

PACS: 60.81.05.Bx

В.А. Дзензерский¹, В.Ф. Башев², С.В. Тарасов³, В.А. Полонский²,
В.А. Иванов³

ВЛИЯНИЕ ЗАКАЛКИ ИЗ РАСПЛАВА НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АККУМУЛЯТОРНОГО СПЛАВА Pb–Sn–Ca

¹Международная научно-промышленная корпорация «ВЕСТА»
ул. Писаржевского, 5, г. Днепропетровск, 49005, Украина

²Днепропетровский национальный университет им. О. Гончара
пр. Гагарина, 72, г. Днепропетровск, 49010, Украина

³Институт транспортных систем и технологий НАН Украины
ул. Писаржевского, 5, г. Днепропетровск, 49005, Украина

Статья поступила в редакцию 23 августа 2012 года

Проведены исследования структуры, механических и коррозионных свойств лент свинцового сплава для положительного токоотвода свинцово-кислотного аккумулятора, полученных в соответствии с действующей промышленной технологией прокатки и экспериментальным методом, основанным на закалке из жидкого состояния (ЗЖС). На примерах физико-химических свойств показан положительный эффект микролегирования свинцового сплава барием.

Ключевые слова: аккумуляторный сплав системы Pb–Ca–Sn, легирование барием, закалка из жидкого состояния, структура, механические свойства, коррозионные свойства

Проведено дослідження структури, механічних і корозійних властивостей стрічок свинцевого сплаву для позитивного струмовідводу свинцево-кислотного акумулятора, отриманих у відповідності до діючої промислової технології та експериментальним методом, що базується на гартуванні з рідкого стану (ГРС). На прикладах фізико-хімічних властивостей показано позитивний ефект мікролегування свинцевого сплаву барієм.

Ключові слова: акумуляторний сплав системи Pb–Ca–Sn, легування барієм, гартування з рідкого стану, структура, механічні властивості, корозійна стійкість

Введение

Использование на практике методов, связанных с ускоренным охлаждением расплавов (метод ЗЖС), может найти широкое применение в технологии производства аккумуляторных батарей свинцово-кислотной электрохимической системы, особое внимание в которых уделяется эксплуатацион-

ным характеристикам положительного токоотвода (анода), в частности промышленного сплава $PbCa_{0.05}Sn_{1.1}$. При производстве современных аккумуляторов возрастающие требования предъявляются к максимальной экономической эффективности технологии и качеству продукции. Кроме этого, для предприятий, занимающихся переработкой (рекуперацией) отработанных аккумуляторов, важна минимизация содержания вредных примесей, которые трудно выводятся из сплавов токоотводов.

Повышенные требования к сплаву положительного токоотвода объясняются механическими нагрузками в процессе работы, связанными с изменением удельного объема активной массы в процессе заряда/разряда (знакопеременные нагрузки), а также многочисленными вибрациями в ходе эксплуатации батарей в автомобильном и железнодорожном транспорте. При эксплуатации анод испытывает большее коррозионное воздействие по сравнению с катодом, что проявляется в образовании диоксида свинца на поверхности положительного токоотвода в процессе формирования батарей и реакциях преобразования $PbO_2/PbSO_4$ в ходе циклов заряд/разряд. Применение метода ЗЖС при производстве лент для токоотводов может позволить повысить прочностные и эксплуатационные характеристики за счет резкого измельчения структуры и увеличения коррозионной стойкости, обусловленных повышением однородности структуры сплава $Pb-Sn-Ca$. В работе исследовано влияние ЗЖС на структуру и коррозионную стойкость получаемых лент для положительного токоотвода $PbCa_{0.05}Sn_{1.1}$, микролегированных барием, а также проведено сравнение их свойств со свойствами лент, получаемых в промышленных условиях и включающих прокатку ленты со степенью деформации 93–95%.

