

УДК 541.136

**В.А. ДЗЕНЗЕРСКИЙ¹, Ю.И. КАЗАЧА², Ю.А. ЖУЛАЙ², В.А. ИВАНОВ¹,
В.Ю. СКОСАРЬ¹**¹ *Институт транспортных систем и технологий НАН Украины «Трансмаг»,
Днепропетровск, Украина*² *ПАО Международная научно-промышленная корпорация «ВЕСТА»,
Днепропетровск, Украина*

РАЗРАБОТКА НОВЫХ ТЕХНОЛОГИЙ ПОВЫШЕНИЯ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СВИНЦОВЫХ СПЛАВОВ ДЛЯ АККУМУЛЯТОРОВ

Предложены новые способы повышения механических свойств свинцовых сплавов, используемых для производства токоведущих деталей свинцово-кислотных аккумуляторов. Повышение прочности и пластичности сплавов может быть достигнуто за счет удаления неметаллических включений из сплавов, путем обработки свинцовых расплавов ультразвуком выше порога кавитации. Предложены механизмы, способствующие объединению содержащихся в расплавах мелких частиц неметаллических включений в более крупные, и выходу их на поверхность расплавов. Способ ультразвуковой кавитационной обработки может быть взят за основу промышленной технологии получения высококачественных свинцовых сплавов для современных свинцово-кислотных аккумуляторов.

Ключевые слова: аккумуляторные батареи, свинцовые сплавы, повышение механических свойств, обработка ультразвуком, кавитация

Введение

Свинцово-кислотные аккумуляторы чаще других применяются для обеспечения работы двигателей. Наибольшее распространение они получили для выполнения функции запуска двигателей внутреннего сгорания, как стартерные аккумуляторные батареи. Широко применяются они для питания электродвигателей, как тяговые аккумуляторы и аккумуляторные батареи. Технические параметры аккумуляторов и аккумуляторных батарей существенно зависят от механических свойств свинцовых сплавов, применяемых в них.

1. Формулирование проблемы

Современные свинцово-кислотные аккумуляторы требуют для своего производства все более высококачественных свинца и свинцовых сплавов. Одним из способов повысить механические свойства литейных сплавов, является очистка их от неметаллических включений. Как известно из пособий по литейным технологиям, неметаллические включения в подавляющем большинстве случаев ухудшают механические и технологические свойства сплавов, причем некоторые металлы и сплавы весьма чувствительны к этим включениям. Среди указанных неметаллических включений наиболее распространены окислы, сульфиды, а также нитриды,

сложные окислы металлов и неметаллов, интерметаллиды и др. соединения, в том числе, шлаковые частицы [1]. Если взять в качестве примеров сплавы, нашедшие широкое применение в авиастроении и ракетостроении, такие как алюминиевые, титановые, жаропрочные никелевые, то можно указать следующее: в алюминиевых сплавах включения интерметаллида FeAl₃ образуют частицы игольчатой формы, заметно снижающие пластичность как алюминия, так и его сплавов, поэтому требуется жесткое ограничение по количеству примеси железа; в титановых сплавах примеси С, O₂, N₂, H₂ резко снижают пластичность, а малейшая примесь водорода способна образовать включения гидридной фазы в виде пластинок, что приводит к водородной хрупкости; в никелевых сплавах небольшие примеси кислорода, фосфора, серы вызывают хрупкость, благодаря особому расположению и хрупкости частиц, образованных соединениями с никелем (и неустойчивости NiO) [1].

Перспективным направлением повышения механических характеристик литейных сплавов является их обработка ультразвуком. При возникновении ультразвуковой кавитации происходит наиболее эффективное воздействие на жидкий и твердожидкий сплав, поскольку при этом разрушаются первичные кристаллы, выделяются газовые примеси внутрь кавитационных камер с последующим их объединением в пузырьки и выходом наружу, про-

исходит перемешивание расплава и др. полезные процессы [1].

В аккумуляторостроении также стараются повысить механические и электрохимические свойства свинца и свинцовых сплавов путем минимизации в них неметаллических включений, прежде всего окислов, соединений серы, шлаковых частиц, газовых примесей и др. [2].

