

УДК 541.136

В.А. ДЗЕНЗЕРСКИЙ¹, С.В. БУРЫЛОВ¹, В.Ю. СКОСАРЬ¹, Д.В. ДЗЕНЗЕРСКИЙ²,
Ю.И. СКОСАРЬ², Ю.И. КАЗАЧА², М.А. НЕЗНАНОВ², Е.В. АНИКЕЕВ²,
Р.Н. ПОНОМАРЕНКО²

¹ *Институт транспортных систем и технологий НАН Украины*

«Трансмаг», Днепропетровск, Украина

² *ЗАО «ВЕСТА-Днепр», Днепропетровск, Украина*

ТЕХНОЛОГИЯ НЕПРЕРЫВНОГО ИЗГОТОВЛЕНИЯ ТОКООТВОДОВ СВИНЦОВО-КИСЛОТНЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

Предлагается способ непрерывного изготовления токоотводов для электродов свинцово-кислотных аккумуляторов: производится литье полосы из свинцового сплава между двумя одинаковыми вращающимися барабанами, к которым подведено принудительное охлаждение; затем производится прокатка полосы при температуре 60-80°C при степени обжатия 0,75-0,95 для получения ленты, из которой изготавливаются токоотводы путем механической штамповки ячеек прерывистым методом за счет периодического вдавливания пуансона. Новая технология позволяет повысить долговечность свинцово-кислотных аккумуляторов.

свинцово-кислотные аккумуляторы, токоотводы, технология непрерывного изготовления

Введение

Свинцово-кислотные аккумуляторы успешно используются для запуска двигателей внутреннего сгорания. Долговечность свинцово-кислотных аккумуляторов существенно зависит от механической прочности и коррозионной стойкости токоотводов для аккумуляторных электродов, а они, в свою очередь, зависят от технологии изготовления токоотводов.

Формулирование проблемы. Передовыми зарубежными производителями свинцово-кислотных аккумуляторов в настоящее время используются непрерывные технологии изготовления токоотводов из свинцово-сурьмянистых или свинцово-кальциевых сплавов, позволяющие достичь высокой производительности – до 380-400 токоотводов в минуту. Однако, технические характеристики полученных таким образом токоотводов и произведенных с их использованием аккумуляторов существенно зависят от конкретных способов изготовления токоотводов. Одним из наиболее производительных и широко

используемых в настоящее время является способ непрерывного изготовления токоотводов, включающий литье полосы (сляба) с последующей прокаткой для получения ленты, механическое перфорирование ячеек и растяжение полученной решетки [1 – 3]. Прокатка обеспечивает упрочнение сплава за счет перекристаллизации с переходом от дендритной к мелкозернистой структуре, ориентированной в направлении прокатки. Однако при перфорировании ленты, особенно при последующем растяжении жлоков, происходит массовое образование дефектов. В углах ячеек образуются микротрещины. Эти дефекты токоотводов при последующей эксплуатации усиливают коррозию и сокращают срок службы свинцово-кислотных аккумуляторов. Одной из распространенных современных технологий изготовления токоотводов является способ непрерывного литья на вращающемся профилированном барабане [4 – 6]. При таком литье сразу формируется решетчатая лента с заданным рисунком ячеек и токоотводными ушками. Однако, в технологии [4, 5] полученная решетчатая лента имеет блочную дендритно-ячеистую

структуру с невысокой механической прочностью и коррозионной стойкостью. В технологии [6] свинцовый расплав кристаллизуют на барабане в виде непрерывной решетчатой ленты, полученную ленту охлаждают и проводят прокатку перед операцией намазки пастой путем пропускания через гладкие прокатные валки. Это позволяет добиться однородной мелкозернистой структуры металла и тем самым упрочнить токоотводы [6]. Однако, наличие ячеек (пустых клеточек) в ленте существенно изменяет характер растекания металла при прокатке. На внутренней поверхности, образующей контуры ячеек, образуются различные дефекты. Особенно опасны микротрещины, прогрессирующие при дальнейших технологических деформациях и становящиеся при эксплуатации очагами ускоренной коррозии металла. Это сокращает срок службы свинцово-кислотных аккумуляторов. Итак, анализ современных технологий непрерывного изготовления токоотводов показал, что у каждого из применяемых способов существуют те или иные недостатки, снижающие качество полученных токоотводов.

Поэтому нами решалась задача увеличения долговечности (срока службы) свинцово-кислотных аккумуляторов и аккумуляторных батарей за счет повышения механической прочности и коррозионной стойкости положительных токоотводов.

