



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 78061

(13) C2

(51) МПК (2006)

H01M 10/06

H01M 4/72

H01M 4/66

C22C 11/00

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

(54) СВИНЦЕВО-КИСЛОТНА АКУМУЛЯТОРНА БАТАРЕЯ

1

2

(21) а200500013

(22) 04.01.2005

(24) 15.02.2007

(46) 15.02.2007, Бюл. № 2, 2007 р.

(72) Дзензерський Віктор Олександрович, Дзензерський Деніс Вікторович, Підлубний Василь Іванович, Васильєв Сергей Владімірович, RU, Касян Сергій Григорович

(73) Дзензерський Віктор Олександрович, Дзензерський Деніс Вікторович, Підлубний Василь Іванович, Васильєв Сергей Владімірович, RU, Касян Сергій Григорович

(56) UA 47915, C2, 15.07.2002

UA 44457, C2, 15.02.2002

RU 2127930, C1, 20.03.1999

DE 3045683, A1, 09.06.1982

WO 95/15587, A1, 08.06.1995

US 6267923, B1, 31.07.2001

UA 20041109189, 15.05.2006

(57) Свинцево-кислотна акумуляторна батарея, що складається з акумуляторів, з'єднаних послідовно за допомогою міжелементних з'єднань, кожен акумулятор складається з блока різнополярних електродів, розділених сепараторами та електролітом, кожен електрод складається з активної маси і струмовідвода, причому позитивні електроди містять струмовідводи, виготовлені із свинцево-оловяно-кальцієво-срібного сплаву з домішками, негативні електроди містять перфоровані струмовідводи, виконані як ґратчаста сітка з верхньою рамкою, на якій знаходиться вушко, що служить для з'єднання електродів в електродний блок, яка відрізняється тим, що струмовідвід для позитивного електрода виконаний як ґратчаста сітка з горизонтальних і вертикальних жилок постійного перерізу, розташованих усередині рамки, у верхній частині якої знаходиться вушко, що служить для з'єднання електродів в електродний блок, кількість вертикальних жилок у 1,6-2,4 рази більше кількості горизонтальних жилок, у верхній частині ґратчастої сітки, що складає не менше 2/3 від загальної площі ґратчастої сітки, розподіл горизонтальних жилок характеризується ущільненням у бік нижньої частини ґратчастої сітки, склад сплаву струмовідвода позитивного електрода містить, мас. %: 0,7-1,2 Sn, 0,03-0,05 Ca, 0,0003-0,02 Ag, 0,01-0,025 Al, 0,0002-0,03 Bi, сумарний вміст інших елементів домішок не більше 0,01 при максимальному вмісті будь-якого елемента домішки 0,002, решта - свинець, при співвідношенні масового вмісту олова і масового вмісту кальцію в сплаві $K_{Sn/Ca}$, рівному 23-40; склад сплаву струмовідвода негативного електрода містить, мас. %: 0,2-0,35 Sn, 0,07-0,11 Ca, 0,0003-0,02 Ag, 0,01-0,025 Al, 0,0002-0,03 Bi, сумарний вміст інших елементів домішок не більше 0,01 при максимальному вмісті будь-якого елемента домішки 0,002, решта - свинець.

Винахід відноситься до електротехніки і може бути використаний у виробництві свинцево-кислотних акумуляторних батарей.

Розвиток виробництва свинцево-кислотних батарей показав основні технічні протиріччя, які доводиться переборювати при удосконаленні конструкції батарей і технології їхнього виготовлення. До таких суперечливих вимог насамперед відносяться: висока питома енергія (високі стартерні характеристики, струм холодного прокручування й ємність, знижена маса), висока надійність (безвідмовність, довговічність), а також низький

рівень експлуатаційних витрат (не обслуговуваність за рахунок малого саморозряду, зниженого газовиділення і витрати води). Значний прогрес у цьому напрямку досягається при удосконаленні електродів акумуляторних батарей, зокрема - при поліпшенні характеристик струмовідводів. Як відомо, в акумуляторах струмовідвід виконує дві найважливіші функції: струмознімача і несучої основи для активної маси електрода, причому умови експлуатації струмовідводів у позитивних і негативних електродах помітно відрізняються. Вимоги до струмовідвода в негативних електро-