Ранее нашими сотрудниками была запатентована технология рафинирования вторичного свинца для аккумуляторов, позволяющая повысить электрохимические свойства активной массы, изготовленной из этого свинца [3]. Эта технология предназначена для рафинирования черного свинца, полученного при восстановительных плавках, от примесей металлов (сурьмы, олова, мышьяка) и неметаллических включений. Технология включает два этапа: окислительное рафинирование путем продувки сплава кислородом с периодическим контролем химсостава и проверкой механических характеристик; перемешивание со щелочью в течение времени, зависящего от достигнутых механических характеристик свинца на предыдущем этапе. На первом этапе за счет окисления примесей металлов и всплывания их на поверхность удается достичь состава мягкого свинца, требуемого стандартом (ГОСТ 3778-98). Однако, после окислительного рафинирования в сплаве еще остаются неметаллические включения, прежде всего, окислы свинца и металлов-примесей. Их количество относительно невелико и неконтролируемо стандартными методами химанализа, но они сильно снижают электрохимические свойства свинца и отражаются на его механических характеристиках. Поэтому на втором этапе неметаллические включения удаляются щелочным рафинированием, при котором нерастворимые в свинце окислы и др. включения аккумулируются в щелочи и механически удаляются с поверхности расплава свинца по окончании процесса [3]. Такой способ заметно сокращает длительность технологического процесса, относительно недорог в реализации и позволяет хорошо очистить мягкий свинец от неметаллических включений. Однако, указанная технология еще не может быть механически перенесена на рафинирование многокомпонентных свинцовых сплавов, применяемых для отливки токоведущих деталей свинцово-кислотных аккумуляторных батарей. Техническая сложность состоит в том, что разные металлические примеси удаляются с различными скоростями при продувке расплава кислородом, что затрудняет быстрое получение сплава заданного химсостава по сурьме, мышьяку, олову или кальцию, поскольку требуются дополнительные операции легирования. Известные же технологии рафинирования свинцовых сплавов, описанные в

[2], хотя и способны быстрее получить заданный химсостав, однако не обеспечивают высокого качества очистки от неметаллических включений. Такая же проблема избытка неметаллических включений существует для сплавов, полученных при переплавке свинцовых обрезков и свинцового брака, возникающих на различных операциях изготовления аккумуляторов: при обрезке рамок и ушек токоотводов, зачистке облоя токоведущих деталей, переплавке отбракованных токоведущих деталей.

Итак, в производстве современных свинцово-кислотных батарей актуальной остается проблема дальнейшего повышения качества свинцовых сплавов, применяемых для отливки токоведущих деталей.

Целью настоящей работы является разработка новых технологических приемов повышения механических свойств свинцовых сплавов, применяемых для отливки токоведущих деталей: токоотводов, борнов, мостиков, перемычек, которые позволили бы создать промышленную технологию получения высококачественного свинцового сплава с минимумом вредных неметаллических включений.

2. Решение проблемы

В качестве решения указанных задач нами предложена такая последовательность операций: 1) черновой свинец подвергают рафинированию согласно известным технологиям, приведенным в [2]: вначале рафинируют от меди (грубое обезмеживание ликвацией и тонкое обезмеживание серой), затем рафинируют от избытка сурьмы, мышьяка, олова до заданного химсостава (щелочное рафинирование смесью едкого натра, натриевой селитры и некоторых солей); 2) полученный свинцовый сплав (или переплав свинцовых обрезков и свинцового брака) подвергают очистке от неметаллических включений путем воздействия ультразвуком. Первый этап нового способа определяет химсостав свинцового сплава: свинцово-сурьмянистый сплав либо свинцово-кальциевый, полученный переплавкой свинцовых обрезков и свинцового брака из свинцово-кальциевых токоведущих деталей. Второй этап нового способа демонстрирует содержание наших разработок, поэтому ему уделим основное внимание.

Для очистки свинцовых сплавов ультразвуком нами изготовлена установка, схематически изображенная на рис. 1. В котел заливают расплав, подогреваемый электроподогревателями (на рис. 1 не указаны), и включают ультразвуковой генератор, который через устройство подведения акустических волн передает энергию колебаний котлу с расплавом. В расплав вводят термомпару для контроля его

температуры (на рис. 1 не указана) и волноводный щуп с преобразователем, который энергию колебаний преобразует в электрический сигнал. Электрический сигнал выводят на осциллограф. В качестве ультразвукового генератора использовали генератор типа УЗГ2-1М, в качестве контролирующего наличие колебаний устройства использовали осциллограф типа С1-94. Начало ультразвуковой кавитации фиксировалось по наличию характерного кавитационного шума на спектре ультразвукового сигнала. Объем экспериментального котла составлял 285 см³. Устройство подведения акустических волн было плотно, с зажимом, соединено с котлом, так что ультразвуковые волны передавались расплаву через все днище и стенки котла.