1. Методика эксперимента

В ходе исследований образцы лент из сплавов состава (wt%): $Pb-0.05Ca-1.1Sn$ и с добавками 0.015% Ва получали в соответствии с действующей промышленной технологией, которая включает отливку непрерывной заготовки и ее прокатку в ленту толщиной до 0.85 mm со степенью деформации 93% (промышленная лента), а также методом ЗЖС струи расплава с температурой 700 K между вращающимися в противоположных направлениях со скоростью 120 rev/min массивными стальными валками с зазором 0.5 mm (ЗЖС-лента без бария и ЗЖС-лента + Ва). Выбранный зазор соответствует предельной нижней толщине промышленных образцов. Поскольку сплавы данной системы имеют склонность к дисперсионному твердению, исследование механических свойств (измерение микротвердости) проводили в процессе искусственного старения при температуре 80°C. Указанная температура близка к условиям эксплуатации аккумуляторных батарей в автомобильном транспорте.

Механические испытания (измерение микротвердости) производили на микротвердомере ПМТ-3 при нагрузке 20 g. Фотоснимки микроструктуры

были получены на оптическом микроскопе МИМ-6 и растровом электронном микроскопе РЭМ-106И. Размеры зерна в структуре определяли методом секущих. Рентгеноструктурный анализ (РСА) проводили в монохроматизированном $\text{Cu } K_{\alpha}$ -излучении на дифрактометре ДРОН-2.0.

Коррозионным испытаниям подвергали образцы, прошедшие 48 h искусственного старения при температуре 80°C. Коррозионную устойчивость определяли по убыли массы образцов после их окисления в потенциостатических условиях и удаления с поверхности оксидной пленки. Исследуемые образцы в виде пластин с геометрической поверхностью $2 \times 1.5 \text{ cm}$ и соответствующей толщиной 0.85 mm для промышленной и 0.5 mm для ЗЖС-ленты выдерживали при потенциале 2.15 V (приведен относительно нормального водородного электрода сравнения) в трехэлектродной ячейке в 4.8M растворе серной кислоты при 40°C. Время анодной поляризации электродов составляло 10, 30, 60, 120 min. Указанные параметры коррозионных испытаний являются даже более жесткими по сравнению с условиями эксплуатации электродов в реальных аккумуляторах.

2. Результаты и их обсуждение

Скорость охлаждения полученной в работе ЗЖС-ленты, рассчитанная путем решения уравнения теплопроводности [1], оценивается в $\sim 3.8 \cdot 10^5 \text{ K/s}$. Такие скорости охлаждения и достигаемые начальные переохлаждения свинцового расплава ($\sim 100 \text{ K}$) уже могут эффективно воздействовать на параметры кинетики процесса кристаллизации металлического расплава: увеличивать число центров зарождения и скорость роста зародышей, приводить к измельчению зерна в структуре и формированию в материале различных неравновесных состояний, включая получение пересыщенных твердых растворов. Это, в свою очередь, способствует увеличению равномерности распределения и уменьшению размеров фаз, образующихся в ходе дисперсионного твердения [2].

Известно, что кальций (при содержании менее 0.07% в сплаве Pb-X% Ca-1.1% Sn) [3] и барий (при содержании менее 0.5% в чистом свинце) [4] не приводят к измельчению конечного зерна в структуре. Большие зерна обладают повышенной склонностью к коррозии [5], поскольку продукты коррозии не в состоянии закрыть всю поверхность металла, включая и межзеренную прослойку, которая непрерывно разрушается, вызывая распространение коррозии в глубь металла. Поскольку при пластической деформации зерна вытягиваются вдоль направления прокатки, а уровень плотности дислокаций и внутренних напряжений при этом растет, происходит уширение коррозионно-опасных межзеренных границ и уменьшение за счет этого коррозионной стойкости материала.

Применение метода ЗЖС является очень эффективным с точки зрения измельчения структуры, получения однородности структуры и повышения степени пересыщения твердого раствора. На рис. 1 приведены фотографии

