



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 47000

(13) A

(51) 6 C22C11/00,11/02

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

(54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ СВИНЦЕВО-КАЛЬЦІЄВОГО СПЛАВУ ДЛЯ СТРУМОВІДВОДІВ СВИНЦЕВО-КИСЛОТНИХ АКУМУЛЯТОРІВ

1

2

(21) 2001053266

(22) 15 05 2001

(24) 17 06 2002

(46) 17 06 2002, Бюл. № 6, 2002 р.

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

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

(57) Спосіб одержання свинцево-кальцієвого сплаву для струмовідводів свинцево-кислотних акумуляторів шляхом нагрівання в тигелі розплавленого свинцю, введення заздалегідь приготовленої наважки, що містить свинець і кальцій, перемішування і лиття в виливницю, який відрізняється тим, що наважку, що містить сви-

нець, кальцій, алюміній і олово, вводять у розплав при температурі 560-565°C, утоплюють наважку під шар свинцю, підвищують температуру на 15-20°, перемішують розплав, здійснюючи одночасно переміщення масиву у вертикальній і горизонтальній площинах, роблять продувку простору над розплавом аргонном, підтримуючи її протягом усього часу плавки, витримують розплав протягом 15-20 хвилин, вводять легуючі добавки, перемішують розплав, додатково витримують протягом 18-20 хвилин при незмінній температурі, знімають верхній шар розплаву, роблять злив сплаву в виливницю, що має температуру не більше 20°C, сплав у виливниці прохолоджують водою, що має температуру 50-55°C, виливок видаляють з виливниці, піддають його термообробці при температурі 150-200°C протягом 10-15 хвилин, потім прохолоджують на повітрі, що має температуру 25-30°C

Винахід відноситься до електротехніки, а саме - до хімічних джерел струму і може бути використаний при виробництві свинцево-кислотних акумуляторних батарей

Відомий спосіб одержання свинцево-кальцієвого сплаву шляхом електролізу сольового розплаву двохлористого кальцію, хлористого кальцію і двофтористого кальцію ($\text{CaCl}_2 + \text{KCl} + \text{Ca}_2$) з розплавленим рідким свинцевим катодом при температурі 700 - 750°C (Trans. SEAST - 1989 - 24, № 3 P. 5 - 12)

Основним недоліком зазначеного способу одержання свинцево-кальцієвого сплаву є те, що кальцій у сплаві розподілений нерівномірно, високі робочі температури обумовлюють великі втрати кальцію, а сам процес одержання свинцево-кальцієвого сплаву супроводжується виділенням високотоксичних газів (хлору і фтору). Енерговитрати при такому способі одержання сплаву досить великі, а необхідна точна підтримка щільності струму впродовж всього циклу вимагає використання автоматичних пристроїв регулювання зі зворотними зв'язками по температурі розплаву, що ускладнює і здорожує одержання сплаву

Найбільш близьким по технічній сутності і по результатам, що досягається, до заявленого (прототипом) є спосіб одержання свинцево-кальцієвого сплаву, відповідно до якого розплавлений у тигелі свинець нагрівають до температури 600 - 700°C, у розплав вводять заздалегідь приготовлену наважку - свинцево-кальцієву лігатуру, витримують 5 - 10 хвилин, знижують температуру до 450 - 500°C, перемішують і виконують лиття у форму, нагріту до температури 150 - 170°C (Сборник работ по химическим источникам тока, вып. 11 - Ленинград, "Энергия", 1976 - 199 с.) Такий спосіб одержання свинцево-кальцієвого сплаву характеризується нерівномірним розподілом кальцію в сплаві, а внаслідок того, що в способі не передбачений захист кальцію від окислювання, витрати кальцію значні й у сплав випадають продукти окислювання і розпаду твердого розчину кальцію у свинці, у тому числі CaPb_3 , нітриди (Ca_3N_2) і ін.) Застосування таким способом отриманого сплаву у висококорозійних середовищах утруднено, а в зв'язку з неконтрольованою мірою втрат кальцію при готуванні сплаву і при литті в процесі виготовлення струмовідводів важко одержати струмовідводи з

