

Int. Cl.: H 01 M

432284

PATENTE DE INVENCION

=====

Ser. No. 418. 947

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA PRODUCIR UNA REJILLA PARA
ELECTRODOS

=====

Solicitante: ST. JOE MINERALS CORPORATION, entidad norteamericana, residente en 250 Park Avenue, New York, Estado de New York, EE.UU. de A.

=====

Debido a sus propiedades electroquímicas y físicas, el plomo se utiliza ampliamente como material para rejillas en los acumuladores eléctricos. No obstante, ya que el plomo puro carece de la resistencia suficiente para facilitar su manejo durante el tratamien

5

to y para soportar el material activo durante el servicio de acumulador se añaden elementos aleados para aumentar su resistencia.

5 Las aleaciones más comunes de la técnica anterior para el moldeo de rejillas contienen antimonio en cantidades que varían de un 3 a un 12% en peso. El antimonio hace que el plomo sea más duro, notablemente más resistente a la termofluencia y mejor moldeable. Estas propiedades permiten que las aleaciones de antimonio se comporten perfectamente en campos que varían desde el moldeo y tratamiento de rejillas al servicio actual de los acumuladores; de esta manera se han convertido en la norma aceptada por la industria.

10 En contraste con estos aspectos beneficiosos, el antimonio produce también ciertos efectos colaterales indeseables durante el servicio del acumulador. Por una parte aumenta la propensión a la autodescarga, aumentando de este modo la duración de la batería, pero lo que es más importante, el antimonio desciende la sobretensión del hidrógeno y permite de esta forma que se desprenda hidrógeno durante la carga (es decir, gasificación), lo que da lugar a pérdidas de electrolito. Por consiguiente, debe añadirse continuamente agua para mantener el nivel adecuado de electrolito. Este mantenimiento exigido puede ser muy caro, especialmente cuando intervienen numerosos acumuladores en operaciones en grupos y estos acumuladores deben estar situados en lugares fácilmente accesibles. Los costes de mano de obra directa pueden ser importantes y además, si no se realiza el mantenimiento requerido, puede incurrirse en costes de sustitución mucho más importantes. Para reducir estos costes de mantenimiento, los esfuerzos más recientes de la industria se han centrado en el desarrollo de unas aleaciones para rejillas sin antimonio, para ser utilizadas en acumuladores "libres de mantenimiento". En la actualidad se están estudiando aleaciones de plomo-calcio y plomo-calcio-estaño. Estas aleaciones son similares a las de antimonio en cuanto a dureza y resistencia a

la tracción, pero las investigaciones efectuadas hasta la fecha han de-
mostrado que no se comportan tan bien como las de antimonio en con-
diciones de ciclos profundos tales como las que se encuentran en el -
servicio de los vehículos eléctricos.

5 Se han presentado varias hipótesis para explicar las diferencias
en el comportamiento en cuanto a los ciclos entre las aleaciones de -
antimonio y las actuales aleaciones sin antimonio. Se ha propuesto que
la resistencia mucho mayor a la termofluencia de las aleaciones de an-
10 timonio permite que las rejillas resistan los esfuerzos mecánicos pro-
ducidos por el cambio de volumen en el material activo durante la car-
ga y descarga. Otra teoría sugiere que el antimonio pasa a la materia
activa o electrolito pastoso y le fortaleze alterando la morfología de -
dicha materia. Una tercera teoría sugiere que la microestructura eu-
tética de las aleaciones de antimonio es la responsable del buen com-
15 portamiento en los ciclos por el hecho de que fomenta la formación de
una capa muy porosa de óxido primario en el metal de la rejilla. Es-
ta capa de contacto de óxido poroso entre la rejilla y el material acti-
vo puede recibir con mayor facilidad los esfuerzos producidos por los
cambios en volumen en el material activo procedentes de la reacción-
20 carga y descarga.

Un objeto de la presente invención es el de proporcionar una -
aleación moldeable para rejilla de acumuladores que posee un compor-
tamiento favorable en cuanto a los ciclos, elevada resistencia a la trac-
ción, buena resistencia a la termofluencia y unas propiedades en cuan-
25 to a microestructura y alteración de la materia activa similar es a -
las aleaciones convencionales de antimonio para rejillas de acumulado-
res.

Otro objeto es el de proporcionar una rejilla para electrodos pa-
ra un elemento de acumulador ácido-plomo que está esencialmente li-
30 bre de mantenimiento.

Otro objeto es el de proporcionar un proceso para fabricar rejillas para acumuladores ácido-plomo esencialmente libres de mantenimiento.

