

407350

-5 OCT 1972



## memoria descriptiva

Int. Cl.: C22C, B22D // H01M

CLASE DE REGISTRO	Una Patente de Invención, por veinte años en España.
NOMBRE Y NACIONALIDAD DEL SOLICITANTE	VARTA AKTIENGESELLSCHAFT. - sociedad alemana -
RESIDENCIA Y DOMICILIO	KELKHEIM / TAUNUS (Alemania).
<input type="checkbox"/> OBJETO	" Procedimiento para la preparación de una aleación de plomo, pobre en antimonio, para rejillas de acumuladores".
INVENTOR	Subash NIJHAWAN, - nacionalidad india -
PRIORIDAD	Solicitud Patente alemana P 21 51 733.9 del 18 de octubre de 1971.

407350



- 1. -

1 El objeto del invento es un procedimiento para la preparación de una aleación de plomo, pobre en antimonio, para rejillas de acumuladores.

5 Como es conocido, las rejillas de acumuladores de plomo en general se fabrican de una aleación de PbSb con un contenido de Sb de 5-11%. En ello el Sb cumple la misión de conferir la requerida solidez y capacidad de fundición al plomo puro, originalmente muy blando y no utilizable para una elaboración de rejillas de acumuladores. El Sb en estas aleaciones es un material de construcción, que encarece notablemente la fabricación de las rejillas por razón de sus elevados costes. Además, aumenta la descarga automática del acumulador con creciente contenido de Sb. Además aumenta con creciente contenido de Sb el desarrollo de gas y la migración de iones de antimonio hacia el electrodo negativo del acumulador y produce, en el funcionamiento, una intoxicación de este electrodo.

15 20 Por estas razones se ha tratado de reducir el contenido de Sb de las rejillas para acumuladores de plomo al máximo posible.

25 Aunque la requerida resistencia es sencilla de alcanzar, no pudieron fabricarse rejillas de acumuladores con 1,5-3,5% de Sb por razón de su tendencia a la formación de grietas y por su fragilidad. Evidentemente, de estos fenómenos son responsables, la solidificación dendrítica gruesa y los defectos de fundición, que se manifiestan en ello, (como por ejemplo, poros, microporosidad, etc.).

30 En relación con ensayos para reducir en lo posible

407350

F50



- 2.-

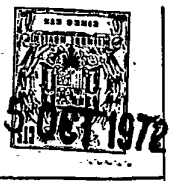
1 el contenido de Sb, por ejemplo, se ha propuesto en la memo-  
ria de la patente de EE.UU, nº 2.148.741, una aleación, que  
contiene Sb, Sn y As ó Cu ó bien Se. En una aleación, que  
5 contiene, por ejemplo, sólo As y Cu, sin embargo, se produce  
una considerable tendencia a la formación de grietas y fragi-  
lidad, mientras que en las adiciones de Se la dureza neces-  
aria sólo puede alcanzarse con contenidos superiores de Sb de  
más de 6%.

10 Además, se ha propuesto ya anteriormente en la me-  
moria de la patente británica 622.512 fabricar rejillas posi-  
tivas para acumuladores de plomo de una aleación de Pb con  
1-5% de Sb y una adición de 0,005 hasta 0,5% de Se. Por la  
adición de Se debía reducirse o suprimirse la tendencia a la  
15 formación de grietas al enfriar las rejillas después de la  
fundición.

20 Se ha demostrado que en aleaciones pobres en Sb  
con un contenido de Sb de 1-3,5% si bien se evita la forma-  
ción de grietas en el estado de fundición, sin embargo, las  
rejillas son demasiado blandas y por ello no son adecuadas  
para la ulterior elaboración en placas de acumulador acaba-  
das. Cuando estas rejillas para conseguir la dureza neces-  
aria se tratan posteriormente con calor, por ejemplo, por una  
25 incandescencia en solución y un almacenaje subsiguiente, se  
disminuye la tenacidad, y las rejillas se hacen frágiles y  
por ello se rompen en el caso de sollicitación mecánica.

30 Las aleaciones según la memoria de patente britá-  
nica, por lo tanto, son demasiado blandas y especialmente  
requieren un tiempo demasiado prolongado para endurecerse y,

407350



1  
5  
10  
15  
20  
25  
30

si se efectúa el tratamiento térmico para alcanzar la resistencia necesaria, se hacen demasiado frágiles.

En la memoria de la patente británica 1.105.548 se describen aleaciones para rejillas de acumuladores de plomo libres de antimonio, que se componen de Pb, Te, Ag, As. Tales aleaciones son en general también demasiado blandas y, por lo tanto, no pudieron introducirse en la técnica de los acumuladores.

