(19) **Bundesrepublik Deutschland**
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 600 09 126 T2** 2004.08.05

(12) # Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 1 228 544 B1**
(21) Deutsches Aktenzeichen: **600 09 126.0**
(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/CA00/00786**
(96) Europäisches Aktenzeichen: **00 941 855.9**
(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 01/26171**
(86) PCT-Anmeldetag: **28.06.2000**
(87) Veröffentlichungstag der PCT-Anmeldung: **12.04.2001**
(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **07.08.2002**
(97) Veröffentlichungstag der Patenterteilung beim EPA: **17.03.2004**
(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **05.08.2004**

(51) Int Cl.[7]: **H01M 4/68**
H01M 4/82, C22F 1/12

(30) Unionspriorität:
412610 **06.10.1999** **US**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LI, LU, MC, NL, PT, SE

(73) Patentinhaber:
Integran Technologies Inc., Toronto, Ontario, CA

(72) Erfinder:
PALUMBO, Gino, Etobicoke, CA

(74) Vertreter:
Patent- und Rechtsanwälte Bardehle, Pagenberg, Dost, Altenburg, Geissler, 81679 München

(54) Bezeichnung: **BLEILEGIERUNGEN MIT ERHÖHTEM KRIECH- UND/ODER INTERKRISTALLINEN KORROSIONS-WIDERSTAND, BESONDERS FÜR BLEISÄURE-BATTERIEN UND ELEKTRODEN**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

GEBIET DER ERFINDUNG

[0001] Diese Erfindung betrifft bearbeitete und rekristallisierte Bleilegierungen, mit einem erhöhten Widerstand gegenüber Kriechen und intergranularer Rissbildung und Korrosion. Diese Erfindung befasst sich noch genauer mit positiven Bleilegierungselektroden, die in Bleisäurebatterien verwendet werden, welche über eine Rekristallisationsbehandlung, um neue Korngrenzen in der Mikrostruktur zu erzeugen, einen verbesserten Widerstand gegenüber Korrosion und Wachstum aufweisen, um so eine verbesserte Batteriezuverlässigkeit, eine verlängerte Lebensdauer und eine größere Energiedichte vorzusehen.

HINTERGRUND DER ERFINDUNG

[0002] Intergranulare Degradierung (d. h. Kriechdeformation, Rissbildung und Korrosion) von Blei-basierten positiven Elektrodenmaterialien sind die Hauptursache von vorzeitigem Versagen von Bleisäurebatterien. Eine intergranulare Korrosion tritt auf Grund der Volumenänderung auf, die damit assoziiert ist, dass $PbSO_4$ an Korngrenzen abgelagert wird, die sich mit der Oberfläche schneiden (während des Entladens) und zu PbO_2 während des Ladezyklus umgewandelt werden. Während eine intergranulare Korrosion auftritt, zerfallen die Blei-basierten Elektroden und die Leistung der Batterie verschlechtert sich.

[0003] Kriechdeformation, welche primär aus Korngrenzengleitprozessen hervorgeht, resultiert in einer dimensionalen Expansion der positiven Elektrode, ein so genanntes "Wachstum", was bewirkt: (1) Verlust des Kontaktes zwischen der Elektrodenoberfläche und der PbO_2-Masse und/oder (2) Kontakt/Kurzschluss zwischen angrenzenden Elektroden, was zu Kapazitätsverlusten führt. Das Wachstum der positiven Elektrode trägt auch zu einer intergranularen "Rissbildung" bei.

[0004] Ein Wachstum der positiven Elektrode in Bleisäurebatterien ist der vorwiegende Belang bei Automobil "Starter-, Licht- und Zündungs"-Batterien geworden, da die Temperaturen bei modernen Autofahrzeugen unter der Motorhaube ansteigen. Als Ergebnis dieser intergranularen Degradierungsprozesse und um ausreichende Betriebs- und Zyklus-Lebensdauerleistung aufrechtzuerhalten, sind beträchtliche Toleranzen für die Dicke der Minimumabmessung der positiven Elektroden erforderlich, welche die Gesamtgröße und das Gewicht der Batterien entsprechend erhöhen.

[0005] Frühere Verbesserungen in positiven Bleielektroden wurden erhalten durch Legieren des Bleis mit Sb, Sn, As, Ca und anderen Elementen. Diese Versuche wurden unternommen, um die Legierungen durch Präzipitations- oder Kaltaushärtung zu verstärken, wie sie beispielweise in dem US-Patent Nr. 4,753,688 von Myers, 1,675,644 von Dean und 3,888,703 von Tilman offenbart sind, wovon alle auf Antimon-haltige Bleilegierungen gerichtet sind. Präzipitations- und Kaltaushärtungstechniken erfordern das Vorhandensein eines Legierungselements, welches nicht in Blei bei Raum- oder Betriebstemperatur löslich ist, welches eine zweite Phase in dem Metall bildet. Ein Aushärten wird typischerweise durch mechanisches Belasten und dann Wärmebehandeln der Bleilegierung oberhalb der Solvustemperatur erreicht, um die zweite Phase zu lösen und dann Abschrecken des Metalls, um eine übersättigte Lösung des legierten Elements in dem Blei zu bilden. Nach einiger Zeit fällt das legierte Element aus der Lösung aus, um eine zweite Phase zu bilden, vorzugsweise in der Form von kleinen Präzipitaten in dem Metall. Diese Präzipitate der zweiten Phase behindern eine Versetzungsbewegung in dem Metall, blockieren ein Korngrenzengleiten, und verstärken und härten demzufolge das Material. Ein Abschrecken, der Wärmebehandlung folgend, ist notwendig, um die Präzipitatgröße gering zu halten und effektiv hinsichtlich der Verstärkung und des Wachstumswiderstands. Die Deformation vor der Wärmebehandlung, welche typischerweise durch Kalt- oder Warmumformung erreicht wird, bildet Versetzungen in der kristallographischen Struktur des Metalls, welche als die Wachstumsplätze für die Präzipitation der zweiten Phase agieren und in einer einheitlicheren Präzipitatsverteilung resultieren.

[0006] Es sei angemerkt, dass als ein Ergebnis der relativ geringen Schmelztemperatur des Bleis und der Bleilegierungen ein Präzipitationshärten typischerweise bei Raumtemperatur auftritt. Die Techniken, die im Stand der Technik gelehrt wird, wie in den oben aufgelisteten Patenten erläutert, sind primär auf die Reduzierung der Zeit gerichtet, die erforderlich ist, um eine optimale Festigkeit zu erreichen, von einigen wenigen Tagen bei Raumtemperatur auf wenige Minuten bei erhöhter Ofentemperatur.

[0007] Es gab auch eine allgemeine Erkenntnis in der Bleisäurebatterieindustrie, dass die bearbeiteten Bleilegierungen, welche kaltgeformt wurden, dem Gießen der geschmolzenen Legierungen folgend, einen verbesserten Wachstumswiderstand relativ zu Blei und Bleilegierungen liefern, welche einfach nur in die endgültige Form gegossen werden. Diese Leistungsverbesserung ist der "mikrostrukturellen" Verfeinerung zugeschrieben worden und Beispiele sind in US-Patenten Nr. 5,611,128 und 5,604,058 von Wirtz ausgeführt, welche Verfahren beschreiben, um fast netzförmige Batterieelektroden aus gegossenen Gitterrohlingen kalt zu rollen. Die Vorteile, die aus solchen bearbeiteten Bleilegierungen erhalten wurden, könnten auch Präzipitationsprozessen zuzuschreiben sein, durch welche eine einheitliche Präzipitatverteilung erhalten wird durch ein Härten über längeren Zeitraum bei Raumtemperatur. In dieser Hinsicht sei angemerkt, dass Leistungsverbesserungen unter Verwendung von "bearbeiteten" Elektroden beobachtet worden sind nur bei Bleilegierungen, welche Le-

gierungsbestandteile wie beispielsweise Ca, Sn, Sb, Ba etc. enthalten, welche bei Raumtemperatur nicht löslich sind und Präzipitate auf ein Aushärten hin bilden. Darüber hinaus konnte nicht gezeigt werden, dass sowohl präzipitationsbearbeitete als auch geschmiedete bearbeitete Elektroden jegliche deutliche Verbesserungen hinsichtlich der intergranularen Korrosion zeigen.

