

В. А. ДЗЕНЗЕРСКИЙ, д.т.н., профессор, ИТСТ НАНУ «Трансмаг», (Украина);
С. В. БУРЫЛОВ, к.ф.-м.н., с.н.с., ИТСТ НАНУ «Трансмаг», (Украина);
В. Ю. СКОСАРЬ, к.ф.-м.н., ИТСТ НАНУ «Трансмаг», (Украина);
Ю. И. КАЗАЧА, ЗАО «ВЕСТА-Днепр», (Украина)

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ УПРОЧНЕНИЯ ТОКООТВОДОВ АККУМУЛЯТОРНЫХ БАТАРЕЙ ДЛЯ ТРАНСПОРТА

Розроблено технологію зміцнення струмовідводів свинцево-кислотних акумуляторних батарей для транспорту. Технологія передбачає безперервне відливання, плющення і штучне старіння (дисперсійне твердіння) стрічок зі свинцевого сплаву, а також просічення з них струмовідводів, і дає можливість підвищити надійність виготовлених батарей.

Разработана технология упрочнения токоотводов свинцево-кислотных аккумуляторных батарей для транспорта. Технология предусматривает непрерывную отливку, прокатку и искусственное старение (дисперсионное твердение) лент из свинцевого сплава, а также просечку из них токоотводов, и дает возможность повысить надежность изготовленных батарей.

We have developed a technology of hardening for current collectors of lead-acid accumulator batteries for transport. The technology provides direct casting, rolling and artificial ageing (dispersion hardening) of lead alloy strips. This technology also provides punching the lead alloy current collectors and allows increasing the reliability of produced batteries.

Постановка задачи

Свинцево-кислотные аккумуляторные батареи используются в автомобильном и на железнодорожном транспорте в качестве автономных источников тока. Надежность работы батарей в значительной мере определяется механической прочностью токоотводов для положительных и отрицательных электродов. В настоящее время во многих типах батарей используются токоотводы, полученные непрерывной отливкой, прокаткой и просечкой (перфорацией) лент из свинцево-оловяно-кальциевых сплавов, состав которых приведен, например, в [1]. Прокатка ленты ведется преимущественно с деформацией по толщине в отношении 4:1 (уменьшение толщины ленты на 75 %) [2]. Ленты после прокатки и перед просечкой длительное время (10...60 суток) выдерживаются на складе в производственном помещении с целью естественного старения (дисперсионного твердения), повышающего механическую прочность [1-3]. Такая длительность старения является большим недостатком известных технологий. Кроме того, прокатка ленты с деформацией 4:1 неоптимальна с точки зрения производительности процесса. Например, эксперименты показывают, что при деформации исходной полосы выше 10:1 (уменьшение толщины составляет более, чем на 90 %) производительность процесса изготовления свинцево-оловяно-кальциевых

лент увеличивается более, чем в 2,5 раза по сравнению с традиционным процессом. При этом имеет место значительное повышение прочностных свойств лент относительно исходного сплава [2].

Поэтому актуальной задачей является разработка технологии упрочнения токоотводов аккумуляторных батарей, которая включает прокатку ленты с деформацией более чем 10:1 и старение этой ленты в течение нескольких часов, что существенно сокращает технологический цикл. Решение этой задачи является целью настоящей работы.

Решение задачи

На аккумуляторном заводе ЗАО «ВЕСТА-Днепр» на установке «Strip Line» были отлиты полосы из свинцовых сплавов толщиной 12 мм, подвергнутые затем прокатке. Состав сплава положительных лент был следующий: 1,0...1,2 мас. % Sn; 0,04...0,06 мас. % Ca; 0,01...0,02 мас. % Al; остальное свинец. Состав сплава отрицательных лент включал: 0,2...0,4 мас. % Sn; 0,08...0,12 мас. % Ca; 0,01...0,02 мас. % Al; остальное свинец. Такие сплавы наиболее часто применяются в аккумуляторостроении [1]. В процессе прокатки в секции прокатных клетей была достигнута суммарная степень деформации лент более, чем 10:1: для положительных лент 92,5 % умень-

