

УДК 669.018

DOI: 10.30838/P.CMM.2415.200418.42.5

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ НЕРАВНОВЕСНОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АККУМУЛЯТОРНЫХ СПЛАВОВ ДЛЯ ОТРИЦАТЕЛЬНЫХ ТОКООТВОДОВ

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

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

² кафедра экспериментальной физики и физики металлов, Государственное высшее учебное заведение «Днепропетровский национальный университет им. О.Гончара», просп. Гагарина, 72, 49010, Днепро, Украина, тел +38 (097) 216 11 33, e-mail: kostinaangelina@gmail.com, ORCID ID: 0000-0002-1356-7124

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

Аннотация. Толчком для исследований стали важные преимущества свинцово-кислотных аккумуляторов (СКА) для промышленности: простота технологии производства и коммерческая приемлемость. Во время исследований в данной работе сделан акцент на улучшение физико-химических свойств СКА за счет совершенствования условий получения отрицательных токоотводов. В качестве экспериментальных образцов исследованы ленты промышленного производства и идентичны по составу ленты, полученные методом закалки из жидкого состояния (ЗЖС) промышленной системы (мас.%) Pb- Ca 0,1%- Sn 0,3%, которые были модифицированы оптимальным (до 0,03%) микролегированием барием. Все эксперименты проводились в условиях искусственного старения, близкого к промышленным условиям эксплуатации СКА. Эксплуатационные характеристики образцов оценивались по значениям предела прочности, относительного удлинения, микротвердости и коррозионной стойкости. Полученные результаты свидетельствуют о том, что за счет предложенного метода ЗЖС и микролегирования сплавов отрицательного токоотвода увеличены прочностные характеристики до 30%, а срок службы свинцово-кислотной батареи повышен в несколько раз за счет увеличения коррозионной стойкости более чем на 10%.

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

ВПЛИВ УМОВ НЕРІВНОВАЖНОЇ КРИСТАЛІЗАЦІЇ НА ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ АКУМУЛЯТОРНИХ СПЛАВІВ ДЛЯ НЕГАТИВНИХ СТРУМОВІДВОДІВ

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

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

² кафедра експериментальної фізики і фізики металів, Державний вищий навчальний заклад «Дніпропетровський національний університет ім. О.Гончара », просп. Гагаріна, 72, 49010Дніпро, Україна, тел +38 (097) 216 11 33, e-mail: kostinaangelina@gmail.com, ORCID ID: 0000-0002-1356-7124

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

⁴ кафедра фізичної та неорганічної хімії, Державний вищий навчальний заклад «Дніпропетровський національний університет ім. О.Гончара», просп. Гагаріна, 72, 49010 Дніпро, Україна тел. . +38 (056) 776-82-53, e-mail: pol_v_a@i.ua

Анотація. Поштовхом для досліджень стали важливі переваги свинцево-кислотних акумуляторів (СКА) для промисловості: простота технології виробництва і комерційна прийнятність. Під час досліджень у даній роботі зроблено акцент на поліпшення фізико-хімічних властивостей СКА за рахунок вдосконалення умов отримання негативних струмовідводів. В якості експериментальних зразків досліджені стрічки промислового виробництва і ідентичні за складом стрічки, що отримані методом гартування з рідкого стану (ГРС) промислової системи (мас.%) Pb-Ca 0,1%-Sn 0,3%, які були модифіковані оптимальним (до 0,03%) мікролегуванням барієм. Всі експерименти проводилися в умовах штучного старіння, близького до промислових умов експлуатації СКА. Експлуатаційні характеристики зразків оцінювалися за значеннями границі міцності, відносного подовження, мікротвердості і корозійної стійкості. Отримані результати свідчать про те, що за рахунок запропонованого методу ГРС і мікролегування у негативному струмовідводі збільшено межу міцності до 30%, а термін служби свинцево-кислотної батареї підвищено у кілька разів за рахунок збільшення корозійної стійкості більш, ніж на 10%.