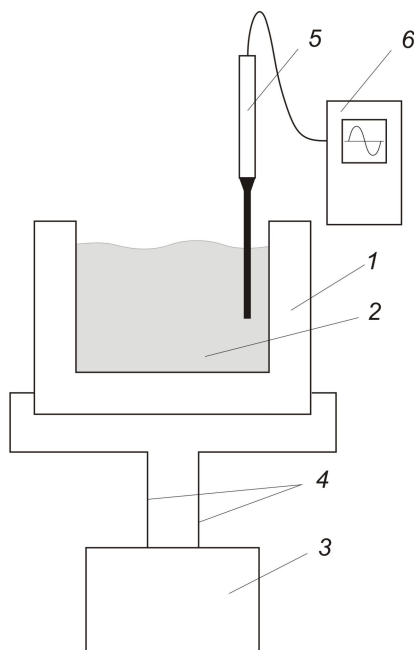


Рис. 1. Схема установки по обработке расплава ультразвуком: 1 – котел; 2 – расплав; 3 – ультразвуковой генератор; 4 – устройство подведения акустических волн; 5 – волноводный щуп с преобразователем; 6 - осциллограф

Литературные источники указывают, что ультразвуковая кавитация в расплаве чистого свинца возникает при достижении мощности обработки колебаниями 200 Вт на 100 см³ расплава (частота порядка 20 кГц) [4]. Учитывая, что в загрязненных включениями свинцовых сплавах кавитационная прочность расплава будет ниже, следует ожидать снижения порога кавитации. Поэтому мы подавали колебания частотой 20-22 кГц начальной мощностью 100 Вт на 100 см³ расплава, нагретого до 400-500°С, а затем увеличивали мощность колебаний. По сигналу с осциллографа фиксировали начало

кавитации. Для исследованных нами сплавов порог кавитации находился в пределах мощности обработки колебаниями 160-190 Вт на 100 см³ расплава.

Провели изучение свинцового сплава, содержащего 3,236 мас.% Sb, 0,353 мас.% Sn, 0,132 мас.% As. Часть исходного (до обработки ультразвуком) сплава направлялась на отливку 10 контрольных образцов для механических испытаний на разрывной машине Р-0,5. Другая часть сплава в жидком виде подвергалась обработке в течение 4 мин ультразвуком мощностью 170 Вт на 100 см³ расплава, что соответствовало условиям немного выше порога кавитации, зафиксированного по сигналу осциллографа. При этом наблюдалось всплывание неметаллических включений на поверхность расплава в виде пленки зеленовато-бурого оттенка, которую удаляли шумовкой. Анализ на содержание легирующих элементов в свинце, проведенный на оптическом эмиссионном спектрометре ARL 3460, не зафиксировал изменения содержания олова, сурьмы и мышьяка в сплаве. Зато эти элементы, а также свинец, обнаружили в пленке, которую сняли с поверхности. Обработанный расплав также направлялся на отливку 10 контрольных образцов для механических испытаний. Механические испытания сплава показали, что после ультразвуковой кавитационной обработки его временное сопротивление деформации (предел прочности на разрыв) σ_b увеличилось от 27,62 до 38,40 Н/мм², а относительное удлинение δ увеличилось от 3,65 до 7,25 %. Так что, увеличение прочности и пластичности сплава произошло за счет удаления из него неметаллических включений, состоящих, главным образом, из окислов свинца, олова, сурьмы и мышьяка.

Затем провели изучение свинцового сплава, содержащего 0,280 мас.% Sn, 0,090 мас.% Ca, 0,012 мас.% Al. Условия опытов были аналогичны опытам со свинцово-сурьмянистым сплавом, только обработка ультразвуком длилась в течение 3 мин, мощность колебаний составляла 190 Вт на 100 см³ расплава (на 15 Вт выше порога кавитации, зафиксированного по сигналу осциллографа). При этом также наблюдалось всплывание неметаллических включений на поверхность расплава в виде пленки зеленовато-бурого оттенка, которую удаляли шумовкой. Анализ на содержание легирующих элементов не зафиксировал изменения содержания олова, кальция и алюминия в сплаве, зато эти элементы, а также свинец, обнаружили в пленке, которую сняли с поверхности. Механические испытания сплава показали, что после ультразвуковой кавитационной обработки его временное сопротивление деформации σ_b увеличилось от 35,90 до 42,20 Н/мм², а относительное удлинение δ увеличилось от 18,60 до 24,30 %. Надо полагать, что увеличение прочности и

пластичности сплава произошло за счет удаления из него неметаллических включений, состоящих, главным образом, из окислов свинца, олова, кальция, алюминия.