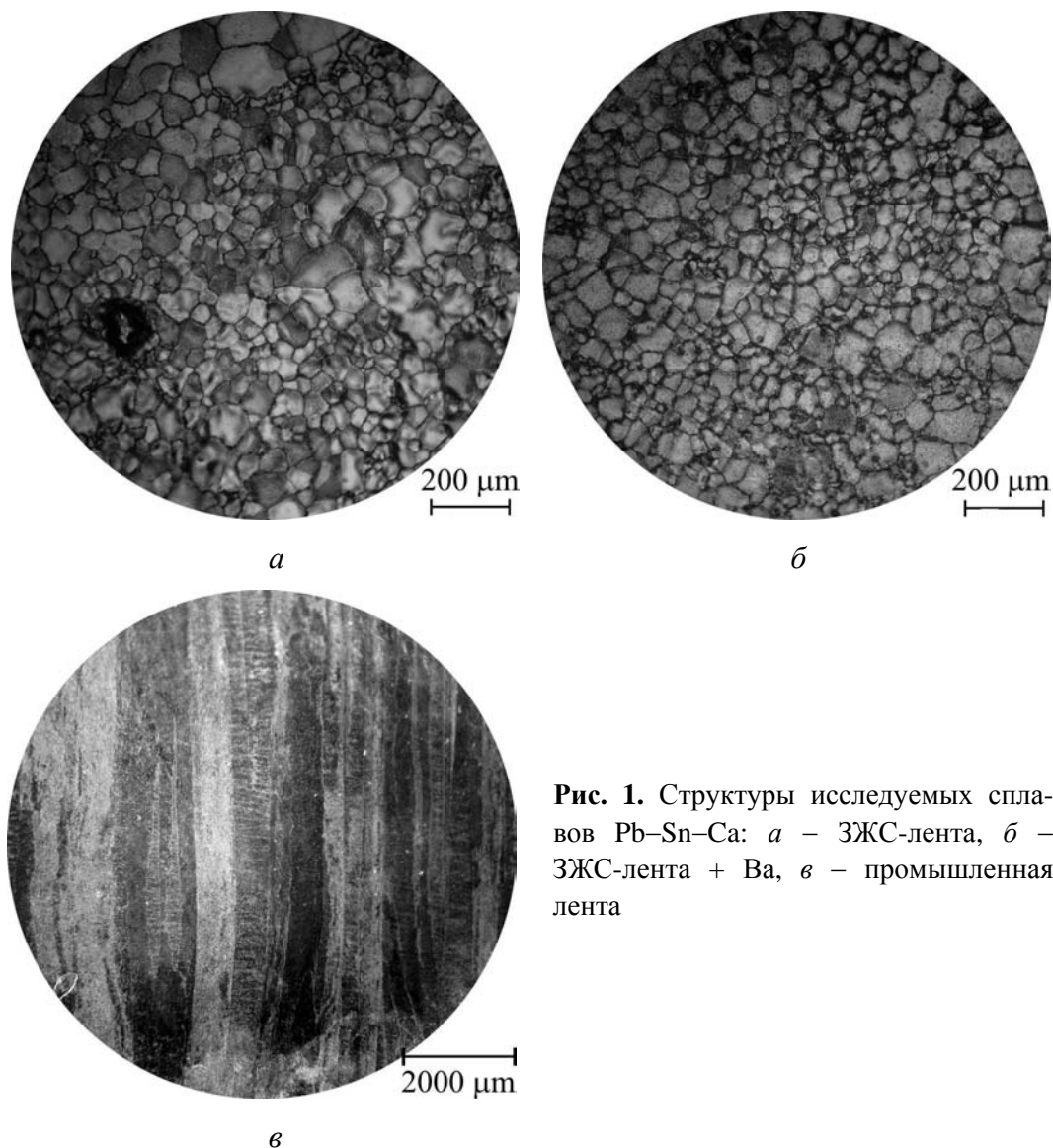


Рис. 1. Структуры исследуемых сплавов Pb–Sn–Ca: *a* – ЗЖС-лента, *б* – ЗЖС-лента + Ва, *в* – промышленная лента

структуры сплавов Pb–Sn–Ca, полученных промышленным способом и методом ЗЖС, из которых видно, что структура жидкозакаленных образцов мелкодисперсная и практически полиэдрическая по сравнению с прокатанными образцами. Кроме этого, РСА показал преимущественное наличие текстуры кристаллизации типа (111) в жидкозакаленных образцах (рис. 2), о чем свидетельствует существенное перераспределение интенсивностей дифракционных кривых за счет преимущественной кристаллизации плоскости (111) параллельно поверхности кристаллизатора. Полученная методом ЗЖС структура должна обладать более высокой коррозионной стойкостью вследствие своей мелкозернистости, тонкости межзеренной прослойки, текстурованности в направлении к поверхности кристаллизации наиболее плотноупакованной плоскости (111), что в соответствии с [5] затрудняет проникновение коррозии в глубь материала, способствует повышению ее равномерности и улучшению антикоррозионных свойств свинца.

