

بررسی خواص ریختگی آلیاژهای سرب- کم آنتیموان حاوی مس

مهدی یاری^۱، علی محمدی^۲، اشکان بشیری^۲

۱- دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم و تحقیقات

۲- معاونت آموزش و پژوهش شرکت صبا باتری، گروه متالورژی

چکیده

با وجود اینکه امروزه آلیاژهای سرب کم آنتیموان به دلیل پتانسیل اضافی و خوردگی کمتر، در باتری‌های بدون نیاز به نگهداری استفاده می‌شود، اما به دلیل استفاده از سلنیم به عنوان اصلاح کننده ساختار مشکلات دیگری نظیر محیط زیست، قیمت تمام شده و راندمان تولید باعث شده است که از سایر عناصر مانند مس برای اصلاح ساختار استفاده شود. در این تحقیق نقش مس به عنوان عنصر جایگزین در آلیاژهای سرب- سلنیم در خواص ریختگی آلیاژ مورد بررسی قرار گرفته است. نتایج نشان می‌دهد که با افزایش مقدار مس در آلیاژ سرب کم آنتیموان اگرچه سیالیت کاهش یافته است، اما میزات اتلاف مذاب سرب و عناصر آلیاژی مخصوصاً در محدوده غلظتی ۰/۰۲ تا ۰/۰۴ درصد وزنی به شدت کاهش می‌یابد.

کلیدواژه:

۱- مقدمه

نقطه ذوب و افزایش سیالیت مذاب باعث بهبود قابلیت ریخته‌گری می‌شود. ولی آنتیموان فلز گرانبه‌ای است و قیمت تمام شده را افزایش می‌دهد که این باعث افزایش هزینه تولید شبکه می‌شود [۲]. ضمناً با افزایش آنتیموان سرعت دشارژ خود به خودی نیز افزایش می‌یابد. همچنین افزایش آنتیموان مقدار تصاعد گاز و مهاجرت یون‌های آنتیموان به سمت الکتروود منفی و سمی شدن این الکتروود در حین کار را افزایش می‌دهد [۱ و ۲]. این مساله برای وسایل نقلیه موتوری است که زمان نسبتاً طولانی برای فروش یا انتقال آنها به نقاط دوردست، صرف می‌شود، نکته قابل توجهی محسوب می‌شود. زیرا در این صورت نیاز به تهیه یک آلیاژ است که با آن باتری‌هایی تولید کرد که نیاز به

از آنجا که سرب خالص بسیار نرم است و نمی‌تواند به عنوان شبکه باتری‌های ذخیره استفاده شود، آنتیموان به سرب اضافه می‌شود تا استحکام و قابلیت ریخته‌گری شبکه‌ها افزایش یابد. بنابراین شبکه‌های باتری‌های ذخیره سرب اسیدی، معمولاً از آلیاژ Pb-Sb که حاوی ۴ تا ۱۱ درصد آنتیموان است، تهیه شده‌اند [۱]. آنتیموان استحکام و خواص ریختگی سرب خالص را بهبود می‌بخشد [۲]. برای این منظور سال‌های زیادی است که آلیاژهای پایه سرب با ۴/۵ تا ۱۲ درصد آنتیموان برای تهیه شبکه‌های باتری استفاده می‌شود. از طرفی آنتیموان با کاهش

باتری‌هایی تولید کرد که سرعت دشارژ خود به خودی آنها کم است، استحکام سیکلی آنها زیاد است و نیاز به نگهداری ندارند. ولی از آنجا که آنتیموان تنها آلیاژی است که در آلیاژهای پایه سرب استفاده می‌شود، در عمل کاهش مقدار آن تا ۴٪ امکان‌پذیر نیست. تلاش برای تهیه شبکه‌های باتری سرب اسیدی حاوی ۱/۰ تا ۳/۵ درصد آنتیموان با شکست مواجه شده است. زیرا این شبکه‌ها ترد هستند و تمایل به شکست دارند. این پدیده در اثر انجماد و تشکیل دندریته‌های درشت، و با ایجاد عیوب ریخته‌گری مانند مک‌های انقباضی، تخلخل‌های میکرونی و غیره، رخ می‌دهد. به عبارت دیگر شبکه‌های ریخته شده ترد و مستعد به ترک خوردن هستند. با افزودن سایر عناصر آلیاژی از پدیده ترک خوردن در این آلیاژها جلوگیری می‌شود [۲-۵].

