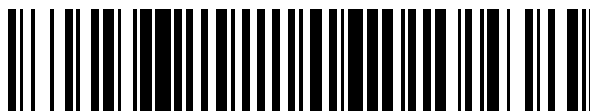


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 402 179**

51 Int. Cl.:

H01M 4/68 (2006.01)

C22C 11/06 (2006.01)

C22F 1/12 (2006.01)

C22F 1/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.10.2008 E 08846300 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.03.2013 EP 2171782**

54 Título: **Método para producir una rejilla de aleación basada en plomo para una batería de plomo-ácido**

30 Prioridad:

05.11.2007 JP 2007287121

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

29.04.2013

73 Titular/es:

**THE FURUKAWA BATTERY CO., LTD. (100.0%)
4-1, HOSHIKAWA 2-CHOME HODOGAYA-KU
YOKOHAMA-SHI KANAGAWA 240-0006, JP**

72 Inventor/es:

**FURUKAWA, JUN y
MATSUSHITA, KAZUO**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 402 179 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Método para producir una rejilla de aleación basada en plomo para una batería de plomo-ácido

Campo técnico

5 La presente invención se refiere a un método para producir una rejilla de aleación basada en plomo para una batería de plomo-ácido, siendo útil la rejilla para baterías de automoción, baterías VRLA, baterías de uso en el ciclo industrial, baterías ventiladas y baterías VRLA para baterías de bobinado cilíndrico de reserva, teniendo la rejilla una excelente resistencia mecánica, resistencia a la corrosión y resistencia al crecimiento.

Técnica antecedente

10 Recientemente, debido al aumento de los embellecedores de automóviles y la reducción de espacios útiles, el hueco para el motor en el que se colocan las baterías de plomo-ácido para automóviles, se convierten en lugares de un entorno a mayor temperatura que antes. Además, las baterías de almacenamiento de plomo siempre están en un estado de sobrecarga, de manera que tienen una vida más corta que otras baterías de plomo-ácido. Adicionalmente, la rejilla de aleación Pb-Ca introducida con la intención de obviar la necesidad de mantenimiento tiende a provocar el problema de crecimiento, que es la deformación de la rejilla del ánodo por corrosión o alargamiento y, de esta manera, tiene una vida más corta que las convencionales.

15 Estos problemas tales como corrosión y crecimiento pueden resolverse disminuyendo el contenido de Ca en el sustrato de aleación de Pb-Ca, pero la disminución del contenido Ca da como resultado la disminución de compuestos intermetálicos que contienen Ca, tales como Pb_3Ca y $(Pb,Sn)_3Ca$, lo que provoca el deterioro de la resistencia de la rejilla y la deformación de la rejilla durante la aplicación de una pasta de material activo.

20 Después, se intentó disminuir el contenido de Ca en una aleación de Pb-Ca-Sn, por ejemplo del 0,09% en masa al 0,06% en masa, y después al 0,04% y compensar la pérdida con Ba o Ag mejorando de esta manera la resistencia. Sin embargo, no se consiguió una mejora suficiente de la resistencia mecánica.

25 Un método para mejorar la resistencia de una aleación de Pb-Ca-Sn por envejecimiento natural se desvela en R. D. Prengaman, J. Power Sources 95 (2001) 226. Se muestra que una aleación que contiene un 0,065% en masa de Ca requiere un tratamiento de envejecimiento durante 24 horas, y una aleación que contiene un 0,045% en masa de Ca requiere un tratamiento de envejecimiento durante 14 días, y una aleación que contiene un 0,025% en masa de Ca requiere un tratamiento de envejecimiento durante 60 días para conseguir la dureza pretendida. Sin embargo, el método requiere demasiado tiempo para el envejecimiento natural de una aleación que contiene menos Ca y, por tanto, es insuficiente para que sea práctica.