[0008] Obwohl "Präzipitationshärtungs"-Prozesse, welche die richtige Wahl der Legierungsbestandteile einbeziehen und vorheriges Kaltumformen einbeziehen, um die Einheitlichkeit der Präzipitatverteilung aus einer Härtung bei Raum- oder erhöhter Temperatur zu verbessern, zweifelsfrei einen vorteilhaften Einfluss auf ein Minimieren des Gitterwachstums aus Korngrenzengleiten (d. h. Korngrenzen "Pinning durch Präzipitate") haben. Wir haben herausgefunden, dass es bevorzugt ist, die Struktur der Korngrenzen in dem Material direkt zu verändern, nicht nur, um ein Korngrenzengleiten zu vermeiden, aber auch, um eine intergranulare Korrosions- und Rissbildungs-Suszeptibilität zu minimieren. Anders als bei Präzipitationsbasierten Prozessen, ist solch einer neuer Ansatz gemäß der vorliegenden Erfindung auch auf reines Blei und Bleilegierungen, welche keine Präzipitatbildner enthalten, anwendbar. Dies eröffnet den Weg zu der vorteilhaften Verwendung von weniger teueren Legierungen.

[0009] Verschiedene Studien haben gezeigt, dass bestimmte spezielle Korngrenzen, welche auf der Basis des "Coincident Site Lattice"-Models von Grenzflächenstrukturen (Kronber und Wilson. Trans. Met. Soc. AIME, 185, 501 (1949) beschrieben wurde als innerhalb Dq von Σ liegend, wobei $\Sigma \leq 29$ und $Dq \leq 15° \Sigma^{1/2}$ (Brandon, Acta Metall., 14, 1479 (1966)) sehr resistent gegenüber intergranularen Degradierungsprozessen, wie beispielsweise Korrosion, Rissbildung und Korngrenzengleiten sind; wobei das Letztere ein Hauptbeitragender zur Kriechdeformation ist. Jedoch sehen diese Studien keine Anweisung vor, wie man eine hohe Konzentration von speziellen Korngrenzen erreicht und wie bemerkt, sind erst kürzlich Techniken, wie beispielsweise Orientation Imaging Microscopy verfügbar geworden, um zu ermöglichen, Korngrenzen zu studieren. Darüber hinaus ist das einzige Mittel, um neue Korngrenzen während eines Festphasenverarbeitens zu bilden, eine Rekristallisation eines Materials durch Kaltumformung, gefolgt durch eine geeignete Wärmebehandlung, zu bewirken; solch ein neuer Ansatz des Verarbeitens von positiven Elektroden der Bleisäurebatterien bildet daher die Basis der vorliegenden Erfindung.

[0010] In den zuvor an einen der vorliegenden Erfinder erteilten US-Patenten Nr. 5,702,543 und 5,817,193 ist ein thermomechanischer Prozess zum Erhöhen der Population solcher speziellen Korngrenzen in kommerziellen austenitischen Fe- und Ni-basierten rostfreien Legierungen offenbart von ungefähr 20 bis 30% auf Niveaus oberhalb von 60%; wobei solch eine Erhöhung in einem deutlich verbesserten Widerstand gegenüber intergranularen Degradierungsprozessen resultiert, wie beispielsweise intergranulare Korrosion und Stress-Korrosions-Rissbildung. Jedoch ist das Verfahren, welches in dem Patent beschrieben und beansprucht wird, ausschließlich auf bestimmte austenitische rostfreie Stähle und Nickelbasierte Legierungen gerichtet und nicht auf jegliche andere Metalle. Die beabsichtigte Anwendung solcher Legierungen und die Umgebung, auf die sie bei der Verwendung treffen, ist ziemlich unterschiedlich zu der rauen, säurehaltigen Umgebung von Bleisäurebatterien.

[0011] In WO 99/07911 ist ein metallurgisches Herstellungsverfahren zum Herstellen von Korrosionsbeständigen Pb- und Pb-Legierungs-Elektroden beschrieben. Blei und Bleilegierungsanoden zum Elektrogewinnen von Metallen, wie beispielsweise Zink, Kupfer, Blei, Zinn, Nickel und Mangan aus Schwefelsäurelösungen werden durch eine wiederholte Sequenz der Kaltumformung und Rekristallisationswärmebehandlung bearbeitet, innerhalb bestimmter Grenzen der Deformation, Temperatur und Ausglühzeit.

[0012] In "On improving the corrosion and growth resistance of positive Pb-acid battery grids by grain boundary engineering" von E. M. Lehockey et al. in J. of Power Sources 78 (1999), Seiten 79 bis 83 wird der Effekt der Häufigkeit von speziellen Korngrenzen, welche niedrig-Σ-Fehlorientierungen ($\Sigma \leq 29$) aufweisen, untersucht. Es ist erklärt worden, dass solche Korngrenzen dafür bekannt sind, resistent gegenüber intergranularen Degradierungsphänomenen zu sein. Elektrodenmikrostrukturen von verschiedenen PbCaSn-Legierungen, welche verarbeitet wurden, um Häufigkeiten von speziellen Korngrenzen oberhalb von 50% zu enthalten, stellen deutliche Reduktionen im Gewichtsverlust und Gitterwachstum relativ zu sowohl gegossenen als auch gerollten Gitterprodukten dar. Es wurde herausgefunden, dass ein Modifizieren der kristallographischen Struktur der Korngrenzen in Pb-Legierungs-Batterie-Gittern somit eine Möglichkeit zum Verlängern der Lebensdauer und/oder des Minimierens der Gitterdicke und der Materialkosten bei der Batterieproduktion vorsieht.

[0013] Weiterhin beschreibt US-A-5 817 193 die Herstellung von Komponenten aus einer flächenzentrierten kubischen Legierung, wobei die Legierung kaltgeformt und ausgeglüht wird. Die Kaltumformung wird in einer Reihe von separaten Schritten durchgeführt, wobei jeder Schritt von einem Ausglühschritt gefolgt wird. Das resultierende Produkt weist eine Korngröße auf, die 30 µm nicht übersteigt, einen Anteil von "speziellen" Korngrenzen, welcher nicht geringer als 60% ist und wobei größere kristallographische Texturintensitäten alle geringer als das Doppelte denenigen der Zufallswerte ist.

ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

[0014] Die Aufgabe der Erfindung wird durch eine positive Bleisäureelektrode gemäß dem Anspruch 1 und einem Verfahren des Verarbeitens von Bleilegierungen gemäß Anspruch 7 gelöst. Bevorzugte Ausführungsformen der Erfindung sind in den abhängigen Ansprüchen definiert.

[0015] In dieser Spezifikation, einschließlich der Ansprüche: ein Bezug auf Blei bedeutet Bleilegierung; ein Bezug auf Kaltumformen bedeutet jegliches Formgebungsver- fahren, wie beispielsweise Rollen, Extrudieren etc., ausgeführt bei Umgebungsoder Raumtemperatur, ein Bezug auf mechanische Beanspruchung bedeutet Anwenden von entweder einer kompressiven oder plastischen Dehnung (z. B. Expansion); ein Bezug auf Bleilegierung bezeichnet eine Legierung, welche eine oder mehrere spezifische Legierungselemente enthält.

[0016] Für Bleilegierungen, wie sie in Ansprüchen 1 und 7 spezifiziert sind, anders als bei anderen Metallen, haben die Erfinder überraschenderweise herausgefunden, dass eine gewünschte Konzentration von speziellen Korngrenzen in einem einzigen Schritt der Kaltumformung oder mechanischen Beanspruchung und Ausglühen erhalten werden kann.

[0017] Die Bleilegierungen können zumindest eins der Legierungselemente ausgewählt aus der Gruppe umfassend Zinn, Bismut, Silber, Arsen, Kupfer, Antimon und Zink umfassen, aber die Legierung kann auch zwei oder mehrere legierende Elemente enthalten. Die legierenden Elemente (Das legierende Element) müssen (muss) nicht in Blei löslich sein. Die Bleilegierung ist in der Dicke reduziert oder mechanisch bearbeitet um ungefähr 10% bis 40% in jedem Kaltumformungsschritt, und dann wird die Bleilegierung rekristallisiert in dem Ausglühschritt bei einer Temperatur und einer Zeit, die ausreichend ist, um ein Auftreten einer Rekristallisation zu erlauben, im Allgemeinen in dem Bereich von ungefähr 200° bis 280°C für 10 Sekunden bis 10 Minuten und wird anschließend luftgekühlt auf Raumtemperatur, wobei kein Abschrecken erforderlich ist. Es sei verstanden, dass die exakte Deformation und Ausglühtemperatur und Zeit, die für eine Rekristallisation und die Bildung von speziellen Korngrenzen erforderlich ist, variieren wird in Abhängigkeit von den legierenden Zusätzen und den Prozentsätzen, die zugefügt wurden.

[0018] Vorzugsweise ist bei den bearbeiteten Bleilegierungen der Prozentsatz von speziellen Korngrenzen zumindest 50% der Gesamtkorngrenzen. Für viele Bleilegierungen ist herausgefunden worden, dass der Prozentsatz der speziellen Korngrenzen in dem bearbeiteten Blei auf zumindest 60% der Gesamtkorngrenzen erhöht werden kann.