В связи с обнаруженным эффектом, нами предложен механизм рафинирующего действия ультразвуковой кавитации на свинцовые расплавы, который заключается в следующем. Кавитация вызывает интенсивное перемешивание расплава, что способствует столкновению и механическому объединению мелких частиц неметаллических включений, облегчая их выход на поверхность. При схлопывании кавитационных каверн происходит резкий локальный разогрев расплава, вызванный адиабатическим сжатием газовой фазы внутри каверн [5]. На рис. 2, б схематически показано сжатие сферически симметричной каверны из числа распределенных в объеме расплава.

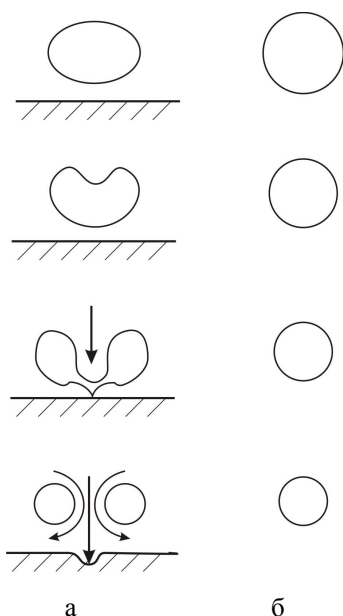


Рис. 2. Последовательность схлопываний кавитационных каверн

Вблизи стенки котла образуются несимметричные каверны (рис. 2, а). Нарушение их симметрии провоцируется градиентами температуры и др. физических параметров вблизи поверхности раздела. Деформированные каверны при схлопывании пробиваются насквозь острой микроструйкой расплава (на рис. обозначена стрелкой вниз) и дробятся на меньшие каверны. Такие микроструйки имеют мощную деформирующую силу, подобную кумулятивной струе, способную оставлять микродеформации на днище и стенках котла (рис. 2, а). Этот интересный эффект описан в [5]. Исследования пластической деформации металлов [6], а также исследования кумулятивных струй [7] показывают, что 90 % затраченной на деформацию металла работы переходит в тепло. По всей вероятности, пластическая

деформация стенок котла с расплавом вызвана микроструйками от схлопывающихся пристеночных каверн, причем 90 % от кинетической энергии удара микроструек уходит на тепловыделение. Вероятно, кинетическая энергия микроструйки того же порядка, что и кинетическая энергия схлопывания каверны перед ее распадом, и того же порядка, что и тепловыделение при адиабатическом сжатии при схлопывании сферической каверны. Судя по данным [5], размеры микроструйки в несколько раз меньше размеров каверн на завершающих этапах схлопывания (рис 2, а, б). Значит, все тепловыделение от ударов микроструек концентрируется в локальной зоне пластической деформации, меньшей размеров каверн (на завершающих этапах схлопывания). Это усиливает локальный разогрев в малой области, так что тепловыделение от схлопываний пристеночных каверн может сильно превосходить тепловыделение от схлопываний сферически симметричных каверн, распределенных в объеме расплава. Указанное сильное локальное тепловыделение способствует размягчению частиц неметаллических включений, их механическому объединению, слипанию и, возможно, физико-химическому соединению по механизму адгезии за счет энергетического возбуждения молекул частиц включений. Кроме того, снижается вязкость сплава, что способствует более легкому всплытию включений на поверхность

Заключение

Полученные результаты позволяют сформулировать выводы и предложения:

- заметного повышения механических свойств свинцовых аккумуляторных сплавов можно добиться путем очистки их от неметаллических включений;
- эффективная очистка свинцовых аккумуляторных сплавов может быть проведена путем кратковременной ультразвуковой кавитационной обработки жидких расплавов;
- экспериментальный способ ультразвуковой кавитационной обработки может быть положен в основу промышленной технологии получения высококачественного свинцового сплава.

Дальнейшие научные исследования должны быть направлены на усовершенствование экспериментального способа ультразвуковой кавитационной обработки и разработку промышленной технологии получения высококачественных свинцовых сплавов для аккумуляторов.

Литература

1. Воздвиженский, В.М. Литейные сплавы и технология их плавки в машиностроении [Текст]:

учеб. пособие для машиностроительных вузов / В.М. Воздвиженский, В.А. Грачев, В.В. Спасский. – М.: Машиностроение, 1984. – 432 с.

