

MINISTERIO DE INDUSTRIA  
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

17 ABR. 1978 (10) ES

(11) N.º 456524 (10) A 1

(12) FECHA DE PRESENTACION  
13 MAR. 1977



ESPAÑA

**CONCEDIDA**

**PATENTE DE INVENCION**

(30) PRIORIDADES:	(32) FECHA	(33) PAIS
(31) NUMERO		
9011/76	5 de marzo de 1976	Inglaterra
52678/76	16 de diciembre de 1976	Inglaterra

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL H01M	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
--------------------------	--	--

(54) TITULO DE LA INVENCION  
PERFECCIONAMIENTOS EN LA FABRICACION DE ESTRUCTURAS DE ELECTRODOS  
PARA BATERIAS.

(71) SOLICITANTE (S)  
CHLORIDE GROUP LIMITED.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE  
52 Grosvenor Garden, Londres SW1W OAU, Inglaterra.

(72) INVENTOR (ES)  
NORMAN ERNEST BAGSHAW, y JOHN McWHINNIE.

(73) TITULAR (ES)

(74) REPRESENTANTE  
GOMEZ ACEBO

La presente invención se relaciona con aleaciones de plomo para utilizarse en baterías eléctricas, en particular para emplearse en la producción de rejillas coladas u otras estructuras soportes para el material activo de los electrodos.

5

La patente británica número 712.798 describe aleaciones de plomo/calcio y plomo/estaño/calcio que contienen aluminio como agente antiespumante. La presencia del aluminio reduce la velocidad de oxidación de la masa del metal fundido y reduce al mínimo la pérdida en elementos aleatorios.

10

La citada patente británica describe una aleación que contiene 0,08% en peso de calcio, 1,5% en peso de estaño, 0,05% en peso de aluminio y 98,37% en peso de plomo. Igualmente, describe que las aleaciones que tienen 0,03-0,1% de calcio, 1-2% en peso de estaño, 0,01-0,1% de aluminio, siendo el resto plomo, tienen propiedades superiores.

15

La patente británica número 1.338.823 describe el empleo de una aleación de plomo/calcio que contiene de 0,02 a 0,1% de calcio y de 0,3 a 3% de estaño, siendo la relación de estaño a calcio del orden de 150:1 a 5:1.

20

Sin embargo, se ha encontrado que a contenidos en calcio por debajo de 0,075% el material es insuficientemente duro en el espacio de periodos de tiempo aceptables, para que pueda ser desbastado mecánicamente y, por otra parte, la corrosión de la aleación es superior a medida que aumenta el contenido en estaño por encima de 1%.

25

Se ha encontrado que se obtienen resultados grandemente mejorados en el caso de que se trabaje con aleaciones que tienen una combinación seleccionada de contenidos en calcio, estaño y aluminio.

30

De este modo, y según la presente invención,

una aleación de plomo/calcio/estaño comprende de 0,075 a 0,13% en peso de calcio, preferiblemente de 0,08 a 0,10% y mas preferiblemente de 0,08 a 0,09% de calcio, de 0,005% hasta menos de 1% en peso de estaño, preferiblemente de 0,005 a 0,99% en peso y mas preferiblemente de 0,1 a 0,8% y especialmente de 0,4 a 0,7% de estaño, aluminio en una cantidad de 0,001 a 0,1% siendo el resto plomo, teniendo la aleación, cuando es colada, una dureza Brinell inicial, medida en el espacio de 15 minutos de colada, de al menos 7,5 y convenientemente de por lo menos 10.

La invención se relaciona también con una aleación de plomo/calcio/estaño que comprende de 0,081 a 0,099% de calcio y mas preferiblemente de 0,085 a 0,09% de calcio, de 0,35 a 0,99% de estaño y mas preferiblemente de 0,37 a 0,8% de estaño y especialmente de 0,4 a 0,7% de estaño, aluminio en una cantidad eficaz en la producción de la aleación para disminuir las inclusiones de óxido y con preferencia en una cantidad de 0,0001% a menos de 0,1%, mas preferiblemente de 0,0005% a menos de 0,01% de aluminio y especialmente de 0,003 a 0,009%, siendo el resto plomo, conteniendo preferiblemente la aleación por lo menos 98,5% de plomo, y teniendo la aleación, cuando es colada, una dureza Brinell inicial, medida en el espacio de 15 minutos de colada, de por lo menos 10.