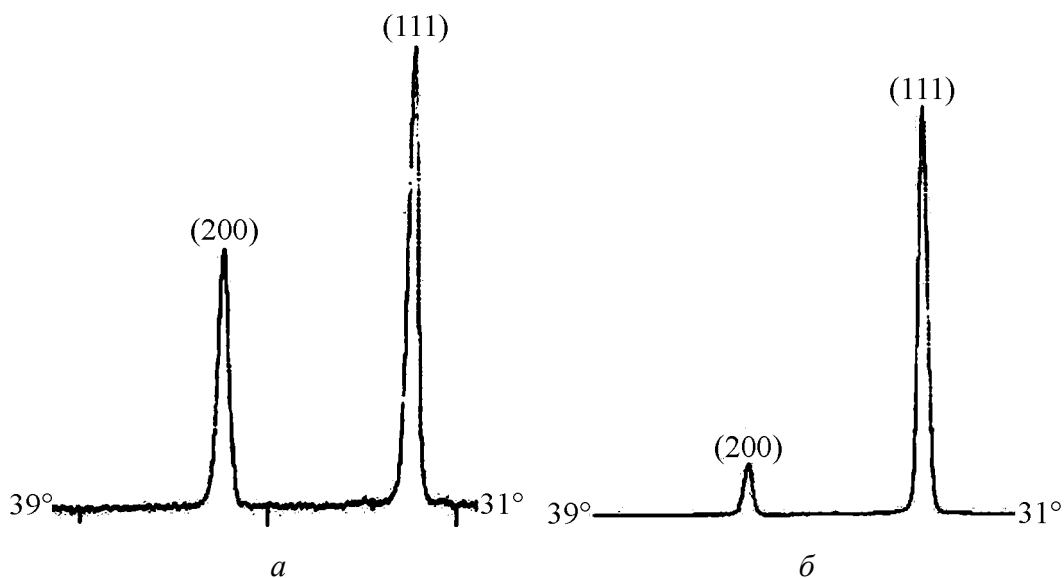


Рис. 2. Дифрактограммы промышленной (а) и ЗЖС-ленты (б)

Сравнение структур ЗЖС-лент (см. рис. 1, а, б) позволяет говорить о небольшом модифицирующем влиянии микролегирования барием на измельчение размеров зерен твердого раствора свинца.

Для сплавов системы Pb–Ca–Sn характерно наличие стадии дисперсионного твердения (старения). Известно также [4], что добавки к свинцу бария вызывают повышение его твердости и сообщают сплавам склонность к естественному старению за счет выделения из твердого раствора мелкодисперсных частиц упрочняющей фазы Pb_3Ba . При этом сведения о растворимости бария и образующихся соединениях в четырехкомпонентных сплавах Pb–Ca–Sn–Ba в литературе отсутствуют.

На рис. 3 приведена зависимость микротвердости H_μ лент из сплава $PbCa_{0.05}Sn_{1.1}$ от времени искусственного старения. Исследования показали,

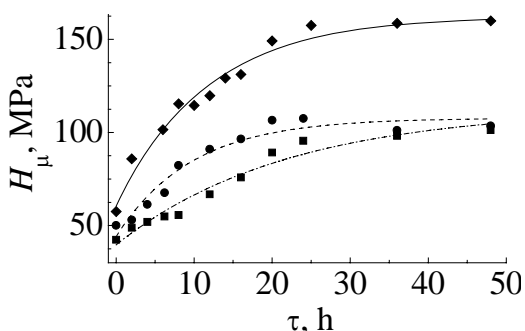


Рис. 3. Зависимость микротвердости сплава $PbCa_{0.05}Sn_{1.1}$ от времени искусственного старения при 80°C: ● – промышленная лента, ■ – ЗЖС-лента, ◆ – ЗЖС-лента + Ва

что на начальной стадии старения промышленная лента по сравнению с ЗЖС-лентой обладает несколько более высокой твердостью и повышение ее происходит более интенсивно. Но уже после 24 h рост значений микротвердости стабилизируется, что свидетельствует о завершении процессов распада пересыщенного твердого раствора свинца. В свою очередь, микротвердость ЗЖС-ленты увеличивается менее интенсивно, но тенденция ее изменения вплоть до 48 h характеризуется ростом значений микротвердости.