Ключові слова: структура; свинцево-кислотний акумулятор, струмовідвод, свинцевий сплав, гарт з рідкого стану, механічні властивості, рентгеноструктурний аналіз

INFLUENCE OF NONEQUILIBRIUM CRYSTALLIZATION ON THE PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES BATTERY ALLOY FOR THE NEGATIVE CURRENT COLLECTOR

BASHEV V. F.¹ *Dr. Sc. (Ph-M.), Prof.*,
KOSTINA A. A.² *eng.*,
IVANOV V.A.³ *Ph. D., res.fell.*,
POLONSKY V.A.⁴ *Ph. D.,doc.*
NOVIKOVA A.A.⁴ *stud.*,

Annotation. The impetus for research has become the important advantages of lead-acid batteries for the industry: the simplicity of production technology and commercial acceptability. During in this research, emphasis is placed on improving the physical and chemical properties of the lead-acid batteries by improving the conditions for obtaining negative current collectors. As the experimental samples, tapes of industrial production and identical in composition of the belt, obtained by the quenching from the liquid state (QLS) industrial system (wt%) of Pb-Ca 0.1% -Sn 0.3%, which were modified by the optimal (up to 0.03%) by microalloying with barium. All experiments were carried out under conditions of artificial aging, close to the industrial conditions of operation of the lead-acid battery. The performance characteristics of the samples were evaluated by the values of the ultimate strength, elongation, microhardness and corrosion resistance. The obtained results indicate that the strength of the lead-acid battery has been increased several times due to the increase in corrosion resistance by more than 10% due to the proposed QLS method and microalloying of battery alloys of a negative current collector.

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

Введение

Более века человечеством в качестве возобновляемых источников энергии используются свинцево-кислотные аккумуляторы (СКА). На протяжении всего времени использования СКА технологии производства были адаптированы к возрастающим требованиям электромобильной промышленности. Свинцево-кислотные батареи должны одновременно обеспечивать питание для аксессуаров современных автомобилей, таких как бортовые компьютеры, навигационные системы, электрические сиденья и окна, а также аудио оборудования. С течением времени увеличились требования к мощности запуска, увеличения срока бесперебойной службы, уменьшение стоимости СКА.

В качестве основных материалов для производства свинцево-кислотных аккумуляторов используют:

- свинцовые оксиды (пасты) – в качестве активной массы;
- сплавы свинца – в качестве положительных и отрицательных токоотводов;
- соединительные материалы.

Сплавы, предназначенные для токоотводов свинцовых батарей, должны соответствовать ряду требований: обеспечивать минимальное газовыделение при заряде и хранении аккумулятора, а также малую скорость саморазряда. Эти сплавы должны обладать достаточно высокими механическими характеристиками и высокой технологичностью, а также характеризоваться достаточно высокой коррозионной стойкостью.

Наибольшее распространение, как материалов для производства токоотводов, получили сплавы системы Pb-Ca-Sn [1]. Технология производства токоотводов из Pb-Ca-Sn сплава заключается в прокатке заготовки в тонкую ленту с высокими степенями деформации, а

именно 92-95%, и последующей штамповкой этой полосы в решетку токоотвода.

В целях улучшения физико-химических свойств аккумуляторных сплавов на практике можно использовать методы получения лент токоотводов в условиях неравновесной кристаллизации, в частности, закалкой из жидкого состояния (ЗЖС)[2]. Такие методы могут способствовать соблюдению перечисленных выше эксплуатационных требований к сплавам токоотводов.

Современные СКА чаще всего совершенствуют за счет легирования электродов, что повышает их долговечность и эффективность, уменьшая накопление отложений свинцового сульфата, которые могут значительно тормозить работу.

Цель

Целью настоящей работы являлось исследование влияния метода неравновесной кристаллизации, в частности закалки из жидкого состояния, на механические свойства и структуру получаемых лент для токоотвода $Pb-0.01\%Ca-0.3\%Sn$, в том числе легированных барием, а также их сравнение со свойствами лент, получаемых в промышленных условиях.

Материал

В качестве образцов для исследований использовались образцы отрицательного токоотвода, полученные по классической технологии промышленного производства с высокой степенью деформации и образцы, полученные методом спинингования по двухвалковой схеме, с составом $Pb-0.01\%Ca-0.3\%Sn$. ЗЖС-ленты были легированы барием с содержанием (мас. %): 0,03% и 0,05%.

Методика и результаты

Экспериментальный метод получения ЗЖС-лент заключается в кристаллизации струи расплава между вращающимися стальными вальками с зазором 0,6 мм. [3, 6] Таким образом, в экспериментах использовались 4 образца для отрицательного токоотвода: прокатанная лента (ширина 0,7 мм) и три ЗЖС- ленты (ширина 0,6 мм) с разным содержанием бария.