30 La Publicación Nacional PCT Japonesa Nº 2004-527066 desvela un método para someter una aleación de Pb-Ca-Sn-Ag que contiene del 0,02 al 0,06% en masa de Ca a envejecimiento artificial a 100°C durante 3 horas. El documento WO03/088385A1 desvela un método para someter la aleación de Pb-Ca-Sn-Ba-Ag que contiene del 0,02 al 0,05% en masa de Ca a tratamiento térmico a una temperatura de 80 a 150°C durante un periodo de 0,5 a las 10 horas después de colar la rejilla. Sin embargo, estos métodos implican un amplio intervalo de variación mecánica, y el envejecimiento artificial puede ser ineficaz. Por lo tanto, estos métodos tienen problemas con la estabilidad del funcionamiento de la planta.

35 Para mejorar la resistencia mecánica de una rejilla de aleación de Pb-Ca-Sn que contiene una menor cantidad de Ca los inventores realizaron la calorimetría de exploración diferencial de una aleación de Pb-Ca-Sn y realizaron una investigación minuciosa del resultado. Como resultado de esto, se encontró una región más grande sobre un amplio intervalo dentro de un intervalo de temperatura menor que el intervalo para los picos conocidos, siendo la región probablemente atribuible al proceso de generación de calor. Esta región se debe a la reacción de precipitación del precursor que será el núcleo del precipitado, y se considera que el precipitado crece a partir del precursor como el núcleo.

40 En base a la estimación, los inventores realizaron el primer tratamiento térmico a baja temperatura promoviendo de esta manera la formación del precursor, y después realizaron el segundo tratamiento térmico a alta temperatura para hacer crecer al precipitado. Como resultado de esto, la rejilla de aleación de Pb-Ca-Sn resultante presentaba una resistencia mecánica mejorada.

45 Hasta ahora, un envejecimiento artificial como el tratamiento térmico se consideraba como un envejecimiento natural acelerado para hacer precipitar lentamente los compuestos intermetálicos tales como Pb_3Ca y Sn_3Ca de una solución sólida súper-saturada por enfriamiento después de la colada. El precursor de este documento se considera que es equivalente a la zona GP o precipitado de fase intermedia en una aleación de aluminio. Sin embargo, no hay un informe que muestre con evidencia la presencia del precursor en una aleación de plomo.

Divulgación de la invención

La presente invención pretende proporcionar una rejilla de aleación basada en plomo para una batería de plomo-ácido con excelente resistencia mecánica, resistencia a la corrosión y resistencia al crecimiento.

5 Un aspecto de la presente invención es un método para producir una rejilla de aleación basada en plomo para una batería de almacenamiento de plomo-ácido, que incluye un tratamiento térmico en dos etapas de una rejilla de aleación Pb-Ca-Sn que contiene un 0,06% en masa o menos de calcio. El primer tratamiento térmico se realiza a una temperatura de 40°C a 110°C, y el segundo tratamiento térmico se realiza a una temperatura de 90°C a 140°C. El primer tratamiento térmico se realiza a una temperatura menor que el segundo tratamiento térmico.

10 De acuerdo con la presente invención, la rejilla de aleación basada en plomo de Pb-Ca-Sn se somete a un tratamiento térmico en dos etapas, en el que el primer tratamiento térmico forma un precursor que será el núcleo del precipitado, y el segundo tratamiento térmico hace crecer el precursor en un precipitado. Por consiguiente, la precipitación transcurre de forma fina y rápida, y el sustrato resultante tiene una alta resistencia a pesar de que el contenido de Ca es tan bajo como el 0,06% en masa o menor, evitándose la deformación durante la aplicación de un material activo. Además, el contenido de Ca en la aleación de Pb-Ca-Sn usada en la presente invención es tan bajo
15 que la aleación tiene una excelente resistencia a la corrosión y resistencia al crecimiento.

Mejor modo para realizar la invención

La presente invención se refiere a un método para producir una rejilla de aleación basada en plomo para una batería de almacenamiento de plomo-ácido que incluye un tratamiento térmico en dos etapas de una rejilla de aleación de Pb-Ca-Sn que contiene un 0,06% en masa o menos de calcio, realizándose el primer tratamiento térmico a una
20 temperatura de 40°C a 110°C, realizándose el segundo tratamiento térmico a una temperatura de 90°C a 140°C y realizándose el primer tratamiento térmico a una temperatura menor que el segundo tratamiento térmico.

