

Влияние примесей и легирующих элементов на физико-механические свойства сурьмянистых и кальциевых свинцовых сплавов

Ровин С.Л.¹, Насевич И.С.²

¹Белорусский национальный технический университет, ²УП «Технолит» (г.Минск)

Основным потребителем свинца сегодня является автомобильная промышленность, а именно – производство свинцово-кислотных аккумуляторных батарей, которое поглощает до 75% от общемирового выпуска свинца и свинцовых сплавов.

Свинцово-кислотные аккумуляторы – самые распространенные химические источники тока (ХИТ). Их история насчитывает уже более 150 лет, но на рынке ХИТ они, по-прежнему, занимают первое место. На их долю приходится более 80 % вырабатываемой химическими источниками энергии и 100% рынка аккумуляторов емкостью выше 500 А·ч. Это связано с тем, что такие батареи имеют ряд существенных преимуществ перед другими химическими аккумуляторами: высокие энергетические характеристики (40 – 50 Вт·ч/кг); относительно большой срок службы (5 – 6 лет); относительно низкий саморазряд (0.5 % в сутки); стабильное напряжение при разряде; возможность применения ускоренных зарядов; самую низкую стоимость [1].

Важнейшими требованиями, предъявляемыми сегодня к аккумуляторам, являются увеличение их срока службы, надежность и работоспособность, особенно при низких температурах. Определяющее влияние на эти характеристики оказывают используемые в АКБ решетки – токоотводы (положительные и отрицательные электродные пластины), борны, перемычки, которые должны обладать необходимой прочностью и твердостью, высокой проводимостью, коррозионной стойкостью и термодинамической устойчивостью. Кроме того, сплавы, из которых изготавливают токоотводы, должны обладать высокими литейными свойствами: хорошей жидкотекучестью, низкой температурой плавления и низкой склонностью к трещинообразованию. В процессе работы аккумулятора решетки, особенно положительные, подвергаются интенсивной коррозии и деформации, которая приводит к изменению линейных размеров рамки, короблению, разрыву отдельных жилок и выходу аккумулятора из строя. Факторы, способствующие увеличению механической прочности сплава, должны (при прочих равных условиях) уменьшать деформируемость решеток при работе аккумулятора.

Основными сплавами для изготовления решеток являются сурьмянистые и кальциевые сплавы. Тенденцией последнего времени является увеличение производства необслуживаемых АКБ и, соответственно, потребления низкосурьмянистых и кальциевых сплавов (таблица 1), доля последних при производстве решеток сегодня достигает уже 65-70% [1].

Таблица 1 - Состав типовых свинцовых низкосурьмянистых (Pb-Sb-Sn) и кальциевых (Pb-Ca-Sn) сплавов

Сплав	Химический состав, %											
	Основные компоненты			Примеси, не более								
	Сурьма	Олово	Кальций	Медь	Мышьяк	Алюминий	Висмут	Сурьма	Цинк	Железо	Серебро	Всего
Pb-Sb-Sn	1,5-2,5	1,5-2,5	-	0,2	0,05	-	0,03	-	0,001	0,005	-	0,3
Pb-Ca-Sn	-	0,5-0,25	0,06-0,15	0,005	0,002	0,03	0,027	0,005	-	0,005	0,005	0,1

Значительное повышение прочности и твердости свинцовых сплавов достигается только методом легирования, а, учитывая необходимость сохранения себестоимости АКБ и требуемого уровня электрофизических свойств токоотводов, особое значение приобретает микролегирование. Исследования показывают, что наиболее перспективным направлением повышения физико-механических свойств кальциевых сплавов, содержащих 0,06-0,15% Ca,

является микролегирование добавками серебра (0,007-0,015%) и бария (0,010-0,015%), а низкосурьмянистых сплавов (1,5-2,5% Sb) – добавками кадмия (1,0-1,5%) и олова (1,5-2,5%) (таблицы 2 и 3) [2,3].

