

УДК 541.136

**В.А. ДЗЕНЗЕРСКИЙ¹, Ю.И. КАЗАЧА², В.А. ИВАНОВ¹,
С.В. БУРЫЛОВ¹, В.Ю. СКОСАРЬ¹**¹ *Институт транспортных систем и технологий НАН Украины «Трансмаг»,
Украина, Днепрпетровск*² *ПАО Международная научно-промышленная корпорация «ВЕСТА»,
Украина, Днепрпетровск*

РАЗРАБОТКА НОВОЙ ТЕХНОЛОГИИ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ЛИТЫХ ТОКОТВОДОВ АККУМУЛЯТОРНЫХ БАТАРЕЙ

Предлагается способ изготовления литых токоотводов для электродов свинцово-кислотных аккумуляторных батарей: вводятся необходимые легирующие добавки сурьмы, мышьяка, олова и селена в свинцовый сплав; производится подогрев литейных форм до оптимальной температуры, в эти формы производится отливка токоотводов; конфигурация литейных форм подбирается согласно конструкции литых токоотводов; затем производится искусственное старение токоотводов. Новая технология позволяет повысить безотказность свинцово-кислотных аккумуляторных батарей за счет повышения вибропрочности электродов и их способности к глубоким разрядам без пассивации.

Ключевые слова: аккумуляторные батареи, литые токоотводы, технология изготовления.

Введение

Свинцово-кислотные аккумуляторные батареи успешно используются для запуска двигателей внутреннего сгорания и, по прогнозам, в ближайшем будущем не уступят своего назначения другим типам аккумуляторов. Безотказность аккумуляторных батарей существенно зависит от способности электродов к многократным и глубоким разрядам, а также от вибропрочности электродов. А это, в свою очередь, определяется технологией изготовления токоотводов.

1. Формулирование проблемы

Несмотря на то, что существует выраженная тенденция среди производителей аккумуляторных батарей к переходу на непрерывные технологии изготовления токоотводов из свинцовых сплавов [1], остается востребованным применение традиционных литых токоотводов. Эти токоотводы производятся методом гравитационного литья в формы, причем применяется свинцово-сурьмянистый сплав. Свинцово-сурьмянистые сплавы дают возможность аккумуляторам выдерживать глубокие разряды, чего не удается пока достичь, применяя свинцово-кальциевые сплавы, даже с большим содержанием олова [2]. Для обеспечения вибропрочности и предотвращения пассивации положительных электродов при глубоких разрядах в свинцово-сурьмянистый сплав традиционно входит такая легирующая

добавка, как мышьяк, и нередко такие добавки, как селен и олово. Все известные свинцово-сурьмянистые аккумуляторные сплавы сильно меняют свойства не только от состава, но и в зависимости от технологии изготовления. Поскольку свойства аккумуляторных сплавов определяются множеством различных параметров, до сих пор существует возможность усовершенствования этих сплавов. Например, сурьма улучшает литейные свойства сплава и предотвращает пассивацию положительных электродов, однако ее избыток приводит к повышенному газовыделению во время эксплуатации батарей. Мышьяк в малых количествах позволяет заменить гораздо большее количество сурьмы, но при избытке мышьяка снижается вибропрочность электродов из-за повышения вероятности образования трещин. Олово и селен позволяют снизить содержание сурьмы и мышьяка, но при их избытке наступает повышение саморазряда. Условия кристаллизации сплавов тоже влияют на их свойства. При старении свинцово-сурьмянистые сплавы повышают механическую прочность, но снижают пластичность [3 – 5]. Конфигурация литейных форм также имеет большое значение, поскольку она определяет конструкцию токоотводов. Несмотря на множество вариантов конструкций, до сих пор не найден оптимальный. Потому до настоящего времени не создано наилучшего способа изготовления токоотводов, который позволял бы батареям выдерживать многократные и глубокие разряды и быть вибропрочными.

