



(12) Wirtschaftspatent

(19) **DD** (11) **274 152 A3**

Erteilt gemäß § 18 Absatz 2 Patentgesetz
anerkannt nach dem Abkommen über die
gegenseitige Anerkennung von Urheber-
scheinen und anderen Schutzdokumenten
für Erfindungen vom 18.12.1976

4(51) H 01 M 04/73

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

(21)	WP H 01 M / 308 479 2	(22)	02.11.87	(45)	13.12.89
(31)	PV10190-86	(32)	30.12.86	(33)	CS

(71)	AKUMA, Mlada Boleslav, CS
(72)	Cerny, Jiri; Kalab, Frantisek; Miskovski, Josef; Matejka, Miloslav; Pucherna, Jiri; Vurm, Karel, CS

(89)	A0 262883-29, CS
------	------------------

(54)	Kollektorlegierung, insbesondere für Elektroden von Bleiakkumulatoren, die keiner technischen Wartung bedürfen
------	--

(57) Die Kollektorlegierung ist wegen ihrer Vorzüge für Elektroden von Starterakkumulatoren vorgesehen. Aufgrund ihrer Zusammensetzung erleichtert sie die Produktionstechnologie des Kollektors und verbessert seine mechanischen Eigenschaften. Die Kollektorlegierung stellt im Prinzip ein Gemisch der intermetallischen Verbindung PbSb mit einem Gehalt an Antimon von 1,5–3 Ma.-%, an Zinn von 0,005–0,1% und Phosphor von 0,0001–0,005% dar, wobei der Gehalt an Fremdkörpern 0,1% nicht überschreitet.

Ф О Р М У Л А И З О Б Р Е Т Е Н И Я

1. Сплав коллектора, в частности для электродов свинцовых аккумуляторов, не требующих содержания и содержащих в качестве основного материала материал на основе низкосурьмистого свинца, отличающийся содержанием сурьмы в массовой концентрации 1,5-3%, олова в массовой концентрации 0,005-0,10% и фосфора в массовой концентрации 0,0001-0,005%, при содержании посторонних включений не более 0,1%.

2. Сплав коллектора в соответствии с п.1 отличающийся содержанием мышьяка в массовой концентрации 0,01-0,3%, меди в массовой концентрации 0,01-0,1%, селена в массовой концентрации 0,01-0,1%, серы в массовой концентрации 0,0005-0,01%, причем или в отдельности или в взаимной комбинации.

3. Сплав коллектора в соответствии с пп. 1 и 2 отличающийся содержанием 0,01-0,1% массы серебра.

Предмет - изобретения : сплав коллектора, в частности для электродов свинцовых аккумуляторов, не требующих содержания и с основным материалом на основе низкосурьмистого свинца.

В настоящее время известны многие составы коллектора на основе низкосурьмистого сплава свинца. Широко применяются низкосурьмистые сплавы коллекторов с содержанием сурьмы ниже 3,5%. При таком содержании сурьмы существенным образом сокращается загрязнение отрицательных электродов сурьмой, следовательно, достигается стабильность характеристики зарядки в течение всего срока службы аккумулятора. В результате более низкого содержания сурьмы однако ухудшаются свойства сплава, необходимые для получения высокого качества отливок коллектора: прочность, гомогенность без трещин, подходящая микроструктура кристаллов, необходимая для получения заданных свойств электрода, напр., коррозионной стойкости и ограничения разложения воды от электролиза.

С целью повышения параметров низкосурьмистые сплавы коллектора содержат еще другие легирующие элементы. Общеизвестен низкосурьмистый сплав свинца с добавкой мышьяка, или с добавками мышьяка, селена, олова. Также известны эти сплавы с добавками теллура, серебра и мышьяка, или с добавками теллура, серебра и мышьяка, или с добавками мышьяка, олова или висмута, меди, селенида и серебра или висмута. Имеется сплав коллектора с добавками фосфора, мышьяка и меди.

Все эти известные низкосурьмистые сплавы свинца улучшают свойства и облегчают технологию производства коллекторов, однако, если сохранять требования к качеству сплава, то производительность производства становится ниже, особенно у тонких коллекторов толщиной до 2 мм. Как правило проблема решается за счет технологических мер, напр., удлинением времени выдержки (созревания) отливок, сильным охлаждением отливок немедленно

после отливки, уплотнением отливок и т.п. Но даже в таких случаях происходит трещинообразование и не обеспечивается хорошая низкотекучесть сплава.