Для создания схожих условий эксплуатации СКА-батарей образцы подвергались искусственному старению при температуре 80°C на протяжении длительного времени. [9]

Исследования механических свойств образцов проводились на разрывной машине Р-0.5. Измерение микротвердости (Нц) осуществлялось на микротвердомере ПМТ-3 при нагрузке 20 г. Для улучшения качества эксперимента образцы подвергались травлению в растворах уксусной кислоты и перекиси водорода различных пропорций.

При проведении экспериментов были получены результаты, демонстрирующие положительные изменения физико-механических свойств и

коррозионных свойств сплава для отрицательного токоотвода. Изменения предела прочности представлены на рис.1. Увеличение его значений на 40 % по истечению 20 часов старения свидетельствуют о выделении из свинцовой матрицы упрочняющей фазы Pb_3Ca и Sn_3Ca . Микролегирование сплава отрицательного токоотвода барием дополнительно привело к улучшению прочностных свойств. В день получения образцов значения предела прочности ЗЖС- образцов (~32 МПа) были на 30% ниже значений у прокатанной ленты (48МПа), образцы, легированные барием, отличались прочностью на 17-20% выше (в зависимости от содержания бария). По истечению 50-ти часов искусственного старения предел прочности ЗЖС-образцов, легированных барием, стабилизировался на уровне 50–68 МПа, а предел прочности ленты, полученной промышленным путем, снизился до 37 МПа. Выдержка образцов при температурах, близких к эксплуатационным на протяжении 3000 часов, привела к увеличению предела прочности ЗЖС-образцов на 37% и снижению на 20% для образцов, полученных промышленным методом. Аналогичные результаты получены и для относительного удлинения исследуемых образцов (рис.2).

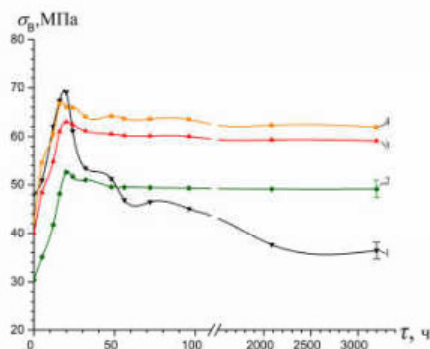


Рис.1. – Изменение предела прочности образцов сплава $PbCa_{0,1}Sn_{0,3}$ в ходе искусственного старения при 80°C: 1 – прокатанная лента, 2- ЗЖС- лента без бария, 3 - ЗЖС - лента с 0,03 мас. % бария, 4- ЗЖС - лента 0,05 мас. % бария.

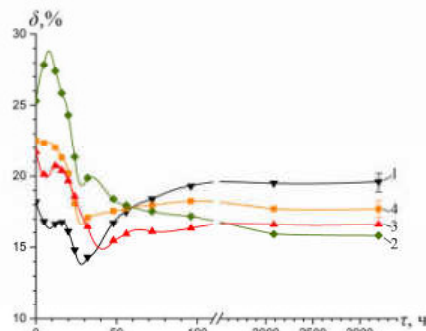


Рис.2. – Изменение относительного удлинения образцов сплава $PbCa_{0,1}Sn_{0,3}$ в ходе искусственного старения при 80°C: 1 – прокатанная лента, 2- ЗЖС- лента без бария, 3 - ЗЖС - лента с 0,03 мас. % бария, 4- ЗЖС - лента 0,05 мас. % бария.

Результаты измерений микротвердости приведены на рис. 3. Образцы, полученные в условиях неравновесной кристаллизации, обладают большими значениями H_v . Микротвердость ЗЖС-образцов в условиях искусственного старения возросла в среднем на 10%. Одновременно зафиксирована прямая зависимость изменения микротвердости от содержания бария в образцах. Улучшение прочностных свойств ЗЖС-образцов, легированных барием, можно объяснить выделением упрочняющей фазы Pb_3Ca .