Обращает на себя внимание эффект легирования сплава для ЗЖС-ленты барием. Сразу после получения образцов микротвердость ЗЖС-ленты + Ва в 1.35 раза выше, чем ЗЖС-ленты. Через 48 h искусственного старения микротвердость ЗЖС-ленты + Ва в 1.6 раза выше, чем ЗЖС-ленты, и в 1.55 раза выше, чем промышленной.

С одной стороны, эффект воздействия бария на механические свойства сплава может объясняться выделением, вероятно, интерметаллического соединения Pb_3Ba . Однако в силу малого (0.015%) содержания бария в сплаве выявление этого соединения имеющимися рентгенодифракционными методами не представилось возможным. Не обнаружено и изменения периода решетки свинцовых сплавов после введения в них бария. С другой стороны, введение бария может оказывать влияние на параметры тонкой структуры сплава. Проведенные рентгенодифракционные исследования показали, что с увеличением содержания бария в сплаве растут напряжения 2-го рода. О степени накопления дефектов кристаллического строения в процессе прокатки и ЗЖС можно судить по величине напряжений 2-го рода $\Delta a/a$, определяемой по методу аппроксимации в соответствии с формулой

$$\Delta a/a = \beta / 4 \operatorname{tg} \theta,$$

где β – интегральная ширина дифракционной линии, rad , θ – угол отражения.

Оценка величин напряжений 2-го рода, произведенная по линии (511), показала, что в случае прокатки промышленных образцов значение $\Delta a/a = 0.00290$ в ~ 1.4 раза выше, чем в случае ЗЖС ($\Delta a/a = 0.00205$). Это, естественно, отражается на первоначальной величине микротвердости (рис. 3) за счет накопления деформационных дефектов в вытянутых зернах, полученных в процессе прокатки, и, в свою очередь, должно влиять на коррозионную стойкость образцов. В жидкозакаленной ленте ЗЖС + Ва величина $\Delta a/a = 0.0022$, что может объяснять более высокие показатели микротвердости материала в сравнении с образцами ЗЖС-лент.

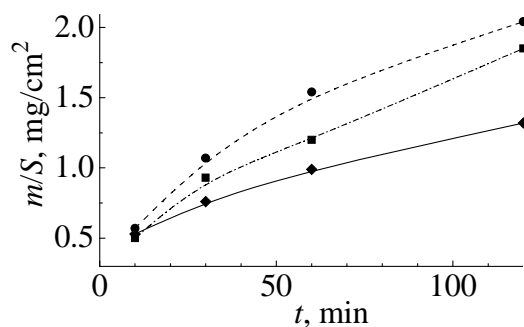


Рис. 4. Зависимость убыли массы электродов из исследуемых сплавов от времени коррозии: ● – промышленная лента, ■ – ЗЖС-лента, ◆ – ЗЖС-лента + Ва

Исследования коррозионных свойств (рис. 4) показали положительный эффект от использования способа ЗЖС для получения лент сплава $PbCa_{0.05}Sn_{1.1}$. Следует также отметить, что введение в сплав бария в количестве 0.015% не только не ухудшает антикоррозионные свойства, но и приводит к ощутимому повышению коррозионной стойкости сплава за счет формирования в процессе ЗЖС мелкодисперсной структуры.

Таким образом, метод ЗЖС может быть с успехом применен при производстве аккумуляторов в плане как улучшения физико-химических характеристик положительных токоотводов, исключения из технологической цепочки многоходовых прокатных операций, так и нейтрализации негативного влияния различного рода постоянно присутствующих примесей за счет перевода их в структуру однородного пересыщенного твердого раствора.

Выводы

По результатам исследований структуры, механических и коррозионных свойств лент для положительного токоотвода аккумуляторных батарей, полученных в соответствии с действующей промышленной технологией и методом ЗЖС, можно сделать следующие выводы.