En la presente invención, la razón por la que el contenido de Ca en la aleación basada en plomo de Pb-Ca-Sn se define como el 0,06% en masa o menor es que la resistencia a la corrosión y la resistencia al crecimiento de la rejilla son insuficientes si el contenido en Ca supera el 0,06% en masa. El contenido de Ca es incluso más
25 preferentemente menor del 0,05% en masa.

Respecto a la temperatura del tratamiento térmico, la razón por la que la temperatura del primer tratamiento térmico se define como de 40°C a 110°C es que la formación del precursor no se ve acelerada a temperaturas menores de 40°C y no se forma sustancialmente precursor a temperaturas mayores de 110°C. Si la temperatura de tratamiento
30 térmico es menor de 40°C o mayor de 100°C, el crecimiento del precipitado por el segundo tratamiento térmico y el efecto de mejora de resistencia resultante no se consiguen suficientemente. El comportamiento de la formación del precursor se ve confirmado por el resultado de la medición de la calorimetría de exploración diferencial.

En el primer tratamiento térmico, si el tiempo del tratamiento térmico es menor de 0,5 horas, la formación del precursor es insuficiente, de manera que el efecto de mejora de resistencia es insuficiente. El periodo del primer
35 tratamiento térmico es preferentemente de 0,5 horas o mayor. El tiempo de tratamiento térmico puede ajustarse apropiadamente en consideración a la productividad, por lo que no debe ser menor de 0,5 horas, pero si el periodo es de 15 horas o mayor, el precursor puede crecer parcialmente en un precipitado grueso que mostrará un estado sobre-envejecido. Por consiguiente, el tiempo del primer tratamiento térmico preferentemente es menor de 15 horas.

En la presente invención, la razón por la que la temperatura del segundo tratamiento térmico se define como de
40 90°C a 140°C es que el crecimiento del precipitado es lento a temperaturas menores de 90°C y el precipitado crece excesivamente a temperaturas mayores de 140°C. En ambos casos, no puede conseguirse una resistencia mecánica suficiente. Si el tiempo del segundo tratamiento térmico es menor de 0,5 horas, el crecimiento del precipitado es insuficiente, y si es mayor de 10 horas, el precipitado crece excesivamente. En ambos casos, no puede conseguirse una resistencia mecánica suficiente. Por consiguiente, el tiempo del segundo tratamiento térmico
45 es preferentemente de 0,5 horas a 10 horas.

En la presente invención, el primer tratamiento térmico se realiza a una temperatura menor que el segundo
tratamiento térmico. La razón para esto es que el precursor no se forma suficientemente si la temperatura del primer
tratamiento térmico es mayor que la temperatura del segundo tratamiento térmico y, de esta manera, la potenciación de la precipitación por el segundo tratamiento térmico no se consigue suficientemente. El efecto de mejora de la
50 resistencia puede aumentarse realizando un envejecimiento natural antes del primer tratamiento térmico. El periodo de envejecimiento natural es preferentemente de 0,5 horas o mayor, y un periodo de aproximadamente 3 horas es suficiente. Aunque el periodo se prolongara más, el efecto del envejecimiento natural no mejoraría. Por tanto, el periodo preferible es de 0,5 horas o mayor y, adicionalmente en términos de la productividad, es apropiado un periodo de aproximadamente 3 horas.

55 En la presente invención, el efecto del tratamiento térmico en dos etapas sobre la mejora de la resistencia es particularmente bueno para una aleación basada en plomo que contiene un 0,02% en masa o mayor y menor del 0,05% en masa de calcio, un 0,4% en masa o mayor y un 2,5% en masa o menor de estaño, un 0,005% en masa o

mayor y un 0,04% en masa o menor de aluminio, y un 0,002% en masa o mayor y un 0,014% en masa o menor de bario, estando el resto compuesto de plomo e impurezas inevitables.

