

DOI: 10.34185/1991-7848.itmm.2023.01.018

МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ЗАГАРТОВАНОГО З РОЗПЛАВУ СПЛАВУ Pb-BA-Sn ДЛЯ СТРУМОВІДВОДІВ СВИНЦЕВО-КИСЛОТНИХ АКУМУЛЯТОРІВ

Дзензерський В.О., Іванов В.А., Видута О.Л.

Інститут транспортних систем і технологій НАНУ, Україна

Вступ. За багато десятиліть розвитку акумуляторної технології хімічний склад сплавів для струмовідводів неодноразово змінювався і вдосконалювався, внаслідок чого на сучасному етапі найбільшого поширення набули сплави системи Pb–Ca–Sn [1]. Використання методу гартування з рідкого стану (ГРС) для отримання тонких стрічок-заготовок зі сплаву $PbCa_{0.05}Sn_{1.1}$ для виробництва позитивного струмовідводу свинцево-кислотної акумуляторної батареї дозволяє досягти підвищення міцнісних та корозійних властивостей, а також рівномірності структури.

Однак ще потребує вирішення проблема рекристалізації свинцевих сплавів, яку вирішують шляхом мікролегування свинцю барієм [2-4]. Позитивний вплив на процеси десульфатації та депасивації електродів акумулятора також забезпечує додавання олова [4]. Тому в роботі досліджували вплив барію та олова на властивості ГРС-зразків свинцю в ході ізотермічного відпалу.

Основний матеріал. Хімічний склад ГРС-стрічок наведено в таблиці. Результати випробувань зразків на розрив показали, що після отримання сплави, загартовані з розплаву, характеризуються відносно невисокою межею міцності на розрив (19–25 МПа). При цьому варто зазначити, що спостерігається тенденція до незначного зменшення (на 10%) значення цієї характеристики зі збільшенням кількості олова в сплаві.

Таблиця 1

Хімічний склад ГРС-стрічок, мас.%

Сплав	Ba, мас.%	Sn, мас.%	
$PbBa_{0.03}Sn_{1.0}$	0,031	1,08	
$PbBa_{0.05}Sn_{1.0}$	0,051		
$PbBa_{0.03}Sn_{1.3}$	0,030	1,33	
$PbBa_{0.05}Sn_{1.3}$	0,052		

Штучне старіння зразків при температурі 80 °С спочатку приводить до інтенсивного зміцнення сплавів. За перші 8 годин старіння межа міцності стрічок збільшується на 13–14 МПа, що на 55–65 % перевищує вихідну межу

міцності [3]. Різке збільшення межі міцності ГРС-стрічок на початковій стадії можна пояснити впливом нерівноважних умов кристалізації стрічок, за рахунок чого досягається більша однорідність подрібненої під впливом барію структури. При цьому утворюється сильно пересичений твердий розчин на основі свинцю, що в подальшому і приводить до більш інтенсивного зміцнення в ході старіння. Крім того, додавання барію до свинцю викликає підвищення його твердості, збільшуючи здатність сплавів до природного старіння за рахунок виділення з твердого розчину дрібнодисперсних частинок зміцнювальної фази Pb_3Ba [4].

Зі збільшенням тривалості витримки до 24 годин міцність зразків досягає своїх максимальних значень. Подальше старіння зразків упродовж 3200 годин при $80^{\circ}C$ не викликає істотного зміцнення матеріалу. Відмінність значень межі міцності експериментальних зразків однакового складу не перевищує 3 МПа після старіння впродовж 120–3200 годин. Величина межі міцності для ГРС-стрічок для кожної окремо взятої тривалості старіння змінюється прямо пропорційно до збільшення вмісту барію і обернено пропорційно до вмісту олова в сплавах.

Зміна відносного подовження стрічок закономірно корелює з результатами визначення зміни межі міцності. Різке падіння величини відносного подовження ГРС-стрічок спостерігається впродовж 8 годин старіння, після чого впродовж 72–3200 годин показник практично не змінюється. Встановлено збільшення пластичності ГРС-стрічок зі збільшенням вмісту олова, а вміст барію в сплаві не має впливу на цю характеристику.

