

PACS: 81.05.Bx

В.А. Дзензерский<sup>1</sup>, В.Ф. Башев<sup>2</sup>, С.В. Тарасов<sup>3</sup>, Ю.И. Казача<sup>1</sup>,  
А.Ю. Ефименко<sup>3</sup>, В.А. Иванов<sup>3</sup>

## ИССЛЕДОВАНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ И МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЛЕНТЫ Pb–Sn–Ca, ПОЛУЧЕННОЙ ЗАКАЛКОЙ ИЗ ЖИДКОГО СОСТОЯНИЯ

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

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

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

Статья поступила в редакцию 27 апреля 2012 года

*Исследованы механические свойства и структура ленты из сплава Pb–0.05% Ca–1.1% Sn, предназначенной для положительного токоотвода свинцово-кислотной аккумуляторной батареи. Проведен сравнительный анализ лент, полученных промышленным методом прокатки и экспериментальным способом, основанным на закалке расплава из жидкого состояния (ЗЖС). Показано влияние искусственного старения и рекристаллизации на механические свойства и структуру сплава.*

**Ключевые слова:** аккумуляторный сплав системы Pb–Ca–Sn, закалка из жидкого состояния, механические свойства, структура, рекристаллизация

### Введение

В последние годы для улучшения структуры и эксплуатационных характеристик сплавов на практике активно используются прогрессивные методы их получения, связанные с ускоренным охлаждением расплавов, в частности ЗЖС. Эти методы сопровождаются значительным переохлаждением расплава, измельчением морфологических составляющих и существенным повышением концентрационной однородности структур, что способствует улучшению физико-химических свойств получаемых материалов [1].

Метод ЗЖС может найти свое применение в технологии производства аккумуляторных батарей свинцово-кислотной электрохимической системы. Особое внимание в этих батареях уделяется эксплуатационным характери-

стикам положительного токоотвода (анода). Повышенные требования к сплаву положительного токоотвода объясняются, с одной стороны, высоким уровнем коррозионного воздействия со стороны активной массы и электролита, с другой – механическими нагрузками в процессе работы: изменением удельного объема активной массы в процессе заряда/разряда, соответствующими знакопеременными нагрузками, а также вибрациями в ходе эксплуатации батарей в автомобильном и железнодорожном транспорте. Применение методов ускоренного охлаждения при производстве лент для токоотводов позволит повысить прочностные и эксплуатационные характеристики за счет измельчения структуры и увеличения коррозионной стойкости за счет повышения однородности структуры сплава.

Поэтому целесообразным представляется исследование влияния закалки из жидкого состояния на механические свойства и структуру лент для положительного токоотвода из сплава Pb–0.05% Ca–1.1% Sn, а также сравнение свойств лент, получаемых экспериментальным способом и в промышленных условиях.

### 1. Методика эксперимента

В ходе исследований образцы лент из сплава состава (mass %): Pb–0.05Ca–1.1Sn получали в соответствии с действующей промышленной технологией, включающей отливку непрерывной заготовки и ее прокатку в ленту толщиной 0.85 mm со степенью деформации 93% (промышленная лента), а также методом ЗЖС струи расплава с температурой 700 K между вращающимися со скоростью 120 rev/min стальными валками с зазором 0.5 mm.

Поскольку сплавы данной системы имеют склонность к дисперсионному твердению, проводили измерения механических свойств промышленных и ЗЖС-лент в процессе непрерывного искусственного старения при температуре 80°C. Указанная температура близка к условиям эксплуатации аккумуляторных батарей в автомобильном транспорте.

Механические испытания образцов на разрыв производили в соответствии с требованиями ГОСТ 11701–84 на разрывной машине Р-0.5. Микротвердость измеряли 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. Рентгеноструктурные исследования осуществляли в монохроматизированном  $\text{Cu } K_{\alpha}$ -излучении на дифрактометре ДРОН-2.0.

