

锑对铅酸蓄电池端子强度的影响

刘洪海¹, 李从根¹, 许乃平², 林贤清², 魏晓磊², 李帅¹

1. 启征新能源汽车(济南)有限公司, 山东 济南 250000

2. 浙江吉润汽车有限公司宁波杭州湾分公司, 浙江 宁波 315000

DOI:10.61369/ME.2025050014

摘 要 : 低铅-锑合金已经成功应用在铅酸蓄电池生产过程中^[1], 低铅-锑合金可以降低硫酸腐蚀, 提高铅酸蓄电池寿命。通过金相分析发现锑含量在接近3%时: 铅锑合金的金晶粒更加细致, 排列更加规则; 通过压力测试发现锑含量在接近3%时: 铅锑合金的韧性、延展性更好; 通过拉力测试发现锑含量在接近3%时: 铅锑合金的延展率、抗塑性更好。

关 键 词 : 铅锑合金; 锑; 漏液; 延展性; 抗塑性

The Influence of Antimony on the Terminal Strength of Lead-Acid Batteries

Liu Honghai¹, Li Conggen¹, Xu Naiping², Lin Xianqing², Wei Xiaolei², Li Shuai¹

1. Qizheng New Energy Automobile (Jinan) Co., LTD., Jinan, Shandong 250000

2. Ningbo Hangzhou Bay Branch of Zhejiang Jirun Automobile Co., LTD., Ningbo, Zhejiang 315000

Abstract : Low-lead-antimony alloys have been successfully applied in the production process of lead-acid batteries^[1]. Low-lead-antimony alloys can reduce sulfuric acid corrosion and increase the service life of lead-acid batteries. Through metallographic analysis, it was found that when the antimony content is close to 3%, the gold crystal grains of the lead-antimony alloy are more fine and the arrangement is more regular. Through pressure tests, it was found that when the antimony content is close to 3%, the toughness and ductility of the lead-antimony alloy are better. Through tensile tests, it was found that when the antimony content is close to 3%, the ductility and plasticity resistance of lead-antimony alloys are better.

Keywords : lead-antimony alloy; antimony; leakage; ductility; anti-plasticity

引言

研究发现: 铅锑合金中锑含量小于3.5%时: 锑主要以固溶体的形式存在于铅基体中, 通过固溶强化提高合金的强度和硬度, 随着锑含量的增加, 合金的强度和硬度线性上升^[2]; 锑含量在3.5%~10%时: 锑含量超过溶解度后, 形成第二相(如 Sb_3Pb_4), 进一步强化合金, 合金的强度和硬度继续增加, 但增速减缓^[3]; 锑含量高于10%时: 过高的锑含量会导致合金脆性增加, 延展性和韧性下降^[4], 虽然强度和硬度可能继续提高, 但合金的综合性能会变差。

铅锑合金经广泛应用于电缆护套、减摩轴承、焊料和铅酸蓄电池等工业制造^[5], 铅酸蓄电池制造过程中, 铅锑合金中的锑含量大多在2.5%~6%之间, 铅锑合金具有易于铸造、机械强度高等优点。但是由于锑加速了电池中正极板栅的腐蚀和电池的自放电, 缩短了电池的使用寿命。对铅锑合金的研究几乎全部集中在正极板栅上, 关于铅锑合金铸造的铅酸蓄电池端子强度的报道很少。

根据国际能源署(IEA)的数据, 截至2023年底, 全球轻型汽车保有量约为14.74亿辆。作为车辆启动电源与12V用电器电源, 铅酸蓄电池质量问题依然是车辆使用过程中的重要问题。根据某车企统计数据, 2022年由某蓄电池生产厂家(下述由厂家1代替)提供的铅酸蓄电池发生128起蓄电池端子漏液问题, 针对该问题某车企联合厂家1进行如下改善:

一、市场调研

针对电池生产厂家1蓄电池漏液问题, 对某车企另外两家蓄电池提供生产厂家(下述由厂家2与厂家3代替)开展横向调查,

2022年除去由于外力破坏影响厂家2&3铅酸蓄电池本身发生漏液问题基本没有, 而厂家1铅酸蓄电池本身发生漏液问题有128起, 厂家2&3铅酸蓄电池漏液问题数量远远低于厂家1:

