

Antimonos ólomrácsok szilárdságnövelése

Dobránszky János–Precskó József

Bevezetés

A savas-ólom akkumulátorok gyártása során nagyon lényeges, hogy az öntött rácsok szilárdsága elérjen egy olyan értéket, amely a gyártási folyamat egyes szakaszaiban biztosítja, hogy a rácsok a mechanikai terhelések ellenére ne deformálódjanak. Csak olyan megoldások jöhetnek számításba, amelyek a kész akkumulátor elektromos, elektrokémiai és felhasználói tulajdonságait – s korántsem mellékesen: az árát – nem befolyásolják kedvezőtlenül.

A Perion Rt. és a BME együttműködésében olyan célt fogalmaztunk meg, hogy a savas-ólom akkumulátorok hagyományos Pb-Sb rácsötvetének szilárdságnövelési lehetőségeit feltárjuk. Az adott cél megvalósítására a szóbanforgó ötvözet (melynek kémiai összetétele súly%-ban: Sb = 1,70, Se = 0,024, As = 0,110, Sn = 0,054, Cu = 0,010, Bi = 0,019 továbbá 2 ppm Cd, 5 ppm Ni és 10 ppm Zn) azon jellegzetességét használtuk ki, hogy kitűnően alkalmazható a kiváló keményedésen alapuló, klasszikusnak mondható szilárdságnövelési módszer, ugyanis az antimon oldhatósága az ólomban a 252°C-on lehetséges 3,5 súly% értékről a hőmérséklettel rohamosan csökken.

Az ólomrács szerepe az akkumulátorban

A kentlemezes ólomakkumulátorok rácsainak két alapvető funkciójáról kell beszélni. Az egyik az aktívanyag mechanikai megtartása, hordozása, a másik az áramvezetés.

Tartó-hordozó funkció

Az ólomvegyületekből álló aktívanyagot speciális célgépek segítségével kenik, préselik a rácsszalák közé. A kenéstechnikától függően különböző méretű ólomkeret övezi a rácsszalákat, ami megvezeti a kenőhengert és távtartóként meghatározza a rácsba kenhető aktívanyag térfogatát. Rendkívül fontosak az ólomrácsok szilárdsági jellemzői, mivel az akkumulátor működése során többféle mechanikai igénybevétellel kell számolni. Az egyik ilyen igénybevétel a rázás, amely végigkíséri a rácsokat „életük” során a gyártás közben végzett szereléstől és anyagmozgatástól a gépjárműben történő működésig. A rezgés csökkenthető ékeléssel, műanyag kiöntéssel, de teljes mértékben nem küszöbölhető ki. A másik igénybevétel az aktívanyag folyamatos térfogatváltozása, mely a működésre jellemző töltés-kisütés eredménye. E térfogatváltozások folyamatos hajlítói igénybevételt jelentenek a rácsszalákra (egy targonca cellarácsánál akár 1000 fölötti ciklusszámmal is kalkulálhatunk). A harmadik igénybevétel csak a pozitív rácsokra jellemző, melyek esetében az akkumulátor működése folyamán, az üzemeltetési paraméterektől függően, a rács folyamatosan oxidálódik, változik a mérete, a térfogata. A méretnövekedés az előbb említett targonca cellánál az élettartam során több milliméter, amit a gyártók a póluscsok kialakításánál vesznek figyelembe.

A mechanikai jellemzők javítására az általában 99,98% tisztaságú ólomot antimonnal (1,4–10%), arzénnal, szelénnel, ónnal (0,01–0,2%), illetve egy másik ötvöztési rendszer szerint kalciummal (0,02–0,2%), alumíniummal, ónnal (0,02–0,7%) ötvözik. Természetesen az ötvözők mennyiségének határát szab az akkumulátor egyik legfontosabb jellemzője, a vízfogyasztás, amely az ötvözőtartalommal fordítottan arányos.

Áramvezető funkció

Nem kisebb fontosságú az előbb ismertetettnél a rácsok áramvezető funkciója. Különösen a nagy áramerősségű terheléseknek alávetett konstrukcióknál – a megfelelő aktívanyag-kihasználás érdekében – rendkívül fontos a megfelelő méretű és elrendezésű rácsszerkezet kialakítása. Itt is ki kell emelni a pozitív rácsokat, hiszen a kereszt-

metszet tervezésekor figyelembe kell venni a rácsszalák folyamatos oxidációját, és az élettartam utolsó szakaszában is biztosítani kell a megfelelő áramvezető keresztmetszetet.