Las aleaciones de esta composición definida resulta muy adecuadas para su colada en forma de rejillas conductoras de corriente para baterías eléctricas plomo-ácido.

La invención se relaciona también con un producto colado de forma acabada, por ejemplo una rejilla para batería, u otra estructura colada o una lámina delgada a partir de la cual se puede producir la rejilla mediante conformado mecánico a temperatura fría, por ejemplo troquelado y expansión.

De este modo, la invención se relaciona también con un producto conformado y aberturado, por ejemplo, una estructura de electrodo de batería tal como una rejilla colada que comprende una aleación de plomo/calcio/estaño consistente en 0,075 a 0,13% preferiblemente 0,081 a 0,099% en peso de calcio, mas preferiblemente de 0,085 a 0,099% y especialmente de 0,085 a 0,09% de calcio, de 0,005 hasta 0,99%, preferiblemente de 0,35 hasta 0,99% en peso de estaño, mas preferiblemente de 0,35 a 0,9% en peso y en especial de 0,37% a 0,8% y aun mas especialmente de 0,4 a 0,7% de estaño, y aluminio en una cantidad inferior a 0,01% y con preferencia en una cantidad de 0,0001 a menos de 0,01%, mas preferiblemente de 0,003 a 0,009% de aluminio.

Otra composición preferida consiste en 0,081 a 0,095% de calcio, 0,005 a 0,01% de aluminio, 0,35% a 0,9% de estaño, siendo el resto plomo.

La invención se puede poner en práctica de diversos modos y a continuación se ilustrará ciertas formas de realización específicas para ilustrar la invención con referencia a los siguientes ejemplos.

Los ejemplos 1 y 2 son ejemplos comparativos.

Ejemplos 1-6

Las composiciones para estos ejemplos se ofrecen en la siguiente tabla I. Cada aleación se produce mediante la adición de una aleación sólida de plomo, 2% de calcio y 0,2% de aluminio a plomo fundido mantenido a 375-400°C. El estaño se añade como metal sólido puro a la aleación fundida después de haberse enfriado a 350°C.

La aleación es colada en una máquina de moldeo de rejillas, refrigerada con agua, que tiene un sistema de suministro encerrado del tipo convencionalmente utilizado para mol-

dear rejillas de plomo con 6% de antimonio. La caja se mantiene a 400°C y el conducto de suministro de metal a 520°C, de modo que el metal se mantenga fuera de contacto con aire hasta que sale por los orificios de salida. El contenido en aluminio de la caja se dispone siempre para que sea de por lo menos 0,01% en peso.

La cara del molde se reviste por pulverización con una capa de aislamiento térmico de composición de corcho a un espesor de 0,127 mm. Se moldean satisfactoriamente rejillas para baterías de automóviles convencionales del tipo y tamaño que se muestran en la figura 1, alcanzándose una velocidad de moldeo conveniente de 11 rejillas por minuto. El espesor del bastidor 12 es de 1,85 mm para el positivo y de 1,68 mm para el negativo y el área en sección transversal de la estria 13 es de 0,009 cm<sup>2</sup> para el positivo y de 0,008 cm<sup>2</sup> para el negativo, siendo el área en sección transversal de alambres 14 de 0,014 cm<sup>2</sup> para el positivo y de 0,012 cm<sup>2</sup> para el negativo.