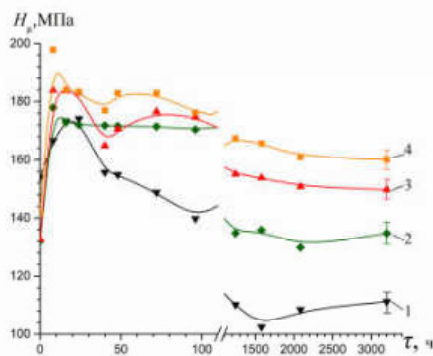


Рис. 3. – Изменение микротвердости образцов сплава $PbCa_{0,1}Sn_{0,3}$ в ходе искусственного старения при $80^\circ C$: 1 – промышленная лента, 2 – ЗЖС-лента без бария, 3 – ЗЖС-лента с 0,03 мас. % бария, 4 – ЗЖС-лента 0,05 мас. % бария.

Полученные зависимости механических испытаний от времени старения были подтверждены данными РСА (рис. 4): значительное повышение предела прочности и микротвердости обусловлены выделением из пересыщенного твердого раствора на основе свинца мелких частиц твердой фазы Pb_3Ca . Дальнейшее старение вызывает рекристаллизационные процессы, которые сопровождаются увеличением зеренной структуры. Это также подтверждено уменьшением параметра кристаллической решетки твердого раствора 0,4968 нм к 0,4959 нм. Одновременно наблюдается и некоторое уменьшение величины микроискривлений (напряжения 2-го рода) от $9,1 \cdot 10^{-4}$ до $8,9 \cdot 10^{-4}$. Относительное удлинение на начальных стадиях старения существенно уменьшается и после начала процесса рекристаллизации практически достигает исходных значений.

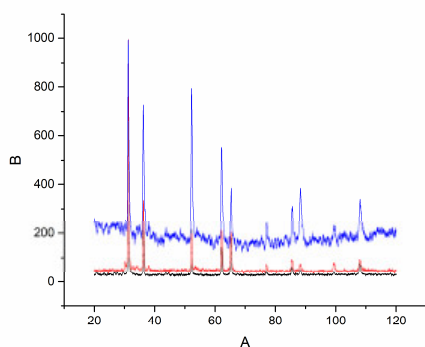


Рис. 4. – Результаты рентгеноструктурного анализа

Результаты коррозионных испытаний приведены на рисунках 5-7. Как видно, в сплаве, который не содержит бария, с увеличением времени испытания удельная потеря массы образцов возрастает. Это означает, что образованная оксидная пленка не имеет защитных свойств и не блокирует поверхность в процессе окисления. Для образца, который не подлежал старению (рис. 5), величина $\Delta m/S$ меняется от 0,7 г/см² для 30 мин. испытаний до 3,7 г/см² для 100 мин. В образцах, которые подвергались искусственному старению, обнаружена несколько большая коррозионная активность: величина $\Delta m/S$ меняется от 1,9 г/см² для 30 мин. Испытаний; до 5,1 г/см² для 100 мин. С увеличением времени старения от 24 часов должен измениться массы от 0,8 г/см² для 30 мин. Испытаний; до 3,55 г/см² для 100 мин. испытаний.

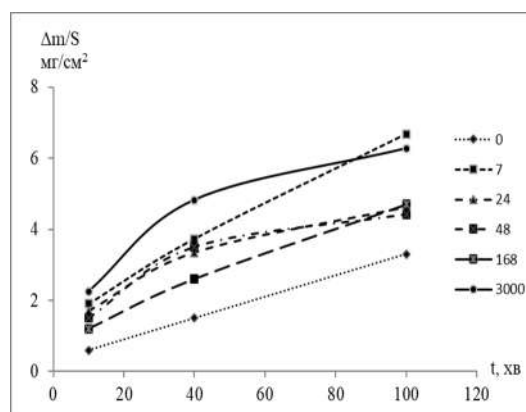


Рис. 5 - Зависимость удельного уменьшения массы образцов отрицательного токоотвода без бария с различным временем старения от продолжительности коррозионных испытаний

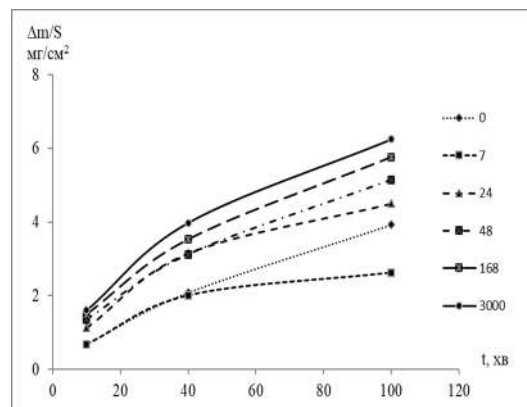


Рис. 6- Зависимость удельного уменьшения массы образцов отрицательного токоотвода с 0,03% бария с различным временем старения от продолжительности коррозионных испытаний