Решение проблемы

В качестве решения этой задачи нами предложена усовершенствованная технология непрерывного изготовления токоотводов. Эта технология включает: литье полосы из свинцового сплава, выполняемое между двумя одинаковыми вращающимися барабанами, к которым подведено принудительное охлаждение с одинаковой интенсивностью теплоотвода; прокатку полосы, производимую при температуре 60–80 °С при степени обжатия 0,75–0,95; механическую штамповку ячеек, производимую прерывистым методом за счет периодического вдавлива-

ния пуансона в движущуюся ленту с одновременным его перемещением вместе с лентой с одинаковой скоростью. Токоотводы для свинцово-кислотных аккумуляторов изготавливались следующим образом (рис. 1). Низколегированный свинцово-сурьмянистый или свинцово-кальциевый сплав (массовое содержание свинца в сплавах составляет 96–99,5%; массовое содержание сурьмы в свинцово-сурьмянистых сплавах составляет 1,6–3,5%; массовое содержание кальция в свинцово-кальциевых сплавах составляет 0,04–0,15%, а массовое содержание олова 0,2–1,5%) готовят в котле 1 при температуре 450–520 °С, после чего по обогреваемой трубе 2 при той же температуре подают на одинаковые вращающиеся барабаны 3 для литья полосы с расходом металла 2000–4500 кг/ч. Струя свинцового расплава, попадая в пространство между двумя одинаковыми вращающимися барабанами 3, ограниченное с боков специальными щечками (на рис. 1 не показаны), образует некоторый объем, ширина верхней поверхности 4 (зеркала расплава) которого составляет 80–100 мм в плоскости рисунка. Диаметр обоих барабанов 3 составляет 400–500 мм; к обоим барабанам 3 подведено принудительное охлаждение с одинаковой интенсивностью теплоотвода порядка 13–42 кДж/с на каждый. Выполнение литья полосы между двумя одинаковыми вращающимися барабанами, к которым подведено принудительное охлаждение с одинаковой интенсивностью теплоотвода, позволяет практически устранить температурный градиент и тепловой поток в кристаллизующемся свинцовом сплаве. Это обеспечивает высокую однородность физико-химических свойств по толщине отлитой полосы 5. Таким образом, удастся существенно снизить количество дефектов структуры сплава, неизбежно образующихся при последующих технологических операциях – прокатке и механической штамповке. Итак, вращающиеся гладкие барабаны 3 охлаждают расплав до температуры кристаллизации, в результате чего на выходе образуется

полоса (сляб) 5 толщиной 8–15 мм и температурой 200–250 °С, движущаяся со скоростью 1–2 м/с. Тем-

пература подаваемого расплава, ширина его верхней поверхности 4, температура полосы 5, ее толщина,

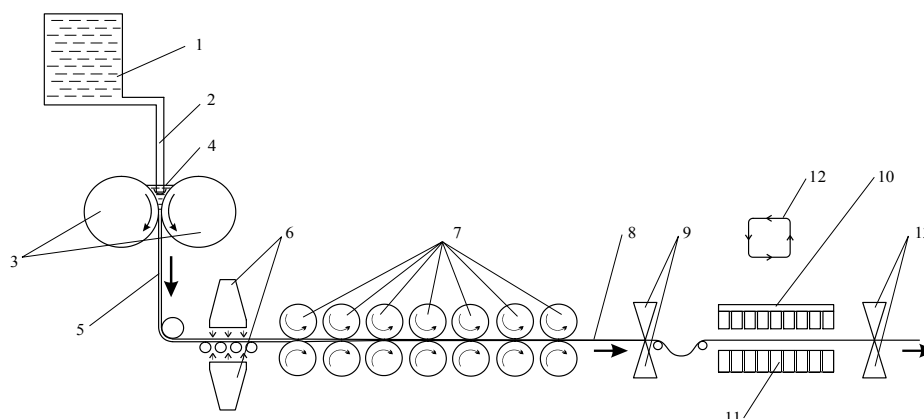


Рис. 1. Схематическое изображение технологического процесса непрерывного изготовления токоотводов

расход металла, состав свинцового сплава и интенсивность теплоотвода взаимосвязаны и позволяют реализовать технологию в конкретных условиях. При меньшей интенсивности теплоотвода (менее 13 кДж/с на каждый барабан) будут образовываться дефекты полосы, в частности не кристаллизуются ее края. При большей интенсивности теплоотвода (более 42 кДж/с на каждый барабан) будет происходить заклинивание полосы 5 между барабанами 3. При ширине верхней поверхности 4 расплава менее 80 мм и, одновременно, толщине полосы более 15 мм образуются дефекты по краям полосы вследствие неполного заполнения формы. При ширине верхней поверхности 4 расплава более 100 мм и, одновременно, толщине полосы менее 8 мм образуются дефекты в структуре сплава.