(13) C2

(11) 78061

(19) UA

дах, хоча і містять технічні протиріччя, значно простіші: маса струмовідвода повинна бути мінімальною, щоб збільшити питому енергію батареї; конструкція, кількість матеріалу і склад сплаву струмовідвода повинні забезпечити його високі електричні і механічні властивості, щоб досягти мінімальних омичних утрат, високої міцності електродів при виготовленні й експлуатації, надійного утримання активної маси електродів протягом усього терміну служби батареї. Вимоги до струмовідвода в позитивних електродах помітно складніше і зв'язані з особливостями складу й умовами роботи позитивних електродів. Істотними тут є наступні обставини: електропровідність активної маси позитивних електродів (діоксиду свинцю) значно менше електропровідності активної маси негативних електродів (губчатого свинцю), що підсилює нерівномірність розподілу в електроді щільності струму і потенціалу і загострює технічне протиріччя між вимогою високої питомої енергії і високої надійності; між активною масою і струмовідводом може утворитися пасивуючий діелектричний шар, що знижує технічні характеристики акумуляторів, що накладає певні обмеження на склад сплаву струмовідводів і може призвести до технічного протиріччя між вимогами високої питомої енергії і надійності і вимогою по низькому рівню експлуатаційних витрат; аналогічну проблему створює діючий у процесі експлуатації акумуляторних батарей механізм переносу іонів деяких легуючих домішок (у першу чергу, сурми) з позитивних струмовідводів на негативні електроди; позитивні електроди в більшому ступені піддаються руйнуванню, ніж негативні, зокрема позитивні електроди піддаються корозії струмовідводів (в умовах неминучого перезаряду і підвищених робочих температур), опливанню активної маси, що також підсилює технічне протиріччя між вимогою високої питомої енергії і високої надійності. Тому вимоги до струмовідвода в позитивних електродах, крім перерахованих вище умов, містять ряд додаткових пунктів: конструкція і склад сплаву струмовідводів повинні забезпечити високу їхню корозійну стійкість і опір корозійній деформації, надійне зчеплення з активною масою і запобігання утворенню в електродах пасивуючого шару; крім того, склад сплаву струмовідводів повинен забезпечити малий саморозряд і знижене газовиділення (витрату води) в акумуляторах.

Відомий свинцево-кислотний акумулятор, що складається з блока різнополярних електродів, розділених сепараторами й електролітом, кожен електрод складається з активної маси і просічного (перфорованого) струмовідвода, що має ґратчасту сітку і верхню рамку, на якій знаходиться вушко, що служить для з'єднання електродів в електродний блок, виготовленого зі свинцево-сурм'янистого сплаву, що містить 0,5-2,5% Sb, 0,05-0,40% As, 0,01-0,06% Se, 0,02-0,08% Te, залишок свинець [Заявка №5057710 Японія, H01M4/68, 24.08.93р.].

Перевагою такого акумулятора є висока питома енергія за рахунок використання просічних (перфорованих) струмовідводів, що передбачають знижену витрату матеріалу. Недоліками тако-

го акумулятора є: знижена надійність і недостатньо низький рівень експлуатаційних витрат. Знижена надійність акумулятора визначається низькою корозійною стійкістю і низьким опором корозійної деформації позитивних струмовідводів, обумовленими їхніми конструктивними особливостями і технологією виготовлення. Конструкція перфорованих струмовідводів має знижену механічну міцність й опір деформації через відсутність вертикальних жилок і рамок. Крім того, у процесі виготовлення перфорованих струмовідводів у місцях виходу просічного інструменту й у точках сполучення жилок при розтягуванні ґратчастої сітки утворюються дефекти, що підсилюють корозію. Рівень експлуатаційних витрат диктується величиною саморозряду і газовиділення в процесі експлуатації, пов'язаних зі складом сплаву струмовідводів. Іони сурми, що містяться у сплаві струмовідводів, у процесі експлуатації переносяться на негативні електроди і призводять до підвищення саморозряду і газовиділення, що тягне за собою необхідність регулярного контролю рівня електроліту і ступеня зарядженості батареї. Підвівши підсумок сказаному, можна стверджувати, що основна причина недоліків акумулятора-аналога полягає в тому, що в його конструкції не врахована одна з найважливіших особливостей його експлуатації - істотна відмінність в умовах роботи струмовідводів у позитивних і негативних електродах.

Найбільш близьким технічним рішенням, обраним як прототип, є свинцево-кислотна батарея, що складається з акумуляторів, з'єднаних послідовно за допомогою між елементних з'єднань, кожен акумулятор складається з блока різнополярних електродів, розділених сепараторами й електролітом, кожен електрод складається з активної маси, вкритої фіксуючими шарами з пористого матеріалу, і перфорованого (просічного) струмовідвода, що має ґратчасту сітку і верхню рамку, на якій знаходиться вушко, що служить для з'єднання електродів в електродний блок, причому струмовідводи позитивних електродів виготовлені зі свинцево-олов'яно-кальцієвого сплаву, що містить 0,5-1,5мас.% Sn, 0,04-0,06мас.% Ca, 0,001-0,05мас.% Ag, 0,01-0,05мас.% Al, залишок свинець [Патент №47915 Україна, H01M4/14, 15.07.2004р., бюл. №7].