برای ریخته‌گری مداوم، آلیاژ باید محدوده دمایی لیکوئیدوس به سالییدوس باریکی داشته باشد و آلیاژ همانند یک فلز خالص و یا آلیاژ با ترکیب یوتکتیک در یک دمای ثابت منجمد شود. بنابراین برای ریخته‌گری مداوم آلیاژهای کم آنتیموان باید عناصر آلیاژی ریزکننده دانه‌ها، مانند سلنیم، گوگرد، مس و کادمیم افزوده شود. عناصر آلیاژی که به عنوان اصلاح کننده ساختار معرفی می‌شوند، با ریز کردن دانه‌های دندریته مشکلات مربوط به ریخته‌گری را کاهش می‌دهند. در ذیل به معروف‌ترین آنها که در شبکه‌های سربی استفاده شده است، شامل کادمیم، فلزات قلیائی خاکی مانند سدیم، سلنیم، گوگرد و مس است [۵].

در این میان، سلنیم در آلیاژهای سرب- کم آنتیموان کاربرد بیشتری دارد و شناخته شده‌تر است. سلنیم تمایل به ترک خوردن را کاهش می‌دهد. اگر به آلیاژ سرب- کم آنتیموان، ۰/۰۰۵ تا ۰/۱ درصد سلنیم به عنوان ریزکننده دانه اضافه شود، می‌توان آلیاژ را مستقیماً بدون اینکه دچار پارگی داغ شود ریخته‌گری کرد. مخترعان مختلف استفاده از سلنیم را به عنوان ریز کننده دانه در آلیاژهای کم آنتیموان پیشنهاد نموده‌اند [۲-۶]. اما استفاده از سلنیم به عنوان اصلاح کننده ساختار با مشکلاتی نیز مواجه است [۲-۶]. اگر مقدار زیادی از این عناصر ریزکننده دانه‌ها استفاده شود، اثر معکوس در فرایند ریخته‌گری دارند و با تشکیل رسوبات، سیالیت آلیاژ مذاب را کاهش می‌دهند. ضمناً

نگهداری نداشته باشد، استحکام سیکلی آن زیاد باشد، سرعت دشارژ خود به خودی آن کم باشد و فرایند تولید آن ساده باشد. برای رفع این مشکلات عموماً دو راه حل ممکن پیشنهاد می‌گردد: ۱- استفاده از آلیاژهای سرب کلسیم و ۲- کاهش مقدار آنتیموان در آلیاژ سرب - آنتیموان. با توجه به مشکلات مربوط به آلیاژهای سرب - آنتیموان، از ابتدای دهه ۱۹۴۰ میلادی، آلیاژهای سرب - کلسیم به عنوان جایگزین آلیاژهای سرب- آنتیموان ارائه شدند [۳]. مزایای استفاده از این آلیاژها عبارتند از هدایت و استحکام کششی مناسب آلیاژ، مصرف آب کمتر در حین کار باتری، کاهش میزان تصاعد و تولید گاز و میزان دشارژ خود به خودی کمتر. اما مشکلی که در رابطه با شبکه‌های سرب- کلسیم مطرح است، پدیده رشد است. به مرور زمان رسوبات Pb_3Ca در مرز دانه‌ها تشکیل می‌شود که باعث افزایش حجم شبکه سربی می‌شود. این باعث ایجاد تنش و در نهایت شکست در پانل‌ها و ترمینال‌های شبکه می‌شود. مشکل دیگری که در باتری‌های با شبکه از جنس آلیاژ سرب - کلسیم تهیه می‌شود، کاهش شدید ظرفیت باتری است. نتایج آزمایشات وجود یک لایه پسیو از سولفات سرب در بین شبکه و مواد فعال نشان می‌دهد. این باعث کاهش هدایت مواد فعال و توزیع جریان در شبکه و در نتیجه کاهش شدید ظرفیت باتری‌ها می‌شود.