El objeto del presente invento es crear una aleación de PbSb, pobre en Sb que, sin tratamiento posterior térmico, reductor de la tenacidad, obtiene sencillamente, por refrigeración al aire o por rociado con agua de las rejillas, las necesarias dureza, resistencia a la tracción y tenacidad. Además de ello, la nueva aleación para rejillas debe garantizar que también en la fabricación de rejillas delgadas, por ejemplo, para baterías de arranque se mantenga la capacidad de fundición y el rendimiento de fundición y que en el caso de rejillas altamente solicitadas electroquímicamente además se aumenta la resistencia a la corrosión.

Este problema se resuelve según el invento, porque la aleación consiste en 1,0 - 3,5% Sb, 0,025 - 0,2% de As, 0,005 - 0,1% de Se, 0,01 - 0,5% de Sn, resto Pb. Es especialmente ventajoso añadir, para rejillas positivas, en aleaciones destinadas a acumuladores industriales y para rejillas delgadas positivas para arranque de esta aleación, una cantidad de 0,025 - 0,1% de Ag.

La adición Ag estabiliza la estructura de la aleación, eleva la resistencia a la corrosión e impide la forma-



50750

1 ción de granos gruesos durante el tratamiento térmico y suprime desprendimientos discontinuos, que en otro caso producen reducciones de tenacidad.

5 Para rejillas altamente solicitadas para fines de industria y de arranque, por ejemplo han dado buenos resultados aleaciones de 2,2-2,8% de Sb, 0,30 - 0,06% de As, 0,01 - 0,04% de Se, 0,015 - 0,03% de Sn, resto plomo. También en esta aleación puede ser conveniente añadir 0,03 - 0,06% de Ag.

10 Para la elaboración de rejillas de acumuladores se necesita una dureza mínima HB (25 kp/5-30) de 11 - 13 kg/mm<sup>2</sup>. En aleaciones de PbSb sólo a partir de 6,5% de Sb la dureza natural de las rejillas es mayor que la dureza requerida. En aleaciones con contenidos de Sb entre 1,5 - 6,5% el importe de la diferencia entre la dureza natural y la dureza requerida puede equilibrarse por endurecimiento.

15 Este importe de diferencia entre la dureza natural y la dureza requerida se compensa por ejemplo en las aleaciones pobres en Sb por un endurecimiento, que se efectúa con un tratamiento térmico posterior, es decir, incandescencia de disolución a temperatura de más de 225° C. y un subsiguiente almacenaje en un tiempo de almacenaje adecuado, que importa, por ejemplo, aproximadamente una semana. Las temperaturas de incandescencia de disolución están situadas, por ejemplo, a 25 225 - 250° C y se requieren tiempos de incandescencia de disolución de 30 - 60 minutos para alcanzar la dureza necesaria.

30 Por la adición de Se a la aleación, si bien se impide la formación de grietas, sin embargo, esta adición ape-



1 penas influye sobre la resistencia. Por la adición de As \_  
puede suprimirse un tratamiento térmico posterior, que redu-  
ciría la tenacidad. Al mismo tiempo, por la adición de Sn  
5 se incrementa considerablemente la capacidad de fundición y  
el rendimiento de la misma y por la adición de Ag, finalmen-  
te se estabiliza la estructura, se incrementa la tenacidad y  
se mejora la resistencia a la corrosión.

10 Para la fabricación racional de rejillas de acumu-  
ladores es necesario alcanzar la requerida resistencia de las  
rejillas en un plazo de tiempo breve. Una adición de As en  
una cantidad de aproximadamente 0,05% ocasiona una acción \_  
óptima respecto a la elevación de la velocidad y del importe  
del endurecimiento. Esto se debe a que esta cantidad ocasio-  
15 na la máxima solubilidad en la rejilla cristalina del Pb, que  
a su vez ejerce una acción óptima en el endurecimiento. Más  
de 0,05% de As se conserva como parte heterogénea. Esta fa-  
se heterogénea perturba el endurecimiento, es decir el incre-  
mento de resistencia por el endurecimiento disminuye.

20 También en el caso de Sn representa la cantidad de  
0,02% un grado óptimo. En contenidos de 0,01 - 0,03% se me-  
jora considerablemente la capacidad de vertido y el rendimien-  
to de fundición. Menos de 0,01% de Sn hace perder sus efec-  
tos favorables y más de 0,03% de Sn produce goteo posterior  
25 y formación de hilos.