После отливки полосу 5 пропускают по направляющим роликам через узел охлаждения 6, где полосу 5 охлаждают с 200–250 °С до температуры прокатки. После этого полосу подвергают прокатке через прокатные валки 7 (прокатные клетки) при температуре 60–80 °С. На выходе из прокатных валков образуется лента 8 толщиной 0,75–2,00 мм. Прокатка полосы, производимая при указанной температуре (в диапазоне температур порога рекристаллизации) при степени обжатия $\delta = 0,75–0,95$ ($\delta = (d_1 - d_2)/d_1$, где d_1 и d_2 – толщина полосы и толщина готовой ленты, соответственно), позволяет достичь

максимального деформационного упрочнения свинцового сплава при сохранении достаточной его пластичности, увеличения коррозионной стойкости. При температурах вблизи точки рекристаллизации легче происходят деформационные процессы и ускоряется течение металла, но нагрева еще недостаточно для снятия внутренних напряжений, и они могут фиксироваться и накапливаться, образуя энергетическое обеспечение процессов образования мелких зерен при дисперсионном твердении (старении) сплава. Интервалы величин T и δ взаимосвязаны и установлены эмпирически. Как показали эксперименты, при температурах менее 60 °С и степени обжатия 0,75–0,95, в результате замедления полезных процессов, обжатие происходит с повышением плотности дислокаций и выходом их на поверхность, а также с образованием микротрещин, что снижает коррозионную стойкость сплава. При температурах более 80 °С и тех же степенях обжатия быстро снимаются внутренние напряжения в сплаве и уменьшается эффект упрочнения ленты в процессе дальнейшего старения. При степени обжатия менее 0,75 и температурах 60–80 °С снижается эффект деформационного упрочнения свинцового сплава, уменьшается твердение токоотводов в процессе старения. При степени обжатия более 0,95 и таких же температурах возникают различные дефекты (выход дислокаций, появление микротрещин, трещин и

объемных дефектов) вследствие чрезмерного продавливания металла через прокатные валки.

Ленту 8 обрабатывают на устройстве обрезки кромки 9, после чего пропускают через участок провисания, компенсирующий импульсы резкого изменения скоростей протяжки, а также разрывные напряжения при движении ленты 8 между установками, что является необходимым условием последующей штамповки ячеек. После этого производят механическую штамповку ячеек на устройстве штамповки, главными деталями которого являются пуансон 10 и матрица 11, между которыми проходит лента 8. Зубья пуансона 10, пробивая ячейки в ленте 8, входят в пазы матрицы 11. Характер движения пуансона 10 изображен кривой 12. Характер движения матрицы 11 возвратно-поступательный (вдоль направления движения ленты 8), причем скорость движения матрицы 11 строго согласована со скоростью продольного движения пуансона 10. Проведение механической штамповки ячеек прерывистым методом позволяет минимизировать количество образующихся при этом дефектов, таких как «задиры», «заусенцы», нарушения сплошности. Это достигается за счет периодического вдавливания пуансона в движущуюся ленту с одновременным его перемещением вместе с лентой с одинаковой скоростью. При периодическом вдавливании движение пуансона организуется таким образом, что обеспечивается достаточно короткий и в тоже время большой импульс давления на поверхность ленты; в этих условиях происходит качественная штамповка ячеек. Поскольку продольное движение ленты при этом не останавливается, пуансон, осуществив очередную операцию штамповки, одновременно перемещается вместе с лентой до момента начала возврата в исходную позицию, после чего вновь осуществляется та же операция, и так далее. Одинаковая скорость продольного движения ленты и продольного движения пуансона позволяет избежать деформации жилок токоотводов или их разрыва. Затем решетча-

тую ленту обрабатывают на устройстве высечки ушек 13, после чего она поступает на пастонамазочную машину с дальнейшим следованием технологического процесса до изготовления конечной продукции – аккумуляторов.

Оптимальные механические и температурные условия процесса, а также габаритные соотношения между соответствующими элементами инструмента и изделия получены экспериментальным путем в цеховых условиях.