5 Un aspecto de la invención incluye la adición, al plomo, de proporciones específicas de litio, calcio y estaño para alcanzar propiedades mecánicas y microestructurales en las rejillas moldeadas en dichas aleaciones según las teorías anteriormente mencionadas, en relación con el comportamiento ante los ciclos. El litio se añade en cantidades que varían de un 0,05% a un 0,70% en peso, el calcio en cantidades que varían de un 0,005% a un 0,15%, el estaño en cantidades de un 0,1% a un 2,0% en peso, siendo el resto plomo.

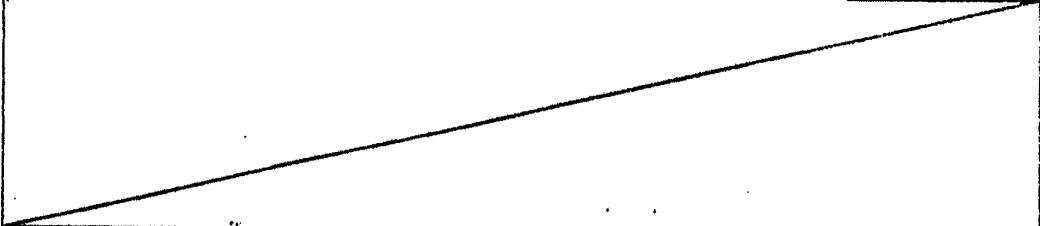
15 La aleación de la invención se produce añadiendo las indicadas cantidades de litio, calcio y estaño al plomo fundido que se mantiene a temperaturas entre 371-454°C. La masa fundida aleada puede exponerse a la atmósfera natural o bien protegerse para impedir que se pierdan por el calor los elementos de la aleación, realizándose dicha protección con revestimientos de flujo o gas inerte. Revestimientos apropiados de flujo pueden comprender el cloruro cálcico u otros cloruros de metal alcalinotérreo. La materia fundida se moldea preferentemente en rejillas permanentes produciendo moldes pre-calentados a unos 232°C. Las rejillas de la invención pueden también moldearse utilizándose las técnicas conocidas de moldeo en tambor y, después del moldeo, se enfrían al aire las citadas rejillas.

25 Cuando se prepara de esta manera, la aleación de la invención es metalúrgicamente superior a las aleaciones de la técnica anterior de las rejillas conteniendo litio.

30 Tal como se ha dicho anteriormente, estas aleaciones para rejillas de la técnica anterior que contenían litio, aunque más fuertes que el plomo puro, poseen características inconvenientes que pueden afectar en última instancia al rendimiento del acumulador. Su inconvenien

te principal es que se hacen quebradizas al envejecimiento a la temperatura ambiente, y los entendidos en la técnica han intentado superar estos inconvenientes añadiendo estaño a las aleaciones de plomo-litio, según se expone en la patente de los Estados Unidos núm: 3.647.545, de Mao. Se ha comprobado que las rejillas hechas con tales aleaciones, aunque mejoradas, carecen de ciertas propiedades metalúrgicas lo cual podría afectar negativamente al rendimiento del acumulador, como por ejemplo una resistencia relativamente baja a la termofluencia. La presente invención mejora además las propiedades metalúrgicas de las rejillas de aleación plomo-litio y plomo-litio-estaño mejorando por consiguiente el rendimiento del acumulador.

Para efectuar estas mejoras, se añaden pequeñas cantidades de calcio a la materia fundida de la aleación de plomo-litio-estaño. El calcio añadido sirve para una doble finalidad. En primer lugar, reduce la oxidación del litio a partir de la materia fundida debido a su capacidad para formar una película de superficie fuertemente adherida sobre la que se funde el plomo. En segundo lugar, el calcio ayuda a compensar la reducción de resistencia que ocurre normalmente en las aleaciones envejecidas de plomo-litio. En efecto, el calcio residual, además de compensar las reducciones de resistencia, se ha comprobado realmente que produce un grado inesperado de fortalecimiento en muestras de rejillas envejecidas. La tabla siguiente resume la resistencia mejorada de la nueva aleación para moldeo de rejillas en comparación con las aleaciones de plomo-litio y plomo-litio-estaño de las técnicas anteriores. Todas las aleaciones se moldearon de la forma anteriormente descrita y se probaron posteriormente en cuanto a la resistencia máxima a la tracción después de envejecimiento a la temperatura ambiente durante los intervalos de tiempos especificados después del moldeo.



