



УКРАЇНА

(19) UA (11) 44457 (13) A

(51) B H01M4/68, H01M10/12

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ДЕКЛАРАЦІЙНОГО ПАТЕНТУ
НА ВИНАХІДВИДАЄТЬСЯ ПІД
ВІДПОВІДАЛЬНІСТЬ
ВЛАСНИКА
ПАТЕНТУ

(54) СПЛАВ ДЛЯ СТРУМОВІДВОДІВ ПОЗИТИВНИХ ЕЛЕКТРОДІВ СВИНЦЕВО-КИСЛОТНИХ АКУМУЛЯТОРІВ

1

2

(21) 2001032033

(22) 27 03 2001

(24) 15 02 2002

(46) 15 02 2002, Бюл. № 2, 2002 р.

(72) Дзензерський Віктор Олександрович, Васильєв Сергій Володимирович, Касян Сергій Григорович, Піддубний Василь Іванович, Привалов Володимир Миколайович

(73) НАУКОВО-ПРОМИСЛОВА КОРПОРАЦІЯ "ІС-ТА", ІНСТИТУТ ТРАНСПОРТНИХ СИСТЕМ І ТЕХНОЛОГІЙ НАНУ "ТРАНСМАГ"

(57) Сплав для струмовідводів позитивних електродів свинцево-кислотних акумуляторів, що містить свинець, сурму, олово, миш'як, мідь, срібло, вісмут, нікель, залізо, який відрізняється тим, що містить компоненти в наступних співвідношеннях, мас. %

Сурма	0,0004-0,0005
Олово	0,6-0,9
Миш'як	0,0004-0,0005
Мідь	0,0008-0,001
Срібло	0,025-0,032
Вісмут	0,028-0,03
Селен	0,0001-0,0002
Сірка	0,004-0,005
Нікель	0,0001-0,0002
Кальцій	0,035-0,05
Алюміній	0,02-0,026
Цинк	0,0008-0,001
Залізо	0,0007-0,001
Натрій	0,0008-0,001
Телур	0,0001-0,0002
Гадопіній	0,0007-0,001
Свинець	інше

Винахід відноситься до електротехніки, зокрема до виробництва свинцево-кислотних акумуляторних батарей, і може бути використане при їхній розробці і виготовленні.

Відомий свинцево-сурм'янистий сплав, що містить, мас. % > сурму 5 - 6, мідь 0,05 - 0,06, миш'як 0,08 - 0,2, олово 0,01 - 0,015, вісмут 0,03 - 0,04, цинк 0,001 - 0,0012, залізо 0,005 - 0,006, свинець - інше (ДСТ 1292-81 Сплави свинцево-сурм'янисті).

Ливарні властивості зазначеного сплаву дозволяють виготовляти струмовідводи методом гравітаційного лиття, однак через тенденцію, що намітилася, в акумуляторобудівництві до зменшення товщини струмовідводів, розмаїтості форм і розмірів, недостатньо висока міцність на розтягання цього сплаву не дозволяє реалізувати зазначену тенденцію. Крім того, нестабільність складу сплаву в процесі лиття обумовлена ліквідацією, утрудняє можливість одержання струмовідводів з відтворювальними характеристиками.

Найбільш близької по технічній сутності і по результаті, що досягається, до сплаву, що заявляється, (прототипом) є композиція складу, мас. % сурма 2,3 - 2,3, олово 0,11 - 0,15, миш'як 0,14 - 0,20, мідь 0,05 - 0,07, срібло 0,005 - 0,007, вісмут

0,015 - 0,017, нікель 0,0015 - 0,0017, залізо 0,003 - 0,005, свинець - інше (ТУ 48-6-96-86 Сплав свинцево-сурм'янистий марки УС-1 для стартерних акумуляторних батарей М, Минцветмет, СССР, 1386).

Механічні властивості (мікротвердість, межа міцності на розтягання) і ливарні характеристики зазначеного сплаву задовільні і в даний час цей сплав широко використовується а серійному виробництві свинцево-кислотних акумуляторних батарей, у яких струмовідводи як позитивних, так і негативних електродів виготовляються з зазначеного сплаву.

Однак зросли в останні роки вимоги до акумуляторних батарей у частині збільшення термінів експлуатації, зниження інтенсивності газовиділення і витрати води, зменшення токсичності при експлуатації акумуляторних батарей, підвищення їхньої питомої енергоємності змушують диференціювати вимоги до сплавів для виготовлення струмовідводів позитивних і негативних електродів з урахуванням особливостей їхнього функціонування в складі свинцево-кислотного акумулятора.