### 2. Анализ тепловых режимов охлаждения в процессе жидкой прокатки

При рассмотрении условий охлаждения тонкого слоя жидкости между двумя массивными стальными теплопроводящими валками для случая неизменности температуры стальных поверхностей и избыточной температуры, представляющей собой разность между температурой свинцовой ленты и температурой среды (валков), использовали уравнение теплопроводности Фурье:

$$\frac{\partial \theta}{\partial \tau} = a \frac{\partial^2 \theta}{\partial x^2}, \quad (1)$$

где  $\theta$  – разность между температурой ленты и температурой среды;  $a$ ,  $\tau$  – соответственно температуропроводность и время охлаждения ленты;  $x$  – толщина ленты.

При малых толщинах ленты теплофизический критерий Био ( $Bi$ ) может быть представлен как  $Bi = \alpha \delta / \lambda$  (где  $\alpha$  – коэффициент теплоотдачи,  $\lambda$  – теплопроводность,  $\delta$  – половина толщины ленты). Наибольшие проблемы в этом случае возникают с определением коэффициента теплоотдачи  $\alpha$  на границе лента–поверхность валков. Анализ уравнения Фурье, значений критерия Био (для толщин свинцовой ленты в 0.25 mm он примерно равен 1.6), а также имеющиеся экспериментальные данные [2] позволяют принять коэффициент теплоотдачи свинцовой ленты на уровне 200 kW/(m<sup>2</sup>·K). При малых значениях критерия Био уравнение для определения скорости охлаждения  $\vartheta$  приводится после решения дифференциального уравнения к виду

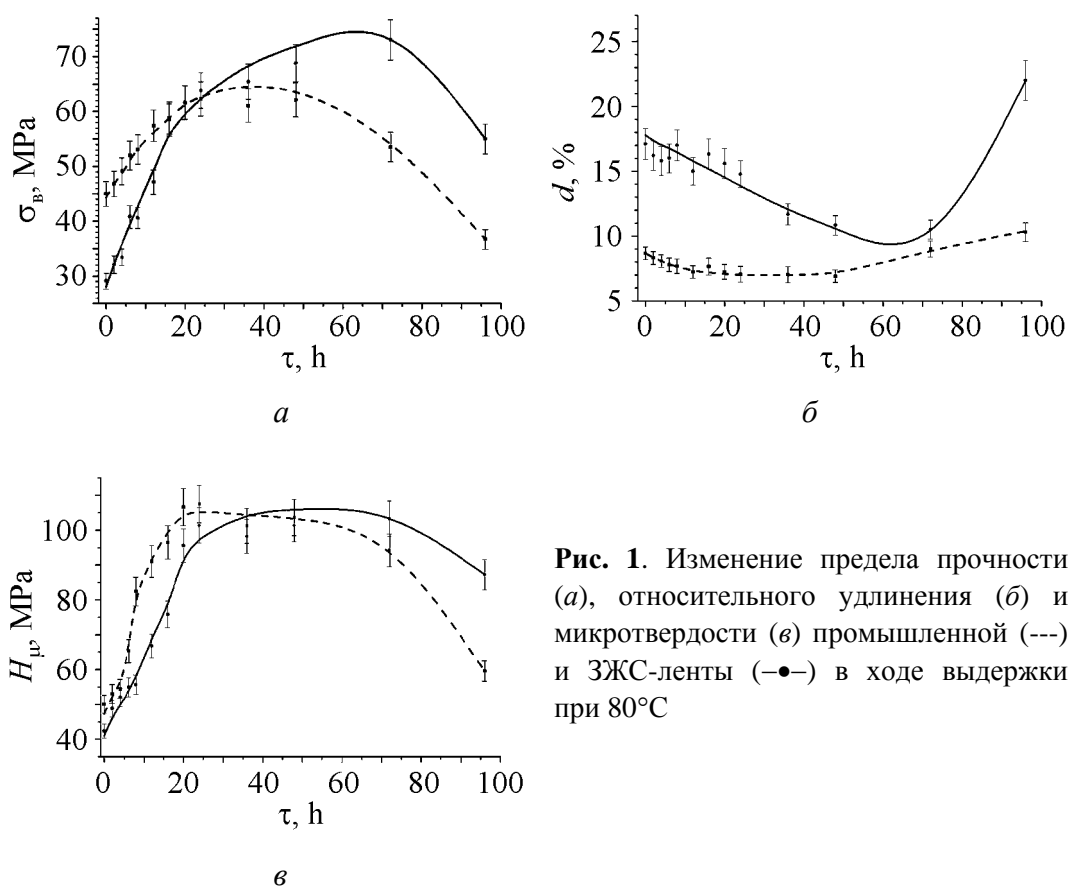
$$\vartheta = \frac{\alpha \theta}{c \rho \delta}, \quad (2)$$