调查发现: 1. 厂家1&2&3铅酸蓄电池端子生产工艺都是浇铸

作者简介: 刘洪海(1988-), 男, 山东沂水人, 硕士, 研究方向: 主要从事蓄电池研发、制造、应用及管理工作。已发表论文3篇。

+冷轧工艺；2.相同类型（T2）端子，厂家1&2&3设计相同，如图1；3.厂家1制造铅酸蓄电池端子使用的铅锑合金（1#铅锑合金）与厂家2&3制造铅酸蓄电池端子使用的铅锑合金存在锡含量差异，厂家1端子铅锑合金中锡含量高于厂家2&3，厂家1现有铅锑合金与厂家2&3铅锑合金对比分析如下表1：

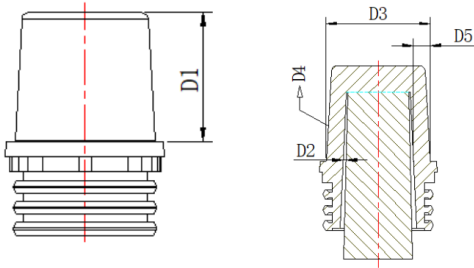


图1 铅酸蓄电池 T2端子设计图

D1：端子高度，D2：极柱与铅套间隙，D3：底部直径，D4：端子锥度，D5：端子壁厚

表1：各厂家端子合金成分

厂家	项目	化学成分			
		锑 (Sb)	锡 (Sn)	砷 (As)	铜 (Cu)
厂家2	标准	2.7 ± 0.2%	0.25 ± 0.02%	0.15 ± 0.05%	≤ 0.01%
	正极	2.9	0.235	0.108	0.002
	负极	2.9	0.236	0.115	0.001
厂家3	标准	3.05 ± 0.15%	0.2 ± 0.05%	0.225 ± 0.075%	0.075 ± 0.025%
	正极	2.97	0.2	0.207	0.0602
	负极	3.03	0.199	0.211	0.0633
厂家1 1#合金	标准	3.7 ~ 3.9%	0.25 ~ 0.35%	0.15 ~ 0.18%	0.04 ~ 0.05%
	正极	3.79	0.207	0.169	0.0456
	负极	3.71	0.211	0.164	0.0437
厂家1 2#合金	标准	2.65 ~ 2.9%	0.15 ~ 0.3%	0.145 ~ 0.18%	0.035 ~ 0.05%
	正极	2.78	0.28	0.168	0.041
	负极	2.76	0.277	0.17	0.035

（一）金相分析

根据厂家2&3端子合金组成对比，厂家1使用其公司锡含量与厂家2&3相近的2#铅锑合金（2#铅锑合金与1#铅锑合金对比如表1）进行生产制造铅酸蓄电池端子套，对改善前后端子进行金相分析对比如图2，通过金相分析：2#铅锑合金比1#铅锑合金晶粒更加细致，排列更加规则，金相结果证明2#铅锑合金延展性要优于1#铅锑合金。