Така акумуляторна батарея має ряд переваг: у неї висока питома енергія за рахунок використання перфорованих струмовідводів, конструкція яких забезпечує знижену витрату матеріалу; трохи підвищена, у порівнянні з акумулятором-аналогом, надійність через використання фіксуючих шарів з пористого матеріалу, що вкривають і утримують активну масу; низький рівень експлуатаційних витрат, досягнутий завдяки застосуванню в позитивних струмовідводах безсурм'янистого свинцево-олов'яно-кальцієвого сплаву. Застосування зазначеного сплаву дозволяє забезпечити низький саморозряд (до 0,1% номінальної ємності за добу), малі втрати води в процесі експлуатації. Усе це спрощує технічне обслуговування батареї.

Переваги батареї-прототипу викликані тією обставиною, що в ній частково враховані відмін-

ності в умовах експлуатації струмовідводів у позитивних і негативних електродах. Однак, у зв'язку з тим, що зазначені відмінності враховані не повною мірою, батареї-прототипові притаманні певні недоліки.

Недоліком такої акумуляторної батареї є невисока надійність унаслідок недостатньої корозійної стійкості струмовідводів позитивних електродів, а також їхнього низького опору корозійній деформації. Як уже відзначалося, зазначені якості позитивних струмовідводів обумовлені їхніми конструктивними особливостями і технологією виготовлення: відсутністю вертикальних жилок і рамок; невисокою механічною міцністю розтягнутої ґратчастої сітки; наявністю безлічі дефектів жилок і мікрodefектів структури сплаву, що призводять до прискорення корозійних процесів. Крім того, існує ще одна причина, що відповідає за рівень корозійної стійкості і механічної міцності струмовідводів зі свинцево-оловяно-кальцієвих сплавів - співвідношення ($K_{\text{Sn/Ca}}$) масового вмісту олова до масового вмісту кальцію в сплаві (відношення маси олова до маси кальцію). Стабільність сплавів у часі досягається при $K_{\text{Sn/Ca}}$ рівному 23-40. У батареї-прототипі в цілому витримані досить задовільні діапазони концентрації зазначених легуючих домішок (0,5-1,5мас.% Sn, 0,04-0,06мас.% Ca), однак у багатьох випадках співвідношення їхнього масового вмісту ($K_{\text{Sn/Ca}}$) не забезпечує стабільність сплавів, що призводить до поступової втрати механічної міцності, а також до зниження корозійної стійкості внаслідок змін у структурі сплавів. Наприклад, при вмісті олова 1,1мас.% і кальцію 0,044мас.% співвідношення $K_{\text{Sn/Ca}}$ складає 25, що забезпечує стабільність сплавів; при вмісті олова 0,9мас.% і кальцію 0,06мас.% співвідношення $K_{\text{Sn/Ca}}$ складає 15, і такий сплав уже є нестабільним.

В основу винаходу поставлена задача підвищення надійності акумуляторної батареї за умови збереження її високої питомої енергії і низького рівня експлуатаційних витрат за рахунок підвищення механічних і електричних властивостей електродів, збільшення корозійної стійкості позитивних струмовідводів, з урахуванням відмінностей в умовах роботи струмовідводів у позитивних і негативних електродах.

Поставлена задача вирішується тим, що у свинцево-кислотній батареї, що складається з акумуляторів, з'єднаних послідовно за допомогою міжелементних з'єднань, кожен акумулятор складається з блока різнополярних електродів, розділених сепараторами й електролітом, кожен електрод складається з активної маси і струмовідвода, причому негативні електроди містять перфоровані струмовідводи, що мають ґратчасту сітку і верхню рамку, на якій знаходиться вушко, що служить для з'єднання електродів в електродний блок, відповідно до винаходу, струмовідвід для

позитивного електрода являє собою ґратчасту сітку з горизонтальних і вертикальних жилок постійного перерізу, розташованих усередині рамки, у верхній частині якої знаходиться вушко, що служить для з'єднання електродів в електродний блок, кількість вертикальних жилок у 1,6-2,4

рази більше кількості горизонтальних жилок, у верхній частині ґратчастої сітки, що складає не менш 2/3 від загальної площі ґратчастої сітки, розподіл горизонтальних жилок характеризується ущільненням у бік нижньої частини ґратчастої сітки, у вузлах сполучення горизонтальних жилок з вертикальними мають закруглення радіусом 0,40-2,00мм, до складу сплаву струмовідвода для позитивного електрода включені 0,70-1,20мас.% Sn, 0,03-0,05мас.% Ca, 0,0003-0,02мас.% Ag, 0,01-0,025мас.% Al, 0,0002-0,03мас.% Bi, сумарний вміст інших домішок не більш 0,01мас.% при максимальному вмісті будь-якого доданку домішкового елемента 0,002мас.%, при співвідношенні масового вмісту олова до масового вмісту кальцію в сплаві $K_{\text{Sn/Ca}}$ рівному 23-40; до складу сплаву струмовідвода для негативного електрода включені 0,20-0,35мас.% Sn, 0,07-0,11мас.% Ca, 0,0003-0,02мас.% Ag, 0,01-0,025мас.% Al, 0,0002-0,03мас.% Bi, сумарний вміст інших домішок не більш 0,01мас.% при максимальному вмісті будь-якого доданку домішкового елемента 0,002мас.%.