где  $c$ ,  $\rho$  – соответственно удельная теплоемкость и плотность свинца.

При подстановке значений параметров, входящих в уравнение (2), скорость охлаждения можно оценить величиной  $\vartheta \sim 3.8 \cdot 10^5$  K/s. Такие скорости охлаждения уже могут эффективно воздействовать на кинетику процесса кристаллизации расплава и приводить к измельчению зерна в структуре, формированию в материале различных неравновесных состояний, включая получение однофазных пересыщенных твердых растворов. Это, в свою очередь, способствует увеличению равномерности распределения и уменьшению размеров фаз, образующихся в ходе дисперсионного твердения.

### 3. Результаты и их обсуждение

Исследования механических свойств лент из сплава Pb–0.05% Ca–1.1% Sn, проведенные в день их изготовления, показали более высокие значения предела прочности и микротвердости и более низкие пластические свойства промышленных лент по сравнению с ЗЖС-лентой (рис. 1). Рентгеноструктурные исследования фазового состава свидетельствуют, что структура ЗЖС-ленты представляет собой однородный пересыщенный твердый раствор Sn и Ca на базе кристаллической решетки свинца. В ходе последующей выдержки сплавов при 80°C (рис. 1,а,б) имеет место повышение их прочностных и снижение пластических характеристик. Дисперсионное твердение ЗЖС-ленты сопровождается более интенсивным ее упрочнением, и уже после 25 h старения ее предел прочности достигает значений  $\sigma_v$  прокатанной ленты. При этом независимо от времени старения ЗЖС-лента обладает более высокой пластичностью (рис. 1,б).



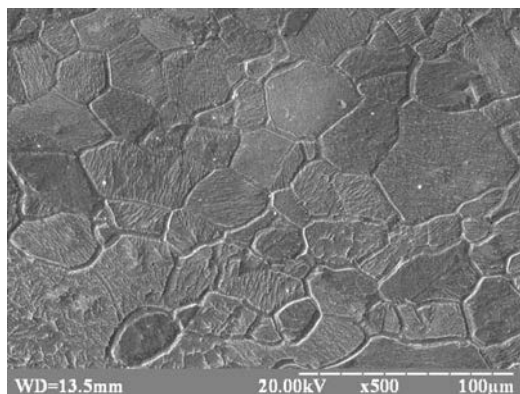
**Рис. 1.** Изменение предела прочности (а), относительного удлинения (б) и микротвердости (в) промышленной (---) и ЗЖС-ленты (—•—) в ходе выдержки при 80°C

Обращает на себя внимание изменение механических свойств лент в ходе выдержки при 80°C в течение 48–96 h. На этом отрезке времени старения имеет место разупрочнение лент, сопровождающееся повышением пластичности. Для промышленной ленты разупрочнение сопровождается снижением предела прочности до значений, более низких, чем сразу после прокатки. Разупрочнение ЗЖС-лент начинается только после 72 h дисперсионного твердения.