(13) A

(11) 47000

(19) UA

заздалегідь заданими властивостями

В основу пропонованого винаходу поставлена задача удосконалення способу одержання свинцево-кальцієвого сплаву для струмовідводів свинцево-кислотних акумуляторів, у якому за рахунок захисту кальцію від окислювання, рівномірного перемішування по всьому об'єму сплаву в процесі сплавлення, швидкої кристалізації розплаву при відливанні і термообробці отриманого сплаву досягається рівномірний розподіл кальцію в сплаві, незмінність структури сплаву при литті в процесі виготовлення струмовідводів для свинцево-кислотних акумуляторів, зниження корозійної активності

Поставлена задача вирішується тим, що спосіб одержання свинцево-кальцієвого сплаву для струмовідводів свинцево-кислотних акумуляторів, здійснюваний шляхом нагрівання в тиглі розплавленого свинцю, введення заздалегідь приготовленого наважки що містить свинець і кальцій, перемішування і лиття в виливницю, відповідно до винаходу, навішення, що містить свинець, кальцій, алюміній і олово, вводять у розплав при температурі 560 - 565°C, утоплюють наважку під шар свинцю, підвищують температуру на 15 - 20°, перемішують розплав, здійснюючи одночасно переміщення масиву у вертикальній і горизонтальній площинах, роблять продувку простору над розплавом аргонем, підтримуючи її протягом усього часу плавки, витримують розплав протягом 15 - 20 хвилин, вводять легуючі добавки, перемішують розплав, додатково витримують протягом 18 - 20 хвилин при незмінній температурі, знімають верхній шар розплаву, роблять злив сплаву в виливницю, що має температуру не більш 20°C, сплав у виливниці проохолоджують водою, що має температуру 50 - 55°C, виливок видаляють з виливниці, піддають його термообробці при температурі 150 - 200°C протягом 10 - 15 хвилин, потім проохолоджують на повітрі, що має температуру 25 - 30°C

Введення в наважку, яка вноситься в розплав свинцю, поряд з кальцієм додатково алюмінію і олова запобігає окислюванню кальцію і утворенню нитратів, поліпшує перемішуємість розплаву і пластичність сплаву, а також дозволяє понизити температуру розплаву в порівнянні зі способом-прототипом і запобігти вигорання кальцію. Внаслідок того, що кальцій, алюміній і олово мають питому щільність істотно нижчу щільності свинцю, то утеплення наважки за допомогою спеціального пристрою (що здійснює також перемішування розплаву у вертикальній площині) прискорює розчинення компонентів наважки, а перемішування розплаву одночасно у вертикальній і горизонтальній (за допомогою додаткового пристрою) площинах протягом усього часу плавки забезпечує рівномірний розподіл компонентів, у тому числі і легуючих добавок, у розплаві. Видалення з розплаву верхнього шару виключає появу в сплаві окислів кальцію і нітрідів, що погіршують властивості сплаву. Продувка простору над розплавом аргонем зводиться до мінімуму окислювання компонентів сплаву, що забезпечує повну відповідність стехіометричного складу сплаву і кількості внесених у розплав компонентів. Злив сплаву в холодну виливницю запобігає процесу ліквідації сплаву, тобто

нерівномірного розподілу кальцію по злитку, і на відміну від способу-прототипу, по якому злив здійснюється в нагріту виливницю, на поверхні сплаву, отриманого по способу що заявляється, цілком були відсутні хімічні сполуки CaPb_3 , що виникають за рахунок розпаду твердого розчину кальцію у свинці. Для запобігання розтріскування сплаву в виливниці його охолоджують водою з температурою 50 - 55°C