Розкриємо суть заявленого технічного рішення.

Оскільки конструкція струмовідвода для позитивного електрода досить проста у виготовленні, а саме - являє собою ґратчасту сітку з горизонтальних і вертикальних жилок постійного перерізу, розташованих усередині рамки, у верхній частині якої знаходиться вушко (що служить для з'єднання електродів в електродний блок), то зменшується імовірність виробничого браку й утворення різних дефектів, що сприяють зниженню механічної міцності і корозійної стійкості струмовідвода. Крім того, наявність вертикальних жилок і рамки істотно зміцнює конструкцію і запобігає корозійній деформації струмовідвода. За рахунок того, що в позитивному струмовідводі кількість вертикальних жилок у 1,6-2,4 рази більше кількості горизонтальних жилок, досягається збільшення рівномірності розподілу струму і потенціалу по висоті електрода, збільшення струмознімання. Крім того, таке співвідношення жилок призводить до збільшення механічних властивостей струмовідвода, зниження деформаційного росту позитивних електродів у період експлуатації, збільшення терміну служби акумуляторної батареї. Якщо співвідношення числа вертикальних жилок до числа горизонтальних менше 1,6, то зникає корисний ефект; якщо зазначене співвідношення більше 2,4, то виникає перевитрата матеріалу, що веде до зниження питомої енергії електрода. Наявність у верхній частині ґратчастої сітки ущільнення розподілу горизонтальних жилок у бік нижньої частини ґратчастої сітки струмовідвода дозволяє знизити омичні втрати при струмозніманні. Це досягається за рахунок більш рівномірного струмознімання практично по всій поверхні електрода, а також за рахунок збільшення рівномірності розподілу струму і потенціалу по висоті електрода. Причому зазначена рівномірність досягається, якщо ущільнення розподілу горизонтальних жилок виконується в найбільш відповідальній верхній частині ґратчастої сітки - хоча б у верхніх двох третинах по пло-

щі. Усе це разом призводить до підвищення коефіцієнта використання активної маси, збільшення потужності акумуляторної батареї при ємнісних і стартерних розрядах, перешкоджає процесу опливання активної маси в нижній частині електрода при експлуатації акумуляторної батареї. Досягнутий рівномірний розподіл струму і потенціалу по висоті електрода призводить до зниження швидкості корозії. Підвищенню корозійної стійкості струмовідвода сприяє і наявність закруглень радіусом 0,40-2,00мм у вузлах сполучення горизонтальних жилок з вертикальними на всій території ґратчастого поля (сітки). Якщо радіус закруглень менше 0,40мм, то велика кривизна поверхні металу сприяє збільшенню швидкості корозії за рахунок локальної нерівномірності розподілу електричного струму і потенціалу у вузлах ґратчастої сітки, підвищеній концентрації механічних напруг і дефектів структури свинцевого сплаву. При радіусі закруглень більше 2,00мм помітного збільшення корисного ефекту не спостерігається, зате починає збільшуватися витрата матеріалу, що тягне за собою зниження питомої енергії електрода.

Досягненню необхідного технічного результату сприяє також склад сплаву позитивного струмовідвода. Олово в сплаві знижує "гаряче" тріщиноутворення струмовідводів, поліпшує ливарні властивості сплаву, підвищує механічну міцність і корозійну стійкість струмовідводів. Крім того, олово перешкоджає пасивації електродів при експлуатації, підсилюючи електричний контакт між струмовідводом і позитивною активною масою за рахунок утворення в цій зоні кристалів напівпровідника n-типу з високою електропровідністю. Усе це разом збільшує довговічність, віброміцність і електричні характеристики батареї. При вмісті олова менше 0,70мас.% збільшується імовірність утворення шару, що пасивує, між струмовідводами і позитивною активною масою, при вмісті олова більш 1,20мас.% починає збільшуватися час природного "старіння" і затвердіння стрічки з такого сплаву, що веде до збільшення тривалості технологічного процесу виготовлення електродів. Наявність у сплаві позитивних струмовідводів кальцію забезпечує високу механічну міцність струмовідводів, достатню корозійну стійкість їх в умовах високих робочих температур, а також опір корозійній деформації. Зниження кількості кальцію в сплаві менше 0,03мас.%, збільшуючи корозійну стійкість, призводить до погіршення механічних властивостей струмовідводів і погіршення зчеплення з активною масою, що тягне за собою скорочення терміну служби акумуляторної батареї. Збільшення кількості кальцію в сплаві більше 0,05мас.% трохи знижує корозійну стійкість позитивних струмовідводів. Важливо відзначити, що вміст олова 0,70-1,20мас.% і кальцію 0,03-0,05мас.% взаємообумовлено, причому одночасно повинна виконуватися умова, що співвідношення масового вмісту олова до масового вмісту кальцію в сплаві $K_{\text{Sn/Ca}}$ складає 23-40. Виконання цієї умови необхідно для забезпечення стабільності свинцевих сплавів у часі, що гарантувало б стабільність їхніх механічних властивостей, високий рівень корозійної стійкості і