| Aleación (muestras enfriadas al aire) | Resistencia máxima a la tracción - (Kg/cm ²), tiempo después del moldeo. | | | | |
|---------------------------------------|--|--------|--------|--------|--------|
| | % en peso | 1/2 h | 1 día | 14días | 60días |
| Plomo - 0,06% Li | 424,48 | 395,22 | 354,55 | 249,9 | 215,25 |
| Plomo - 0,06% Li - 1% Sn | 451,50 | 469,0 | 387,8 | 383,25 | 365,4 |
| Plomo - 0,06% Li -1% Sn-0,065 Ca | 527,10 | 597,8 | 706,65 | 716,8 | 717,15 |

10 Como puede observarse en la tabla, la aleación mejorada para rejillas es más fuerte inmediatamente después del moldeo que las aleaciones de plomo-litio o de plomo-litio-estaño. De igual modo alcanza y mantiene resistencias muy superiores que las aleaciones de la técnica anterior sin aleaciones de calcio en el envejecimiento a la temperatura ambiente. Las propiedades perfeccionadas de la aleación para rejillas de la invención son también evidentes cuando se comparan las

15 propiedades de dureza, resistencia a la termofluencia o el esfuerzo de rotura. Como se ha descrito en la teoría anteriormente mencionada sobre la relación entre las propiedades mecánicas y el comportamiento en cuanto a los ciclos, las propiedades mecánicas superiores de las rejillas aleadas de la invención mejoran el comportamiento en ciclos

20 profundos de los acumuladores construidos con ellas. Se ha comprobado igualmente que el litio es similar al antimonio en cuanto a su capacidad para pasar a la materia activa y fortalecerla por medio de alteraciones morfológicas. Por consiguiente, su presencia en la aleación de la invención mejora el comportamiento ante los ciclos. En cuanto

25 a la microestructura, la aleación posee una estructura hipoeutéctica de grano fino similar a las aleaciones de antimonio, y este tipo de microestructura moldeada proporciona la formación en la rejilla de una capa de corrosión de óxido poroso.

Los perfeccionamientos sobre las aleaciones de la técnica anterior en cuanto a las propiedades mecánicas y microestructurales se derivan directamente del mantenimiento de la composición de la aleación dentro de las gamas anteriormente especificadas y además de la aleación que se indica en la tabla, otras composiciones aleadas específicas particularmente ventajosas son:

| | | |
|----|----|-------------------------------|
| 5 | Li | 0,12% en peso |
| | Ca | 0,02% en peso |
| | Sn | 1,0% en peso y el resto plomo |
| 10 | Li | 0,08% en peso |
| | Ca | 0,03% en peso |
| | Sn | 1,0% en peso y el resto plomo |
| 15 | Li | 0,65% en peso |
| | Ca | 0,02% en peso |
| | Sn | 1,0% en peso y el resto plomo |
| | Li | 0,14% en peso |
| | Ca | 0,04% en peso |
| | Sn | 2,0% en peso y el resto plomo |
| 20 | Li | 0,15% en peso |
| | Ca | 0,15% en peso |
| | Sn | 0,1% en peso y el resto plomo |

N O T A

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar, que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental; también

se hace constar que el invento se refiere a una Solicitud de Patente -
presentada en Norteamérica, con fecha 26 de noviembre de 1973, Sér.
No. 418.947; acogándose por lo tanto a los beneficios que conceden -
los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la --
5 esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Inven-
ción por 20 años en España, sobre: Procedimiento para producir una
rejilla para electrodos; caracterizándose por lo siguiente:

1. - Procedimiento para producir una rejilla para electrodos, ca-
racterizado porque comprende las etapas de:

- 10 a) producir una masa fundida cuya composición se encuentra en
la gama de un 0,05% a un 0,7% en peso de litio, calcio en -
la gama de un 0,005% a un 0,15% en peso, estaño en la gama
de un 0,1% a un 2,0% en peso y el resto plomo; y
15 b) moldearen un molde una rejilla para electrodo con la masa -
fundida aleada.

2. - Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por-
que la masa fundida aleada se expone a la atmósfera natural ó se pro-
tege con un revestimiento de flujo o gas inerte.

3. - Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por-
20 que la temperatura de la masa fundida aleada es de 371-454°C aproxi-
madamente y la temperatura del molde en el moldeo es de aproxima-
damente 232°C.

4. - Procedimiento para producir una rejilla para electrodos, -
tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

25 Esta memoria consta de ocho hojas escritas a máquina por -
una sola cara.

Madrid, 22 ENE. 1975

ST. JOE MINERALS CORPORATION,

J. GUINÉE ALBES Y GODEK
p. p. Firmador L. Gascó Fernández