Для досліджених ГРС-стрічок різке збільшення мікротвердості виражене не так сильно, як для стандартних матеріалів, що використовують у кислотно-свинцевих акумуляторах. Це можна пояснити більшою дисперсністю зміцнювальних фаз та прискореним проходженням процесів їх утворення та розпаду. Величина піку мікротвердості для ГРС-стрічок залежить від вмісту барію в стрічках. Його поява, ймовірно, обумовлена перебігом реакцій з виділенням твердих барійвмісних фаз. Подальше старіння сплавів упродовж 700–750 годин супроводжується монотонним зниженням значень мікротвердості зразків. За витримки 750–2800 годин мікротвердість ГРС-стрічок практично не змінюється, тобто розміцнення металу не відбувається.

Відсутність розміцнення ГРС-стрічок також підтверджують металографічні дослідження, які свідчать про дисперсну, близьку до глобулярної, форму зерен у ГРС-зразках. Штучне старіння ГРС-стрічок не приводить до помітних змін у розмірах зерен зразків однакового хімічного

складу. Зі збільшенням вмісту барію спостерігається зменшення розмірів зерна швидкозгартованих стрічок різного складу.

У ГРС-зразках з більшим вмістом олова, витриманих при 80 °С упродовж 3200 годин, утворюється порівняно крупнозерниста рекристалізаційна структура в оточенні дрібніших зерен без видимої орієнтації. Враховуючи, що механічні випробування не показали розміцнення даних зразків, можна припустити, що таких зон у зразках дуже мало і вони неістотно впливають на загальну картину властивостей.

Результати дифракційних досліджень свідчать, що у структурі ГРС-зразків після їх отримання, відсутні фази на основі олова або свинцю з барієм. Виходячи з цього, можна зробити висновок, що барій не має модифікуючої дії, а подрібнення зерен твердого розчину свинцю відбувається внаслідок утворенням більшої кількості центрів кристалізації за істотного переохолодження [5].

Зміцнення сплавів під час старіння впродовж 1–10 годин відбувається за рахунок виділення дрібнодисперсної інтерметалідної сполуки Pb_3Ba , яка створює більші мікронапруження у сплаві. При подальшому старінні сплаву впродовж 11–24 годин відбувається інтенсивне зміцнення в результаті дисперсійного твердіння з утворенням зміцнюючої фази Sn_5Ba .

Висновки. Встановлено, що в процесі ізотермічної витримки стрічок сплавів, що містять 0,03–0,05 мас.% Ba; 1,1–1,3 мас.% Sn; Pb – решта, отриманих гартуванням з рідкого стану, при 80 °С упродовж перших 20–24 годин штучне старіння викликає інтенсивне зростання межі міцності і твердості всіх досліджених зразків. Подальша термічна обробка покращує пластичність, але не викликає суттєвого зміцнення сплавів.

Гартування з рідини дозволяє досягти суттєвого подрібнення структури сплавів, дисперсність якої зберігається в разі збільшення витримки під час ізотермічного відпалу до 3200 годин. Барій не оказує модифікуючої дії на процеси кристалізації сплаву. Подрібнення зерен твердого розчину свинцю пов'язане з утворенням більшої кількості центрів кристалізації внаслідок істотного переохолодження. Зміцнення сплавів у результаті дисперсійного твердіння відбувається за рахунок утворення зміцнювальної фази Pb_3Ba із наступним її перетворенням на фазу Sn_5Ba .