В основу пропонованого винаходу поставлена

(13) A

(11) 44457

(19) UA

задача створення сплаву, застосування якого для виготовлення струмовідводів позитивних електродів свинцево-кислотних акумуляторів знижує швидкість корозії електродів і величину саморозряду, зменшує газовиділення, дозволяє підвищити питомі енергетичні характеристики акумуляторних батарей, різноманітні й оптимізувати технологію виготовлення струмовідводів

Поставлена задача вирішується тим, що для виготовлення струмовідводів позитивних електродів свинцево-кислотних акумуляторів використовується сплав наступного складу, мас % сурма 0,0004 - 0,0005, олово 0,6 - 0,9, миш'як 0,0004 - 0,0005, мідь 0,0008 - 0,001, срібло 0,025 - 0,032, вісмут 0,028 - 0,03, селен 0,0001 - 0,0002, сірка 0,004 - 0,005, нікель 0,0001 - 0,0002, кальцій 0,035 - 0,05, алюміній 0,02 - 0,026, цинк 0,0008 - 0,001, залізо 0,0007 - 0,001, натрій 0,0008 - 0,001, телур 0,0001 - 0,0002, гадоліній 0,0007 - 0,001, інше свинець, що відрізняється від сплаву по прототипі тим, що в ньому майже вище тисяч разів зменшений вміст сурми, у чотириста разів менше вміст миш'яку, у сім-десять разів знижений вміст міді і нікелю, у п'ять разів менше заліза, удвічі збільшено вміст вісмуту й у п'ять разів олова і срібла, а також у сплав додатково введені кальцій, питомий вміст якого в сплаві взаємозалежно з питомим вмістом олова, алюміній, селен, натрій, телур, сірка, гадоліній - у мікродозах

Значний вміст у сплаві що заявляється, олова і кальцію забезпечує його (на 70 - 90% обсягу) евтектичну структуру, а істотне зменшення частки сурми приводить до зниження темпів корозії електрода. Наявність олова в зазначених межах істотно знижує пасивацію струмовідводів, при цьому зменшення товщини шару PbO одночасно супроводжується збільшенням у 3 - 5 разів електронної провідності пасиваційного шару, причому провідність зростає зі збільшенням частки олова в сплаві і досягає максимального значення при його вмісті 0,8 мас %. Особлива помітна позитивна роль олова в зазначених межах на де пасивацію сплаву в умовах глибокого розряду. Введення в оптимальних пропорціях натрію, телуру і гадолінія дозволяє оптимізувати протікання реакції диспропорціонування між Sn і Pb з утворенням змішаних напівпровідних шарів Pb - Sn-оксидів і забезпечує незмінність величини електронної провідності пасиваційного шару протягом тривалого часу. Введення алюмінію підтримує незмінність композиційного складу сплаву, зокрема, запобігає окисленню кальцію при литті і при високих температурах електродів. П'яти-шестиразове збільшення вмісту олова в порівнянні зі сплавом-прототипом забезпечує мілкодисперсну структуру сплаву і оптимізує його текучість, що важливо при виготовленні трубчастих струмовідводів і струмовідводів великогабаритних акумуляторів. Введення селену запобігає розтріскуванню матеріалу литих струмовідводів, а введення натрію, сірки, телуру і гадолінія в зазначених масових дозах, збільшення вмісту вісмуту і срібла і зменшення вмісту нікелю і заліза забезпечує пластичність сплаву, збереження лінійних розмірів струмовідводів при значних коливаннях температури електроліту, а також забезпечує можливість виготовлення струмовідводів як

методом прокатки, так і методом гравітаційного лиття

Істотне зниження вмісту сурми в сплаві зменшує швидкість корозії струмовідводів, саморозряд і газоутворення в акумуляторах зі струмовідводами, виготовленими зі сплаву, що заявляється, збільшує термін служби акумуляторів. Депасивація і підвищення електронної провідності PbO-шару дозволяють збільшити робочі струми акумуляторів і в цілому підвищити питому енергоємність акумулятора. Оптимізація структури сплаву, поліпшення його фізико-механічних характеристик дозволяє різноманітні і оптимізувати технологію виготовлення струмовідводів - лиття здійснюється без зміни композиційного складу сплаву, прокатка забезпечує одержання міцних конструкцій струмовідводів без тріщин і з абсолютно однорідними властивостями поверхні, що запобігає появі локальних мікроедс, що неминує виникають на поверхні струмовідводів, одержуваних зі сплаву-прототипу, і які руйнують струмовідводи і знижують зчеплення струмовідводу з активною масою