Целью настоящей работы является разработка новой технологии изготовления литых токоотводов, которая позволила бы обеспечить батареям высокую вибропрочность и способность к глубоким многократным разрядам без негативного влияния пассивации.

2. Решение проблемы

В качестве решения указанной задачи нами предложена усовершенствованная технология изготовления литых токоотводов. Эта технология предполагает: оптимальное сочетание легирующих добавок сурьмы, мышьяка, олова и селена, вводимых в свинцовый сплав; рациональный подбор температуры литейных форм; удачный режим старения (дисперсионного твердения) литых токоотводов, оптимальная конструкция токоотводов.

Наши эксперименты показали, что сурьмы в свинцовом сплаве должно быть в диапазоне 1,00-2,30 мас. %, мышьяка – в диапазоне 0,10-0,15 мас. %, олова – в диапазоне 0,07-0,25 мас.%, селена – в диапазоне 0,015-0,03 мас.%. Сурьмы в сплаве не должно быть более 2,30 мас. %, а мышьяка не должно быть более 0,15 мас. %, иначе аккумуляторы, изготовленные с использованием такого сплава, будут характеризоваться повышенным газовыделением при заряде и повышенным саморазрядом, что приведет к необходимости их дополнительно обслуживать - доливать воду из-за потерь воды в электролите и часто подзаряжать при хранении. Увеличенное содержание сурьмы и мышьяка, кроме того, снижает вибропрочность батарей. Это связано с риском возникновения трещин в токоотводах. Сурьмы в сплаве не должно быть менее 1,00 мас. %, а мышьяка не должно быть менее 0,10 мас. %, иначе сплав не будет обладать достаточными литейными свойствами. Сурьма и мышьяк действуют в свинцовом сплаве совместно, небольшая добавка мышьяка позволяет экономить сурьму и избежать повышенного газовыделения при заряде аккумуляторов и саморазряда. Сурьма в сплаве предотвращает пассивацию положительных электродов.

Рассмотрим теперь действие легирующих добавок олова и селена. Добавка олова улучшает литейные свойства сплавов на основе сурьмы, что позволяет отливать гравитационным литьем в форму токоотводы практически любых конструкций, в том числе с вибропрочными рамками. Если олова в сплаве будет менее 0,07 мас. %, то практически не ощутим будет эффект его присутствия. Добавлять олова более 0,25 мас. % нецелесообразно, т.к. это приведет к удорожанию сплава, но не даст улучшения его свойств. Селен модифицирует свинцово-сурьмянистые сплавы. Так, введение селена в спла-

вы с низким (менее 2,5 мас. %) содержанием сурьмы приводит к формированию мелкозернистой структуры сплава с равномерным характером коррозии по всей поверхности токоотвода и хорошей адгезией активной массы. Это увеличивает безотказность батарей. Селен в сочетании с сурьмой и мышьяком повышает литейные свойства и прочность свинцового сплава. Если селена в сплаве будет менее 0,015 мас. %, то практически не ощутим окажется эффект его присутствия (отлитые токоотводы будут склонны к повышенному трещинообразованию). Добавлять селена более 0,03 мас.% нецелесообразно, т.к. это приведет к удорожанию сплава, но не даст улучшения его свойств. Кроме того, повышенное содержание селена приводит к более быстрому износу теплопокрытия литейных форм.

При изготовлении свинцового сплава в расплавленный свинец нужно ввести сурьму, мышьяк, олово и селен в соответствующих количествах. Добавку можно делать непосредственно введением этих металлов в расплавленный свинец, либо использовать лигатуру (сплав свинца с легирующим элементом – сурьмой, оловом, мышьяком).

Нами предложена улучшенная конструкция токоотводов, которая задается литейной формой. На рис. 1 приведен общий вид конструкции токоотводов, на рис. 2 показан ее фрагмент.