TABLA 1

Ejemplo	Composición aleación caja		Análisis de la rejilla % en peso		
	Contenido Ca	Contenido Sn	Contenido Ca	Contenido Sn	Contenido Al
1	0,08	0,4	0,06	0,4	0,003
2	0,08	0,7	0,06	0,7	0,003
3	0,095	0,4	0,075	0,4	0,003
4	0,095	0,7	0,075	0,7	0,003
5	0,11	0,4	0,09	0,4	0,006
6	0,11	0,7	0,09	0,7	0,006

Las aleaciones indicadas en la tabla 1 se moldean a velocidades comprendidas entre 7 y 11 coladas por minuto utilizando agua de refrigeración a una velocidad de 18 litros/

5 /hora y 31,5 litros/hora, encontrándose la temperatura del agua de entrada a 25°C o a 15°C, El análisis de los resultados de la resistencia a la tracción indican que el empleo de altas velocidades de enfriamiento y colada con el nivel de calcio mas elevado de 0,09% en la rejilla, se traduce en la producción de las rejillas mas fuertes.

10 La tabla 2 muestra el resultado de los ensayos de endurecimiento por envejecimiento. Estos ensayos se realizan sobre la lengüeta 10 de las rejillas (vease figura 1) utilizando un indentador de bola de 1 mm de diámetro con una carga de 1 Kg aplicado al mismo. Cuanto mayor es el valor de la tabla 2 mas duro es el material; un valor de por lo menos 12 es conveniente para permitir que la rejilla sea desbastada y manejada automáticamente. De este modo, es conveniente que se consiga un valor de 12 tan pronto como sea posible después del moldeo.

TABLA 2

Número de días desde la colada			0	1	2	5	10	25	100	
Ejemplo	Contenido en Ca %	Contenido en Sn %								
20	1	0,06	0,4	6,6	6,8	6,9	7,1	7,3	9,2	10,1
	2	0,06	0,7	6,7	7,3	7,7	8,5	9,5	12,6	13,6
	3	0,075	0,4	7,6	8,6	9,2	10,6	12,1	13,0	14,5
	4	0,075	0,7	7,7	9,4	10,3	11,8	13,0	13,9	14,8
	5	0,09	0,4	10,8	12,8	13,0	13,0	13,0	14,2	14,4
25	6	0,09	0,7	11,1	12,5	13,3	14,0	14,4	14,8	15,9

30 La siguiente tabla 3 muestra los resultados de los ensayos de corrosión. Estos ensayos se realizan sobre rejillas de baterías completas que fueron limpiadas, secadas y pesadas antes de su montaje en células de ensayo como ánodo.

Se utilizan cátodos laminares de plomo con ácido sulfúrico de densidad específica 1,250 como electrólito. Las células de ensayo se conectan en serie y las rejillas se corroen a una densidad de corriente constante de 0,84 mA/cm<sup>2</sup> de área superficial expuesta al electrolito a temperatura ambiente, 20°C, durante seis semanas. La corriente y la densidad específica del electrolito se mantienen a estos niveles regularmente durante todo el ensayo.

Las rejillas se lavan a continuación y se sumergen en una solución separadora para eliminar los productos de corrosión. La solución separadora está constituida por 300 gramos de acetato amónico, 200 gramos de dihidrocloruro de hidrazina, 40 ml de ácido acético glacial y 2 litros de agua. Las rejillas separadas (limpiadas) se lavan entonces, se secan y se pesan, calculándose el porcentaje de pérdida de peso.

Las muestras son también examinadas al microscopio. Se montan secciones de la rejilla y la superficie se abrasiona y pule mordentándose a continuación el ácido cítrico/molibdato amónico para mostrar la estructura del grano.

TABLA 3

Ejemplo	Contenido en calcio	Contenido en estaño	Pérdida media de peso	Gama de pérdida de peso
1	0,06	0,4	3,43	3,23-3,73
2	"	0,7	3,17	2,96-3,44
3	0,075	0,4	3,44	3,29-3,61
4	"	0,7	3,33	3,08-3,45
5	0,09	0,4	3,83	3,71-3,97
6	"	0,7	3,82	3,40-4,11

El análisis metalográfico microscópico revela que a medida que el contenido en calcio aumenta se reduce el ta-

maño de grano mientras que a medida que aumenta el contenido en estaño tiende a incrementar el tamaño de grano.

