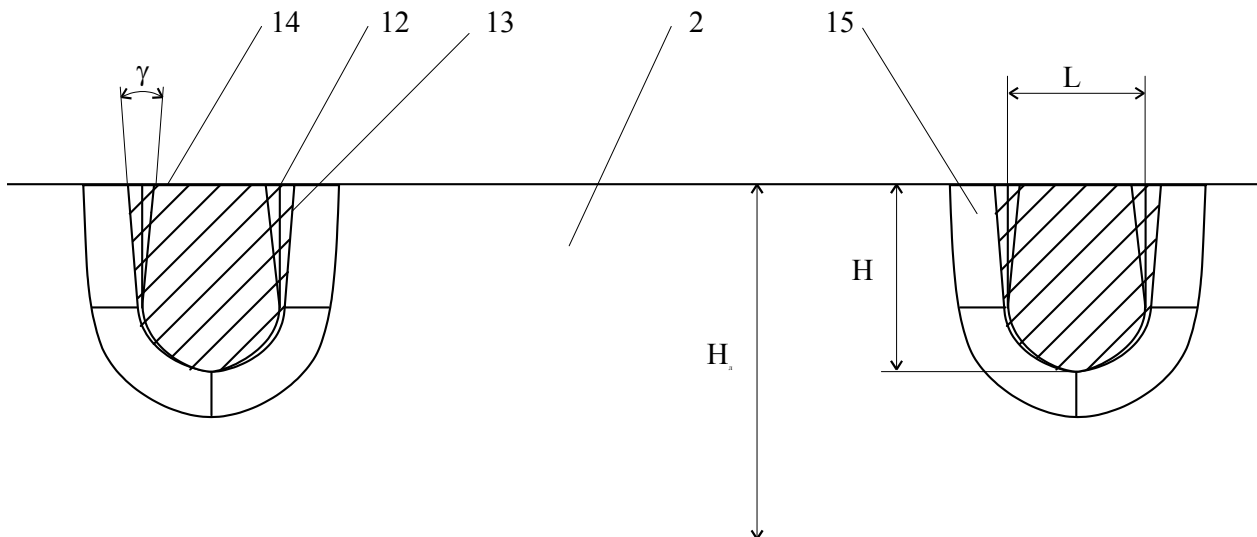


Рис. 2. Схема обжатия жилок и рамок решетчатой ленты

Для обеспечения качественного объемного обжатия формообразующая лента 2 должна быть изготовлена из низкоуглеродистой стали с большим значением модуля упругости и локальной закалкой формообразующих стенок 15. Оптимальные механические и температурные условия обжатия, а также габаритные размеры элементов инструмента и изделия получены экспериментальным путем в цеховых условиях.

По окончании отливки и обжатия изготовленную решетчатую ленту подвергают дальнейшим технологическим операциям изготовления электродных пластин намазного типа для свинцово-кислотных аккумуляторов.

Для проверки на коррозионную стойкость отобрали по 10 шт. токоотводов, изготовленных по двум технологиям: по известной технологии [6] и по новой технологии, предложенной в настоящей статье. Состав сплава токоотводов в обоих случаях был одинаковым: 1,1 % Sn, 0,04 % Ca, 0,05 Ag, 0,05 % Al, остальное – Pb. Токоотводы помещались в раствор серной кислоты плотностью 1,28 г/см³. Степень коррозии определялась при температуре 25⁰С по потерям токоотводами массы в условиях длительной анодной гальваностатической поляризации при плотности тока 10 мА/см². Результаты приведены в таблице 1, из которой видно, что токоотводы, изготовленные по новой технологии, отличаются большей коррозионной стойкостью. Относительная потеря массы в таких токоотводах в 1,7 раз меньше. Внешний вид этих токоотводов характеризуется меньшими разрушениями.