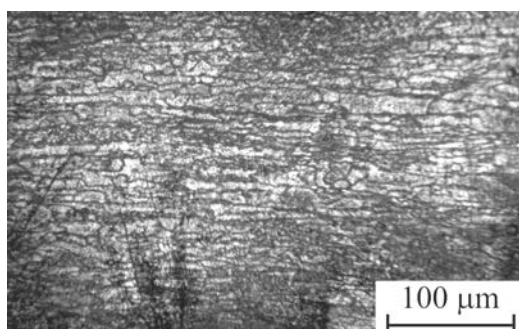
Микротвердость  $H_{\mu}$  лент (рис. 1,в) изменяется практически идентично, отличие состоит только в незначительном (4–6 h старения) сдвиге во времени. Так, микротвердость промышленной ленты после 6 h дисперсионного твердения составляет 65.3 МПа. Близкое значение микротвердости ЗЖС-ленты в 66.8 МПа достигается после 12 h старения. Максимальная величина  $H_{\mu}$  (107 МПа) промышленной ленты достигается за 23 h старения, а ЗЖС-ленты – за ~ 50 h.

Как показывают рентгеноструктурные исследования, интенсивный рост прочностных характеристик в процессе старения объясняется выделением из структуры пересыщенного твердого раствора мелкодисперсных частиц фазы состава  $\text{Sn}_3\text{Ca}$ , обладающей повышенными твердыми характеристиками. При этом интенсивное разупрочнение вследствие рекристаллизационного укрупнения структуры промышленной ленты начинается после 48 h старения, а ЗЖС-ленты – после 72 h.

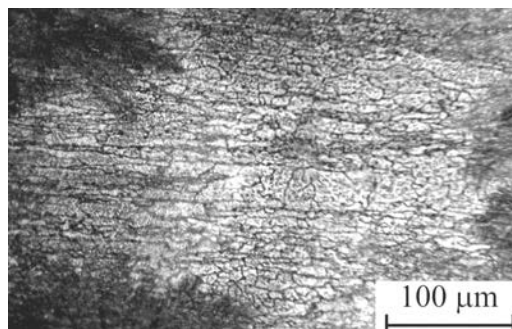
С целью определения влияния способа получения ленты на размеры зерна в структуре материала были изготовлены шлифы промышленной и ЗЖС-лент. На рис. 2 представлена исходная, близкая к полигональной микроструктура ЗЖС-ленты (сразу после получения). Изменение структуры промышленной ленты в ходе ускоренного искусственного старения при 120°C показано на рис. 3.



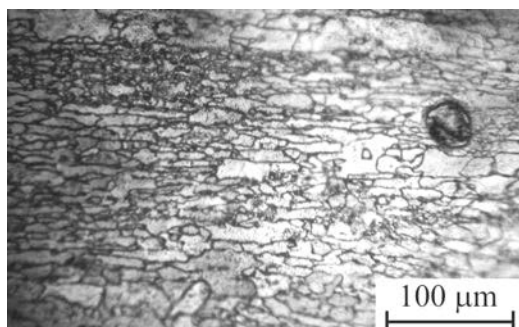
**Рис. 2.** Микроструктура ЗЖС-ленты сразу после получения (без старения),  $d_{\text{grain avg}} = 26 \pm 1 \mu\text{m}$



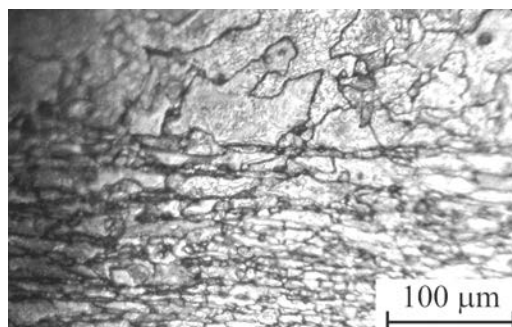
*a*



*б*

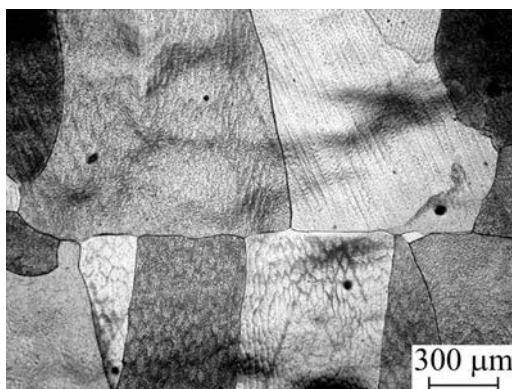


*в*



*г*

**Рис. 3.** Микроструктура промышленной деформированной ленты в зависимости от времени ускоренного искусственного старения при 120°C в течение  $t$ , h: *a* – 0,  $d_{\text{grain avg}} = 10 \pm 2 \mu\text{m}$ ; *б* – 10,  $d_{\text{grain avg}} = 12 \pm 2 \mu\text{m}$ ; *в* – 20,  $d_{\text{grain avg}} = 12 \pm 2 \mu\text{m}$ ; *г* – 30,  $d_{\text{grain avg}} = 23 \pm 4 \mu\text{m}$