надійну адгезію позитивної пасти й активної маси до струмовідвода. Зазначена умова пов'язана з утворенням зміцнюючої сплав інтерметалевої сполуки Sn_3Ca , а також з характером ліквіації (сегрегації) олова і кальцію усередині кристалічних зерен свинцевого сплаву: кальцій прагне розташовуватися переважно в середині зерна, а олово - переважно на границях зерен, тобто в найбільш відповідальних місцях з погляду корозії сплаву й адгезії активної маси. Продемонструємо можливість одночасного виконання перерахованих умов по олову і кальцію: при вмісті олова 0,70мас.% вміст кальцію повинен бути в межах 0,03-0,0304мас.%; при вмісті олова 0,90мас.% вміст кальцію повинен бути 0,03-0,0391мас.%, а при вмісті олова 1,20мас.% вміст кальцію повинен бути 0,03-0,05мас.%, щоб одночасно виконувалася умова $K_{\text{Sn/Ca}}=23-40$.

Срібло в сплаві підвищує механічну міцність і корозійну стійкість за рахунок диспергування структури сплаву і збільшення щільності анодної окисної плівки, а також підвищує електропровідність, що дає вираш у довговічності, віброміцності й електричних характеристиках. При концентрації срібла менше 0,0003мас.% його вплив невідчутний, при концентрації більше 0,02мас.% срібло призводить до помітного зниження кисневої перенапруги, що підсилює газовиділення і саморозряд батареї. Концентрація срібла підібрана відповідно до концентрацій олова і кальцію і визначається специфічним характером ліквіації усередині кристалічних зерен свинцевого сплаву - срібло, як і олово, концентрується в основному на границях зерен. Алюміній у кількості 0,01-0,025мас.% дозволяє скоротити втрати (вигоряння) кальцію при плавленні сплаву, утворюючи захисний поверхневий шар у розплаві. Наявність алюмінію дає можливість вірогідно контролювати кількість кальцію, що задається, у сплаві, забезпечуючи властивості, обумовлені кальцієм. Вміст алюмінію підібраний з урахуванням вмісту кальцію й олова, що також сприяє захисту кальцію від вигоряння шляхом утворення інтерметалевої сполуки Sn_3Ca , а також з урахуванням технології виготовлення струмовідводів, що передбачає багаторазове переплавляння сплаву. При концентрації алюмінію менше 0,01мас.% можливі втрати кальцію при багаторазовому переплавлянні сплаву. Концентрація алюмінію більше 0,025мас.% недоцільна, оскільки створює додаткові витрати на легування сплаву. Вісмут у сплаві відіграє суперечливу роль: з одного боку, вісмут підвищує водневу перенапругу і трохи підвищує кисневу перенапругу за рахунок попадання іонів Bi^{3+} в електроліт; крім того, вісмут позитивно впливає на адгезію позитивної активної маси до струмовідвода; з іншого боку, починаючи з деяких концентрацій, вісмут зменшує корозійну стійкість сплаву. Таким чином, вісмут у сплаві трохи знижує газовиділення і саморозряд. Крім того, у зазначених концентраціях вісмут підвищує довговічність, віброміцність і електричні характеристики батареї за рахунок поліпшення адгезії позитивної активної маси до струмовідвода. При меншому (менше 0,0002мас.%) вмісті ефект вісмуту не виявляється. При більшому (більше 0,03мас.%)

вмісті вісмут призводить до зменшення корозійної стійкості струмовідводів, що, навпаки знижує виброміцність і довговічність батареї. Як видно з представленого опису, вміст усіх перерахованих легуючих елементів взаємозалежний і взаємообумовлений синергічними ефектами, і повинен розглядатися як єдина ознака, що характеризує свинцевий сплав у цілому, і що дозволяє досягти необхідного технічного результату.