Література

1. Wall M. T. Effects of micro-alloying with lead for battery grid material / M. T. Wall, Y. Ren, T. Hesterberg, T. Ellis, M. L. Young // J. Energy Storage. – 2022. – Vol. 55. – P. 6–13.
2. Дзензерський В.А. Структура та властивості нерівноважно закристалізованого акумуляторного сплаву системи Pb–Ca–Sn / В. А. Дзензерський, В. Ф. Башев, С. В. Тарасов, В. А. Іванов, А. А. Костіна, С. В. Корпач // Неорганічні матеріали. – 2014. – Т. 50, № 2. – С. 155–160.
3. Дзензерський В.А. Фізико-хімічні властивості рідкого загартованого акумуляторного сплаву системи Pb–Ca–Sn / В. А. Дзензерський, В. Ф. Башев, В. А. Полонський, С. В. Тарасов, Ю. І. Козача, В. А. Іванов, А. А. Костіна // Металофізика та новітні технології. – 2014. – Том 36, №2. – С. 1001–1015.
4. Дзензерський В. А. Дослідження мікроструктури та механічних властивостей стрічки Pb–Sn–Ca, отриманої загартуванням з рідкого стану / В. А. Дзензерський, В. Ф. Башев, С. В. Тарасов, Ю. І. Козача, А. Ю. Єфименко, В. А. Іванов // Фізика та техніка високих тисків. – 2012. – Том 22, № 3. – С. 79–86.
5. Sukhova O. V. Microstructure and corrosion properties of quasicrystal Al–Cu–Fe alloys alloyed with Si and B in acidic solutions / O. V. Sukhova, V. A. Polonskyu, K. V. Ustinova // Vopr. Khimii Khimicheskoi Technologii. – 2018. – Vol. 121, No. 6, P. 77–83.

MECHANICAL PROPERTIES OF MELT-QUENCHED PB-BA-SN ALLOYS FOR GRIDS OF LEAD ACID BATTERIES

Dzenzerskiy Viktor, Ivanov Volodimer, Viduta Olena

Abstract. Mechanical properties and structure of specimens of melt-quenched lead alloyed with Ba and Sn for batteries grids have been studied. It has been shown that during isothermal aging at 80°C alloys do show no tendency to recrystallize and lose strength. The results of studies of the phase composition have allowed us to propose a mechanism of alloy strengthening during the ageing process. Strengthening of the Pb–Ba–Sn alloys proceeds due to precipitation hardening and formation of Pb₃Ba precipitates that further transform to inclusions of Sn₅Ba phase. Barium has no modification effect on crystallization processes of the alloys. The grains of lead-based solid solution become finer because more crystallization nuclei form under higher overcooling.

Key words: lead-acid batteries, grids, alloying with Ba and Sn, annealing, precipitation hardening, mechanical properties.

References

1. Wall M. T. Effects of micro-alloying with lead for battery grid material / M. T. Wall, Y. Ren, T. Hesterberg, T. Ellis, M. L. Young // J. Energy Storage. – 2022. – Vol. 55. – P. 6–13.
2. Dzenzerskiy V. A. Structure and properties of non-equilibrium crystalized battery alloy of Pb–Ca–Sn system / V. A. Dzenzerskiy, V. F. Bashev, S. V. Tarasov, V. A. Ivanov,

A. A. Kostina, S. V. Korpach // *Inorg. mater.* – 2014. – Vol. 50, No 2. – P. 155–160.

3. Dzenzerskiy V. A. Physical and chemical properties of liquid-quenched battery alloy of Pb–Ca–Sn system / B. A. Dzenzerskiy, V. F. Bashev, V. A. Polonskiy, S. V. Tarasov, Yu. I. Kazacha, V. A. Ivanov, A. A. Kostina // *Metallofiz. Noveishie Technol.* – 2014. – Vol. 36, No. 2. – P. 1001–1015.

4. Dzenzerskiy V. A. Investigation of microstructure and mechanical properties of Pb–Sn–Ca film quenched from liquid / V. A. Dzenzerskiy, V. F. Bashev, S. V. Tarasov, Yu. I. Kazacha, A. Yu. Efimenko, V. A. Ivanov // *High Press. Phys. Techn.* – 2012. – Vol. 22, No. 3. – P. 79–86.

5. Sukhova O. V. Microstructure and corrosion properties of quasicrystal Al–Cu–Fe alloys alloyed with Si and B in acidic solutions / O. V. Sukhova, V. A. Polonskiy, K. V. Ustinova // *Vopr. Khimii Khimicheskoi Technologii.* – 2018. – Vol. 121, No. 6, P. 77–83.