



Patent dodatkowy
do patentu

Zgłoszono: 01.VIII.1963 (P 102 288)

Pierwszeństwo:

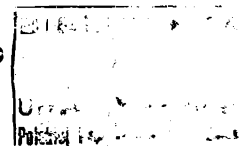
Opublikowano: 15.XII.1965

Kl. 21b, 17

MKP H 01 m

35/02

UKD



Współtwórcy wynalazku: dr Kazimierz Appelt, mgr Jerzy Dymaczewski

Właściciel patentu: Centralne Laboratorium Akumulatorów i Ogniw,
Poznań (Polska)

Stop odporny na korozję do wyrobu krutek i rdzeni akumulatorów ołowio- wych i sposób jego wytwarzania

1

Przedmiotem wynalazku jest stop odporny na korozję, zawierający oprócz ołowiu i antymonu niewielkie ilości cyny, arsenu, srebra i miedzi, przeznaczony do wyrobu krutek i rdzeni akumulatorów ołowio-
wych.

W przemyśle akumulatorowym do wyrobu krutek w akumulatorach ołowio-
wych stosuje się ołów o określonej wysokiej czystości, do którego dodaje się 7—8% antymonu. Antymon dodaje się w celu zwiększenia wytrzymałości mechanicznej stopu oraz polepszenia własności odlewniczych. Krutki płyt akumulatorowych wykonane tylko z ołowiu wydłużałyby się pod ciężarem własnym oraz napastowanej na nie masy czynnej, co mogłoby spowodować oderwanie się płyty od mostka łączącego płytę z biegunami i tym samym zniszczenie akumulatora. Jednocześnie ołów wykazuje niezbyt wysoką leśność w stanie płynnym.

Antymon dodawany do ołowiu dla zwiększenia twardości i wytrzymałości na rozzerwanie oraz polepszenia własności odlewniczych jednocześnie pogarsza inne własności ołowiu a mianowicie zmniejsza odporność na korozję anodową, zmniejsza przewodnictwo elektryczne i przyspiesza samowyladowanie akumulatora.

Antymon z płyty dodatniej rozpuszcza się i przez elektrolit przechodzi na płytę ujemną przenosząc ze sobą ładunek elektryczny i zmniejszając tym samym sprawność elektryczną akumulatora.

Istnieje patent radziecki Nr 109 525 na wynalazek

2

polegający na zastosowaniu do wyrobu krutek akumulatorowych i nierozpuszczalnych anod pracujących w roztworach kwasu siarkowego stopu ołowiu zawierającego 1% srebra, 0,2 do 0,3% antymonu i 0,02 do 0,03% kobaltu. Cechą tego stopu jest podwyższona odporność na korozję. Stop ten jednak ze względu na wysoką zawartość srebra (1%) jest bardzo drogi, a więc jego stosowanie jest ekonomicznie nieopłacalne.

Według wynalazku można ujemne właściwości antymonu zlikwidować, albo przynajmniej poważnie ograniczyć przez zastosowanie do wyrobu stopu na krutki i rdzenie akumulatorowych płyt dodatnich, znacznie mniejszych ilości srebra aniżeli przewiduje patent radziecki Nr 109 525, a mianowicie od 0,01 do 0,3%. Dodatek srebra powoduje, że stop ołów — antymon krystalizuje w postaci drobnych kryształków, co jest bardzo korzystne z punktu widzenia odporności na korozję. Według wynalazku stwierdzono nawet, że drogie srebro może być całkowicie zastąpione tańszą miedzią, która działa antykorozyjnie podobnie jak srebro i dodawana jest do stopu ołów — antymon w ilościach od 0,005 — 0,1%.

Również korzystny wpływ na odporność na korozję stopu ołów — antymon ma według wynalazku dodatek arsenu w ilościach od 0,05—1,0%.

Te wszystkie dodatki do stopu ołów — antymon poprawiają znacznie jego odporność na korozję, ale pogarszają własności odlewnicze stopu. W celu po-

prawienia własności odlewniczych dodaje się do stopu cynę w ilościach od 0,3—3,0%.

Najlepszą odporność na korozję anodową wykazuje stop ze wszystkimi domieszkami uszlachetniającymi. Można jednak według wynalazku uzyskać już polepszenie odporności na korozję anodową przez dodanie jednego względnie więcej metali spośród wymienionych powyżej.