нения толщины (до 0,90 мм); для отрицательных лент 93,75 % уменьшения толщины (до 0,75 мм). Затем из лент вырезались образцы для механических испытаний в соответствии с ГОСТ 11701-84. Испытания проводились после естественного старения лент через каждые сутки. Это – контрольная группа образцов. Основная же часть лент подвергалась искусственному старению в термокамере при температурах: 40, 60 и 80°C. Предварительными исследованиями было установлено, что старение лент при температурах ниже 40°C протекает как естественное старение без ускорения процесса. При температурах выше 80...90°C интенсивность изменения механических свойств существенно не изменяется, поэтому повышение температуры искусственного старения выше 80°C нецелесообразно. После старения из лент вырезались образцы для механических испытаний в соответствии с ГОСТ 11701-84. Испытания проводились после искусственного старения лент через каждые 2 ч.

Механические испытания образцов на разрывной машине Р-05 включали определение временного сопротивления деформации (предела прочности на разрыв) σ_b , Н/мм², и относительного удлинения после разрыва δ , %. Опыт производства токоотводов путем перфорации ленты на установке «Performer» и последующего производства электродов показал, что минимум дефектов и брака токоотводов при перфорации достигается при определенных значениях величин σ_b и δ . Для положительных лент величина σ_b должна быть в пределах 45...57 Н/мм², а величина δ не менее 7 %. Для отрицательных лент соответствующие величины должны быть 45...55 Н/мм² и не менее 14 %. В противном случае возможен обрыв жил токоотводов при просечке, изгиб ушек при разделении намазанной непрерывной ленты на одиночные электроды и т.п.

В результате исследований установлено следующее. Свинцово-оловяно-кальциевые сплавы, применяемые для производства токоотводов на ЗАО «ВЕСТА-Днепр», после прокатки с деформацией более 90% превосходят по механической прочности PbSb и PbCa сплавы, используемые ранее для литья токоотводов. Так, временное сопротивление деформации (σ_b) прокатанных лент выше значений σ_b для непрокатанных сплавов в следующих отношениях:

– в 1,2...1,5 раза по сравнению со свинцово-сурьмянистыми сплавами с содержанием 1,6...3,0 мас.% Sb;

– в 1,1...1,3 раза по сравнению со свинцово-оловяно-кальциевым сплавом для отрицательных токоотводов с содержанием 0,08...0,12 мас. % Ca и 0,2...0,4 мас.% Sn;

– в 2,1...2,4 раз по сравнению со свинцово-оловяно-кальциевым сплавом для положительных токоотводов с содержанием 0,04...0,06 мас. % Ca и 1,0...1,2 мас. % Sn.

Повышение прочности свинцово-оловяно-кальциевых сплавов после прокатки является следствием изменения их структуры (наклепа) под воздействием пластической деформации, вызывающей измельчение зерен, их ориентацию в направлении прокатки, увеличение плотности дислокаций в сплаве [2].

При этом пластические свойства получаемых лент достаточны для бездефектной их перфорации на установке «Performer» при производстве токоотводов.

В прокатанных положительных лентах на контрольных образцах в результате естественного старения плавно увеличивается σ_b и достигает требуемого нижнего предела 45 Н/мм² в течение 6...7 суток, а до верхнего предела 57 Н/мм² доходит за 28...35 суток. Для δ положительных лент выраженной тенденции не обнаружено, в процессе старения величина δ сохранялась в пределах 8,5...12,5%. Таким образом, время естественного старения положительных лент составляет 7...28 суток. В прокатанных отрицательных лентах на контрольных образцах в результате естественного старения незначительно увеличивается σ_b и достигает требуемого нижнего предела 45 Н/мм² в течение 8...10 суток, а до верхнего предела 55 Н/мм² не доходит и после 80 суток старения. Для δ отрицательных лент обнаружено небольшое уменьшение, причем в процессе старения величина δ уменьшается до 14% в течение 40...60 суток. Таким образом, время естественного старения отрицательных лент составляет 10...40 суток.