Для того, чтобы удостовериться в эффективности усовершенствованной технологии непрерывного изготовления токоотводов, нами были проведены сравнительные испытания токоотводов на коррозионную стойкость, а также сравнительные испытания аккумуляторных батарей, в которых использованы усовершенствованные токоотводы, причем сравнение проводилось с технологией [6].

Сравнительные испытания токоотводов на коррозионную стойкость проводились в растворе серной кислоты (электролите) плотностью $1,28 \text{ г/см}^3$ при температуре 25°C . По 5 токоотводов от каждой технологии с одинаковым составом свинцового сплава (1,1 % Sn, 0,04 % Ca, 0,05 % Ag, 0,05 % Al) подвергались длительной анодной гальваностатической поляризации при плотности тока 10 мА/см^2 . Величина потери массы представлена в табл. 1, из которой видно, что токоотводы, изготовленные по новой технологии, отличаются большей коррозионной стойкостью. Об этом же свидетельствует и внешний вид токоотводов, который отличается наименьшими разрушениями конструкции.

Далее токоотводы участвовали в пастонамазке, сборке и формировании аккумуляторных батарей 6СТ-44А3. Произведенные батареи были подвергнуты испытаниям на электрические характеристики и долговечность, которые показали соответствие всех батарей требованиям ГОСТ 959 и EN 50342, а также 30%-ый прирост по стартерным характеристикам, увеличение долговечности в 2 раза (табл. 2).

Таблица 1

Результаты сравнительных испытаний токоотводов

№ п/п	Технология непрерывного изготовления токоотводов	Основные технологические операции	Потеря массы, %
1	Промышленная, согласно [6]	Литье на вращающемся профилированном барабане с получением ленты токоотводов, охлаждение ленты, пропускание ленты через гладкие прокатные валки	17,8
2	Представленная в настоящей работе	Литье полосы между двумя одинаковыми вращающимися барабанами; прокатка полосы, производимая при температуре 60-80°C при степени обжатия 0,75-0,95; механическая штамповка ячеек, производимая прерывистым методом за счет периодического вдавливания пуансона в движущуюся ленту с одновременным его перемещением вместе с лентой с одинаковой скоростью	9,4

Таблица 2

Результаты сравнительных испытаний аккумуляторных батарей
6СТ-44АЗ ($U_{\text{ном}} = 12 \text{ В}$, $C_{\text{ном}} = 44 \text{ А} \cdot \text{ч}$) по ГОСТ 959-91

№ п/п	Технология непрерывного изготовления токоотводов	Средняя емкость батарей, А·ч	Среднее напряжение на 30-й секунде разряда током 220 А	Средняя продолжительность разряда током 220 А	Среднее количество недельных циклов наработки на долговечность
1	Промышленная, согласно [6]	46,2	9,23	169	6,6
2	Представленная в настоящей работе	46,3	9,31	220	13

Заключение

Полученные результаты позволяют сформулировать вывод: усовершенствованная технология непрерывного изготовления токоотводов позволяет повысить коррозионную стойкость токоотводов, повысить электрические характеристики свинцово-кислотных аккумуляторов и их долговечность.

Дальнейшие научные исследования должны быть направлены на подробное изучение процессов, протекающих в низколегированных свинцовых сплавах при их упрочнении, на практическое усовершенствование промышленной технологии с целью повышения ее производительности при использовании низколегированных свинцово-кальциевых и свинцово-сурьмянистых сплавов.

Литература

1. Международный патент № WO 94/15375, МПК⁵ H01M 4/74; Оpubл. 07.07.94 г.
2. Заявка № 5-36909 Япония, МПК⁵ H01M 4/74, C23C26/00; Оpubл. 01.06.93 г.
3. Заявка № 5-9903 Япония, МПК⁵ H01M 4/82; Оpubл. 08.02.93 г.
4. Патент № 4544014 США, МКИ⁵ B22D 11/06. Оpubл. 01.10.85 г
5. Патент № 4982482 США, МКИ⁵ H01M 4/82. Оpubл. 08.01.91 г.
6. Next generation of continuous platemaking / Wirtz John O. // Batteries Int. – 1996. – № 26. – P. 56-57.

Поступила в редакцию 3.05.2007

Рецензент: д-р техн. наук, проф. В.А. Задонцев, Институт транспортных систем и технологий НАН Украины «Трансмаг», Днепропетровск.