در یک ثبت اختراع [۴]، آلیاژهای فاقد آنتیموان برای تهیه شبکه‌های باتری‌های ذخیره سرب اسیدی ارائه گردید. این آلیاژها حاوی سرب، تلوریم، نقره و آرسنیک هستند. با این وجود این آلیاژها بسیار نرم هستند و برای تکنولوژی باتری‌های ذخیره مناسب نیستند. به عبارت دیگر نمی‌توان مقدار آنتیموان در آلیاژ را به صفر رساند. به این ترتیب تلاش می‌شود مقدار آنتیموان در شبکه‌های باتری را به حداقل مقدار ممکن رساند. در این رابطه آلیاژهای از سرب با آنتیموان کم که حاوی ۰/۰۵ تا ۱/۵ درصد و ترجیحاً ۰/۴ تا ۰/۵ درصد آنتیموان هستند ارائه گردید. ترجیحاً مقدار آنتیموان کمتر از ۱/۵ درصد در نظر گرفته شده است. البته آلیاژهای سرب- آنتیموان مشکلات مربوط به آلیاژهای سرب با فلزات قلیایی مخصوصاً آلیاژهای سرب- کلسیم که مهمترین آن اتلاف فلز مذاب است را ندارند [۵]. مزیت آلیاژهای سرب با آنتیموان کم این است که می‌توان

جدول(۱): ترکیب شیمیایی آلیاژهای مورد استفاده شرکت باتری سازی نیرو

Pb	Cu	S	As	Sn	Sb
۹۰٪	۰.۰۰۱-۰.۰۰۲٪	۰.۰۰۱-۰.۰۰۲٪	۰.۰۰۱-۰.۰۰۲٪	۰.۰۰۱-۰.۰۰۲٪	۰.۰۰۱-۰.۰۰۲٪

از تشکیل سرباره بر روی فلز مذاب جلوگیری می کند و مقدار سرباره ایجاد شده تا ۸۰٪ کاهش می یابد. بنابراین در این تحقیق، اثر مس به عنوان جایگزین سلنیم در آلیاژهای سرب- کم آنتیموان بر روی خواص ریخته گری آلیاژهای سرب کم آنتیموان مورد بررسی قرار گرفته است. برای این منظور ویژگی هایی مانند حجم سرباره تشکیل شده، سیالیت و اتلاف عناصر آلیاژی مورد ارزیابی قرار گرفته است.

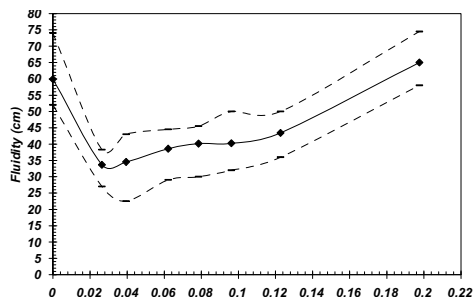
۲- آزمایشات

در این تحقیق آلیاژ پایه همان آلیاژ سرب- سلنیم که در گروه ذوب فلزات فجر تولید می شود، در نظر گرفته شد. ترکیب شیمیایی این آلیاژ در جدول(۱) آورده شده است. تنها تغییر اعمال شده در این است که عنصر آلیاژی سلنیم حذف شده و به جای آن بین صفر تا ۲۰۰۰ ppm، عنصر مس به عنوان اصلاح کننده ساختار افزوده شده است. برای تهیه آلیاژ از یک بوته ۴۰ کیلوگرمی که با استفاده از یک کوره الکتریکی بوته ای حرارت داده می شود، استفاده گردید. سرب نرم (حداکثر ناخالصی ۵۰ppm) پس از توزین، ذوب می شود. برای ارزیابی سیالیت مذاب، از قالب سیالیت حلزونی یا اسپیرال استفاده شد. از این قالب ها معمولاً برای اندازه گیری سیالیت مذاب چدنی یا آلومینیومی در قالب های ماسه ای استفاده می شود. اما برای آلیاژهای سربی یک قالب فلزی از جنس چدن خاکستری تهیه شد. با استفاده از المان های حرارتی و یک ترموکوپل دمای قالب قابل کنترل شد و در تمام آزمایشات دمای قالب °C ۲۰۰ در نظر گرفته شد. در این آزمایش مذاب در دمای °C ۵۰۰، با استفاده از ملاقه در داخل حوضچه قالب ریخته گری می شوند. در نهایت طولی که مذاب در قالب طی می کند به عنوان معیاری از سیالیت ارائه می شود. برای هر ترکیب شیمیایی از مذاب، آزمایش ۱۵ بار تکرار شده و مقدار میانگین داده ها بعد از حذف نتایج غیر منطقی، به عنوان سیالیت بیان می شوند. برای تخمین وزن سرباره ایجاد شده سطح مذاب کاملاً از سرباره تمیز شده و مذاب با استفاده از یک همزن با پره های تیغه ای با دور گردش ثابت به مدت دو ساعت همزده شد. در نهایت سرباره تشکیل شده پس از جمع آوری توزین شد. دمای مذاب در تمام مدت آزمایش