Искусственное старение прокатанных лент приводит к заметному изменению их механических свойств (рис. 1). При этом ускоряется упрочнение, что дает возможность существенно сократить технологический цикл.

Из рис. 1 видно, что при термообработке положительной ленты при температуре 40°C в пределах до 16 ч происходит незначительный рост величины σ_b , которая так и не достигает требуемых 45 Н/мм², и незначительные изменения величины δ , которая находится в пределах 8,5...9,5%. Аналогичные результаты получены для отрицательной ленты, только величина

на δ составляет 17,8...19,3%. Поэтому температура 40°C недостаточна для искусственного старения и упрочнения лент, поскольку не по-

зволяет образцам достичь в течение нескольких часов требуемой величины временного сопротивления деформации.

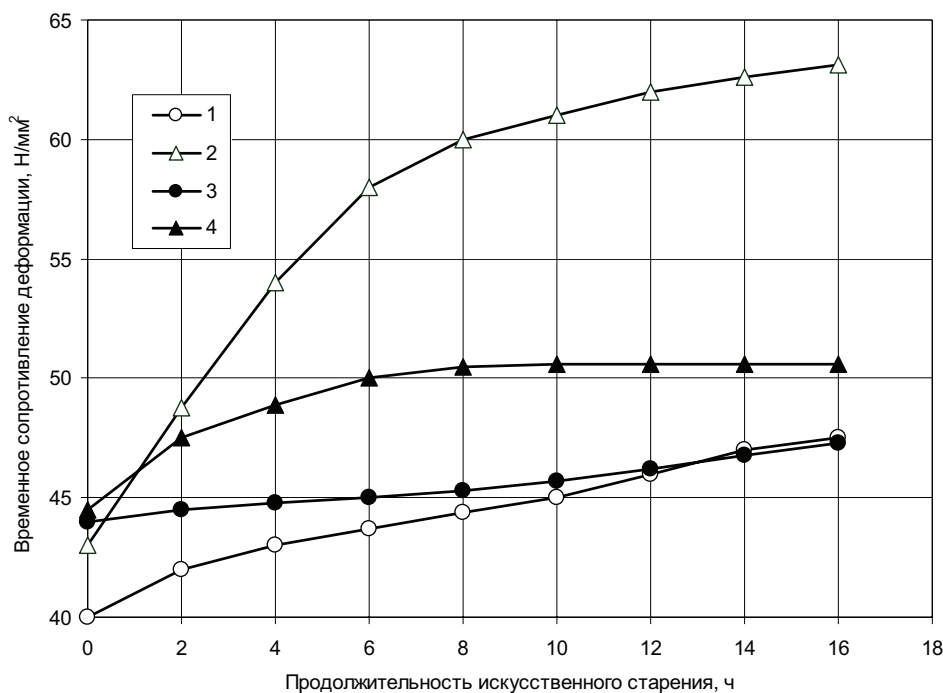


Рис. 1. Влияние искусственного старения лент на их временное сопротивление деформации:
 1 — положительная лента, 60°C; 2 — положительная лента, 80°C;
 3 — отрицательная лента, 60°C; 4 — отрицательная лента, 80°C

Термообработка положительных лент при температурах 60 и, особенно, 80°C приводит к заметному ускорению роста величины σ_v , которая достигает требуемого значения 45 Н/мм² через 10 и 0,5 ч, соответственно. При 80°C величина σ_v превосходит верхний предел 57 Н/мм² после 5 ч старения. Величина δ во время старения при температурах 60 и 80°C находится в пределах 9...11,5%. Аналогичные результаты получены для отрицательных лент при их старении при 60 и 80°C: величина σ_v достигает требуемых 45 Н/мм² через 6 и 0,5 ч, соответственно, но не превосходит верхнего предела 55 Н/мм². При этом величина δ во время старения находится в пределах 16...19%.

