



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 67160

(13) C2

(51) МПК (2006)

C22C 11/00

H01M 10/06

H01M 4/66

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ПАТЕНТУ НА ВІНАХІД

(54) СПЛАВ ДЛЯ СТРУМОВІДВОДІВ ПОЗИТИВНИХ ЕЛЕКТРОДІВ СВИНЦЕВО-КИСЛОТНИХ АКУМУЛЯТОРІВ, ЯКІ ВИГОТОВЛЯЮТЬ ПРОСІЧНО-ВИТЯЖНИМ МЕТОДОМ

1

2

(21) 2003077223

(22) 31.07.2003

(24) 15.12.2006

(46) 15.12.2006, Бюл. №12, 2006р.

(72) Білий Олександр Петрович, Зимін Олег Петрович, Привалов Володимир Миколайович

(73) ТОВАРИСТВО З ОБМЕЖЕНОЮ ВІДПОВІДАЛЬНІСТЮ "ОБЕРОН-ЦЕНТР"

(56) UA 46653, A, 15.05.2002

UA 44457, A, 15.02.2002

GB 1427660, 10.03.1976

US 3859084, 07.01.1975

SU 366518, 16.01.1973

(57) Сплав для струмовідводів позитивних електродів свинцево-кислотних акумуляторів, які виготовляють просічно-витяжним методом, що містить сурму і свинець, який відрізняється тим, що він додатково містить кадмій при такому співвідношенні компонентів, мас. %:

сурма	0,1-0,2
кадмій	0,3-0,8
свинець	решта.

Винахід відноситься до електротехніки, до виробництва свинцево-кислотних акумуляторних батарей, а саме до виготовлення струмовідводів для електродів.

Якість струмовідводів акумуляторних батарей залежить як від складу сплаву, так і від технології їхнього виробництва.

У більшості акумуляторів як матеріали для позитивних струмовідводів інтенсивно використовуються малосурм'яні сплави. Однак, зменшення вмісту сурми у свинцевому сплаві приводить до істотного зниження механічної міцності, погіршенню ливарних характеристик, тому що саме сурма забезпечує гарні ливарні якості. Також, сплави з малим вмістом сурми більш складно обробляються при литті, у порівнянні з високосурм'яними чи іншими сплавами для батарей, через те, що вони мають великий діапазон температур кристалізації.

Компенсувати збиток сурми, тобто підвищити механічну міцність, можливо шляхом введення до складу сплаву легуючих добавок, а також методом деформаційного зміцнення.

При виготовленні струмовідводів застосовуються різні технології, в основному лиття, але останнім часом з розвитком сучасної металургії з'явилися й удосконалюються інші методи, з яких найбільше поширення здобуває просічно-витяжна технологія, що дозволяє використовувати низьколеговані малосурм'яні сплави. Основним принци-

пом цієї технології є те, що на першому етапі проводиться виливання і прокатування стрічки зі свинцевого сплаву в обтискних валках, а після цього зі стрічки методом просічки з одночасним розтягуванням формується струмовідвід.

Деформаційне зміцнення свинцевих сплавів приводить до підвищення їхніх механічних властивостей при мінімальному вмісті сурми й інших легуючих компонентів.

Відомий сплав для позитивних струмовідводів свинцево-кислотних акумуляторів, виготовлених просічно-витяжним методом, що містить, мас. %: сурма 0,0004-0,0005; олово 0,6-0,9; арсен 0,0004-0,0005; мідь 0,0008-0,001; срібло 0,025-0,032; вісмут 0,028-0,03; селенів 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; свинець - решта [Патент України № 44457А; заявл. 27.03.01; опубл. 15.02.02; МПК⁷ H01M4/68; 10/12].

Вміст у даному сплаві легуючих добавок сурми, арсену, міді, цинку, заліза, натрію, телуру і гадолінію є занадто низьким, щоб мати позитивний ефект впливу на механічні характеристики струмовідводу, виготовленого з нього. Наявність у сплаві кальцію і практично відсутність сурми (0,0004-0,005 мас. %) негативно позначається на електрохімічних властивостях позитивного елект-

(13) C2

(11) 67160

(19) UA

рода. Насамперед, це неможливість роботи акумулятора в режимі глибоких розрядів. При заряді акумулятора активний матеріал позитивного електрода, що знаходиться у виді PbSO_4 , під дією зарядного струму легко окислюється до PbO_2 , завдяки наявності сурми в матеріалі струмовідводу. У відомому сплаві, у присутності Са в позитивному струмовідводі такий процес ускладнений через наявність CaSO_4 , що і перешкоджає окислюванню PbSO_4 до PbO_2 , що знижує ємність електрода. Даний сплав не знайшов практичного застосування у виробництві акумуляторів, має високу вартість, тому що виготовляється з первинних матеріалів і містить дорогі домішки.