[0019] In Übereinstimmung mit einem weiteren Aspekt der vorliegenden Erfindung wird die Bleilegierung anschließend zu Bauteilen für Bleisäurebatterien, z. B. Elektroden verarbeitet. Es ist bevorzugt, dass die Bleilegierung zuerst einer Bearbeitung gemäß der vorliegenden Erfindung unterzogen wird und dass diese Verarbeitung einheitlich auf das gesamte Blei angewandt wird. Der Grad der Einheitlichkeit kann von dem Verfahren der Kaltumformung oder mechanischen Beanspruchung der Bleilegierung abhängig sein, z. B. Prägen, Extrusion, Walzen, Expandieren, Schmieden etc. und von der Bauteilgeometrie.

BESCHREIBUNG DER ZEICHNUNGEN

[0020] Für ein besseres Verständnis der vorliegenden Erfindung und um klarer zu zeigen, wie sie ausgeführt werden kann, wird Bezug auf die begleitenden Zeichnungen mittels eines Beispiels genommen, in welchen:

[0021] **Fig.** 1 eine Schnittansicht durch eine konventionelle Bleisäurebatterie ist;

[0022] **Fig.** 2 ein Graph ist, der die Variation der Zykluslebensdauer mit einer kritischen Elektrodenabmessung zeigt;

[0023] **Fig.** 5 ein Säulendiagramm ist, welches die Erhöhungen im Gehalt der speziellen Korngrenzen zusammenfasst für einen Bereich von Bleilegierungszusammensetzungen, die erreicht werden unter Verwendung des Verfahrens der vorliegenden Erfindung;

[0024] **Fig.** 6 ist ein Säulendiagramm, welches die Verbesserungen in der Korrosion und im Elektrodenwachstum zusammenfasst für Gitter, die aus verschiedenen Bleilegierungszusammensetzungen zusammengesetzt sind, die durch das Verfahren der vorliegenden Erfindung hergestellt worden sind im Vergleich zu Kontrollgittern;

[0025] **Fig.** 7 ist ein Säulendiagramm, welches die relative Korrosions- und Elektrowachstums-Leistung für Pb-0,03 Ca-0,7 Sn-0,06 Ag-Legierungen in dem gegossenem, geschmiedeten und rekristallisierten Zustand zusammenfasst; wobei der Letztere erreicht wird durch Verwenden des Verfahrens der vorliegenden Erfindung.

BESCHREIBUNG DER BEVORZUGTEN AUSFÜHRUNGSFORMEN

[0026] Die vorliegende Erfindung betrifft die Bearbeitung von Bleilegierungen zur Anwendung als positive Elektroden in Bleisäurebatterien, um einen besseren Widerstand gegenüber Kriechdeformation (Wachstum) und intergranularer Korrosion und Rissbildung in der sauren Umgebung der Batterien vorzusehen.

[0027] Zuerst Bezug nehmend auf **Fig.** 1 umfasst eine traditionelle Bleisäurebatterie, im Allgemeinen mit **10** gezeigt, ein Gehäuse **12**, ein inneres Fach **14**, Elektroden **16**, eine Stromschiene **18** und eine elektrolytische Lösung **20**. Das Fach **14** dient dazu, die elektrolytische Lösung **20** zu enthalten. Elektroden **16** und Stromschiene **18** sind traditionell entweder aus einer gegossenen oder geschmiedeten Bleilegie-

rung hergestellt worden. Legierungen werden verwendet, im Gegensatz zu reinem Blei, da geeignete Legierungselemente eine verbesserte Festigkeit, Kriechwiderstand und verbesserte Begasungseigenschaften z. B. vorsehen können. Während sich herausgestellt hat, dass traditionelle Bleisäurebatterien zuverlässig sind, haben sie jedoch eine begrenzte Lebensdauer und Energiedichte. Die begrenzte Lebensdauer besteht auf Grund des Kriechens (Wachstum), von Korrosion und Rissbildung der Elektroden, was aus den aufeinander folgenden Ladungs-Entladungs-Zyklen resultiert.

[0028] Kommerziell hergestellte Bleisäurebatteriebauteile werden zuerst im Allgemeinen aus gegossenem Blei oder Bleilegierungen gebildet. Obwohl einer Kaltumformung auch häufig angewendet wird beim Walzen von gegossenen Blöcken oder Streifen zu Blechen und anschließend dann durch Schlitzen und mechanischem Bearbeiten der Bleilegierungsbleche, um Gitter zu bilden, sind vollständige Rekristallisationsbehandlungen in vorherigen Bleisäurebatteriebauteilen nicht verwendet worden. Der Prozentsatz von speziellen oder Coincident-Site-Lattice (CSL)-Korngrenzen in gegossenen oder geschmiedeten Blei-basierten Bleisäurebatteriebauteilen ist im Allgemeinen geringer als 20% und gewöhnlich in dem Bereich von zwischen 14% und 17%. Traditionell sind gegossene und geschmiedete Bleibasierte positive Elektroden anfällig gegenüber intergranularer Korrosion, Rissbildung und Kriechdeformation (Wachstum).

[0029] In der vorliegenden Erfindung sind die Bleilegierungsbauteile der positiven Elektrode der Batterie mit einer metallurgischen Mikrostruktur versehen, welche einen hohen Prozentsatz, d. h. oberhalb 50% von speziellen Korngrenzen aufweist. Spezielle Korngrenzen können kristallographisch definiert werden als liegend innerhalb

$$Dq \leq 15° \, V^{-1/2} \qquad (1)$$

(D. G. Brandon: Acta. Metallurgica. Vol. 14, Seite 1479, 1966)

der spezifischen Coincident-Site-Lattice-Fehlorientierungen, welche $\Sigma \leq 29$ aufweisen. In dieser Beschreibung, einschließlich der Ansprüche, definiert der Begriff spezielle Korngrenzen, welche $\Sigma \leq 29$ aufweisen und der Gleichung 1 entsprechen.

[0030] Das Verfahren der vorliegenden Erfindung umfasst ein Verarbeiten der Bleibasierten Bauteile der positiven Elektrode, um die Konzentration der speziellen Korngrenzen zu maximieren. Noch genauer wird dies erreicht ohne konventionelle Verstärkungsmechanismen geltend zu machen, wie beispielsweise Präzipitationshärten und ohne die Festigkeit oder Härte des Materials im Wesentlichen zu verändern. Auf das Verfahren wird als Grain Boundary Engineering (GBE) Bezug genommen. Es ist entdeckt worden, das Blei-basierte Bauteile von positiven Elektroden, welche Konzentrationen von speziellen Korngrenzen größer als 50% aufweisen, einen deutlich verbesserten Widerstand gegenüber Kriechdeformation und intergranularer Korrosion aufzeigen. Als ein Ergebnis werden Bleisäurebatterien, welche korngrenzenbearbeitete Bleisäure-basierte positive Elektrodenbauteile aufweisen, verbesserte Lebensdauern aufweisen. Weiterhin ist es möglich als ein Ergebnis der reduzierten Materialtoleranzen für Degradierung durch Kriechen und intergranulare Schädigung, die Dicke der Elektroden zu reduzieren und dadurch die Energiedichte der Batterien zu erhöhen.

[0031] Palumbo et al. haben in "Grain Boundary Design and Control for Intergranular Stress Corrosion Resistance", Scripta Metallurgica et Materialia, 25, 1775, (1991) und Lehockey et al. in "On the Relationship Between Grain Boundary Character Distribution and Intergranular Corrosion", Proceedings of Microscopy and Microanalysis, 1996 (G. W. Bailey et al. Eds.), San Francisco Press Inc. (1996), Seite 346, generische Modelle für intergranulare Korrosion bzw. Rissbildung vorgeschlagen. Jedoch schlugen diese Artikel lediglich theoretische Modelle vor und gingen nicht auf jegliche Anwendbarkeit auf Blei ein und noch genauer, wie anderer bekannter Stand der Technik, enthielten sie keine Anweisungen dazu, wie die Konzentration der speziellen Korngrenzen zu erhöhen ist. Die vorliegenden Erfinder haben nun entdeckt, dass diese Modelle im Design von kompakteren Bleisäurebatterien und geringeren Gewichts verwendet werden können auf der Basis, dass die Häufigkeit der speziellen Korngrenzen bei positiven Elektroden von Bleisäurebatterien ihre Anfälligkeit gegenüber Rissbildung (und Verlust der elektrischen Kontinuität) und Korrosion (Verlust der minimalen Wanddicke) bestimmt, und dass gezeigt werden kann, dass dies direkt auf die Gesamtbatterielebensdauer bezogen ist.