Целью изобретения получение такого состава коллектора из ниакосурьмистого сплава свинца, который позволит увеличить производительность производства коллекторов при сохранении их заданных механических и электрохимических свойств.

Состав нового изобретенного сплава коллектора: свинец, содержащий 1,5-3,0% сурьмы (массовое содержание), 0,005-0,10% олова, 0,0001-0,003% фосфора, содержание включений не выше 0,1%. Следующими легирующими элементами являются: мышьяк 0,01-0,3%, медь 0,01-0,1%, селен 0,01-0,1%, сера 0,0005-0,01% - причем или в отдельности, или во взаимных комбинациях. Легирующим элементом может быть также серебро 0,01-0,1%.

Состав коллектора в соответствии с изобретением обеспечивает хорошую жидкотекучесть, ограничивает склонность к трещинообразованию в коллекторе из-за внутреннего напряжения отливок, что связано с изменением поверхностного напряжения сплава.

Конкретный известный сплав коллектора толщиной 1,6мм содержит интерметаллическое соединение свинца и сурьмы при массовой концентрации сурьмы 2,8%, олова 0,48%, меди 0,045%, мышьяка 0,21%. Были проверены режимы литья в диапазоне температур расплава 430-480 °С в формы 150-190 °С. Во всех полученных отливках отмечено неудовлетворительное заполнение контуров при производительности 10-12 отливок/мин.

Использование иного сплава коллектора с добавлением интерметаллического соединения олова и свинца SnP_5 в количестве 25г на 750 кг расплава в вышеприведенный расплав, т.е. 2,9% сурьмы, 0,48% олова, 0,045% меди, 0,21% мышьяка, 0,002% фосфора дало при температуре расплава 450 °С в формы 190 °С отливки толщиной 1,6мм с хорошо отлитыми контурами при производительности 12 отливок/мин. Отливки были полностью применимы для изготовления электродов с удовлетворительными механическими свойствами, напр., прочностью и пониженным трещинообразованием.

В процессе литья, однако, встречались трудности с образованием заусенца

на выходе из литника и на входе в форму, связанным с очень низким поверхностным напряжением.

Далее приводятся составы коллектора на основе никосурьмистого сплава свинца в соответствии с изобретением.

Пример 1

Коллектор содержит интерметаллическое соединение $PbSb$ с 2,65% сурьмы, 0,06% олова, 0,001% фосфора и 0,08% включений (загрязнений). Такой состав дал хорошую жидкотекучесть и удовлетворительные механические свойства коллектора на уровне второго вышеприведенного сплава, но с понижением склонности к образованию заусенцев.

Улучшение связано с повышением поверхностного напряжения этого сплава по сравнению со вторым вышеуказанным сплавом в результате изменения в составе содержания олова и фосфора. Однако по сравнению с первым вышеуказанным сплавом поверхностное напряжение этого сплава ниже в результате того, что сочетается действие добавок олова и фосфора. В этом сплаве фосфор компенсирует существенное понижение содержания олова по сравнению с первым приведенным сплавом и одновременно не допускает тенденцию к трещинообразованию в отливке.

Пример 2

Коллектор содержит одинаковый состав, который указан в примере 1, но еще с добавлением 0,057% селена и 0,052% меди. Литейные свойства этого сплава и механические свойства коллектора аналогичны предыдущему примеру.

Пример 3

Коллектор содержит интерметаллическое соединение $PbSb$ с 3% сурьмы, 0,01% олова, 0,12% мышьяка, 0,04% меди и 0,005% фосфора.

Пример 4

Коллектор содержит интерметаллическое соединение $PbSb$ с 1,5% сурьмы, 0,03% олова, 0,11% мышьяка, 0,04% меди, 0,0002% фосфора, 0,001% серы и 0,05% серебра. Для коллектора этого состава, в частности с добавкой серебра, характерна повышенная коррозионностойкость, а это сказывается повышением параметров стойкости перед перезарядкой.