A két itt említett rácsfunkció figyelembevételével, az akkumulátor méretétől és igénybevételétől függően, különböző méretű és konstrukciójú rácsokat alkalmaznak. Ezek megtervezésekor, mint már jeleztük, tekintettel kell lenni az akkumulátorok tömegének limitálására és a gazdaságossági tényezőkre is. A már említett két fő ötvöztési rendszerre visszautalva, a rácsötvetek kiválasztásánál a jellemző tendencia az Sb-tartalom csökkentése, illetve a kalcium antimont helyettesítő alkalmazása. Ezek a tendenciák helyezték előtérbe a rácsok szilárdságának öregítéssel történő növelését, ui. a csökkenő Sb-tartalom növeli a rácsok természetes keményedésének idejét, ami rontja a termelés rugalmasságát, növeli a raktározási igényt. Az alacsony hőmérséklet – téli tárolás – ugyancsak ezeket a hátrányos tényezőket erősíti.

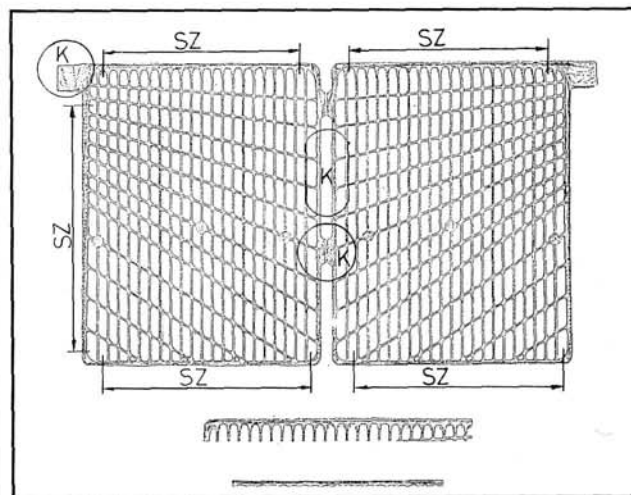
A vizsgálatok technikája

A témában közölt publikációk is alátámasztják, hogy az antimonos ötvöztetben a kiválókat képező zónák szubmikroszkópikusak, egyes ötvöztetekben pedig, amennyiben az öntést nem mélyhűtés és alacsony hőmérsékletű tárolás követi, a kiválasztási folyamatok gyors előrehaladása csak azok kései szakaszának megfigyelését teszi lehetővé. Ez a körülmény is indokolta, hogy olyan vizsgálati technikát alkalmazzunk, amely egyszerű és megbízható módszert jelent a rácsok anyagában bekövetkező szilárdságnövekedés ellenőrzésére.

Szakítóvizsgálat

A szakítóvizsgálattal a rácsanyagok szakítószilárdságát (R_m) és egyezményes folyáshatárát ($R_{p0,2}$) határoztuk meg, mint szilárdsági mérőszámokat. A vizsgálat céljára használt próbatesteket az 1. ábra szerint munkáltuk ki közvetlenül az öntött rácsból (SZ). Tehát nem külön formába öntött próbatesteket vizsgáltunk – ami egyébként szokásos gyakorlat volt mindeddig –, hanem a rácsokból, mint szerkezetekből vettük ki a próbatesteket, mégpedig olyan helyről, ami a rács egészének szilárdságát illetően eleve a leglényegesebb összetevő. A szakítószilárdság és az egyezményes folyáshatár meghatározásához az alábbi formulával számítottuk az S_0 effektív keresztmetszetet:

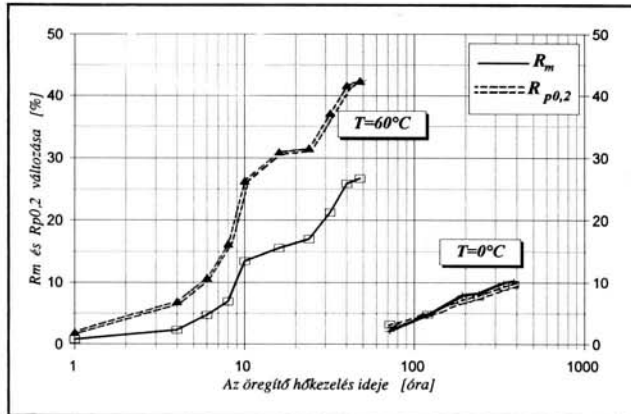
$$S_0 = \frac{D_N^2 \cdot \pi}{4}, (\text{mm}^2); \text{ és } D_N = \sqrt{\frac{4 \cdot M}{\rho \cdot \pi \cdot L_0}}, (\text{mm})$$



1. ábra. Mintavétel az öntött ólomrácsból

A képletekben D_n az „effektív átmérő”, M a próbatétel tömege, p az ötvözet sűrűsége, L_0 pedig a próbatétel hossza. A próbatételek hosszváltozásából a nyúlás is meghatározható, de jelen esetben számunkra ez érdektelen volt.