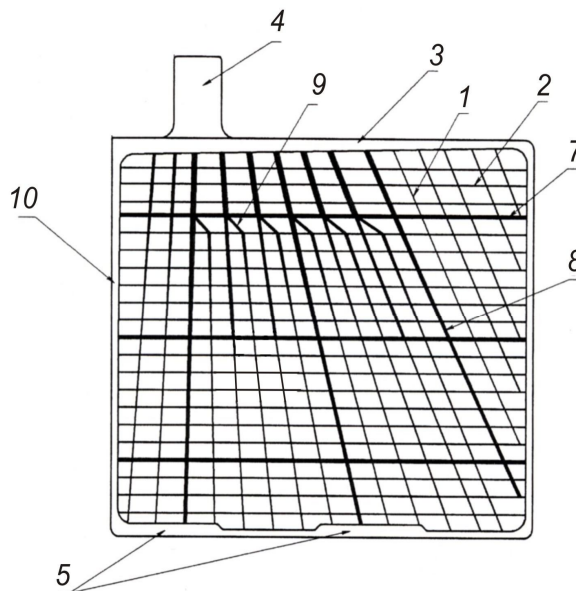


Рис. 1. Конструкция литого токоотвода

Литой токоотвод содержит радиальные жилки 1, расходящиеся веером вниз, горизонтальные жилки 2, причем все жилки размещены внутри замкнутой рамки 3. Сечение радиальных жилок увеличивается в 1,3-1,4 раза в верхнем направлении, а верхняя рамка расширяется в 1,5-1,6 раз в направлении уш-

ка 4. Нижняя рамка имеет два небольших расширения, которые размещены так, что в этих местах производится разделение резцом пары сдвоенных литых токоотводов на одиночные токоотводы. Совокупность жилок упрочнена тремя утолщенными горизонтальными жилками 7 и тремя утолщенными радиальными жилками 8. Кроме того, предусмотрены наклонные короткие жилки 9. Сечение всех жилок имеет шестиугольную форму.

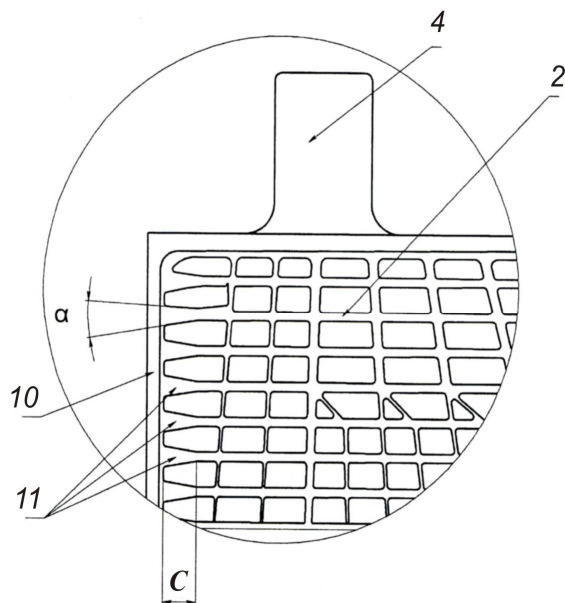


Рис. 2. Клиноподобные расширения горизонтальных жилок

В местах соединения горизонтальных жилок с вертикальной рамкой 10, которая примыкает к литнику и заливочной чаше, горизонтальные жилки имеют клиноподобное расширение 11 с углом $\alpha = 8-12^\circ$ и длиной $c = 4-6$ мм.

Все элементы конструкции подобраны эмпирически. Радиальное направление жилок и их утолщение в сторону ушка (в верхнем направлении), расширение верхней рамки в сторону ушка – эти усовершенствования конструкции позволяют снизить омические потери в токоотводе и добиться большей равномерности величины плотности тока на границах: электролит – активная масса, активная масса – токоотвод. В таком случае снижается деструктивное действие коррозии на токоотвод, и электрод в целом становится более вибропрочным.

Для повышения вибропрочности токоотводов за счет минимизации дефектов конструкции нами введены клиноподобные расширения горизонтальных жилок. Это предотвращает усадочные процессы при отливке, механические дефекты, а также связанные с ними очаги коррозии, которые могут за-

метно снизить стойкость электродов к вибрации.