根据霍尔-佩奇关系（Hall-Petch Relationship）：

$$\delta y = \delta 0 + k_y / \sqrt{d}$$

σ_y = 材料屈服强度，

δ_0 = 摩擦应力（材料对位错运动内在阻力），

k_y = 霍尔-佩奇斜率（取决于材料的常数），

$$\sqrt{d} = \text{平均粒径}$$

2#铅锑合金屈服强度优于1#铅锑合金。

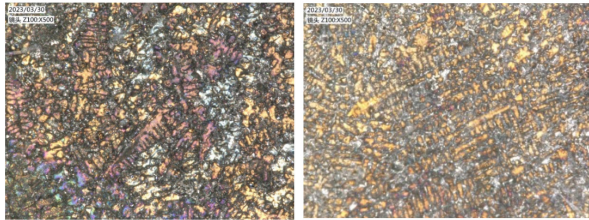


图2：厂家1 1#铅锑合金与2#铅锑合金对比

1#铅锑合金

2#铅锑合金

（二）耐压测试

厂家1使用1#&2#铅锑合金进行生产制造铅酸蓄电池端子，使用万能试验机对改善前后端子套进行耐压测试对比如图3：

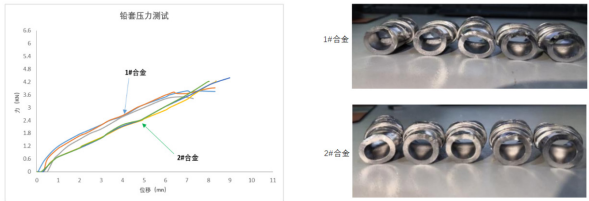


图3：厂家1 1#铅锑合金与2#铅锑合金端子耐压测试

通过测试发现：

a、1#铅锑合金端子在受到3.5~4kN压力值后，端子内部出现不同程度的开裂现象，从压力曲线图中能明显看出应力明显变化；

b、2#铅锑合金端子在整个4~4.5kN受压过程中，端子没有出现开裂现象，从压力曲线图中也能明显看出应力基本无变化；

结果表明：2#铅锑合金的韧性、延展性相对高20%。

（三）拉力测试

厂家1使用1#&2#铅锑合金制作长60mm*宽20mm*厚3mm的浇铸样件铅条，使用万能试验机对其进行抗拉强度、屈服强度测试，测试结果如图4：

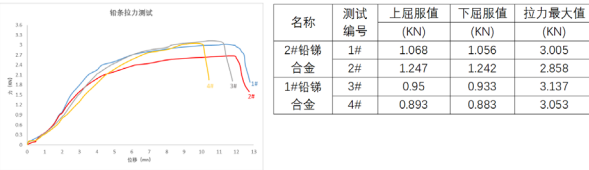


图4：厂家1 1#铅锑合金与2#铅锑合金端子拉力测试

通过测试发现：

a、1#、2#样件位移较大，说明2#铅锑合金延展率较好；

b、3#、4#样件拉伸值较大，说明1#铅锑合金抗拉强度较好；

c、1#、2#样件抗屈服值较大，说明2#铅锑合金抗塑性变形较好；

总之，2#合金延展率、抗塑性变形高20%

二、改善效果

通过测试厂家1的2#铅锑合金性能优于1#铅锑合金，厂家1使用2#铅锑合金生产铅酸蓄电池端子给某车企进行供货，蓄电池电能与市场表现如下：

(一) 电性能测试

如表2:

厂家1使用2# 铅锑合金的端子制造的电池进行性能测试结果

表2 2# 铅锑合金蓄电池电性能表现

序号	项目	标准	样品序号									
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	1st Capacity,Ce (第一次容量检测)	≥ 65Ah	68.5		69.5	69.7		67.8		69.8	69.4	
2	1st Capacity,Cr,e (第一次容量检测)	≥ 108min		126			123		127			122
3	1st Cold crank SAE (-18℃) (第一次启动测试 SAE, -18℃)	U10s ≥ 7.5V	7.762	7.795	8.005	7.701	7.815					
		U30s ≥ 7.2V	7.517	7.58	7.768	7.46	7.595					
		U90s ≥ 6.0V	8.907	8.97	9.108	8.853	8.987					
4	1st Cold crank SAE (-29℃) (第一次启动测试 SAE, -29℃)	U10s ≥ 7.5V						8.14	8.031	8.161		
		U30s ≥ 7.2V						8.023	7.866	8.021		
		U90s ≥ 6.0V						9.301	9.18	9.303		
5	Vibration (震动测试)	U30s ≥ 7.2V			合格					合格		
6	Terminal strength test (端子强度试验)	施加 14.7N · m 扭力, 端子不存在端子滑牙、端子与盖子配合松动、中盖破损现象									合格	

实验结果表明: 使用2# 铅锑合金端子制造的电池满足电池电性能要求。

(二) 市场表现

自2023年9月改善后至今, 市场上厂家1生产的蓄电池未出现铅酸蓄电池端子漏液问题, 证明改善有效。

量接近3.8%的铅锑合金制造的端子延展性、抗拉强度、抗塑性变形、韧性等性能好;

2.使用 Sb 含量接近3%的铅锑合金制造的端子在市场上表现良好, 未出现除外力影响的漏液问题。

总之, 锑含量高低影响铅酸蓄电池端子的延展性、抗拉强度、抗塑性变形、韧性等性能。

三、结论

1.使用 Sb 含量接近3%的铅锑合金制造的端子比使用 Sb 含

参考文献

[1]Pavlov, D. (2011). "Lead-Acid Batteries: Science and Technology", Chapter 5 ("Grid Alloys").
[2]《Constitution of Binary Alloys》(2nd Supplement, 1969),Section Pb-Sb, P.665
[3]Massalski, T.B. et al. (1990). "Binary Alloy Phase Diagrams" (2nd ed.),Pb-Sb System" (Vol.3, p.2874)
[4]《Brittle Fracture in Antimonial Lead Alloys》(Journal of Materials Science, 1988) ,Vol.23, P2215-2222
[5]《Lead and Lead Alloys: Properties and Technology》(Joseph R. Davis, 2001),Chapter 7 "Commercial Applications" (P. 145-172)