За рахунок того, що струмовідвід для негативного електрода має перфоровану (просічну) конструкцію, досягається мінімальна витрата матеріалу і максимальна питома енергія електрода. При цьому міцність такого струмовідвода достатня в умовах роботи негативного електрода, де не виникає корозії і корозійної деформації. Наявність верхньої рамки поліпшує струмозмінання і забезпечує міцне з'єднання з вушком, що служить для з'єднання електродів в електродний блок. Досягненню необхідного технічного результату сприяє також склад сплаву негативного струмовідвода, у якому знижено вміст олова і підвищений вміст кальцію в порівнянні з позитивним струмовідводом, що і забезпечує його механічні властивості. При вмісті олова менше 0,20мас.% погіршуються ливарні властивості сплаву, посилюється тріщиноутворення струмовідводів; вміст олова більше 0,35мас.% в умовах негативного струмовідвода економічно недоцільно, оскільки при цьому збільшується собівартість сплаву, тоді як необхідна механічна міцність уже досягнута за рахунок високої концентрації кальцію. У першу чергу підвищений вміст кальцію забезпечує механічні властивості перфорованого струмовідвода. При вмісті кальцію менше 0,07мас.% знижуються механічні властивості струмовідвода, при вмісті кальцію більше 0,11мас.% збільшується крихкість струмовідвода. Проблема стабільності свинцевого сплаву для негативного струмовідвода не є актуальною, оскільки негативний струмовідвід не піддається корозії і корозійній деформації; це звільняє сплав від додаткових умов по співвідношенню олова і кальцію. Срібло в сплаві підвищує його механічну міцність і забезпечує пластичність в умовах підвищеного вмісту кальцію. При вмісті срібла менше 0,0003мас.% зникає ефект його присутності, при вмісті більше 0,02мас.% срібло призводить до помітного зниження водневої перенапруги, що посилює газовиділення і саморозряд. Як і в позитивному струмовідводі, у негативному струмовідводі концентрація срібла підібрана відповідно до концентрацій олова і кальцію по причині дії особливого механізму ліквідації цих легуючих домішок у свинцевому сплаві. Концентрація алюмінію 0,01-0,025мас.% у сплаві диктується необхідністю захистити кальцій від вигорання і підібрана з урахуванням концентрації кальцію й олова, а також з урахуванням технології виготовлення струмовідводів. У порівнянні зі сплавом позитивного струмовідвода в сплаві негативного струмовідвода міститься менше олова і більше кальцію. Тому, з однієї сторони потрібно більше алюмінію для захисту кальцію від утрат. Але, з іншого боку, технологія виготовлення перфорованих струмовідводів не припускає багаторазове переплав-

ляння сплаву, а це знижує необхідну кількість алюмінію. При концентрації алюмінію менше 0,01мас.% можливі втрати кальцію в сплаві. Концентрація алюмінію більш 0,025мас.% недоцільна, оскільки створює додаткові витрати на легування сплаву. Вміст вісмуту 0,0002-0,03мас.% у сплаві дозволяє знизити газовиділення і саморозряд за рахунок попадання іонів Bi^{3+} в електроліт. При концентрації вісмуту менше 0,0002мас.% зникає ефект його присутності, при вмісті більш 0,03мас.% починає знижуватися механічна міцність сплаву. Як і для позитивного струмовідвода, вміст усіх легуючих елементів у сплаві для негативного струмовідвода взаємозалежний і взаємообумовлений синергічними ефектами, і повинен розглядатися як єдина ознака, що характеризує свинцевий сплав у цілому.

Крім корисних легуючих добавок, у сплаві обох струмовідводів можуть міститися нейтральні чи шкідливі домішки Sb, As, Se, Cu, Fe, Ni, Zn, S у сумарній кількості не більш 0,01мас.%. Однак, при такому малому сумарному вмісті, з врахуванням того, що вміст будь-якого доданку домішкового елемента не більше 0,002мас.%, зазначені домішки практично не впливають на властивості струмовідводів.

За наявними в авторів відомостями, запропоновані істотні ознаки, що характеризують суть винаходу, не відомі в даному розділі техніки. Запропоноване технічне рішення може бути використане на підприємствах по виробництву свинцево-кислотних акумуляторних батарей, зокрема - у виробництві герметизованих акумуляторних батарей, у яких використовуються низьколеговані свинцеві сплави і сучасні технології безперервного виготовлення струмовідводів.

На Фіг.1 приведено загальний вигляд акумуляторної батареї.

На Фіг.2 приведено загальний вигляд поодинокого позитивного струмовідвода з указівкою його основних розмірів.

На Фіг.3 приведено фрагмент ґратчастої сітки і бічної частини рамки позитивного струмовідвода з указівкою розмірів ячеек і товщини горизонтальних і вертикальних жилок.

На Фіг.4 приведено загальний вигляд поодинокого негативного струмовідвода з указівкою його основних розмірів.

Свинцево-кислотна акумуляторна батарея містить корпус (1), закритий у верхній частині кришкою (2), до якої кріпиться ручка (3) для перенесення. У кришці пророблені заливальні отвори, що загвинчуються пробками (4), що одночасно можуть служити клапанами. Клапани встановлюються тільки в герметизованому варіанті виконання акумуляторної батареї. Усередині кришки (2) розташований центральний газовідвідний канал (на Фіг.1 не показаний), що з'єднує заливальні отвори і служить для відводу газів, що виділяються при заряді батареї. Вихід газовідвідного каналу може бути в будь-якому заливальному отворі, де буде здійснюватися вихід газів через відповідну пробку (чи клапан) (4), що затримує краплі й аерозолі електроліту і перешкоджає проникненню усередину батареї полум'я й іскор, що можливо є присутніми у зовнішньому середо-

вищі, а також виключає попадання пилю. Зокрема, одним з найкращих варіантів відводу газів є відвід через дві пробки (клапана) - третю і четверту, розташовані в середині кришки, на максимальній відстані від полюсних відводів. Струмоутворюючими елементами батареї є позитивні і негативні електроди (5).