Утолщенные жилки также способствуют повышению вибропрочности, как за счет повышения механической прочности сетки токоотводов, так и за счет улучшения условий отливки сетки токоотводов: три утолщенные радиальные жилки способствуют лучшей доставке расплава к соседним тонким жилкам сетки.

Использование шестиугольной формы сечения всех жилок позволяет надежно закрепить активную массу на токоотводе. Это важно для повышения вибропрочности электродов за счет лучшего удержания диоксида свинца (положительной активной массы).

Механические свойства свинцово-сурьмянистых сплавов, определяющие вибропрочность электродов, зависят от структуры сплавов, которая в свою очередь зависит от условий кристаллизации. В производстве литых токоотводов главным параметром кристаллизации является температура литейной формы, в которую осуществляется отливка токоотводов. В этой связи нами проведены исследования влияния температуры литейной формы на механические свойства нашего свинцово-сурьмянистого сплава.

Контроль температуры литейной формы, в которой отливались образцы для проведения механических испытаний на разрыв, производился переносной термпарой. Диапазон изменения температур составлял от 70 до 170°C и включал температуры литейных форм, поддерживаемые при производстве литых токоотводов. При этом температура расплава оставалась постоянной и составляла от 450 до 460°C .

В ходе исследований было установлено, что с повышением температуры литейной формы средний градиент снижения величины временного сопротивления сплавов на 1°C роста температуры литейной формы равен $0,019$ Н/мм², а относительное удлинение вообще не меняется. Причиной незначительного изменения механической прочности свинцово-сурьмянистого сплава можно полагать изменения в его структуре: снижение скорости охлаждения расплава вследствие повышения температуры литейной формы приводит к формированию более равновесной структуры и снижению количества внутренних напряжений и дислокаций в сплаве.

Для повышения вибропрочности электродов нами предлагается поддерживать температуру литейных форм при отливке токоотводов на нижних границах диапазонов температур, обеспечивающих условия полного заполнения сплавом (проливаемость) литейной формы.

Нами установлены закономерности естественного старения разработанного нами свинцово-сурь-

мянистого сплава. Старение приводит к упрочнению сплава, что обусловлено изменениями в структуре, вызванными, прежде всего, выделением зерен сурьмы из пересыщенного твердого раствора свинца. Выделение зерен сурьмы приводит к накоплению внутренних напряжений, что вызывает повышение прочностных и снижение пластических свойств сплава. В процессе старения рост значений временного сопротивления за 30 суток составляет около 25 % (с 29 до 36 Н/мм²), а снижение значений относительного удлинения за 30 суток составляет около 53 % (с 10 до 4,7 %). Поскольку для нужд аккумуляторного производства период естественного старения составляет от 7 до 30 суток, что является довольно длительным периодом, то мы проверили возможность ускорения старения в искусственных условиях при температурах воздуха от 40 до 80°C.

Получены результаты, согласно которым наиболее рациональным режимом является старение токоотводов при температуре 60°C и нулевой влажности, при этом стопки токоотводов можно укладывать горизонтально на картонных или деревянных листах на поддонах. За счет такого искусственного старения достигается ускорение технологической операции выдержки после отливки токоотводов с 7-30 суток до 12-24 ч.

Это позволяет нам рекомендовать заменить естественное старение искусственным при температуре 60°C и нулевой влажности в термокамерах в течение 12 ч, с последующим остыванием в тех же термокамерах в течение следующих 12 ч.