Таблица 2 - Физико-механические свойства свинцово-сурьмяно-оловянных сплавов

№ сплава	Sb, мас. %	Sn, мас. %	Cd, мас. %	Твердость <i>HB</i> , кг/мм ²	Предел прочности на разрыв σ , кг/мм ²
1	2.6	1.5	-	18.3 ± 0.1	4.4 ± 0.1
2	1.9	2.0	-	16.5 ± 0.1	4.8 ± 0.1
3	1.5	3.0	-	11.4 ± 0.1	3.0 ± 0.1
4	1.5	4.0	-	12.9 ± 0.1	3.7 ± 0.1
5	1.5	-	1.5	11.4 ± 0.1	3.7 ± 0.1

Таблица 3 - Физико-механические свойства свинцово-кальциево-оловянных сплавов

№ сплава	Sn, мас. %	Ca, мас. %	Ag, мас. %	Ba, мас. %	Твердость <i>HB</i> , кг/мм ²	Предел прочности на разрыв σ , кг/мм ²
1	1.25	0.01	-	-	7.4 ± 0.1	1.4 ± 0.1
2	1.0	0.04	-	-	12.0 ± 0.1	1.4 ± 0.1
3	1.0	0.08	-	-	14.5 ± 0.1	2.4 ± 0.1
4	0.9	0.2	0.1	-	18.1 ± 0.1	2.4 ± 0.1
5	1.2	0.06	-	0.015	20.5 ± 0.1	2.4 ± 0.1

Введение кадмия в свинцово-сурьмяный сплав в равном по отношению к сурьме количестве приводит к связыванию сурьмы в интерметаллическое соединение CdSb и формированию структуры свинцового сплава с более высокими механическими, коррозионными и электрохимическими характеристиками. При введении кадмия микроструктура сплавов становится более однородной и мелкозернистой. Таким образом, кадмий оказывает не только легирующее, но и модифицирующее действие. Характерной особенностью Pb-Sb, легированного кадмием, является малая окисляемость, незначительный переход сурьмы на катод. Однако при этом отмечается недостаточная жидкотекучесть этого сплава. Кроме того, следует учитывать, что кадмий отличается высокой токсичностью и его использование требует решения сложных экологических задач, связанных с необходимостью обеспечения низкого содержания кадмия в воздухе на стадии приготовления и разлива сплава, и особенно в процессе переработки аккумуляторного лома.

Свинцово-кальциево-оловянные сплавы с низким содержанием кальция обладают более низкими механическими свойствами, чем малосурьмянистые сплавы. Повышение концентрации олова в свинцово-кальциево-оловянных сплавах до 1.0-1.5% приводит к повышению их коррозионной стойкости. По комплексному критерию качества (физико-механические, коррозионные и электрохимические свойства) наилучшими характеристиками обладают многокомпонентные свинцово-кальциево-оловянные сплавы, легированные серебром (1,25 % Sn; 0,06 % Ca; 0,023% Ag) и барием (1,2 % Sn; 0,06% Ca; 0,015 % Ba). Увеличение содержания кальция и легирование серебром и барием приводит к образованию сплавов с мелкозернистой структурой, что и обеспечивает росту их механических свойств [4].

В тоже время легированному серебром сплаву присущ и ряд недостатков: наблюдается их повышенная хрупкость литых токоотводов; во второй половине срока службы вследствие переноса и накопления серебра на отрицательных электродах, который обладает относительно низким значением водородного перенапряжения и не взаимодействует с водородом, наблюдается повышенное газовыделение.

Исследования выявили также положительное влияние на прочность и трещиностойкость кальциевых сплавов незначительных примесей серы (0,008-0,012%) и мышьяка (0,01-0,05%). Это позволяет использовать для микролегирования и модифицирования этих сплавов

некоторые из отходов производства свинца, например, желтые съемы, получаемые при рафинировании свинца марок С2 и С2С, а также при производстве селеновых свинцовых сплавов, и соответственно снизить расход дорогостоящих лигатур.

Литература

1. Русин, А.И. Свинцовые сплавы для современных аккумуляторов. Теория и практика / А.И. Русин, Л.Д. Хегай, С. Токарчук. – Владивосток: Дальнаука, 2008. – 221 с.
2. Иноземцева, Е. В. Влияние некоторых компонентов свинцово-сурьмяных и свинцово-кальциевых сплавов на их механические и коррозионные свойства / Е.В. Иноземцева, М.М. Бурашникова, И.А. Казаринов // Электрохимическая энергетика. – 2007. – № 4. – С. 196-199.
3. Каменев, Ю.Б. Влияние олова на характеристики сплавов pb-sb / Ю.Б. Каменев [и др.] // Электрохимическая энергетика. – 2008. – № 4. – С. 215-221.
4. Казача, Ю.И. Исследование механических свойств pb-ca-sn сплавов и лент для токоотводов герметизированных свинцово-кислотных аккумуляторов (vrla) / Ю.И. Казача [и др.] // Наука и прогресс транспорта. Вестник Днепропетровского национального университета железнодорожного транспорта – 2013. – № 2 (44). – С. 99-103.