Найбільш близьким по технічній сутності і результату, що досягається, є сплав, прийнятий як прототип, для позитивних струмовідводів свинцево-кислотних акумуляторів, виготовлених просічно-витяжним методом, що містить, мас. %: сурма 1,5-2; свинець - інше [Технологія виробництва хімічних джерел струму, Ленінград, 1985 р., с.23–26].

Недоліком даного сплаву є низька механічна міцність струмовідводів, виготовлених з нього. Вміст сурми більше 1% приводить до розміцнення сплаву при деформації, унаслідок розтріскування непластичної сурм'яної фази в процесі пластичного тертя металу. Чим вище вміст сурми в сплаві, тим більший обсяг займає крихка сурм'яна фаза і значніше розміцнення. Низька механічна міцність струмовідводів приводить до зниження терміну служби акумулятора (електрод легко деформується і можливі: короткі замикання, великий температурний «ріст» електродів, опадання активної маси і т.д.).

В основу пропонованого винаходу поставлена задача створення сплаву для позитивних струмовідводів свинцево-кислотних акумуляторів, виготовлених просічно-витяжним методом, у якому, у результаті введення нового елемента і нового оптимального співвідношення легуючих компонентів, досягається підвищення дисперсності структури за рахунок утворення кадмієвмісних інтерметалідів. У результаті забезпечуються високі механічні властивості (підвищення твердості і міцності на розрив), що у свою чергу приводить до підвищення стійкості струмовідводів проти деформації, що виникає в процесі експлуатації акумулятора. Позитивні електроди витримують більш сильні циклічні заряд/розрядні навантаження, а також зберігається стійкість електродів до глибоких розрядів навантаження, а також зберігається стійкість електродів до глибоких розрядів. Отже, термін експлуатації батареї підвищується.

Поставлена задача вирішується тим, що сплав для позитивних струмовідводів свинцево-кислотних акумуляторів, виготовлених просічно-витяжним методом, що містить сурму і свинець, відповідно до винаходу, додатково містить кадмій при наступному співвідношенні компонентів, мас. %: сурма 0,1-0,2; кадмій 0,3-0,8; свинець - інше.

Введення в сплав кадмію в межах 0,3-0,8% мас. при заданій оптимальній кількості сурми 0,1-0,2% мас. забезпечує високу механічну міцність і поліпшення пластичних властивостей сплаву. При введенні кадмію в сплав утворюються кадмієвмісні інтерметаліди, що прискорюють процеси кристалізації, підвищується дисперсність структури. Струмовідводи, виготовлені зі сплаву, що заявляється, зберігають свою форму, підвищується їхня стійкість проти деформації в процесі експлуатації. При збільшенні вмісту кадмію більш 0,8% мас. підвищуються міцнісні властивості, але знижується пластичність сплаву, що погіршує умови обробки. При зменшенні вмісту кадмію менш 0,3% мас., сплав стає пластичним, але не має достатньої механічної міцності, що сприяє збільшенню деформованості струмовідводу при роботі акумулятора. Деформації приведуть до жолоблення і розриву окремих жилок струмовідводу, опадання активної маси, виникненню коротких замикань. Усі ці явища викликають руйнування позитивних електродів і вихід акумулятора з ладу. При вмісті сурми більш 0,2% мас. сплав стає крихким через утворення непластичної сурм'яної фази. При вмісті сурми менше 0,1% мас. сплав стає по властивостях близьким до чистого свинцю, погіршується адгезія струмовідводу стосовно позитивної активної маси, утруднений процес окислювання PbSO_4 при заряді до PbO_2 , що знижує ємність електрода.

Запропонований сплав може виготовлятися з брухту і відходів свинцю і свинцевих сплавів. Це забезпечує низьку собівартість сплаву, раціональне використання вторинної свинцевої сировини.

Були приготовлені сплави зі співвідношенням легуючих компонентів, що заявляється. Відлиті заготівлі прокочувалися в стрічку товщиною ~1,0мм, що потім піддавалася просічці і витяжці до розмірів струмовідводу акумулятора. Струмовідводи використовувалися для виготовлення електродних пластин по прийнятій заводській технології. З використанням таких електродних пластин були зібрані батареї, на яких були проведені порівняльні іспити на відповідність їхніх характеристик вимогам ДСТ 959. Результати іспитів батарей на термін служби методом циклування представлені в таблиці.

Таблиця

Залежність терміну служби свинцевих батарей (6СТ-55)
від складу сплаву для виготовлення струмовідводів

№ п/п	Sb, мас. %	Cd, мас. %	Термін служби батарей (цикли)	Збільшення терміну служби, %
1	0.1	0.3	250	14
2	0.2	0.5	280	27
3	0.2	0.8	270	23
Прототип	1,5	-	220	-

З експериментальних даних, приведених у таблиці, видно, що сплав, який заявляється, з домішкою кадмію й оптимальним співвідношенням

компонентів, у порівнянні з прототипом, забезпечує дуже істотне збільшення терміну служби батарей.