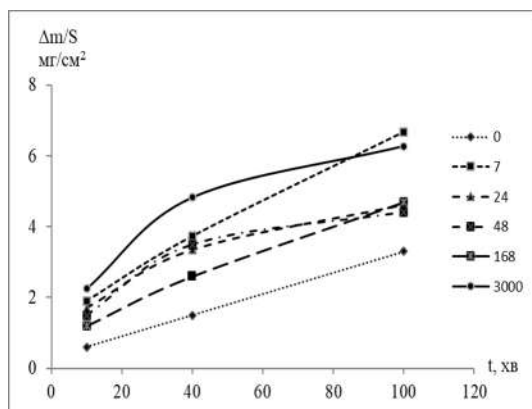


Рис. 7. – Зависимость удельного уменьшения массы образцов отрицательного токоотвода с 0,05% бария с различным временем старения от продолжительности коррозионных испытаний

Если сравнивать изменения коррозионной активности сплавов в зависимости от содержания в них бария (табл. 1), то видно, что у образцов без старения определенных закономерностей не обнаружено, а после старения в течение 3000 часов подверженность коррозии несколько возрастает. Это можно объяснить следующим образом: после старения в течение 3000 часов, когда полностью завершаются процессы рекристаллизации, растет склонность к межкристаллитной коррозии, которая проходит более интенсивно и в случае легирования сплава барием.

	$\Delta m/S$, г/см ² (без старения)	$\Delta m/S$, г/см ² (3000 часов старения)
без Ва	3,70	5,13
0,03% Ва	3,93	6,25
0,05% Ва	3,30	6,28

Результаты

В результате проведенных исследований улучшились физико-химические свойства свинцовых сплавов Pb-0.01%Ca-0.3%Sn как за счет легирования сплава барием, так и за счет применения экспериментального метода получения (ЗЖС).

Наглядно продемонстрирована зависимость механических свойств и коррозионная устойчивость от содержания бария в сплаве.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

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.

Научная новизна и практическая ценность

Исследования позволяют количественно определить эффект изменения величины предела прочности, относительного удлинения, микротвердости и коррозионной стойкости от условий кристаллизации. Микролегирование сплава барием способствует измельчению зерен сплава, что влечет за собой дополнительное упрочнение в прямой зависимости от содержания бария в сплаве.

Выводы

1. Установлено, что коррозионная активность во всех исследованных закаленных из жидкого состояния образцах с увеличением времени испытания возрастает, что указывает на отсутствие защитных свойств в пленки PbO₂.
2. Показано, что легирование барием несколько повышает коррозионную активность сплавов. Особенно четко это проявляется после завершения процессов рекристаллизации (3000 часов старения).
3. Установлено, что легированные барием сплавы не подвергались старению по сравнению с нелегированными сплавами и имеют более широкую область электрохимической пассивности.
4. Показано, что метод ЗЖС положительно влияет на прочностные свойства аккумуляторного сплава для отрицательного токоотвода PbCa_{0,1}Sn_{0,3} и позволяет добиться повышения предела прочности более, чем на ~15%. Метод ЗЖС является перспективным для производства улучшенных по эксплуатационным характеристикам свинцово-кислотных аккумуляторов.
5. Метод ЗЖС позволил существенно уменьшить размеры зерен и получать нетекстурированную микроструктуру. Увеличение общей длины границ зерен способствует замедлению скорости коррозии вглубь образцов.
6. Высокая (более 105K/с) скорость закалки из жидкого состояния сопровождается высоким переохлаждением расплава, что способствует формированию более пересыщенных твердых растворов и упрочнению ЗЖС-образцов аккумуляторного сплава.

4. *Мирошниченко И.С.* Закалка из жидкого состояния / И.С. Мирошниченко. // М.: Metallurgy, 1982. – 168 с.
5. *Фаткуллин О.Х.* Metallovedenie i tekhnologiya bystro zakalennykh spлавov / 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.

Стаття рекомендована до публікації д-ром. техн. наук, проф. В.С. Вахрушевою (Україна), д-ром. фіз.-мат. наук, проф. Ю.І. Дубровим (Україна)