У результаті дослідження відомих у науці і техніці технічних рішень сукупність істотних ознак, яка цілком чи частково співпадає з заявленою і яка дозволяє вирішити поставлену винахідницьку задачу, не була виявлена. Отже, винахід, що пропонується, відповідає критерію "новизна"

Сутність заявленого винаходу не впливає для фахівця явно з відомого рівня техніки і була встановлена експериментальне методом послідовних наближень до оптимальних співвідношень компонентів. Сукупність ознак, що характеризують відомий сплав для струмовідводів позитивних електродів свинцево-кислотного акумулятора, не забезпечує досягнення нових властивостей і тільки наявність відмітних ознак дозволяє одержати новий технічний результат. Отже, винахід, що пропонується, відповідає критерію "винахідницький рівень"

Пропоноване технічне рішення може бути використане при розробці герметизованих свинцево-кислотних акумуляторних батарей з малим струмом саморозряду, забезпечуючи тривалі терміни експлуатації і збереження з мінімальними змінами характеристик батарей. Акумуляторні батареї зі струмовідводами, виготовленими зі сплаву, що заявляється, які використовуються в якості стартерних, забезпечують великі значення струмів розряду, допускають глибокий розряд без втрати працездатності. Низькі обсяги газовиділення, відсутність у продуктах фізико-хімічних реакцій високотоксичних речовин (похідних сурми і миш'яку) дозволяє вважати акумулятори, укомплектовані струмовідводами зі сплаву, що заявляється, екологічно чистими. Це розширює масштаби використання акумуляторних батарей

Приклад. Виготовлено струмовідводи, вагогабаритні характеристики яких задовольняють технічним вимогам на струмовідводи акумуляторної батареї 6СТ-60, зі сплаву, що містить (мас %), сурма - 0,00045, олово - 0,75, миш'як - 0,00045, мідь - 0,009, срібло - 0,03, вісмут - 0,028, селенів - 0,00015, сірка - 0,0045, нікель - 0,00015, кальцій - 0,04, алюміній - 0,022, цинк - 0,0009, залізо - 0,0009, натрій - 0,0009, телур - 0,00015, гадоліній -

0,0009, інше - свинець

Порівняльний хімічний аналіз вихідного сплаву і струмовідводу, отриманого методом правтаційного лиття, дозволив установити майже повну відповідність по питомому змісті компонентів (у струмовідводі був трохи зменшений зміст кальцію (мас %0,035) проти вихідного (мас %0,04). У струмовідводах, отриманих прокаткою, зміни хімічного складу не були встановлені.

В експериментальних акумуляторах, що включають позитивний електрод на основі струмовідводу зі сплаву, що заявляється, і негативний електрод, струмовідвід якого виготовлений зі сплаву, склад якого в межах винаходу, що заявляється, є нау-хау, мав енергетичні та експлуатаційні характеристики, які відрізнялись від характеристик серійних акумуляторів, у яких струмовідводи і позитивного і негативного електродів виготовлені зі сплаву по прототипу А саме, темп корозії, визначений по швидкості газовиділення, був нижче з 10

- 12 разів, наробіток по циклованню був вище в 1,5 - 3 рази. Після багаторазового циклування не було виявлено міграції елементів з одного електрода на інший. Методами циклічної вольтамперометрії і імпедансної спектроскопії було встановлено, що динаміка процесів утрати ємності при циклуванні була більш прийнятною з порівняннi з аналогічними параметрами серійних акумуляторів. При цьому в загальній величині втрат ємності при багаторазовому циклуванні роль позитивного електрода була домінуючою.

Саморозряд експериментальних акумуляторів складав 0,07 - 0,08% номінальної ємності в добу, проти 0,5 - 0,6% у серійних акумуляторів.

Поліпшення основних параметрів акумуляторів, струмовідводи для позитивного електрода в яких виготовлені зі сплаву, що заявляється, дозволяє розширити область використання свинцево-кислотних акумуляторних батарей.