30 Por la adición de As puede aumentarse, tanto la  
velocidad, como también el importe del endurecimiento. Mien-  
tras que en aleaciones sin adición de As, para alcanzar la  
dureza requerida, la temperatura de incandescencia de disolu-



1 ción sólo puede rebajarse hasta 225° C, en las aleaciones \_  
conteniendo As, según el invento, también se alcanza la du-  
reza necesaria a 200° C. Como las rejillas, al abandonar el  
molde de fundición, también presentan una temperatura de 200  
5 - 225° C. esta reducción de la temperatura, que todavía con-  
diciona un endurecimiento, hasta 200° C. tiene considerables  
ventajas económicas, ya que puede suprimirse en estas condi-  
ciones un tratamiento adicional térmico posterior. Las alea-  
10 ciones conteniendo As, por lo tanto, pueden alcanzar la dure-  
za requerida en un tiempo prudencial de almacenaje. Por ro-  
ciado con agua de las rejillas inmediatamente después de la  
extracción de las rejillas desde el molde de fundición, puede  
aumentarse todavía más el importe del endurecimiento y su ve-  
15 locidad, respectivamente puede reducirse todavía más el con-  
tenido de Sb. Es posible alcanzar rejillas conteniendo As y  
Sb, con un contenido de Sb de hasta aproximadamente 2,4% por  
almacenaje a temperatura ambiente después de la fundición,  
y con un contenido de Sb de hasta aproximadamente 1,5% por  
20 almacenaje a temperatura ambiente después del rociado con agua  
de las rejillas, la requerida dureza en tiempo de almacenaje  
prudencial, que importa aproximadamente una semana. Por adi-  
ción de Sn al mismo tiempo se mejora la capacidad de fundi-  
ción y su rendimiento, La adición de Ag estabiliza la estruc-  
25 tura, aumenta la tenacidad y mejora la resistencia a la co-  
rrosión.

La combinación aquí propuesta de los componentes  
Pb, Sb, As, Se, Sn y Ag hace posible aumentar la resistencia  
con bajos contenidos de Sb sin perder en ello la capacidad \_

E5



- 7.-

1 de dilatación de aproximadamente 5%, y por ello la tenacidad.  
Además se mejoran considerablemente la capacidad y el rendimiento de fundición y se eleva la resistencia a la corrosión.  
Un tratamiento térmico posterior de 15 - 60 minutos a 200 -  
5 245°C. y rociado con agua o refrigeración rápida de las rejillas con agua, hace posible alcanzar valores de dureza hasta aproximadamente 28 kg/cm<sup>2</sup>.

10 Las más altas temperaturas de incandescencia de disolución y tiempos de incandescencia de disolución, empleados en tal tratamiento térmico posterior, con subsiguiente almacenaje a temperatura ambiente, reducen la dilatabilidad y la tenacidad al utilizar aleaciones de PbSb pobres en Sb con adiciones de As, Se y Sn. Es responsable el retroceso de la dilatación la formación de grano grueso durante  
15 la incandescencia de disolución y la separación discontinua durante el almacenaje. Por la aleación según el invento se reduce, tanto la velocidad de las migraciones limítrofes de grano durante la incandescencia de disolución, así como también la velocidad de la separación discontinua durante el  
20 almacenaje. Por disminución de la migración limítrofe de grano se mantiene la formación de granos gruesos dentro de límites. Por el hecho de que se reduce la velocidad de la precipitación discontinua se alcanza que la precipitación  
25 continua en su mayor parte, se adelante a la precipitación discontinua y por ello desplace a ésta. Una considerable supresión de la precipitación discontinua además de ello también es posible por almacenaje a temperaturas más altas, por ejemplo hasta 100° C, también en aleaciones sin adición de  
30

55 OCT 1972

1  
5  
10  
15  
20  
25

Ag. La formación de grano grueso durante un tratamiento térmico, sin embargo, permanece en ausencia de Ag.

Dentro de las consideraciones y fundamentos expuestos en cuanto antecede, finalmente podemos incluir las fases del procedimiento:

- Se suprime el lodo, se extrae el cobre y se refina la carga de plomo industrial, plomo duro al 20% y plomo fino, respectivamente blando; se realiza análisis de comprobación del Sb y del Cu.

- Calentamiento de la carga hasta 500°C; adición de Sb y agitación lenta hasta que el Sb esté disuelto en la fusión, seguidamente agitar de un modo rápido, brevemente (de unos 15 a 20 minutos); se realiza análisis sobre Sb.

- Adición de aleación previa de Sb-Se en la aspiración del agitador, y agitar rápidamente durante 45 a 60 minutos; análisis sobre Se.

- Reducción de la temperatura hasta 400°C; adición de aleación previa de As, agitar rápidamente durante 15 minutos, adición de aleación previa de Sn, agitación rápida durante 10 minutos, y análisis sobre Sb, As y Sn.