A rácsovözet szakítószilárdsága az öntést követően 37,8 MPa, egyezményes folyáshatára 27,2 MPa értékű volt. Ennek a kiinduló szilárdságnak a változását vizsgáltuk különböző tárolási és mesterséges öregítési feltételek hatására, ilymódon modellezve a gyártási technológia adott körülményeit. A 2. ábra mutatja be a szilárdsági jellemzők változását két különböző hőmérsékleten végzett öregítés után.

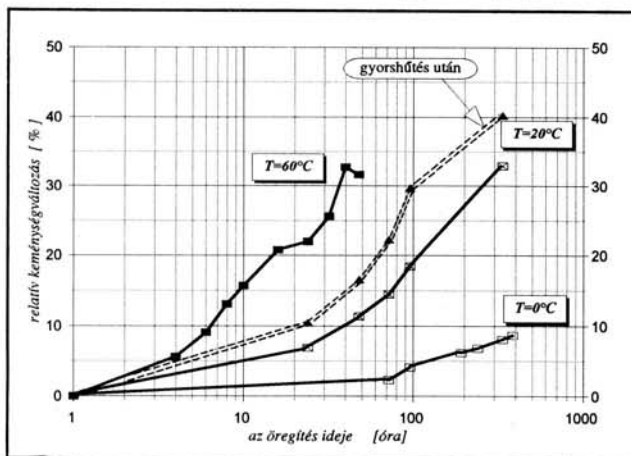


2. ábra. A szakítószilárdság (R_m) és az egyezményes folyáshatár ($R_{p0,2}$) százalékos változása az öregítő hőkezelés közben

A keménységmérés

A lágy ötvözetek keménységének méréséhez leginkább a Brinell-módszert alkalmazzák, így a témába vágó publikációk zöme is Brinell-keménység értékeket (HB) közöl. A vizsgálatokat 15,625 kp terheléssel, 2,5 mm átmérőjű golyóval, 15, illetve 30 s terhelési idővel végzik, általában 6–8 mm vastagságú próbatételeken.

A 0,8–1,5 mm vastagságú rácskereszteken való mérésekhez mi a kisterhelésű Vickers-keménységmérést alkalmaztuk 500 g terheléssel ($HV_{0,5}$) 15 s terhelési idővel. A próbatételeket a méréshez az 1. ábra K jelű helyeiről vágtuk ki. Előkészítésük 800-as finomságú csiszolópapíron nedves kézi csiszolással történt, polírozást nem alkalmaztunk. Az ötvözetből öntött rácscok átlagos keménysége közvetlenül az öntést követően: $HV_{0,5} = 11,9$ értékű volt. Ennek változását mutatjuk be a különböző öregítési feltételek hatására a 3. ábrán. Ezen az ábrán, az előzőleg bemutatottak mellett, látható a 20°C -on tárolt ötvözet keménységének változása is, mégpedig két különböző hűtési sebességgel kombinálva. Látható, hogy a levegőn lehűtött rácscok keménysége elmarad a vízben gyorsított rácscoktól. A keménység-növekedés eltérésnek mértéke a 15%-ot is eléri, a $HV_{0,5}$ keménység értékének



3. ábra. A relatív keménységváltozás az öregítő hőkezelés közben

eltérése pedig 10–12%. Azt az egyéb kísérleti tapasztalatok alapján tesszük hozzá, hogy a legmagasabb hőmérsékletől vízben lehűtött rácscok érhető el a legnagyobb keménység-növekedés.

A Pb-Sb kétalkotós ötvözetben az α -szilárdoldat maximális Sb-tartalma 252°C -on 3,5 súly%, a hőmérséklet csökkenésével pedig rohamosan csökken az oldható Sb-tartalom (korlátolt oldódás). 1,7% Sb-tartalomnál, tehát a vizsgált rácscokban, kb. 200°C -on indul meg az antimon kiválása, amely lassú hűtés esetén a csaknem tisztán Sb-tartalmú β -szilárdoldat nagy méretű, makroszkópikus csomóinak egyensúlyi második fázisként történő kiválását jelenti. Ellenben, ha a lehűtés gyors, az egyensúlyi kiválás nem tud végbemenni, az α -szilárdoldat nagymértékben túltelítetté válik, hiszen a szobahőmérsékleten egyensúlyi, néhány tizedszázalék Sb helyett ~1,7%-ot tartalmaz. A keményedési folyamat ennek a nemegyensúlyi, metastabil állapotnak az újrendeződését jelenti, melynek során olyan atomcsoportok, zónák jönnek létre, amelyek nagyon finom, diszperz eloszlást mutatnak az ólom mátrixban. A kiválások mátrixszal alkotott határfelülete koherens, de a koherencia romolhat a kiválási zónák méretének növekedésével. A kiválások jelentősen akadályozzák a diszlokációknak a mozgását, ami a keménység növekedésében fejeződik ki (a diszlokációk mozgásához szükséges feszültség ugyanis jelentősen megnövekszik, ha azoknak a mátrixszal koherens határokat képező kiválásokon kell „átvágni” magukat). A kiválási folyamatok a metastabil állapotból természetes módon is végbemennek (természetes öregedés) – ezt tükrözik az előző ábrák is –, de hőkezeléssel jelentősen meggyorsíthatóak (mesterséges öregítés), lévén ezek is termikusan aktivált folyamatok.