Akumulatory trakcyjne stosowane w górnictwie do napędu lokomotyw elektrycznych muszą być ze względu na szybkość korozji anodowej często wymieniane. Zastosowanie stopów bardziej odpornych na korozję anodową przy wyrobie tych akumulatorów pozwoli na przedłużenie ich okresu eksploatacji w górnictwie.

W ostatnich latach zaczęto do trakcji stosować akumulatory z płytami dodatnimi pancernymi, zwanymi także rurkowymi. Żywotność płyty pancernej ogranicza rdzeń, wykonywany dotychczas ze stopu ołów — antymon, który służy do odprowadzenia prądu elektrycznego z masy czynnej do bieguna dodatniego i który ulega dość szybko zniszczeniu przez korozję anodową. Zastosowanie do wyrobu rdzeni stopu ołów — antymon z dodatkami uszlachetniającymi według wynalazku, pozwala na kilkakrotne przedłużenie żywotności tych akumulatorów.

Stopy z dodatkami uszlachetniającymi do wyrobu kratek i rdzeni do akumulatorów ołowiowych otrzymuje się trzema sposobami: przez wprowadzenie domieszek w postaci czystych metali do stopu złożonego z ołowiu akumulatorowego o określonej wysokości czystości i z antymonu, w trakcie przygotowania stopu do odlewania kratek lub rdzeni albo przez zastosowanie do wyrobu kratek lub rdzeni ołowiu hutniczego w mniejszym stopniu rafinowanego, który dotychczas ze względu na zanieczyszczenia nie był dopuszczony do produkcji akumulatorów albo przez zastosowanie stopów ołowiowo-antymonowych ze zgarów.

Do wyrobu kratek i rdzeni akumulatorów ołowiowych wymagany był dotychczas ołów wysokiej czystości otrzymywany przez rafinację składającą się z czterech procesów. Pierwszy proces polega na odmiedziowaniu, drugi na tak zwanym pierwszym parowaniu, usuwającym domieszki cynku, cyny, an-

tymonu i arsenu, trzeci na odsrebrzeniu, a czwarty i ostatni proces na tak zwanym drugim parowaniu, usuwającym cynk wprowadzony w procesie odsrebrzania oraz resztę antymonu, arsenu, srebra i cyny. Sposób według wynalazku pozwala na znaczne ograniczenie kosztownej i pracochłonnej rafinacji, gdyż rafinację ołowiu można zakończyć po pierwszym parowaniu.

Ołów taki zawiera domieszki antymonu, arsenu, srebra i cyny, które nie potrzebują być dodatkowo wprowadzane do ołowiu czystego rafinowanego. Ten sposób jest o tyle trudniejszy, że trzeba bardzo dokładnie przy pomocy analizy śledzić skład chemiczny tego ołowiu, który jest używany do wyrobu stopu, ponieważ skład procentowy zawartych domieszek zarówno korzystnie działających jak i szkodliwych, do których zalicza się bizmut i cynk, waha się dla tego gatunku ołowiu w bardzo szerokich granicach.

Zastosowanie do wyrobu stopu akumulatorowego stopów ołowiowo-antymonowych ze zgarów, wiąże się z dodatkowymi trudnościami. Stopy ołowiowo-cynowo-antymonowe otrzymywane ze zgarów zawierają od 5 do 10% cyny, od 3—9% antymonu i od 0,010 do 0,080% arsenu. W celu użycia ich do wyrobu stopu, który jest przedmiotem wynalazku, należy je rozcieńczyć czystym ołowiem, aby otrzymać ilość cyny od 0,3 do 3,0%, z kolei dodać antymonu, by jego ilość wahała się w granicach od 7—8%, dodać miedzi w ilości od 0,005 do 0,10% lub srebra w ilości od 0,01 do 0,3% oraz dodać arsenu, aby jego ilość w stopie wynosiła od 0,05 do 1,0%.

Zastrzeżenia patentowe

1. Stop odporny na korozję do produkcji kratek i rdzeni do akumulatorów ołowiowych, składający się z ołowiu i antymonu, **znamienny tym**, że zawiera ponadto srebro od 0,01 do 0,3%, miedź od 0,005 do 0,1%, arsen od 0,05 do 1,0% i cynę od 0,3 do 3,0% łącznie, lub jeden, dwa, trzy z wyszczególnionych metali.
2. Sposób otrzymywania stopu według zastrz. 1, **znamienny tym**, że wymagany skład stopu uzyskuje się przez zastosowanie ograniczonej rafinacji surowca podstawowego w postaci ołowiu hutniczego.