[0032] Im Quantifizieren des Effekts der Korngröße und "spezielle" Korngrenze (d. h. $\Sigma \leq 29$)-Frequenz auf die gesamte intergranulare Rissbildungsanfälligkeit, kann in Betracht gezogen werden, dass ein Riss, der an der Oberfläche der positiven Elektrode beginnt und intergranular in die Elektrode fortschreitet, an einer Dreifachgrenze anhalten wird, wenn beide der verfügbaren intergranularen Pfade für einen Rissfortlauf nicht zugänglich sind auf Grund entweder (1) intrinsischem Widerstand gegenüber Rissbildung (z. B. niedriges Σ-CSL-spezielle-Korngrenze) oder (2) ungünstiger Orientierung gegenüber der angewandten Belastungsachse. Die Wahrscheinlichkeit (P) des Anhaltens eines Risses wird gegeben durch

$$P = f_{sp}^{\,2} + 2\,[f_0 f_{sp}\,(1 - f_{sp}) \qquad (2)$$

wobei f_0 der Anteil der Grenzflächen in dem Material ist, welche ungünstig gegenüber der angewandten Belastungsachse orientiert ist (merke, dass f_0 von der Kornform abhängig ist und einen Wert von 1/3 für konventionelle gleichachsige Materialien aufweist) und f_{sp} der Anteil von speziellen Grenzflächen ist,

welche intrinsisch widerstandsfähig gegenüber Rissbildung sind. Die Wahrscheinlichkeit c des Anhaltens eines Risses innerhalb einer Länge L von der Ausgangsoberfläche ist gegeben durch

$$(1 - c) = (1 - P)^{2L/d} \quad (3)$$

wobei d die Durchschnittskorngröße ist. Die Wahrscheinlichkeit des Rissanhaltens kann durch drei grundsätzliche Ansätze erhöht werden:

(1) Erhöhender Häufigkeit der intrinsisch resistenten Korngrenzen (f_{sp}),
(2) Erniedrigen der Korngröße (d), und
(3) Modifizieren der Kornform (f_0).

[0033] Eine intergranulare Korrosion kann auch die Unversehrtheit einer positiven Bleisäureelektrode beeinträchtigen durch einen allgemeinen Verlust der Querschnittsdicke, was vom "Kornfallen" herrührt. Für jegliches Korn, das aus der Matrix ausgestoßen wird, werden alle seine angrenzenden Korngrenzen vollständig durch Korrosion gefährdet. Angenommen, dass "spezielle" Korngrenzen immun gegenüber Korrosion sind und ein Material annehmend, welches aus hexagonalen Prismenkörnern zusammengesetzt ist, kann gezeigt werden, dass die Wahrscheinlichkeit des Anhaltens wie beispielsweise eines Kornfallprozesses an einer Grenzzone gegeben ist durch

$$(1 - P) = (1 - f_{sp})^3 (1 - f_{sP}^3) \quad (4)$$

[0034] Die Wahrscheinlichkeit (P), die in Gleichung (4) erhalten wird, kann in Gleichung (3) eingesetzt werden, wo gezeigt werden kann, dass auf ähnliche Weise wie intergranulare Rissbildung, ein Erniedrigen der Korngröße (d) und ein Erhöhen der Häufigkeit der speziellen Grenzen (f_{sp}) erwarten lässt, deutlich den Widerstand gegenüber Schnittverlusten durch intergranulare Korrosion zu erhöhen.

[0035] Für die Betriebslebensdauer einer Bleisäurebatterie kann angenommen werden, dass sie umgekehrt proportional zu der Wahrscheinlichkeit der Wand-Durchdringung an der minimalen Elektrodenabmessung (D_{crit}) ist, durch entweder einen intergranularen Korrosions- oder Rissbildungsmechanismus. Aus Gleichungen 2, 3 und 4 und unter der Annahme, dass eine intergranulare Degradierung gleichzeitig von den zwei Oberflächen, die die minimale Abmessung (d. h. D_{crit} = 2L) begrenzt, fortschreitet, kann der folgende Ausdruck 5 erhalten werden zum Bestimmen des Effektes der Mikrostruktur (d. h. Korngröße und Korngrenzenbeschaffenheitsverteilung) auf der minimalen Elektrodenschnittdicke, die erforderlich ist, um eine gegebene Zykluslebensdauer (C) zu erhalten.

$$D_{crit} = \frac{d * \ln(1 - x) * C}{K * \ln(1 - P)} \quad (5)$$

[0036] In dieser Gleichung ist x die statische Sicherheit, und P ist die Wahrscheinlichkeit des Anhaltens des Degradierungsprozesses, welche aus Gleichungen (3) oder Gleichung (4) für intergranulare Rissbildungs- bzw. Korrosionsprozesse erhalten wird. K ist eine Konstante, welche aus der typischen Leistung von konventionellen Bleisäurebatterien abgeschätzt werden kann. Zum Beispiel wird bei strengen Laborversuchen mit typischen positiven SLI-Elektroden eine Ladungs-Entladungs-Zykluslebensdauer C von ungefähr 200 beobachtet bei Gittern, welche ein Minimumquerschnitt von ungefähr 1 mm aufweisen, eine Durchschnittskorngröße d von 50 μm und eine Mikrostruktur, welche ungefähr 15% spezielle Komgrenzen (f_{sp}) enthält. Unter der Annahme einer statistischen Sicherheit (x) von 99% führen diese Bedingungen zu K-Werten von 408 Zyklen bzw. 48 Zyklen für intergranulare Rissbildung und Korrosionsprozesse. Es wurde bestimmt, dass die gewünschte Korngröße von rekristallisiertem Blei und Bleilegierungen zur Verwendung in Automobil- und Tiefzyklen-Bleisäurebatteriegittern 75 μm oder weniger, vorzugsweise weniger als 50 μm ist.

[0037] **Fig.** 2 fasst die abgeschätzten Verbesserungen in der Bleisäurebatterieleistung zusammen aus Erhöhungen im speziellen Korngrenzengehalt, wie aus Gleichung (5) berechnet für Material, welches eine konventionelle Korngröße d von 50 μm aufweist. Wie in dieser Figur gezeigt ist, sind deutliche Verbesserungen in der Zykluslebensdauer sowohl für intergranulare Rissbildung als auch korrosionsdominierte Degradierungsprozesse erwartet durch Erhöhen der Population von speziellen Korngrenzen f_{sp}. Bei konventionellen positiven SLI-Elektrodenabmessungen von 1 mm wird erwartet, dass ein Erhöhen der speziellen Korngrenzenpopulation von der typischerweise beobachteten (d. h. 15%) auf 50% in ungefähr einer vierfachen Verbesserung in der Zykluslebensdauer resultiert. Darüber hinaus, wie in **Fig.** 2 gezeigt ist, würde die Verbesserung in der Leistung die Verwendung von Gittern erlauben, welche eine Minimumabmessung von sowenig wie 0,2 mm aufweisen, während die Stromleistung der SLI-Batterien aufrechterhalten wird. Von solch einer Reduzierung in der Dicke positiver Gitter würde erwartet werden, dass sie deutlich die Größe und das Gewicht der Bleisäurebatterien reduziert (1 mm positives Gitter zählt für 25% des Gesamtbatteriegewichts) oder in entsprechenden Erhöhungen in der Energiedichte resultiert.

[0038] Durch ein Erhöhen des Anteils der speziellen Korngrenzen in dem Metall erhöht ein Grain Boundary Engineering den Widerstand des Metalls gegenüber Rissfortschreiten und Belastungsdeformation (Kriechen) durch Verändern der kristallographischen Struktur des Metalls. Dies steht im Gegensatz zu vorherigen Versuchen im Vorsehen von verbesserten Bauteilen für Bleisäurebatterien, wie beispielsweise Präzipitation oder Aushärtung, welche darauf gerichtet waren, die Zusammensetzung, die Größe und Organisation der Mikrobestandteile innerhalb der Körner zu verändern. Durch ein sorgfältig gesteuertes

Verfahren der Deformation und Rekristallisation kann der Korngrenzenanteil vorteilhafterweise erhöht werden.

[0039] Das Verfahren der vorliegenden Erfindung basiert auf der Entdeckung, dass der Anteil der speziellen Korngrenzen erhöht werden kann durch sorgfältige Auswahl der Verfahrensparameter zum Deformieren und dann Rekristallisieren des Bleis oder der Bleilegierung. Die spezifizierten Schritte können wiederholt werden bis die gewünschte Konzentration der speziellen Korngrenzen erreicht wird. Die Deformation kann die Form des Ziehens, Prägens, Walzens, Pressens, Extrudierens, Expandierens, Schmiedens oder jegliche andere physikalische Deformation annehmen. Wir haben herausgefunden, dass für Bleilegierungen Konzentrationen, wie in Ansprüchen 1 und 7 definiert, von speziellen Korngrenzen oder Anteile von größer als 50% in nur einem Deformations- und Rekristallisationsschritt erreicht werden können; jedoch zusätzliche Deformations- und Rekristallisationsschritte ein einheitlicheres Produkt liefern können, welches eine geringere Gesamtdurchschnittskorngröße aufweist. Eine kleinere Korngröße erhöht die Menge der speziellen Korngrenzen und verbessert dadurch den Rissbildungswiderstand.