Összegzés

Az olyan ólomötvözetekben, amelyeknek a kémiai összetétele olyan, hogy valamely ötvöző oldhatósága a hőmérséklettel csökken, sikeresen alkalmazható szilárdságnövelő módszer a kiválások keményítés. A szakítóvizsgálatból meghatározott mechanikai tulajdonságok és a keménység relatív változását feltüntetve 2. és 3. ábra világosan jelzi hogy a vizsgált antimonos ólomötvözet esetén 10–12 óras hőkezeléssel számottevő szilárdságnövekedés érhető el, különösen az egyezményes folyáshatár növekedése jelentős, ami igen kedvező a feldolgozás során, ugyanakkor kb. 40 órán túl a hőtartási idő növelésének már nincs igazán kedvező hatása, sőt a túlóregítés veszélye léphet fel. Tapasztalataink és az előzőekben ismertettek alapján leszögezhető, hogy a lágy anyagok mechanikai tulajdonságainak vizsgálatára általunk alkalmazott metodika eredményes, alkalmazható. A Vickers-keménységmérés alkalmazása és a szerkezetből kimunkált próbatételekkel végzett szakítóvizsgálat szükséglettel teszi a vizsgálati próbatételek külön történő legyártását, tehát közvetlenül a gyártmány mechanikai tulajdonságai határozhatók meg a vizsgálatokból.

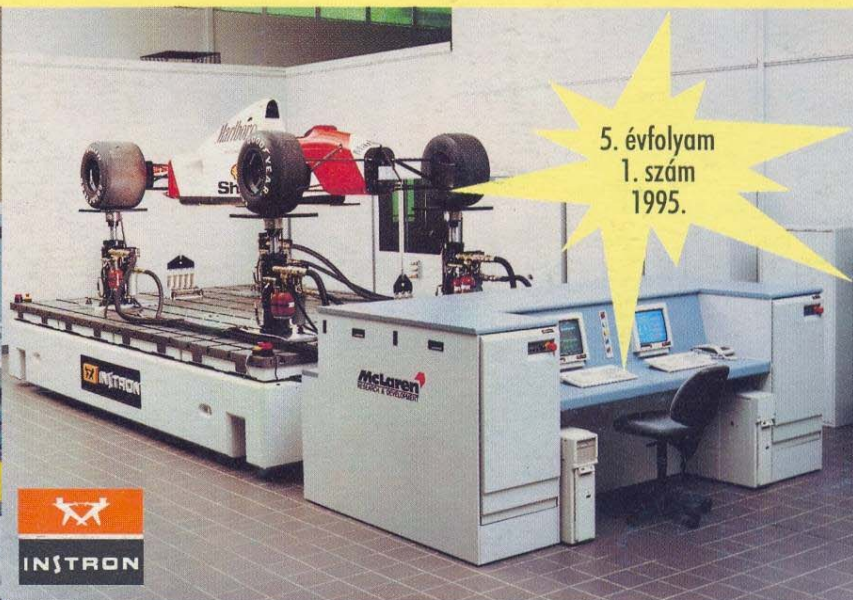
Felhasznált irodalom

- Prohászka János: A közepes hőmérsékleten igénybevett fémek szerkezeti anyagok mechanikai tulajdonságainak várható fejlődése, Műszaki Tudomány 44, 1971.
- W. F. Gillian–D. M. Rice: Grid-Alloy Age-Hardening and its Effect On Battery Manufacturing Processes, Journal of Power Sources, No. 38. 1992.
- D. Berndt: Stationary Lead-Acid Batteries With Selenium Alloys, VARTA, Spezial report, 1/1980.
- Lendvai János: Kiválások keményedés, Magyar Fizikai Folyóirat, XXIX. 3. 1981.
- Prohászka János–Répási Gellért: A szerkezeti acélok szilárdságnövelésének mechanizmusai, A szilárdtestkutatás újabb eredményei, Akadémia Kiadó, Budapest, 1988.
- Binary Alloy Phase Diagrams, szerk.: T. B. Massalski, ASM International, 1990.

951 019 146/147

ANYAGVIZSGÁLÓK LAPJA

MINŐSÉGBIZTOSÍTÁS • ÁLLAPOTELLENŐRZÉS



5. évfolyam
1. szám
1995.