5 El análisis cuidadoso de los ensayos de resistencia a la tracción indican que mientras los valores de resistencia a la tracción oscilan entre 260 y 525 Kg/cm<sup>2</sup>, estos valores de resistencia tenderán a ser los mas elevados cuando el nivel de calcio es mayor y cuando la velocidad de enfriamiento de la rejilla colada es mas rápida. Es evidente que puesto que tanto el estaño como el calcio son ingredientes costosos, será deseable mantener su presencia en un valor mínimo compatible con propiedades satisfactorias de las rejillas.

10 En adición, a niveles de estaño en la rejilla superiores a 0,9%, la resistencia de las rejillas a la corrosión, tal y como se indica por los ensayos de pérdida de peso y por el exámen metalográfico, se reduce a los niveles mayores de calcio que es conveniente utilizar sobre la base de rapidez del endurecimiento por envejecimiento y resistencia a la tracción aumentada.

20 Una composición de aleación particularmente preferida comprende de 0,085 a 0,099% en peso de calcio, de 0,401 a 0,499% en peso de estaño, siendo la relación de estaño a calcio inferior a 5:1, de 0,001 a menos de 0,01%, por ejemplo de 0,002 a 0,009% de aluminio, siendo el resto prácticamente plomo.

25 En la siguiente tabla 4 se ofrecen ejemplos específicos de tales aleaciones preferidas:

---

30

---

TABLA 4

Ejemplo	Contenido en calcio	Contenido en estaño	Contenido en aluminio
7	0,090	0,42	0,006
8	0,095	0,42	0,007
9	0,095	0,45	0,007
10	0,097	0,48	0,008

5

10

15

20

25

Como se ha mencionado anteriormente, la aleación de esta invención se puede convertir en soportes para los electrodos de células plomo-ácido, bien mediante moldeo en un molde que define una rejilla o bien por procedimientos de trabajado en frío. Cuando se han de utilizar estos últimos procedimientos, la aleación se puede colar continuamente como una lámina y laminarse entonces inmediatamente, con preferencia, para formar una lámina una vez que ha solidificado, o se puede someter a un enfriamiento adicional de modo que se lamine a temperatura ambiente aproximadamente. La laminación se puede realizar convenientemente de modo continuo, por ejemplo al régimen de una máquina de colada continua con rodillos enfriados. De este modo, la laminación se puede realizar en el espacio de menos de un minuto, por ejemplo menos de 10 minutos y seguramente en menos de una hora, a partir del momento que solidifica el metal. Este procedimiento tiene un efecto deseable sobre las propiedades de endurecimiento por envejecimiento y de resistencia de la aleación.