[0040] Weiterhin, wie oben beschrieben und aus Gleichung (5) vorhergesagt, reduziert ein Erniedrigen der Korngröße vorteilhafterweise das erforderliche Niveau des speziellen Korngrenzenanteils, welcher notwendig ist, um verbesserte Ergebnisse durch die Erfindung zu zeigen. Physikalische Begrenzungen auf die Minimumkorngröße diktieren dennoch im Allgemeinen, dass spezielle Fraktionen von 50% oder höher erforderlich sind, um die verbesserten Eigenschaften mit der vorliegenden Erfindung zu erhalten.

[0041] Es ist entdeckt worden, dass zwischen der Rekristallisationstemperatur, dem Betrag der Deformation pro Schritt, der Temperatur, bei welcher solch eine Deformation auftritt, der Betrag an Zeit, zu welchem die Bleilegierung auf der Rekristallisationstemperatur gehalten wird, die Zusammensetzung der Bleilegierung, die verwendet wird und der resultierende spezielle Korngrenzanteil, welcher in der Bleilegierung resultiert, ein Zusammenhang besteht.

[0042] Die Temperatur, bei welcher das Blei rekristallisiert wird, ist kritisch bei der vorliegenden Erfindung. Typischerweise wird Rekristallisation in einem Metall bei einer Temperatur oberhalb 0,5 Tm auftreten, wobei Tm die absolute Schmelztemperatur des Metalls in Grad Kelvin ist. Für reines Blei ist gut bekannt, dass eine Rekristallisation bei Raumtemperatur auftreten kann. In der vorliegenden Erfindung muss die Temperatur, bei welcher Rekristallisation auftritt, derartige gewählt werden, dass der spezielle Korngrenzenanteil maximiert wird. Die Temperatur darf jedoch nicht so hoch sein, dass ein übermäßiges Kornwachstum auftritt. Darüber hinaus muss die gewünschten Rekristallisationstemperatur innerhalb einer relativ kurzen Zeitdauer erreicht werden, um ein vorzeitiges Erholen zu verhindern und bei bestimmten Legierungen eine Präzipitation von Sekundärphasen während eines verlängerten Aufheizens, was die Legierung übermäßig härten kann und das Wachstum von neuen Körnern und Korngrenzen behindern kann.

[0043] Da geringe Änderungen in der Zusammensetzung der Bleilegierung die Rekristallisationstemperatur beeinflussen können und die Zeit, die erforderlich ist, die Konzentration der speziellen Korngrenzen in dem Blei zu optimieren, müssen Versuche und Analysen verwendet werden, um den Betrag an Deformation, Ausglühtemperatur und Zeit zu bestimmen, um den Anteil an speziellen Korngrenzen in einer gegebenen Zusammensetzung des Bleis zu maximieren.

[0044] Für Bleilegierungen haben wir entdeckt, dass diese kategorisiert werden können als Pb-X-Y-Legierungen, wobei X-Elemente aus den starken Präzipitatbildnem bestehen und Y-Elemente die schwachen oder nicht-präzipierenden sind. Die X-Elemente umfassen die Gruppe-I- und Gruppe-II-Elemente des Periodensystems, welche hinsichtlich der gewöhnlichen und potentiellen Batterie-Legierungsbestandteile enthalten: Li, Na, K, Rb, Cs, Fr, Be, Mg, Ca, Sr, Ba und Ra. Die Y-Elemente umfassen andere gewöhnliche bleilegierende Bestandteile, welche enthalten: Ag, Sn, Cu, Zn, Sb, As und Bi.

[0045] Für Bleilegierungen, bei welchen die kumulative Konzentration der X-Elemente geringer als 0,05 Gew.-% ist und die kumulative Konzentration der Y-Elemente in dem Bereich von 0,5 bis 5 Gew.-% ist, im Folgenden als Klasse-I-Legierungen darauf Bezug genommen, wird dann ein einziger Zyklus der Deformation oder mechanischen Beanspruchung zwischen 10 und 40% und Rekristallisation bei einer Temperatur zwischen 200°C und 280°C für eine Zeit in dem Bereich von 10 Sekunden bis 10 Minuten gefolgt durch Luftkühlen auf Raumtemperatur eine Mikrostruktur liefern, welche einen Gehalt an speziellen Korngrenzen von größer als 50% liefert.

[0046] In allen Fällen muss die spezifische Rekristallisationstemperatur und Zeit optimiert werden, um eine vollständige Rekristallisation zu erreichen. In Fällen, wo schnelle Aufheizraten erreichbar sind, wie beispielsweise in Salzbädern oder in Fließbettöfen, können die Ausglühzeiten deutlich reduziert werden.

[0047] Das Verfahren der vorliegenden Erfindung wird nun mittels des folgenden Beispiels dargestellt werden.

BEISPIEL

[0048] Eine Pb-0,03 Gew.-% Ca-0,7 Gew.-% Sn 0,06 Gew.-% Ag-Legierung, welche repräsentativ für eine Klasse-I-Legierung ist, wurde hergestellt unter Verwendung eines kommerziellen Dreh-Press-Gieß-Verfahrens. Der gegossene Streifen von 0,86 bis 0,89 mm Dicke wurde anschließend einem einzigen Verarbeitungszyklus unterworfen,

welcher ungefähr 20% Kalt-Zugbelastung (Raumtemperatur) und eine Wärmebehandlung in einem Luftkonvektionsofen bei einer Temperatur von 250°C für 5 Minuten gefolgt durch Kühlen auf Umgebungstemperatur umfasst.

[0049] Die Dehnung wurde bei Raumtemperatur lediglich durch den Gitterexpansionsprozess eingeleitet und wurde durch die Werkzeugformgeometrie (d. h. Diamanthöhe einer expandierten Masche) kontrolliert. Zu Vergleichszwecken wurde ein geschmiedeter Streifen hergestellt ohne anschließende Rekristallisationswärmebehandlung. In diesem Fall wurde der gegossene Streifen von 1,72 mm Dicke kalt gewalzt um 50% und ähnlich auf eine Masche expandiert. Der Anteil der speziellen Korngrenzen in den gegossenen, geschmiedeten und Einfachschritt-GBEbehandelten Materialien wurde als 16%, 15,4% bzw. 64,4% bestimmt.

[0050] Die relative Korrosions- und Wachstumsleistung dieser Materialien wurde in periodischen Durchlauftests abgeschätzt, wie im Folgenden beschrieben, bei einer Temperatur von 75°C für 20 Tage.

[0051] Die Leistung dieser Legierungen sowohl in den gegossenen als auch GBE-behandelten Zuständen, wie oben beschrieben, wurden mit Industrienormtests ausgewertet, wobei Gitter von 0,59 mm Dicke aus den Bandmaterialien gebildet wurden. Korrosionstests wurden durch statische Polarisierung in einer Lösung von 1,27 schwerer Schwefelsäure bei 75°C durchgeführt und polarisiert bei einer Überspannung von 200 mV für 20 Tage. Gitterelektroden wurden auf das nächste Milligramm vor und nach dem Aussetzen gegenüber der Lösung gewogen, um Massenverlust auf Grund von Korrosion zu bestimmen. Periodische Durchlaufstests wurden mit geklebten Gittern, die in einzelne Batteriezellen zusammengesetzt waren, durchgeführt. Gittergewichte auf das nächste Milligramm wurden vor dem Zusammenkleben bestimmt. Positive Gitter wurden zwischen 1,75 V und 2,7 V bei einer Rate von zwei Zyklen pro Tag für 35 Tage in einer Lösung von einer 1,27 schweren Schwefelsäure bei 75°C durchlaufen. Auf ein Vervollständigen des Tests hin wurden die Gitter von der Restpaste gereinigt und auf das nächste Milligramm wieder gewogen. Auch wurde die Gitterwachstumssuszeptibilität durch ein digitales Scannen des Bereichs der Gitter sowohl vor als auch nach dem Aussetzen gegenüber dem Test bestimmt.

[0052] Die Ergebnisse sind in **Fig.** 3 zusammengefasst, welche zeigt, dass das Material, das gemäß der vorliegenden Erfindung bearbeitet wurde, deutlich reduzierte Korrosionsanfälligkeit zeigt, insbesondere mit Bezug auf das geschmiedete Material. Hinsichtlich des Wachstums übertrifft das GBE-Material deutlich sowohl seine gegossenen als auch geschmiedeten Gegenstücke.

[0053] Bestimmte Modifikationen und Anpassungen werden den Fachleuten bei der Erfindung, die so beschrieben wurde, offensichtlich sein. Die Erfindung enthält all diejenigen Modifikationen und Anpassungen, welche innerhalb des Umfangs der angehängten Ansprüche fallen.