Испытания аккумуляторных батарей 6СТ-190А3, изготовленных с токоотводами, сделанными по предложенной нами технологии, в сравнении с такими же батареями, но с известными ранее литыми токоотводами [6], показали следующее:

- при испытании на воздействие вибрации по ГОСТ 959-2002 батареи с нашими токоотводами выдерживали в среднем на 25-35% более длительную вибрацию. Этот результат мало зависел от того, какой свинцово-сурьмянистый сплав использовался в батареях с известными ранее токоотводами;

- при циклировании с глубиной разряда 25% номинальной емкости батареи с нашими токоотводами выдерживали такое же количество циклов, как и аналогичные батареи, но со свинцово-кальциевыми токоотводами;

- при циклировании с глубиной разряда 75% номинальной емкости батареи с нашими токоотводами выдерживали количество циклов на 50-70% больше, чем аналогичные батареи, но со свинцово-кальциевыми токоотводами.

Предварительные эксперименты показали, что батареи с нашими токоотводами выдерживали воз-

действие вибрации на 50-70% более длительной, чем батареи с просечными токоотводами, которые изготавливаются по непрерывной технологии.

Испытания на вибропрочность свидетельствуют в пользу того, что предложенная нами конструкция токоотводов характеризуется лучшей безотказностью и стойкостью к вибрации. При этом влияние свинцово-сурьмянистого сплава известных ранее литых токоотводов оказалось не столь сильным, как влияние конструкции.

В то же время, применение предложенного нами свинцово-сурьмянистого сплава и новой конструкции токоотводов дало еще больший выигрыш в вибропрочности в сравнении с просечной конструкцией токоотводов, изготовленных непрерывной технологией, с использованием свинцово-кальциевых сплавов, содержащих олово и алюминий. Здесь оказался ощутим положительный эффект наличия сурьмы и других связанных с ней легирующих добавок (мышьяка, олова, селена), в сравнении с кальцием.

Но особенно сильно проявился положительный эффект предложенного нами свинцово-сурьмянистого сплава в сравнении со свинцово-кальциевыми сплавами при циклировании аккумуляторных батарей. Неглубокие разряды, с отбором емкости 25% от номинальной емкости, не показали отличий сплавов, тогда как глубокие разряды, с отбором емкости 75% от номинальной емкости, такое отличие проявили.

Испытания на циклирование проводились при стандартном заряде и немного ускоренном разряде – для сокращения времени испытаний. При этом использовались токи разряда в диапазоне от 0,5 до 0,2C₂₀ (А).

Заключение

Полученные результаты позволяют сформулировать вывод: разработанная нами технология изготовления литых токоотводов обеспечивает повышение безотказности свинцово-кислотных аккумуляторных батарей за счет повышения вибропрочности электродов и их способности к многократным глубоким разрядам. Новая технология включает не только изменения технологического процесса, но и новую конструкцию токоотводов. Дальнейшие научные исследования должны быть направлены на усовершенствование конструкции аккумуляторных батарей, в частности, токоведущих деталей: межэлементных соединений, полюсных выводов, которые также отливаются из свинцово-сурьмянистых сплавов, но с другим содержанием сурьмы, олова и пр. легирующих добавок.

Литература

1. Технология непрерывного изготовления токоотводов свинцово-кислотных аккумуляторов [Текст] / В.А. Дзензерский, С.В. Бурьлов, В.Ю. Скосарь, Д.В. Дзензерский, Ю.И. Скосарь, Ю.И. Казача, М.А. Незнанов, Е.В. Аникеев, Р.Н. Пономаренко // *Авиационно-космическая техника и технология*. – 2007. – №. 7/43. – С. 125 – 129.
2. Manufacturing and operational problems of lead-acid batteries [Text] / D.A.J. Rand, D.P. Boden, C.S. Lakshmi, R.F. Nelson, R.D. Prengaman // *Journal of Power Sources*. – 2002. – № 107. – P. 280 – 300.
3. Некоторые закономерности выделения стибина при заряде свинцовых аккумуляторов [Текст] / И.А. Азуф, А.И. Русин, М.А. Дасоян, А.П. Батин // *Электротехника*. – 1972. – № 3. – С. 5 – 13.
4. Батин, А.П. Физико-химические свойства свинцово-сурьмянистых сплавов, легированных мышьяком и серебром [Текст] / А.П. Батин, А.И. Русин, М.А. Дасоян, Г.М. Ганенко // *Сб. науч. тр. Всесоюз. науч.-исслед. проект-конструк. и технолог. аккумуля. ин-т*. – Вып. 7. – Л., 1972. – С. 50 – 75.
5. Рогачев, Т. Коррозионно-стойкие сплавы для токоотводов свинцовых аккумуляторов [Текст] / Т. Рогачев, Д. Павлов, Г. Папазов, В.И. Болотовский, А.И. Русин // *Исследования в области электрохимической энергетики: сб. науч. тр. Всесоюз. науч.-исслед. проект-конструк. и технолог. аккумуля. ин-т*. – Вып. 6. – Л., 1989. – С. 29 – 34.
6. Багоцкий, В.С. Химические источники тока: монография [Текст] / В.С. Багоцкий, А.М. Скундин. – М.: Энергоиздат, 1981. – 173 с.