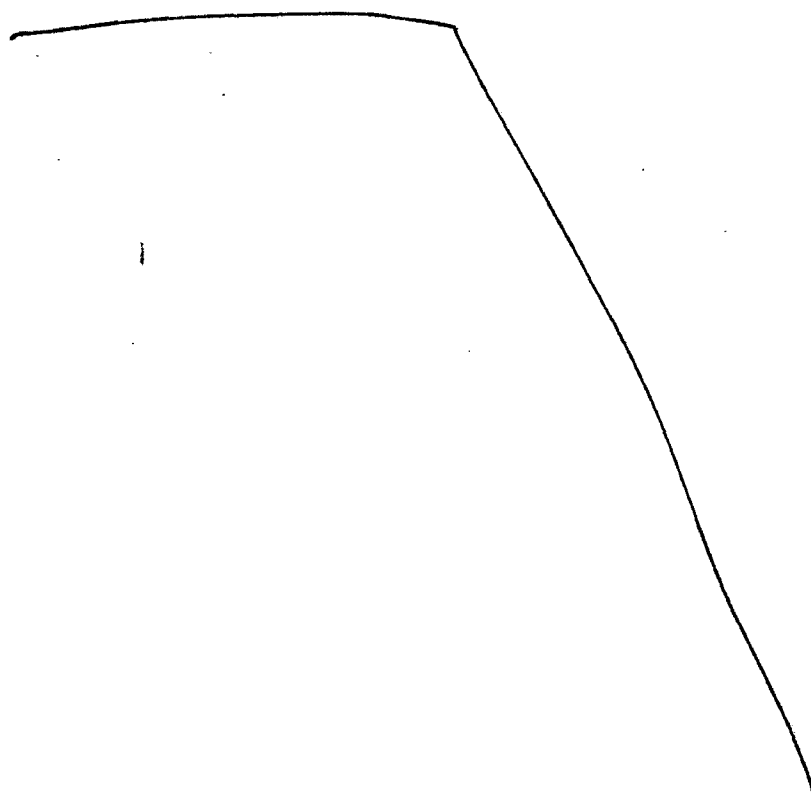
30

La lámina puede ser laminada al objeto de reducir su espesor en una cantidad de por lo menos de un espesor original de 2 hasta un espesor laminado de 1, es decir una proporción de reducción de por lo menos 2 y con preferencia de al me-

nos 4, por ejemplo en la gama de 2 a 20 o 4 a 10.

La lámina laminada puede troquelarse entonces a la forma deseada o preferiblemente cortarse en filas de ranuras separadas entre sí en poca distancia y tirarse entonces longitudinalmente o bien preferiblemente a través de la longitud de la tira continuamente para formar una tela metálica expandida, estando en éste caso las filas de ranuras a lo largo de la longitud de la tira. Esta malla expandida se utiliza entonces como soporte electrónico y puede empastarse con materia activa de forma convencional.

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



REIVINDICACIONES

5 1. Perfeccionamientos en la fabricación de estructuras de electrodos para baterías, caracterizados porque dichas estructuras se forman a partir de una aleación de plomo-calció-estaño que comprende de 0,075 a 0,13% en peso de calcio, de 0,005 a 0,99% en peso de estaño, de 0,0001 a 0,1% en peso de aluminio, siendo el resto prácticamente plomo.

10 2. Perfeccionamientos según la reivindicación 1, caracterizados porque la aleación contiene de 0,08 a 0,10% de calcio y de 0,1 a 0,8% de estaño.

3. Perfeccionamientos según las reivindicaciones anteriores, caracterizados porque la aleación contiene de 0,4 a 0,7% de estaño.

15 4. Perfeccionamientos según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizados porque la aleación contiene de 0,003 a 0,006% de aluminio.

20 5. Perfeccionamientos según cualquiera de las reivindicaciones 1 y 2, caracterizados porque la aleación comprende de 0,081 a 0,099% en peso de calcio y de 0,35 a 0,99% en peso de estaño y aluminio en una cantidad de 0,0001% hasta menos de 0,01% en peso, siendo el resto prácticamente plomo.

6. Perfeccionamientos según la reivindicación 5, caracterizados porque la aleación contiene de 0,003 a 0,009% de aluminio.

25 7. Perfeccionamiento según cualquiera de las reivindicaciones 5 y 6, caracterizados porque la aleación comprende de 0,088 a 0,099% en peso de calcio, de 0,401 a 0,499% en peso de estaño, siendo la relación de estaño a calcio inferior a 5:1, y de 0,001 a menos de 0,01% de aluminio, siendo el  
30 resto prácticamente hierro.

8. Perfeccionamientos en la fabricación de estructuras de electrodos para baterías, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria e ilustrado en los adjuntos dibujos.

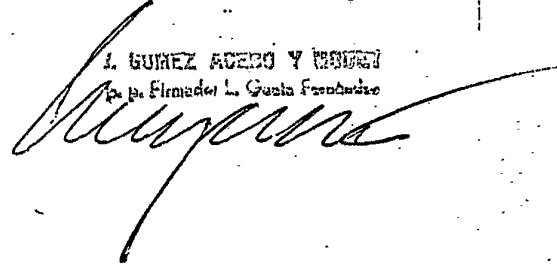
5

Esta Memoria consta de doce hojas, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 4 MAR. 1977

CHLORIDE GROUP LIMITED.

L. GONZALEZ AGUIRRE Y CAÑAS  
p. p. Firmado L. GONZALEZ AGUIRRE

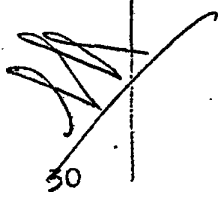


10

15

20

25



30