Механическое упрочнение лент, проявившееся в росте временного сопротивления деформации (σ_v) при их старении, обусловлено образованием в свинцовом сплаве дисперсных частиц твердой фазы (интерметаллических соединений) Pb_3Ca и Sn_3Ca , которые тормозят движение дислокаций и сильно затрудняют пластическую деформацию. Образование дисперсных частиц ускоряется при подогреве до 60...80°C.

Сравнивая естественное и ускоренное искусственное старение лент, можно отметить следующее.

Для положительных лент:

- термообработка ленты при температуре 60°C показывает заметное её влияние на механические свойства ленты – величина σ_v после 6 ч выдержки соответствует σ_v 2...3 дневного срока естественного старения, после 16 ч выдержки соответствует 9...10 дневному сроку; характер изменения величины δ в диапазоне термообработки (до 16 ч) соответствует характеру изменения δ при естественном старении за период 1...9 суток хранения;

- наибольшее влияние на изменение механических свойств оказала термическая обработка ленты при 80°C – величина σ_v после 6 ч выдержки соответствует значению σ_v на 31...32 сутки хранения, каждые последующие два часа термообработки соответствуют дополнительным 5...6 суткам естественного старения; характер изменения величины δ в диапазоне термообработки соответствует характеру изменения δ после 20 суток хранения ленты.

Для отрицательных лент:

– термообработка ленты при температуре 60°C показывает её влияние на механические свойства – величина σ_b после 6 ч выдержки соответствует значению σ_b на 2...3 день естественного старения, после 16 ч соответствует значению σ_b на 5...6 день хранения; характер изменения величины δ соответствует возможным колебаниям δ при естественном старении ленты в течении 3...6 суток;

– термообработка ленты при 80°C показывает ее заметное влияние на механические свойства ленты – величина σ_b после 6 ч соответствует значению σ_b на 15...16 день естественного старения, характер изменения величины σ_b при дальнейшей термообработке по времени (6...16 ч) соответствует характеру изменения σ_b при естественном старении – стабилизации значения σ_b ; величина δ после 6 ч термообработки снижается до значений, соответствующих δ на 15...17 день хранения, дальнейшие изменения относительного удлинения с увеличением времени термообработки с 6 до 16 ч соответствует колебаниям δ при естественном старении после 20 суток (стабилизации значений δ).

Выводы

Проведенные исследования показали, что технология упрочнения токоотводов свинцово-кислотных аккумуляторных батарей за счет прокатки лент при деформации более чем 10:1, и термообработки прокатанных лент при температурах 60...80°C позволяет добиться необ-

ходимой прочности лент и изготовленных из них токоотводов. При этом удается существенно сократить самую длительную операцию – старение лент – с нескольких суток до нескольких часов:

– для положительных лент с 7...28 суток до 0,5...5 ч или до 10...24 ч, в зависимости от температуры искусственного старения;

– для отрицательных лент с 10...40 суток до 0,5...16 ч или до 6...24 ч, в зависимости от температуры искусственного старения.

Данные результаты могут быть использованы для разработки промышленной технологии упрочнения токоотводов в процессе серийного производства аккумуляторных батарей.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Prengaman, R. D. Challenges from corrosion-resistant grid alloys in lead acid battery manufacturing [Текст] / R. D. Prengaman // J. Power Sources 95. – 2001. – P. 224-233.
2. Prengaman, R. D. The Metallurgy and Performance of Cast and Rolled Lead Alloys for Battery Grids [Текст] / R. D. Prengaman // The Battery Man. – September 1997. – P. 16-36.
3. Болотовский, В. И. Бессурьмяные аккумуляторные сплавы [Текст] / В. И. Болотовский, Г. В. Кривченко // Химические источники тока: сб. науч. тр. Всесоюз. науч.-иссл. проектно-конструкторского и технологического аккумуляторного ин-та. – Л.: Энергоатомиздат, 1984. – С. 37-40.

Поступила в редколлегию 12.08.2009