2. Бредихин, В.Н. Свинец вторичный [Текст]: моногр. / В.Н. Бредихин, Н.А. Маняк, А.Я. Кафта-ненко. – Донецк: ДонГТУ, 2005. – 310 с.

3. Пат. 92373 Україна, МПК (2009) С 22 В 9/00, 13/00, МПК (2006.01) С 22 В 9/05, 9/10. Спосіб окисно-лужного рафінування свинцю [Текст] / Дзензерський В.О., Дзензерський Д.В., Бурилов С.В., Каза-ча Ю.І., Шнуровий С.В., Незнанов М.А., Виду-та О.Л., Скосарь В.Ю.; заявитель и патентообла-датель Институт транспортных систем и техно-логий НАН Украины «Трансмаг», ЗАТ «ВЕСТА-Дніпро». – № а200807612; заявл. 03.06.2008; опубл. 25.10.2010, Бюл. № 20. – 3 с.

4. Физика и техника мощного ультразвука [Текст] / под. общ. ред. Л.Д. Розенберга. – М.: Нау-ка, 1970. – Т. 3: Физические основы ультразвуковой технологии. – 689 с.

5. Кнэпп, Р. Кавитация [Текст] / Р. Кнэпп, Дж. Дейли, Ф. Хэммит. – М.: Мир, 1974. – 688 с.

6. Теория обработки металлов давлением: кон-спект лекций [Текст] / Н.Н. Загиров, Е.В. Иванов, В.П. Катрюк, В.Н. Баранов. – Красноярск, 2007. – 225 с.

7. Маркелов, Г.Е. О влиянии начального разо-грева струеобразующего слоя облицовки кумуля-тивного заряда на предельное удлинение элементов струи [Текст] / Г.Е. Маркелов // Прикладная меха-ника и техническая физика. – 2000. – Т. 41, № 2. – С. 32-36.

Поступила в редакцию 03.05.2013, рассмотрена на редколлегии 12.06.2013

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

РОЗРОБКА НОВИХ ТЕХНОЛОГІЙ ПІДВИЩЕННЯ МЕХАНІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ СВИНЦЕВИХ СПЛАВІВ ДЛЯ АКУМУЛЯТОРІВ

В.О. Дзензерський, Ю.І. Казака, Ю.О. Жулай, В.А. Іванов, В.Ю. Скосар

Запропоновано нові способи підвищення механічних властивостей свинцевих сплавів, використовова-них для виробництва струмоведучих деталей свинцево-кислотних акумуляторів. Підвищення міцності й пластичності сплавів може бути досягнуте за рахунок видалення неметалічних включень зі сплавів, шляхом обробки свинцевих розплавів ультразвуком вище порога кавітації. Запропоновано механізми, які сприяють об'єднанню малих частинок неметалічних включень, що містяться в розплавах, в більш великі, і виходу їх на поверхню розплавів. Спосіб ультразвукової кавітаційної обробки може бути взятий за основу промисло-вої технології одержання високоякісних свинцевих сплавів для сучасних свинцево-кислотних акумуляторів.

Ключові слова: акумуляторні батареї, свинцеві сплави, підвищення механічних властивостей, обробка ультразвуком, кавітація.

DEVELOPMENT OF NEW TECHNOLOGIES IMPROVE THE MECHANICAL PROPERTIES OF BATTERY LEAD ALLOYS

V.A. Dzenzersky, Yu.I. Kazacha, Yu.A. Zhulay, V.A. Ivanov, V.Yu. Skosar

The new ways to improve the mechanical properties of lead alloys used for the production of electrical components of lead-acid batteries are propose. Improving the strength and ductility of alloys can be achieved by removing the non-metallic inclusions from the alloy melt by sonication treatment lead above the cavitation threshold. The mechanisms of combination of small particles of non-metallic inclusions to larger are propose. These inclusions contained in the melts, and output them to the surface melts. The ultrasonic cavitation treatment can be used as the basis of industrial technology for production of high-quality lead alloys for today's lead-acid batteries.

Key words: batteries, lead alloys, improving the mechanical properties, sonication, cavitation.

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

Казака Юрій Іванович – начальник отдела новых технологий ПАО Международной научно-промышленной корпорации «ВЕСТА», Днепропетровск, Україна.

Жулай Юрій Алексеевич – канд. техн. наук, ст. науч. сотр., глав. спец. ПАО Международной научно-промышленной корпорации «ВЕСТА», Днепропетровск, Україна.

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

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