Позитивний струмовідвід (струмовідвід для позитивного електрода) являє собою ґратчасту сітку з горизонтальних і вертикальних жилок постійного перерізу, розташованих усередині рамки, у верхній частині якої знаходиться вушко, що служить для з'єднання електродів в електродний блок. Висота A і ширина W струмовідвода рівні: $A=135,0\pm 0,1$ мм, $W=144,0\pm 0,1$ мм. Розміри, зв'язані з розташуванням вушка у верхній частині рамки рівні: $D=3,0-39,0$ мм, $E=14,0-16,0$ мм. Крім того, у нашому прикладі зазначені розміри B і C , що характеризують висоту струмовідводів двох менших типорозмірів, що застосовуються в акумуляторному виробництві, відповідно до діючої нормативної документації. Зазначені розміри рівні: $B=118,0\pm 0,1$ мм, $C=103,0\pm 0,1$ мм. Технологія виробництва позитивного струмовідвода допускає одержання кожного з трьох варіантів конструкції шляхом нескладного переналагодження устаткування. Ущільнення розподілу горизонтальних жилок у бік нижньої частини ґратчастої сітки струмовідвода суворо виконується у верхній частині ґратчастої сітки, що складає не менше $2/3$ від загальної площі ґратчастої сітки, де відстані a_i утворюють убутну послідовність чисел, що характеризується відношенням $a_{i+1}/a_i=0,85-0,97$. У нашому прикладі горизонтальні жилки, розташовані в зазначеній верхній частині, відстоять друг від друга на відстанях: $a_1=14\pm 0,05$ мм, $a_2=13\pm 0,05$ мм, $a_3=12,5\pm 0,05$ мм, $a_4=12\pm 0,05$ мм, $a_5=11,5\pm 0,05$ мм, $a_6=11\pm 0,05$ мм, $a_7=9,5\pm 0,05$ мм. Інші розміри a_i рівні: $a_8=9\pm 0,05$ мм, $a_9=6\pm 0,05$ мм, $a_{10}=6\pm 0,05$ мм, $a_{11}=7\pm 0,05$ мм, $a_{12}=7\pm 0,05$ мм. Розмір b задає ширину ячеек ґратчастої сітки і дорівнює: $b=4,9\pm 0,05$ мм. Розміри ячеек у даній конструкції підібрані для ефективного намазування пастою, а також надійного утримання пасти й активної маси. Розміри d_1 і d_2 показують ширину вертикальних жилок, причому $d_1=0,83\pm 0,05$ мм, $d_2=1,9\pm 0,05$ мм. У нашому прикладі кожна 4-а вертикальна жилака має ширину d_2 , тобто розширена. Наявність розширених "силових" жилок сприяє підвищенню жорсткості конструкції струмовідвода, успішному застосуванню низьколегованих свинцевих сплавів з дуже малою кількістю легуючих домішок. Розміри d_3 і d_4 демонструють ширину горизонтальних жилок: $d_3=1\pm 0,05$ мм, $d_4=2\pm 0,05$ мм, причому в нашому прикладі d_4 - ширина горизонтальних жилок у нижній частині сітки, що відповідають розташуванню нижньої частини рамки для струмовідводів менших типорозмірів. Товщина позитивного струмовідвода складає $0,75-0,90$ мм.

Негативний струмовідвід (струмовідвід для негативного електрода) являє собою перфоровану ґратчасту сітку і верхню рамку, на якій знаходиться вушко, що служить для з'єднання електродів в електродний блок. Висота струмовідвода, у залежності від типорозміру, складає:

$H=135,0\pm 1,5$ або $118,0\pm 1,5$ або $103,0\pm 1,5$ мм. Ширина струмовідвода $Z=144,0\pm 1,5$ мм. Розміри, пов'язані з розташуванням вушка у верхній частині рамки рівні: $F=39,0\pm 0,1$ мм, $G=14,0\pm 0,1$ мм. Радіус закруглення $R_6=6,0\pm 0,05$ мм. Висота рамки $H_1=5,0\pm 0,05$ мм. Ширина і висота ячеек рівні: $x=12,0\pm 0,05$ мм, $y=6,95-8,35$ мм. Ширина жилок дорівнює $1,0\pm 0,05$ мм. Розміри ячеек і ширина жилок у даній конструкції підібрані для ефективного намазування пастою, а також надійного утримання пасти й активної маси. Товщина негативного струмовідвода складає $0,75-0,90$ мм.