Patentansprüche

1. Positive Bleisäurebatterie-Elektrode, zusammengesetzt aus einer rekristallisierten Pb-X-Y-Legierung, wobei X-Elemente Li, Na, K, Rb, Cs, Fr, Be, Mg, Ca, Sr, Ba und Ra in einer kumulativen Konzentration von weniger als 0,05 Gew.-% umfassen, und wobei Y-Elemente Ag, Sn, Cu, Zn, Sb, As und Bi in einer kumulativen Konzentration in dem Bereich von 0,5 bis 5 Gew.-% umfassen, welche behandelt wurde durch ein Verfahren zum Optimieren von zumindest einer der Eigenschaften des (i) Kriechens, (ii) der intergranularen Rissbildung und (iii) des intergranularen Korrosionswiderstands, wobei das Verfahren umfasst:
Unterziehen der Bleilegierung einem einzigen Zyklus einer Kaltbearbeitung oder mechanischen Beanspruchung um einen Betrag von ungefähr 10 bis 40%; und
anschließendes Ausglühen der Bleilegierung bei einer Temperatur im Bereich von 200 bis 280°C für einen Zeitraum in dem Bereich von 10 Sekunden bis 10 Minuten, ausreichend, um eine Rekristallisierung der Bleilegierung zu bewirken und eine wesentliche Erhöhung der Konzentration der speziellen Korngrenzen davon.

2. Positive Bleisäurebatterie-Elektrode, wie in Anspruch 1 beansprucht, wobei der Prozentsatz der speziellen Korngrenzen zumindest 50% der Gesamtkorngrenzen davon umfasst.

3. Positive Bleisäurebatterie-Elektrode gemäß den Ansprüchen 1 oder 2, bei welcher die Durchschnittskorngröße weniger als 100 µm beträgt.

4. Positive Bleisäurebatterte-Elektroden, wie in einem der Ansprüche 1 bis 3 beansprucht, bei welchen die Durchschnittskorngröße weniger als 50 µm beträgt.

5. Positive Bleisäurebatterte-Elektrode, wie in irgendeinem der Ansprüche 1 bis 4 beansprucht, wobei die minimale Abmessung, D_{crit}, der Elektrode in Übereinstimmung mit der folgenden Gleichung bestimmt worden ist:

$$D_{crit} = \frac{d * In (1 - x) * C}{K * In (1 - P)}$$

wobei: C die gewünschten Ladungs-/Entladungszyklen über die Batterielebensdauer sind; D die Durchschnittskorngröße in mm ist; x die statistische Wahrscheinlichkeit darstellt; P auf der Basis von intergranularen Rissen oder Korrosionskontrolle definiert ist als entweder

$P = f_{sp}^2 + 0{,}66\, f_{sp} (1 - f_{sp})$, oder $(1 - P) = (1 - fsp)^3$ (1 –

$fs_P)^3$, bzw.

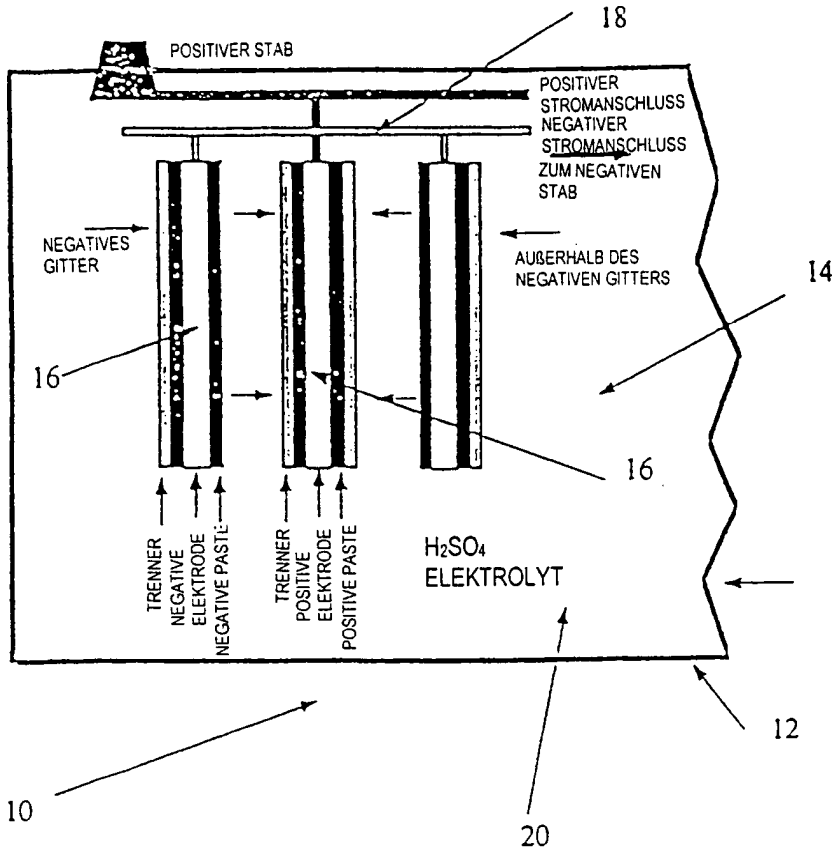
wobei: f_{sp} der Anteil der speziellen Korngrößen in der Elektrodenmikrostruktur ist; und K eine Konstante ist, basierend auf dem typischen Lebensdauerzyklus von Bleisäurebatterien und die Werte von ungefähr 400 Zyklen und 50 Zyklen für intergranulare Rissbildungs- und intergranulare Korrosionsprozesse annimmt.

6. Positive Bleisäurebatterte-Elektrode gemäß irgendeinem der Ansprüche 1 bis 5, wobei das krtstallographische Mikrogefüge der Bleilegierung im Wesentlichen zufällig ist.

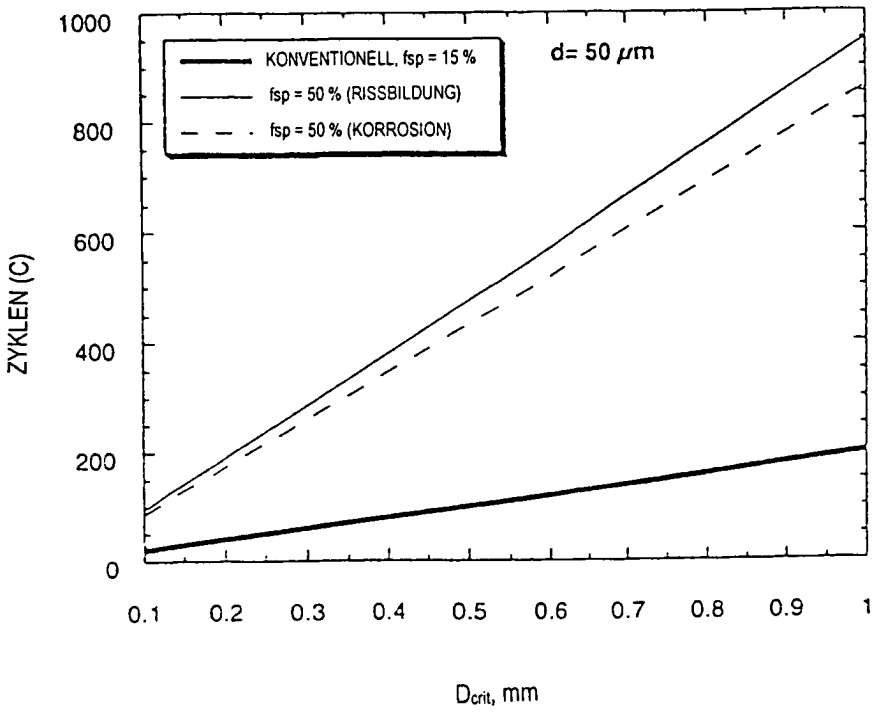
7. Verfahren des Verarbeitens von Bleilegierungen, wobei die Legierung eine rekristallisierte Pb-X-Y-Legierung ist, wobei X-Elemente Li, Na, K, Rb, Cs, Fr, Be, Mg, Ca, Sr, Ba und Ra in einer kumulativen Konzentration von weniger als 0,05 Gew.-% umfassen, und wobei Y-Elemente Ag, Sn, Cu, Zn, Sb, As und Bi in einer kumulativen Konzentration in dem Bereich von 0,5 bis 5 Gew.-% umfassen, um zumindest eine der Eigenschaften des (i) Kriechens, (ii) der intergranularen Rissbildung und (iii) des intergranularen Korrosionswiderstands zu optimieren, die Schritte umfassend des:
Unterziehens der Bleilegierung einem einzigen Zyklus der Kaltbearbeitung oder mechanischen Beanspruchung um einen Betrag in dem Bereich von ungefähr 10 bis 40%; und
anschließendes Ausglühen der kaltbearbeiteten oder mechanisch behandelten Bleilegierung bei einer Temperatur in dem Bereich von 200 bis 280 °C für eine Zeitdauer von 10 Sekunden bis 10 Minuten, um so eine wesentliche Erhöhung der Konzentration der speziellen Korngrenzen zu bewirken.