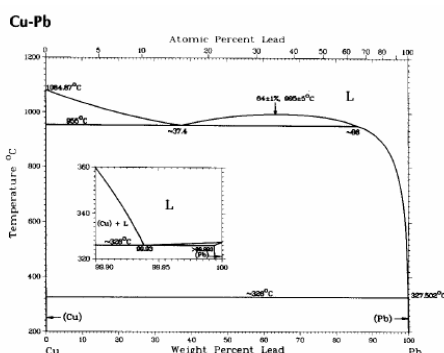
مشکل دیگری که در رابطه با آلیاژهایی که از سلنیم به عنوان ریز کننده ساختار استفاده می کنند این است که این آلیاژها زمانی به سختی مورد نظر می رسند که مقدار آنتیموان آن بیشتر از ۶٪ باشد. از طرفی میزان پرت سلنیم در حین ریخته گری بسیار زیاد است و همچنین قیمت سلنیم بسیار بالا است و با توجه به افزایش روزافزون قیمت فلزات استفاده از این عنصر آلیاژی مقرون به صرفه نمی باشد. در نهایت لازم به ذکر است که وزن مخصوص سلنیم بسیار کمتر از سرب است و افزودن آن به سرب مذاب با مشکلاتی همراه خواهد بود.

بنابراین امروزه تلاش می شود که از سایر عناصر آلیاژی به عنوان اصلاح کننده ساختار استفاده شود. یکی از این عناصر گوگرد است. گوگرد همان اثر سلنیم را در قابلیت ریخته گری دارد و می تواند جایگزین مناسبی برای آن باشد. این باعث می شود که هزینه کاهش یابد و مقدار سمیت در مقایسه با سلنیم کمتر شود. زیرا حداکثر مقدار مجاز سلنیم در محیط کار فقط یک دهم گوگرد است. ضمناً مقدار گوگرد مورد نیاز برای همان تاثیر گذاری کمتر از سلنیم است. البته از نظر تولید و بازیافت از شبکه های قراضه، استفاده از گوگرد مناسب تر است. گوگرد نه تنها بسیار ارزان تر از سلنیم است، بلکه مقدار گوگرد مصرف شده خیلی کمتر از سلنیم است. مزیت دیگر گوگرد این است که گوگرد حجم سرباره زیادی تولید نمی کند و وقتی که گوگرد کاملاً وارد آلیاژ شده است، به سرعت از ماده مذاب نمی سوزد و پرت نمی شود.

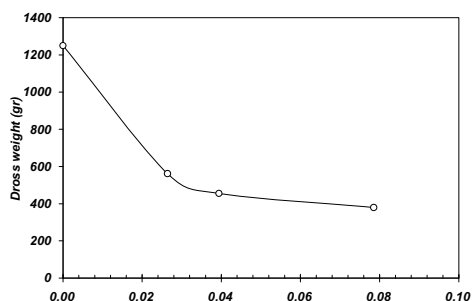
اما عنصر آلیاژی دیگری که می تواند جایگزین سلنیم شود، مس است. مقدار مس در آلیاژ سرب آنتیموان بین ۰/۰۵ تا ۰/۱ درصد وزنی در نظر گرفته می شود تا نتایج خوبی را به دست دهد. مزیت دیگر استفاده از مس مربوط به این واقعیت است که



شکل (۱): تغییرات سیالیت با مقدار مس در آلیاژ



شکل (۲): دیاگرام فازی سرب - مس



شکل (۳): تغییرات وزن سرباره تشکیل شده بعد از ۲ ساعت همزدن مذاب در

دمای ۵۰۰ °C

$$\log(X_{Cu}) = -\frac{3500}{T} + 2.261$$

در این رابطه X_{Cu} نشان دهنده حلالیت مس در سرب مذاب است. فرض می‌شود که مس از قانون هنری تبعیت می‌کند. با کاهش دما حلالیت مس کاهش می‌یابد. چون Cu تابع قانون هنری است ($a_{Cu}^h = \gamma_{Cu}^0 \times X_{Cu}$) و بنابراین Pb تابع قانون راولت است و در نتیجه $X_{Pb} = a_{Pb}$. مس در سرب مذاب تا یک

محدوده ۵۰۰ °C تا ۵۵۰ °C کنترل گردید. پس از پایان مرحله همزدن و توزین سرباره تشکیل شده، ترکیب شیمیایی مذاب با استفاده از روش کوانتومتری اندازه‌گیری شد تا میزان اتلاف عناصر آلیاژی بعد از دو ساعت همزدن مشخص گردد.