Таблица 1 также показывает, что механическая прочность токоотводов, изготовленных по новой технологии, превышает механическую прочность таких же по конструкции токоотво-

дов, но изготовленных по технологии [6]. Для испытаний на разрывной машине Р-05 бралось по 10 шт. токоотводов от каждой технологии. У новых токоотводов усилие на разрыв, приложенное вдоль ушка, в 1,23 раза больше, а усилие на разрыв, приложенное поперек ушка, в 1,04 раза больше.

В табл. 2 приведены результаты сравнительных испытаний аккумуляторных батарей 6СТ-44А3 (номинальное напряжение $U_{ном} = 12$ В; номинальная емкость $C_{ном} = 44$ А·ч; ток стартерного разряда $I = 220$ А), изготовленных по известной технологии [6] и по новой, предложенной нами технологии. В каждом испытании участвовало по 5 шт. аккумуляторных батарей. Все батареи соответствовали требованиям ГОСТ 959-91. Результаты испытаний также показывают, что аккумуляторные батареи, изготовленные по новой технологии, отличаются большей на 9,1 % долговечностью (одна батарея выдержала 8 недельных циклов, 4 батареи выдержали 7 циклов, среднее 7,2 цикла) при одинаковых электрических характеристиках, чем батареи, изготовленные по технологии [6] (3 батареи выдержали 7 недельных циклов, 2 батареи выдержали 6 циклов, среднее 6,6 циклов).

Благодаря полученным результатам сделаны следующие выводы:

1) токоотводы, изготовленные по новой технологии, отличаются большей в 1,7 раз коррозионной стойкостью, чем токоотводы, изготовленные по известной технологии [6];

2) токоотводы, изготовленные по новой технологии, отличаются большей механической прочностью (в 1,23 раза вдоль ушка и в 1,04 раза поперек ушка), чем токоотводы, изготов-

ленные по известной технологии [6];

3) аккумуляторные батареи с новыми токоотводами отличаются большей на 9,1 % долговечностью при одинаковых электрических характеристиках в сравнении с батареями, в которых использованы токоотводы, изготовленные по известной технологии литья [6].

Таким образом, нами получены результаты, свидетельствующие в пользу новой технологии

непрерывного изготовления токоотводов, предложенной в настоящей статье.

В дальнейшем следует детально изучить условия и механизмы упрочнения токоотводов, характер возникающих в низколегированных свинцовых сплавах дефектов с целью получения лучших результатов по коррозионной стойкости и механической прочности токоотводов.

Таблица 1

Результаты сравнительных испытаний токоотводов на коррозионную стойкость

Пор. №	Технология изготовления токоотводов	Относительная коррозия (потери массы), %	Усилие на разрыв, Н
1	Технология [6]	17,8	712 (вдоль ушка) 466 (поперек ушка)
2	Новая технология	10,5	875 (вдоль ушка) 483 (поперек ушка)

Таблица 2

Результаты сравнительных испытаний батарей 6СТ-44А3 по ГОСТ 959-91

Пор. №	Технология изготовления токоотводов	Средняя емкость батарей, А·ч	Среднее напряжение на 30-й секунде разряда, В	Средняя продолжительность стартерного разряда на холоде, с	Среднее количество недельных циклов наработки на долговечность
1	Технология [6]	46,2	9,23	169	6,6
2	Новая технология	46,3	9,21	168	7,2

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Русин А. И. Основы технологии свинцовых аккумуляторов. – Л.: Энергоатомиздат. Ленингр. отд-ние, 1987. – 184 с.
2. Патент № 5-9903 Япония. Оpubл. 08.02.1993.
3. Международный патент № WO 94/15375. Оpubл. 07.07.1994.
4. Патент № 4544014 США. Оpubл. 01.10.1985.
5. Патент № 4982482 США. Оpubл. 08.01.1991.
6. Next generation of continuous platemaking / Wirtz John O. // Batteries Int. - 1996, № 26. – P. 56-57.

Поступила в редакцию 28.09.2007.