Термообробка виливка при температурі 150 - 200°C впродовж 10 - 15 хвилин з наступним повільним охолодженням на повітрі поліпшує механічні (міцнісні) і ливарні властивості, що важливо при наступному виготовленні струмовідводів литтям

Порівняльні дослідження сплавів, виготовлених за традиційною технологією (по способу-прототипу) і по способу, що заявляється, і струмовідводів, виготовлених із зазначених сплавів, показали, що спосіб, що заявляється, дозволяє одержати сплави з заздалегідь заданим вмістом інгредієнтів, що важливо при розробці нових сплавів для струмовідводів свинцевих акумуляторів. Оптимізація властивостей сплавів як механічних і ливарних, так і властивостей, що визначають електричні характеристики електродів і самих свинцево-кислотних акумуляторів, вимагає ретельного обліку фазового стану сплаву (процентного вмісту компонентів). Причому, важливо збереження фазового стану як у виливку при його збереженні, так і в готовій продукції - струмовідводах. Введення в розплав свинцю алюмінію в складі наважки дозволяє зберегти в незмінній кількості кальцій алюміній також прискорює старіння сплаву, підвищує межу міцності, дозволяє зблизити коефіцієнти температурної зміни лінійних розмірів струмовідводів і активної маси, підвищує корозійну стійкість струмовідводів. Олово, внесенне в склад матеріалу наважки, поліпшує перемішуємість розплаву і сприяє рівномірному розподілу легуючих домішок

Легуючі домішки в розплав необхідно вносити в такій послідовності: кобальт, кадмій - з інтервалом в одну хвилину, цинк і залізо - одночасно, потім, також з інтервалом 0,5 - 1 хвилини, нікель, вільямс, срібло, сірку, селен, останнім вноситься натрій (набір і кількість легуючих домішок диктується конкретною задачею). Виявлена значна роль натрію - його введення в кількості 0,01 - 0,07 мас % сприяє утворенню тонкокристалічної структури, при цьому поліпшуються його механічні властивості - підвищується міцність сплаву на розрив і твердість. Вміст натрію в сплаві не повинно, однак, перевищувати 0,1 мас % - щоб уникнути збагачення прикордонних шарів кристалами, що викликають кришіння

Забезпечуваний способом, що заявляється, рівномірний розподіл кальцію в сплаві і матеріалі струмовідводу дозволяє уникнути появи внутрішніх напружень і деформацій (короблень), що проявляються в процесі роботи акумуляторів у відшаровуванні активної маси. Струмовідводи, виготовлені зі сплаву, отриманого заявленим способом, характеризуються дуже низьким омичним опором на границі розподілу активної маси зі струмовідводом, що виявляється в показниках, що характеризують експлуатаційні і електричні властивості акумуляторів

Питомі електричні характеристики акумуляторів визначали на підставі результатів вимірів, виконаних на 5-ому циклі при розряді струмом 20-годинного режиму до кінцевого потенціалу позитивного електрода 1,95В відносно кадмієвого електрода порівняння. Відтворюваність результатів була не гірше $\pm 3\%$. Заряд електродів проводили струмом, рівним 0,1 ємності 10-годинного режиму розряду до сталості електродного потенціалу.

Тривале циклування електродів здійснювали відповідно до міжнародного стандарту (Міжнародний стандарт (МЕК) 1056-1 1-е вид, 1991, С 13). Орієнтований ресурс був не гірше 160 (для серійних 67 - 70), причому максимальна ємність досягалася на 100 циклі. Ці показники свідчать про перспективність пропонованого способу одержання свинцево-кальцієвого сплаву для струмовідводів свинцево-кислотних акумуляторів.

ДП «Український інститут промислової власності» (Укрпатент)

вул. Сим'ї Хохлових, 15, м. Київ, 04119, Україна

(044) 456 – 20 – 90

ТОВ «Міжнародний науковий комітет»

вул. Артема, 77, м. Київ, 04050, Україна

(044) 216 – 32 – 71