۳- نتایج

نمودار شکل (۱) تغییرات سیالیت مذاب با مقدار مس در مذاب را نشان می‌دهد. همانطور که ملاحظه می‌شود، با توجه به منحنی شکل (۱) با افزایش مقدار مس در آلیاژ تا غلظت ۰/۰۴ درصد وزنی سیالیت کاهش می‌یابد و مجدداً با افزایش بیشتر غلظت سیالیت افزایش می‌یابد. البته میزان افزایش سیالیت در محدوده ۰/۰۶ تا ۰/۰۸ درصد وزن کم و ناچیز است. به نظر می‌رسد که با تشکیل فاز یوتکتیک و کاهش نقطه ذوب، سیالیت افزایش یابد. اما نتایج بدست آمده خلاف واقع را نشان می‌دهد. دیاگرام فازی سرب- مس در شکل (۲) مشاهده می‌شود. این نمودار شامل یک نقطه یوتکتیک در دمای ۳۲۷/۵ °C و غلظت ۰/۱ درصد مس (یا ۹۹/۹٪ سرب) است. از آنجا که این نقطه بسیار به ترکیب شیمیایی سرب خالص نزدیک است، امکان نمایش آن با مقیاس نمودار حاضر وجود ندارد. این سیستم نمونه‌ای از عناصری که در حالت جامد با یکدیگر مخلوط نمی‌شوند، است. در دمای محیط حلالیت مس در سرب کمتر از ۰/۰۰۷ درصد و حلالیت سرب در مس در محدوده بین ۰/۰۰۵ تا ۰/۰۰۲ درصد Pb است. لذا محلول‌های جامد انتهایی تقریباً عناصر خالص هستند [۷].

همچنین لازم به ذکر است که مونوتکتیک‌ها نوع دیگری از استحاله سه جری هستند که در آنها یک فاز مایع به یک فاز جامد و یک فلز مایع با ترکیب شیمیایی متفاوت تبدیل می‌شود. استحاله مونوتکتیک به شکاف‌های حلالیت موجود در مایع مربوط می‌شوند. همانطور که در شکل (۲) مشاهده می‌شود، واکنشی از این نوع در سیستم سرب- مس در دمای ۹۵۵ °C و در ترکیب Pb ۳۷/۴٪ اتفاق می‌افتد. شکاف حلالیت مایع دقیقاً در سمت راست نقطه مونوتکتیک قرار دارد [۷]. Pb در مس جامد حل نمی‌شود. حلالیت مس مذاب در دمای کمتر از ۸۵۰ °C با استفاده از رابطه زیر نشان داده می‌شود [۸]:

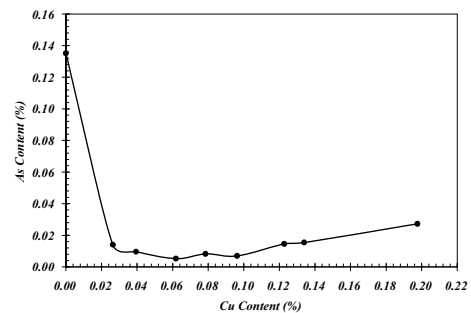
۵۵۰ °C، با افزایش مس در مذاب سیالیت کاهش می‌یابد و در غلظت‌های زیاد مس که شرایط مناسبی را برای استفاده در شبکه باتری فراهم نمی‌آورد، مجدداً سیالیت افزایش می‌یابد.