1. Применение ЗЖС-способа получения лент из сплава $PbCa_{0.05}Sn_{1.1}$ позволяет достигать существенного измельчения зерна в структуре материала по сравнению с лентами, полученными промышленным методом прокатки, заметно снизить уровень напряжений второго рода и добиться более высоких антикоррозионных свойств сплава. При этом прочностные свойства (микротвердость) в ходе начальных этапов старения и эксплуатации можно считать сравнимыми.

2. Дополнительное легирование сплава барием в количестве 0.015 wt% для ЗЖС-лент позволяет существенно улучшить их прочностные и антикоррозионные свойства по сравнению с промышленными и ЗЖС-лентами без бария.

3. Эффект влияния бария на механические свойства ЗЖС-лент может быть объяснен более высоким уровнем микронапряжений в сплаве, вызванным выделением мелкодисперсного соединения Pb_3Ba .

1. *О.Х. Фаткуллин, Г.Б. Строганов, А.А. Ильин, А.В. Шульга, В.Н. Мартынов*, Металловедение и технология быстроохлажденных сплавов, МАИ, Москва (2007).
2. *И.С. Мирошниченко*, Закалка из жидкого состояния, Металлургия, Москва (1982).
3. *В.Ф. Башев, Н.Е. Житник, В.А. Иванов, Д.А. Рыбалка, Ю.А. Ткаченко*, Металлы № 1, 100 (2011).
4. *А.Е. Вол*, Строение и свойства двойных металлических систем, Гос. изд-во физ.-мат. лит., Москва (1959).
5. *М.А. Дасоян, В.В. Новодержкин, Ф.Ф. Томашевский*, Производство электрических аккумуляторов, Высшая школа, Москва (1977).

V.A. Dzenzersky, V.F. Bashev, S.V. Tarasov, V.A. Polonsky, V.A. Ivanov

EFFECT OF QUENCHING FROM THE MELT ON PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF THE Pb–Sn–Ca BATTERY ALLOY

The objects of study are mechanical and corrosion properties of industrial and experimental strips for the positive grid of lead-acid battery of the $\text{PbCa}_{0.05}\text{Sn}_{1.1}$ alloy, including doping of barium.

The purpose of the work is optimization of the structure and properties of the lead alloy strips of $\text{PbCa}_{0.05}\text{Sn}_{1.1}$ by the use of a perspective alloy crystallization process of quenching from the liquid state, as well as micro-alloying with barium.

The method of research is a comparative analysis of experimental data.

A promising method for producing the $\text{PbCa}_{0.05}\text{Sn}_{1.1}$ alloy strips for lead-acid battery grids based on quenching from the liquid state (QLS) is proposed. This paper contains comparison of experimental results for physico-chemical properties of the $\text{PbCa}_{0.05}\text{Sn}_{1.1}$ alloy strips that were obtained according to the industrial technology of rolling with high (93%) degree of deformation and experimental method of QLS. Experimental results demonstrated higher structure dispersibility and microhardness of QLS-strips, also positive effect of barium microalloying 0.015 wt% was detected, that further increased microhardness of QLS-strips by 1.35 times per day and by 1.6 times as a result of 48 hours aging. Besides, higher corrosion resistance of QLS-strips was found.

The investigation results of mechanical and corrosion properties of industrial and experimental strips are largely explained by diffraction studies of the fine structure.

Keywords: battery alloy of the Pb–Ca–Sn system, doping of Ba, quenching from the liquid state, structure, mechanical properties, corrosion resistance

Fig. 1. Structures of the investigated Pb–Sn–Ca alloys: *a* – QLS strip, *b* – QLS strip + Ba, *c* – industrial strip

Fig. 2. Diffraction patterns of industrial (*a*) and QLS strip (*b*)

Fig. 3. Evolution of microhardness of the $\text{PbCa}_{0.05}\text{Sn}_{1.1}$ alloys during artificial aging at 80°C: ● – industrial strip, ■ – QLS strip, ◆ – QLS strip + Ba

Fig. 4. Mass loss of the alloys during corrosion: ● – industrial strip, ■ – QLS strip, ◆ – QLS strip + Ba