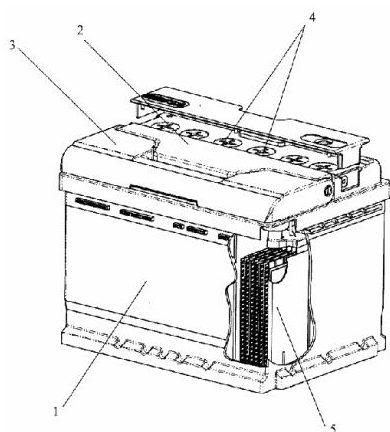
Виготовлення свинцево-кислотної акумуляторної батареї, що заявляється, провадиться в такий спосіб. Одержання низьколегованих свинцево-оловяно-кальцієвих сплавів (з домішками) для струмовідводів здійснюється по відомих технологіях безпосередньо в ливарному цеху акумуляторного підприємства. Склад сплавів задається відповідно до формули винаходу. Позитивні струмовідводи виробляються за допомогою нової технології безперервного виготовлення, що включає, загалом, наступну послідовність операцій. Спочатку відливають смугу необхідної ширини (як правило, рівній висоті здвоєного струмовідвода) зі свинцевого сплаву для позитивних струмовідводів, при цьому кристалізація смуги здійснюється між двома ливарними барабанами, до яких підведене примусове охолодження з однаковою інтенсивністю тепловідводу. Після цього смугу піддають прокатці за певних умов (у визначеному температурному інтервалі поблизу точки рекристалізації, при визначеному ступені деформації) з метою зміцнення сплаву й одержання свинцевої стрічки необхідної товщини. При цьому, як правило, ширина отриманої стрічки дорівнює ширині початкової смуги, а довжина більше за рахунок зменшення товщини. Потім стрічку зі свинцевого сплаву піддають штампуванню з метою одержання ячеек (ґратчастої сітки). Після зазначеної операції позитивні струмовідводи являють собою цільну безперервну стрічку з'єднаних один з одним здвоєних струмовідводів. У результаті штампування утворюється велика кількість матеріалу стрічки, у вигляді шматочків металу (висічки), що потім піддається переплавлянняю і повторному використанню.

(Оскільки кількість висічки досить велика, то значна частка сплаву бере участь у багаторазових переплавляннях, що і посилює актуальність захисту кальцію від вигорання в позитивних струмовідводах.) Негативні струмовідводи виробляються за допомогою відомої технології безперервного виготовлення, що включає, загалом, наступну послідовність операцій. Спочатку відливають смугу зі свинцевого сплаву для негативних струмовідводів, потім смугу піддають прокатці з метою зміцнення сплаву й одержання свинцевої стрічки необхідної товщини. Після цього стрічку зі свинцевого сплаву піддають перфоруванню (просічці) і одночасному розтягуванню з метою одержання ґратчастої сітки. У результаті негативні струмовідводи також являють собою цільну безперервну стрічку з'єднаних один з одним здвоєних струмовідводів. Однак, на відміну від позитивних струмовідводів, при технології

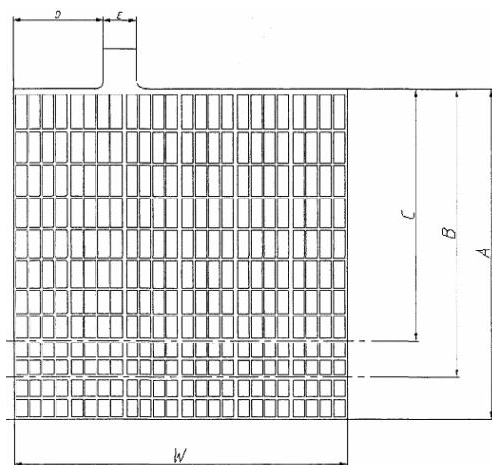
перфорування утворюється мінімальна кількість висічки, що вимагає переплавляння і повторного використання. Одночасно з виробництвом струмовідводів у цеху пастовиготовлення і пастонамазування готується свинцева паста для формування позитивної і негативної активних мас. Потім стрічки здвоєних позитивних і негативних струмовідводів піддаються намазуванню позитивною і негативною пастою, відповідно, після чого виконується поділ намазаних електродних пластин на одиничні. Намазані позитивні і негативні електродні пластини піддаються термогідростатуванню (сушінню і дозріванню) у спеціальних камерах, після чого збираються акумуляторні

батареї в складальному цеху. Акумуляторні батареї, які пройшли збірку піддаються формуванню (першому заряду) у цеху батарейного формування, у результаті чого формується активна маса позитивних і негативних електродів. Після формування батареї надходять на склад готової продукції.

Лабораторні випробування дослідних партій акумуляторних батарей, що заявляються, підтвердили їхню високу безвідмовність, довговічність, а також низький рівень газовиділення і саморозряду. Електричні характеристики батарей із запасом задовольняють вимогам стандарту.



Фиг. 1



Фиг. 2