**Рис. 4.** Микроструктура литого сплава Pb–0.05% Ca–1.1% Sn ( $d_{\text{grain avg}} = 450 \pm 48 \mu\text{m}$ ) [3]

Полученные результаты исследований микроструктуры свидетельствуют о значительном измельчении зерна в структуре ЗЖС-сплава Pb–0.05% Ca–1.1% Sn по сравнению с его структурой в литом состоянии (рис. 4) [3]. Обращает также на себя внимание измельчение зерна в структуре промышленной ленты, в которой под действием высокодеформационной прокатки происходит ориентация и дробление зерна в направлении прокатки, при этом зернистость сплава существенно увеличивается.

Проведенные исследования микроструктуры показали, что в процессе *ускоренного* искусственного старения промышленной ленты при 120°C наблюдаются изменения в структуре сплава, которые проявляются в неравномерном увеличении размеров зерен, а также в изменении механических свойств (см. рис. 1, после 48 h выдержки). Наблюдаемое снижение прочностных и повышение пластических свойств свидетельствуют о том, что происходит процесс рекристаллизации, наступающий вслед за процессом дисперсионного твердения. В ходе рекристаллизации снижаются прочностные и повышаются пластические свойства сплавов, что через определенное время приводит к возврату закаленного (быстроохлажденного) и прокатанного сплава к свойствам материала, отлитого в равновесных условиях.

Решетка токоотвода из сплава, прошедшего рекристаллизацию и соответственно деградацию прочностных свойств, не способна в достаточной мере сопротивляться знакопеременным нагрузкам, воздействующим на нее в процессе заряда–разряда, а также вибрациям при эксплуатации. В конечном итоге это может приводить к преждевременному выходу аккумуляторной батареи из строя.

Исследования микроструктуры при искусственном старении сплава осуществляли при 120°C, что выше реальных эксплуатационных условий токоотвода. Выбор указанной температуры объясняется необходимостью ускорения процессов рекристаллизации и соответственно уменьшения времени, затраченного на проведение эксперимента.

Как известно [4], температурный порог рекристаллизации для технических сплавов составляет  $\sim (0.5-0.6)T$ , где  $T$  – температура плавления (К). Таким образом, диапазон порога рекристаллизации для свинцового сплава можно оценить в 27–87°C. Следует отметить, что температурный порог рекристаллизации снижается пропорционально увеличению степени деформации и уровня внутренних напряжений в материале. Применительно к исследованным сплавам системы Pb–Ca–Sn, полученным со степенями деформа-

ции более 90% либо в результате неравновесных условий охлаждения, температурный интервал рекристаллизационных процессов, естественно, снижается.

### Выводы

Проведенные исследования лент для токоотводов из сплава Pb–0.05% Ca–1.1% Sn, полученных закалкой сплава из жидкого состояния со скоростями охлаждения порядка  $3.8 \cdot 10^5$  K/s и изготовленных промышленным способом, основанным на прокатке сплава, позволяют сделать следующие выводы:

1. Ленты, полученные методом ЗЖС, обладают аналогичными прочностными, но более высокими пластическими свойствами по сравнению с лентами, произведенными традиционным промышленным методом деформационного упрочнения сплавов (прокаткой).

2. Структура ЗЖС-ленты отличается более мелкими размерами зерна по сравнению с литым образцом, что положительно сказывается на уровне прочностных свойств и может способствовать повышению такой важной характеристики, как коррозионная стойкость.