Поступила в редакцию 30.05. 2012

Рецензент: д-р техн. наук, проф. В.А. Задонцев, Институт транспортных систем и технологий НАН Украины «Трансмаг», Днепропетровск.

РОЗРОБКА НОВОЇ ТЕХНОЛОГІЇ ВИГОТОВЛЕННЯ ЛИТИХ СТРУМОВІДВОДІВ АКУМУЛЯТОРНИХ БАТАРЕЙ

В.О. Дзензерський, Ю.І. Казача, В.А. Іванов, С.В. Бурилов, В.Ю. Скосар

Пропонується спосіб виготовлення литих струмовідводів для електродів свинцево-кислотних акумуляторних батарей: вводяться необхідні легуючі добавки сурми, миш'яку, олова й селену у свинцевий сплав; виробляється підігрів ливарних форм до оптимальної температури, у ці форми виробляється вилівок струмовідводів; конфігурація ливарних форм підбирається відповідно до конструкції литих струмовідводів; потім виробляється штучне старіння струмовідводів. Нова технологія дозволяє підвищити безвідмовність свинцево-кислотних акумуляторних батарей за рахунок підвищення віброміцності електродів і їхньої здатності до глибоких розрядів без пасивації.

Ключові слова: акумуляторні батареї, литі струмовідводи, технологія виготовлення.

DEVELOPMENT OF NEW METHOD OF CAST BATTERY GRID MANUFACTURING

V.A. Dzenzersky, Yu.I. Kazacha, V.A. Ivanov, S.V. Burylov, V.Yu. Skosar

The following method of manufacturing cast grids of lead-acid storage batteries is proposed: addition to lead alloy the necessary alloy components such as antimony, arsenic, tin, selenium; heating casting moulds to an optimal temperature; grid casting in these casting moulds; selection of geometry of casting moulds in accordance with grid design; then artificial curing of battery grids. This new technology allows increasing the reliability and vibration survival of lead-acid storage batteries and their susceptibility to deep discharge without passivation.

Key words: lead-acid storage batteries, cast grids, method of manufacturing.

Дзензерський Віктор Александрович – д-р техн. наук, проф., директор Інститута транспортних систем і технологій НАН України «Трансмаг», Днепропетровск, Україна.

Казача Юрій Іванович – начальник отдела нових технологій ПАО Міжнародної науково-промислової корпорації «ВЕСТА», Днепропетровск, Україна.

Іванов Володимир Анатольевич – ведучий інженер Інститута транспортних систем і технологій НАН України «Трансмаг», Днепропетровск, Україна.

Бурьлов Сергей Владимирович – канд. физ.-мат. наук, с.н.с., завідувачий відомом Інститута транспортних систем і технологій НАН України «Трансмаг», Днепропетровск, Україна.

Скосарь Вячеслав Юрьевич – канд. физ.-мат. наук, с.н.с. Інститута транспортних систем і технологій НАН України «Трансмаг», Днепропетровск, Україна, e-mail: svu@westa-inter.com.