شکل (۳) تغییرات سرپاره تشکیل شده با مقدار مس را نشان می‌دهد. همانطور که ملاحظه می‌شود، با افزایش مقدار مس مقدار سرپاره تشکیل شده کاهش می‌یابد. این مقدار از کاهش در غلظت‌های کم مس یعنی ۰/۰۲ درصد بیشتر است. نتایج مشابه توسط سایر محققین نیز مشاهده شده است. شکل‌های (۴) تا (۶) نیز میزان اتلاف عناصر آلیاژی در پایان همزدن مذاب را نشان می‌دهد. میزان کاهش اتلاف آرسنیک، قلع و آنتیموان در غلظت‌های کم از مس به وضوح مشخص است. اگرچه این کاهش در اتلاف عناصر آلیاژی برای آرسنیک با افزایش بیشتر مس ادامه می‌یابد، اما برای قلع و آنتیموان این اثر برعکس است. این پدیده را می‌توان به تشکیل ترکیبات بین فلزی بین عناصر آلیاژی مربوط کرد. به نظر می‌رسد که آرسنیک با مس تشکیل ترکیب بین فلزی نمی‌دهد. از طرفی تشکیل ترکیبات بین فلزی بین مس و قلع و مس و آنتیموان ثابت شده است.

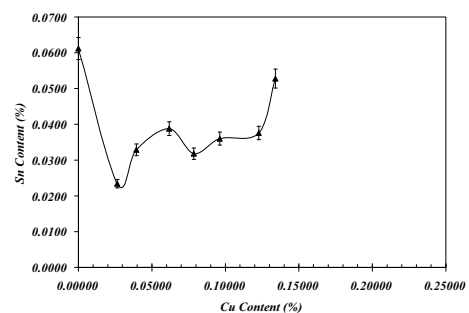
در نهایت لازم به ذکر است که در غلظت‌های بین ۰/۰۲ تا ۰/۰۴ درصد وزنی مس، کمترین اتلاف عناصر آلیاژی وجود دارد.

۴- نتیجه گیری

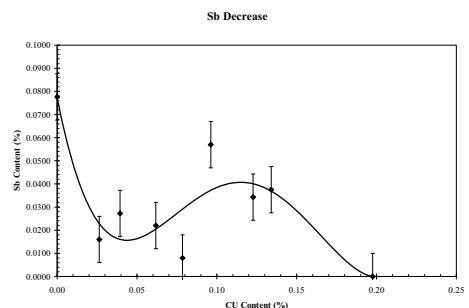
با افزایش مقدار مس در آلیاژ سرب کم آنتیموان اگرچه سیالیت کاهش یافته است، اما میزات اتلاف مذاب و عناصر آلیاژی مخصوصاً در محدوده غلظتی ۰/۰۲ تا ۰/۰۴ درصد وزنی به شدت کاهش می‌یابد.



شکل (۴): تغییرات اتلاف آرسنیک (As) با مقدار مس موجود در آلیاژ



شکل (۵): تغییرات اتلاف قلع (Sn) با مقدار مس موجود در آلیاژ



شکل (۶): تغییرات اتلاف آنتی موان (Sb) با مقدار مس موجود در آلیاژ

حدی حل می‌شود و پس از آن حل نمی‌شود و لذا $a_{Cu} = 1$ خواهد شد. بنابراین به نظر می‌رسد که تغییرات سیالیت در آلیاژ سرب حاوی مس وابستگی زیادی به حلالیت مس در سرب و همچنین واکنش مونوتکتیک داشته باشد. در نتیجه این واکنش یک فاز مایع غنی از مس تشکیل می‌شود که وزن مخصوص کمتری دارد و در بالای مذاب تجمع خواهد کرد. در عمل نیز در غلظت‌های زیاد از مس این مذاب غنی از مس مشاهده گردید [۸]. در نهایت لازم به ذکر است که در دمای ریخته‌گری

۵- منابع

- [1] S. Ch. Nijhawan et al, "Lead alloy for battery grid", US patents No. US 3,990,893, Nov. 1976
- [2] A. Ueberschaer, "Lead antimony alloy", US patents No. US 3,993,480, Nov. 1976
- [3] Carry O'Donell et al, "A comparison of Lead-Calcium and Lead-Selenium alloys: separating fact from fiction"
- [4] E. Nann et al, "Low antimony lead alloy", US patents No. US 4, 310, 353, Jan. 1982
- [5] Mao, "Battery electrode grids made from tin-lithium-lead alloy", US patents No. US 3,647, 545, march 1979
- [6] Rao et al, "Alkali metal containing battery grid lead alloy", US patents No. US 4, 159, 908, July. 1979
- [7] R. Reed-Hill et al, "Physical metallurgy principles", 3rd ed. 1992
- [8] D. R. Gaskell, " introduction to the thermodynamics of materials", 3rd ed., 1995