3. В ходе искусственного старения промышленной и ЗЖС-лент обнаружено, что в Pb–Ca–Sn-сплаве под действием повышенных температур, соответствующих эксплуатационным условиям работы аккумуляторных батарей, имеют место процессы рекристаллизации, приводящие к снижению прочностных и повышению пластических свойств лент.

Одним из возможных способов снижения негативных явлений, связанных с процессом рекристаллизации в сплаве Pb–0.05% Ca–1.1% Sn, является дополнительное легирование его барием, который по данным [5–7] позволяет значительно замедлить указанный процесс.

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*, Вестник Днепропетровского национального университета **2**, № 17, 45 (2010).
4. *Ю.М. Лахтин*, Основы металловедения, Металлургия, Москва (1988).
5. *L. Albert, A. Goguelin, E. Jullian*, J. Power Sources **78**, 23 (1999).
6. *E. Jullian, L. Albert, J.L. Callerie*, J. Power Sources **116**, 185 (2003).
7. *J. Furukawa, Y. Nehyo, S. Shiga*, J. Power Sources **133**, 25 (2004).

*В.О. Дзензерський, В.Ф. Башев, С.В. Тарасов, Ю.І. Казача, О.Ю. Ефіменко, В.А. Іванов*

## ДОСЛІДЖЕННЯ МІКРОСТРУКТУРИ ТА МЕХАНІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ СТРИЧКИ Pb–Sn–Ca, ОТРИМАНОЇ ГАРТУВАННЯМ З РІДКОГО СТАНУ

Досліджено механічні властивості й структура стрічки зі сплаву Pb–0.05% Ca–1.1% Sn, призначеної для позитивного струмовідводу свинцево-кислотної акумуляторної батареї. Наведено порівняльний аналіз стрічок, отриманих промисловим методом прокатки й експериментальним шляхом, заснованим на гартуванні сплаву з рідкого стану (ГРС). Показано вплив штучного старіння й рекристалізації на механічні властивості та структуру сплаву.

**Ключові слова:** акумуляторний сплав системи Pb–Ca–Sn, гартування з рідкого стану, механічні властивості, структура, рекристалізація

*V.A. Dzenzersky, V.F. Bashev, S.V. Tarasov, Y.I. Kazacha, A.Y. Efimenko, V.A. Ivanov*

## INVESTIGATION OF MICROSTRUCTURE AND MECHANICAL PROPERTIES OF THE Pb–Sn–Ca STRIP, OBTAINED BY QUENCHING FROM THE LIQUID STATE

The mechanical properties and the structure of the Pb–0.05% Ca–1.1% Sn strips used as the positive electrodes of industrial lead-acid battery. The comparative analysis was carried out for the strips obtained by industrial method of rolling and an experimental method based on quenching the alloy from the liquid state (QLS). The influence of artificial aging and recrystallization on the mechanical properties and structure of the alloy is shown.

**Keywords:** battery alloy of the Pb–Ca–Sn system, quenching from the liquid state, mechanical properties, structure, recrystallization

**Fig. 1.** Tensile strength (*a*), elongation (*b*) and microhardness (*c*) of the industrial (---) and QLS-strip (–●–) during heating at 80°C

**Fig. 2.** Microstructure of the QLS strip immediately after receiving (without aging),  $d_{\text{grain avg}} = 26 \pm 1 \mu\text{m}$

**Fig. 3.** Microstructure of the deformed industrial strip vs the time of accelerated artificial aging at 120°C during *t*, h: *a* – 0,  $d_{\text{grain avg}} = 10 \pm 2 \mu\text{m}$ ; *b* – 10,  $d_{\text{grain avg}} = 12 \pm 2 \mu\text{m}$ ; *c* – 20,  $d_{\text{grain avg}} = 12 \pm 2 \mu\text{m}$ ; *e* – 30,  $d_{\text{grain avg}} = 23 \pm 4 \mu\text{m}$

**Fig. 4.** Microstructure of the cast Pb–0.05% Ca–1.1% Sn alloy ( $d_{\text{grain avg}} = 450 \pm 48 \mu\text{m}$ ) [3]