Es folgen 7 Blatt Zeichnungen

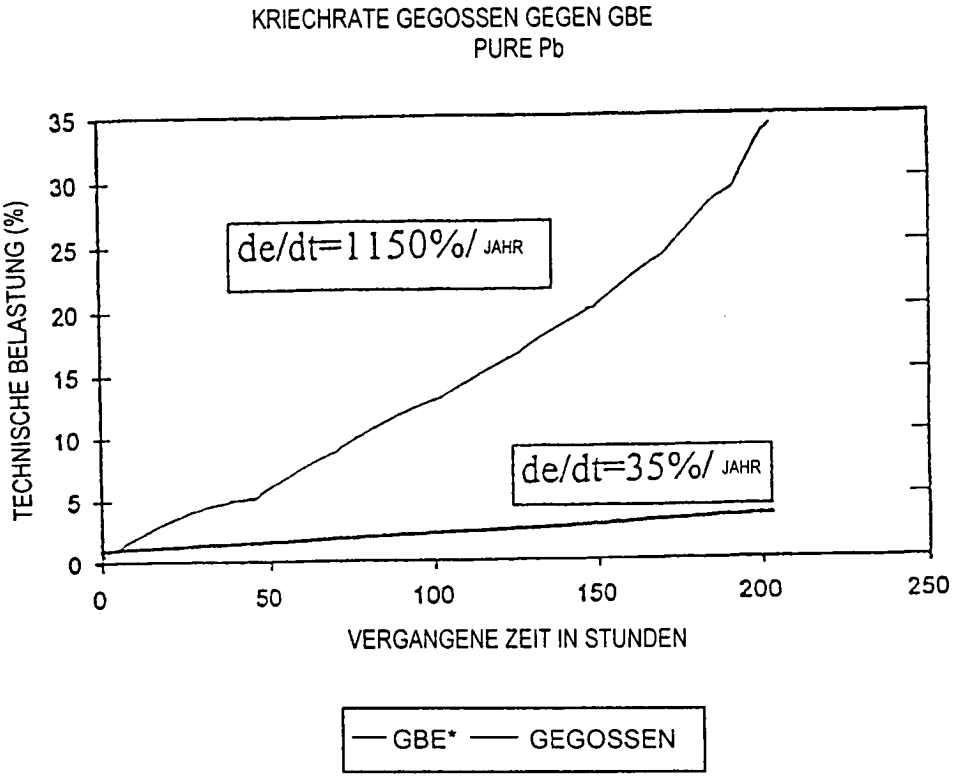
Anhängende Zeichnungen



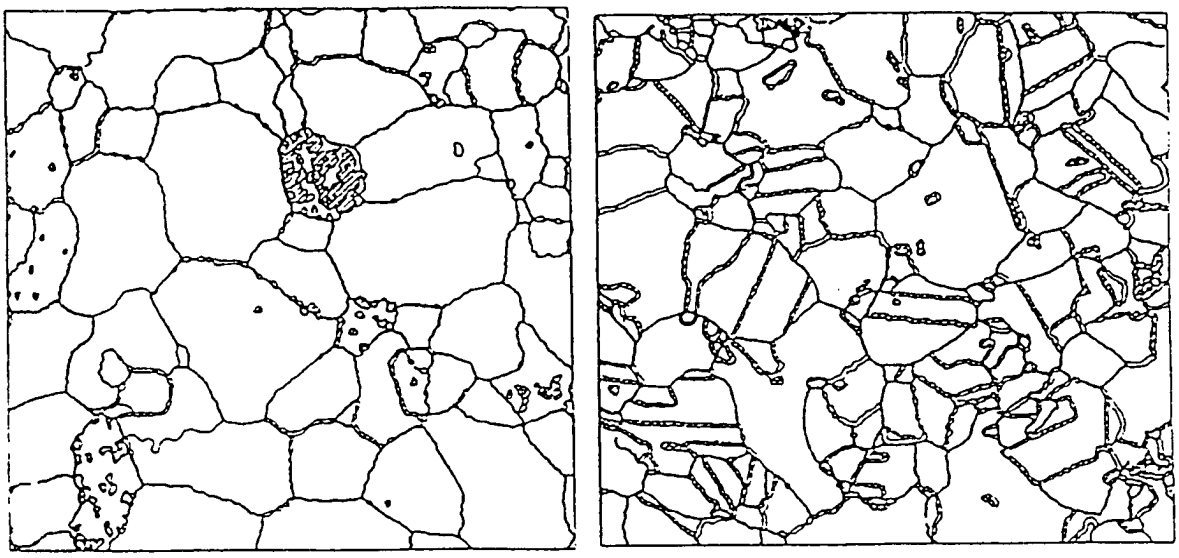
FIGUR 1


1000
800
600
400
200
0
ZYKLEN (C)
KONVENTIONELL, fsp = 15 %
fsp = 50 % (RISSBILDUNG)
fsp = 50 % (KORROSION)
d= 50 µm
0.1
0.2
0.3
0.4
0.5
0.6
0.7
0.8
0.9
1
Dcrit, mm

FIGUR 2

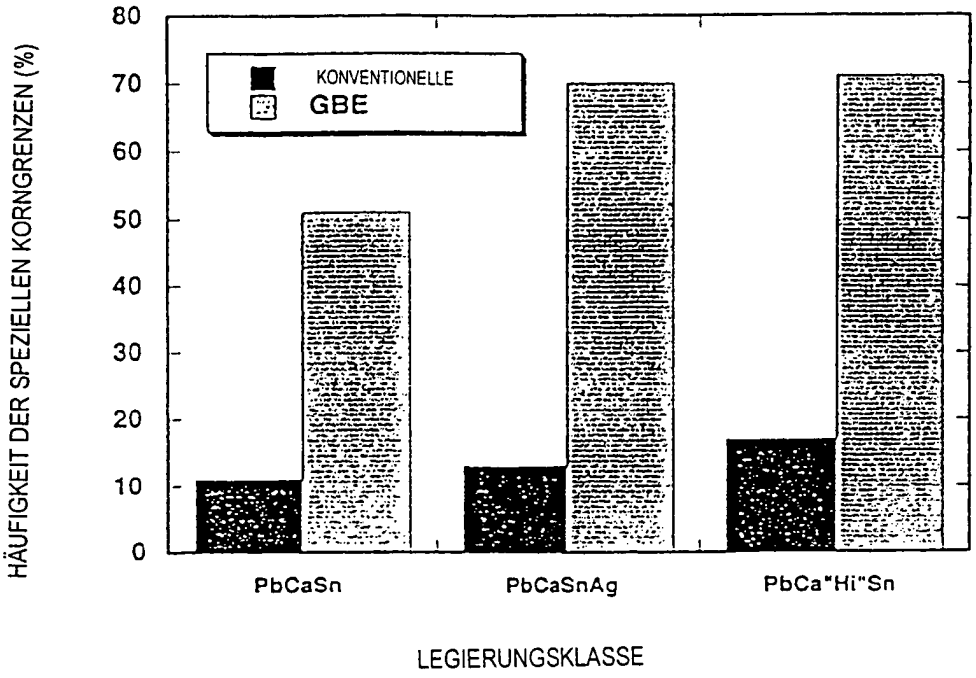

KRIECHRATE GEGOSSEN GEGEN GBE
PURE Pb
TECHNISCHE BELASTUNG (%)
35
30
25
20
15
10
5
0
de/dt=1150%/ JAHR
de/dt=35%/ JAHR
0
50
100
150
200
250
VERGANGENE ZEIT IN STUNDEN
GBE*
GEGOSSEN