- La aleación debe vaciarse a continuación, lo más rápidamente posible, después de la preparación; fundirla en bloques de aproximadamente 40 Kg. de peso. Por lo que se refiere a las indicaciones porcentuales indicadas, hay que entender que son en relación al peso.

Bg

-----  
N O T A .

407350



9.-

1

La presente patente de invención, consta de las \_  
siguientes reivindicaciones:

5

10

15

20

25

*Rey*

30

1.- Procedimiento para la preparación de una aleación de plomo, pobre en antimonio, para rejillas de acumuladores, caracterizadas porque una carga de plomo se calienta aproximadamente a 500° C, porque bajo lenta agitación se disuelve antimonio en la fusión de plomo hasta que esta fusión presente una composición debida de antimonio entre 1,0 a \_  
3,5% y porque seguidamente se entrega una cantidad tal de \_  
una aleación previa de antimonio-selenio en la parte de aspiración del agitador, hasta que la fusión resultante posea un contenido de selenio entre 0,005 hasta 0,1%, porque después de agitar y reducir la temperatura hasta aproximadamente \_  
400° C se añaden una aleación previa de plomo-arsénico y una de plomo-estaño, hasta que la composición debida de arsénico esté situada entre 0,025 hasta 0,2% y la composición debida de estaño esté situada entre 0,01 hasta 0,05% y porque seguidamente la aleación inmediatamente se funde para formar bloques.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque durante la adición de las aleaciones previas de plomo-arsénico y de plomo-estaño, se añade tanto granulado de plata, que el contenido de plata de la fusión importa de 0,025 hasta 0,1%.

3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 2, caracterizado porque las distintas adiciones se añaden y tratan de tal modo que se obtenga una aleación de 1,0 - 3,5%

204350

ES OCT 1950



1 Sb., 0,025 - 0,2% de As, 0,005 - 0,1% de Se, 0,01 - 0,05% de Sn, resto plomo.

4.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque las distintas adiciones se añaden y tra-  
5 tan de tal modo que se obtenga una aleación de 1,5 - 3,5% de Sb, 0,025 - 0,2% de As, 0,01 - 0,1% de Se, 0,01 - 0,05% de Sn, 0,025 - 0,1% de Ag, resto plomo.

5.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque las distintas adiciones se añaden y tra-  
10 tan de tal modo hasta que se obtenga una aleación de 2,2-2,8% de Sb, 0,03 - 0,06% de As, 0,01 - 0,04% de Se, 0,015% - 0,03% de Sn, resto plomo.

6.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque las distintas adiciones se añaden y tra-  
15 tan de tal modo que se obtenga una aleación de 2,2 - 2,8% de Sb, 0,03 - 0,06% de As, 0,01 - 0,04% de Se, 0,015 - 0,03% de Sn, 0,03 - 0,06% de Ag, resto plomo.

7.- Procedimiento según las reivindicaciones ante-  
20 riores, caracterizado porque el proceso operatorio comprende las siguientes fases esenciales: supresión del lodo, extrac- ción del cobre y refinamiento de la carga de plomo industrial, plomo duro al 20% y plomo fino, respectivamente blando; calen-  
tamiento de la carga hasta 500° C; adición de Sb y agitación lenta hasta que el Sb esté disuelto en la fusión, agitando se-  
25 guidamente con rapidez unos 15 a 20 minutos; adición de alea- ción previa de Sb, Se en la aspiración del agitador, actuando éste rápidamente durante 45 a 60 minutos; reducción de la tem-  
peratura hasta 400°C, adición de aleación previa de As, agitar rápidamente durante 15 minutos; adición de aleación previa de

Handwritten signature or initials.

407350

ES OCT 1972



- 11.-

1 Sn; agitación rápida durante 10 minutos; vaciado de la aleación rápidamente después de la preparación, y fundición en bloques de unos 40 kg. de peso.

5 8.- Procedimiento, según la reivindicación 7, caracterizado porque después de cada una de las cuatro fases expuestas, se realizan respectivamente: análisis para comprobar Sb y Cu, en la primera, análisis sobre Sb, en la segunda, análisis sobre Se, en la tercera, y análisis sobre Sb, As y Sn, en la cuarta.

10 9.- "Procedimiento para la preparación de una aleación de plomo, pobre en antimonio, para rejillas de acumuladores".

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva, la cual consta de once hojas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

15

Madrid, a 5 de Octubre de 1972.

**CARLOS ROEB**  
**P. P.**

20

Fdo: Francisco del Pozo

25

30

*FP*