FIGUR 3

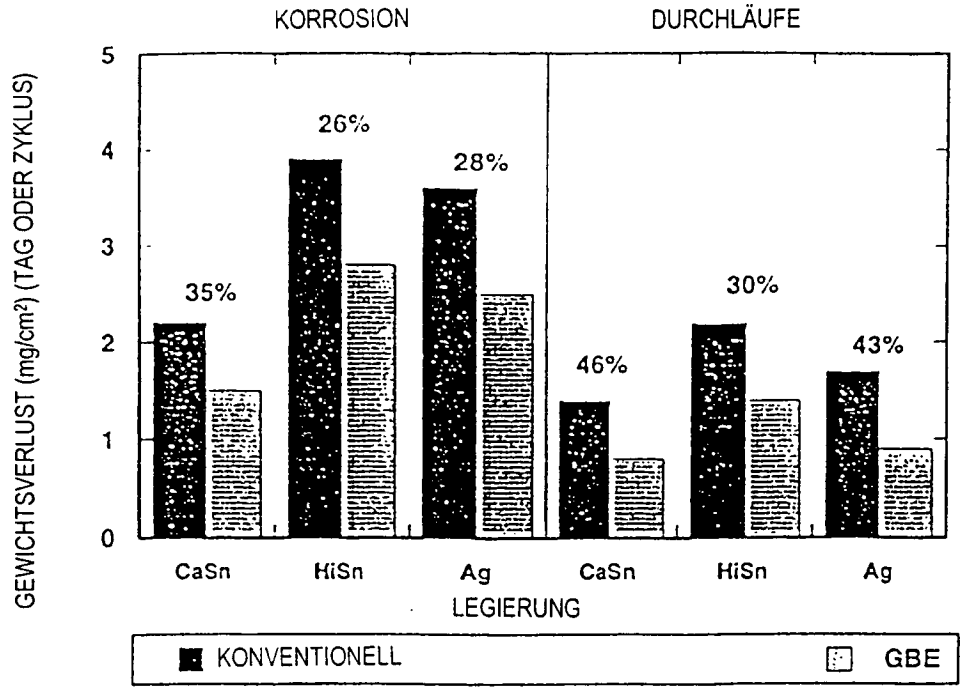


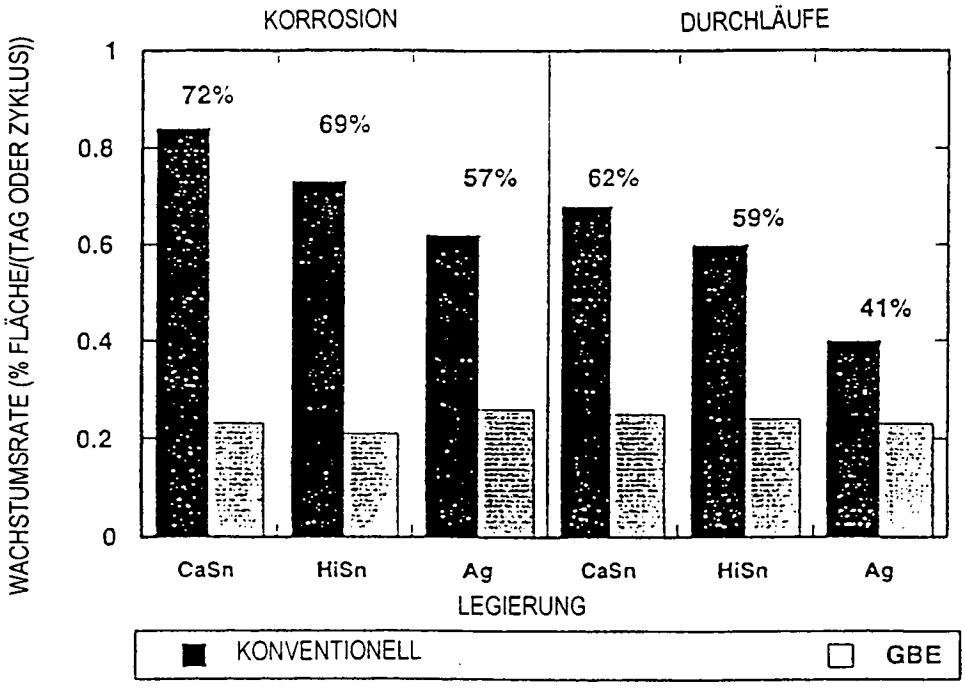
(a) (b)

FIGUR 4

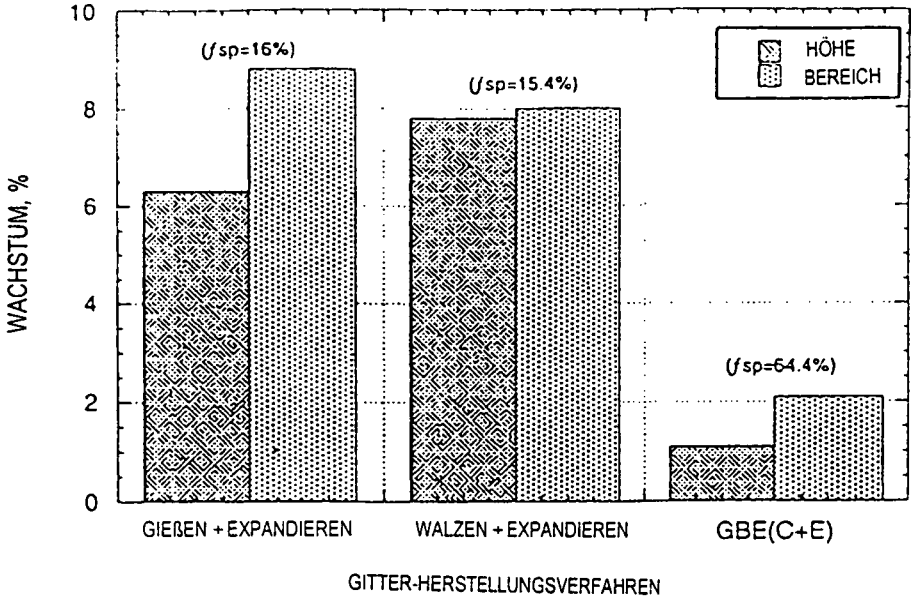

HÄUFIGKEIT DER SPEZIELLEN KORNGRENZEN (%)
80
70
60
50
40
30
20
10
0
KONVENTIONELLE
GBE
PbCaSn
PbCaSnAg
PbCa"Hi"Sn
LEGIERUNGSKLASSE

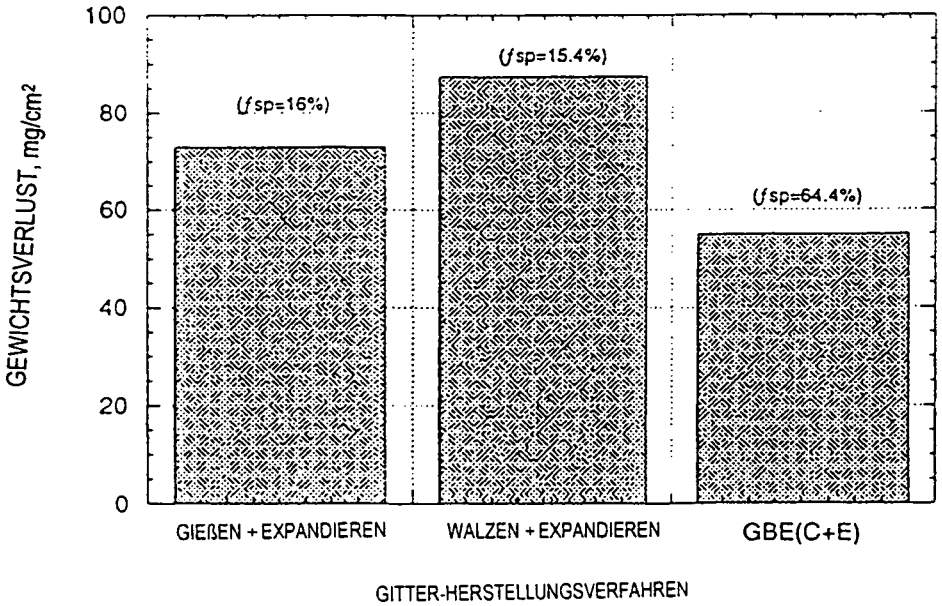
FIGUR 5


KORROSION
DURCHLÄUFE
GEWICHTSVERLUST (mg/cm²) (TAG ODER ZYKLUS)
5
4
3
2
1
0
35%
26%
28%
46%
30%
43%
CaSn
HiSn
Ag
CaSn
HiSn
Ag
LEGIERUNG
KONVENTIONELL
GBE


KORROSION
DURCHLÄUFE
WACHSTUMSRATE (% FLÄCHE/(TAG ODER ZYKLUS))
1
0.8
0.6
0.4
0.2
0
72%
69%
57%
62%
59%
41%
CaSn
HiSn
Ag
CaSn
HiSn
Ag
LEGIERUNG
KONVENTIONELL
GBE

FIGUR 6


10
8
6
4
2
0
WACHSTUM, %
(fsp=16%)
(fsp=15.4%)
(fsp=64.4%)
HÖHE
BEREICH
GIEßEN + EXPANDIEREN
WALZEN + EXPANDIEREN
GBE(C+E)
GITTER-HERSTELLUNGSVERFAHREN


100
80
60
40
20
0
GEWICHTSVERLUST, mg/cm²
(fsp=16%)
(fsp=15.4%)
(fsp=64.4%)
GIEßEN + EXPANDIEREN
WALZEN + EXPANDIEREN
GBE(C+E)
GITTER-HERSTELLUNGSVERFAHREN

FIGUR 7