5 En la aleación basada en plomo de la presente invención, el Ca potencia la resistencia mecánica de la aleación. Si el contenido de Ca es menor del 0,02% en masa, el efecto es insuficiente y si es del 0,05% en masa o mayor, la resistencia a la corrosión se ve afectada. En la aleación de la presente invención, el contenido de Ca es preferentemente del 0,03% al 0,045% en masa.

10 En la aleación de la presente invención, el Sn mejora el flujo de la aleación fundida y la resistencia mecánica de la aleación basada en plomo. Si el Sn que se filtra de la interfaz rejilla-material activo está dopado por la capa de corrosión, la conductividad eléctrica de la interfaz rejilla-material activo mejora por el efecto semiconductor. Si el contenido de Sn es menor del 0,4% en masa, el efecto es insuficiente y la resistencia a la corrosión se deteriora. Si el contenido de Sn es mayor del 2,5% en masa, el grano del cristal de la aleación basada en plomo se engrosa, lo que puede dar como resultado la corrosión de los límites de grano más allá de la corrosión aparente. El contenido de Sn es más preferentemente del 0,6% al 2,5% en masa.

15 El Al suprime la pérdida de Ca y Ba provocada por la oxidación de metal fundido. Si el contenido de Al es menor del 0,005% en masa, el efecto es insuficiente, y si es mayor del 0,04% en masa, el Al tiende a precipitar en forma de escoria deteriorando el flujo de la aleación fundida.

El Ba mejora la resistencia mecánica y la resistencia a la corrosión de la aleación basada en plomo. Si el contenido de Ba es menor del 0,002% en masa el efecto es insuficiente, y si es mayor del 0,014% en masa, la resistencia a la corrosión se deteriora rápidamente. El contenido de Ba es más preferentemente del 0,002% al 0,010% en masa.

20 Cuando la aleación basada en plomo contiene al menos uno seleccionado del grupo que consiste en Ag, Bi y Tl en una cantidad apropiada, la aleación tiene una resistencia mecánica mejorada o propiedades de deformación permanente (resistencia al crecimiento) a altas temperaturas. Ag mejora notablemente la resistencia mecánica, en particular las propiedades de deformación permanente a alta temperatura. Si el contenido de Ag es menor del 0,005% en masa, el efecto es insuficiente, y si es mayor del 0,070% en masa, el agrietamiento puede ocurrir durante la colada. El contenido de Ag es más preferentemente del 0,01% al 0,05% en masa. Bi contribuye a la mejora de la resistencia mecánica. El efecto es menor que el de Ag, pero Bi es económico porque es menos caro que Ag. Si el contenido de Bi es menor del 0,001% en masa, el efecto es insuficiente y si es mayor del 0,10% en masa, la resistencia a la corrosión se deteriora. El contenido de Bi es más preferentemente del 0,03% al 0,05% en masa. Tl contribuye a la mejora de la resistencia mecánica. El Tl no es caro y, por lo tanto, es económico. Si el contenido de Tl es menor del 0,001% en masa, el efecto es insuficiente y si es mayor del 0,005% en masa, la resistencia a la corrosión se deteriora. El contenido de Tl es más preferentemente del 0,005% al 0,05% en masa.

35 En la presente invención, la rejilla de aleación basada en plomo preferentemente se fabrica por colada por gravedad, colada continua, colada en coquilla o laminado. Cualquiera de estos procesos produce una rejilla de aleación basada en plomo que tiene una excelente resistencia mecánica, resistencia a la corrosión y resistencia al crecimiento. La aleación basada en plomo de la presente invención presenta el mismo efecto cuando se usa para componentes de plomo distintos de sustratos.

Ejemplo 1

40 Cada uno de los metales fundidos de las aleaciones basadas en plomo (A) a (H) que tienen las composiciones mostradas en la Tabla 1 se coló por gravedad con un sistema de molde de libro para crear muestras de tiras que tenían una longitud de 200 mm, una anchura de 15 mm y un espesor de 1,5 mm a una velocidad de 15 piezas por minuto. Las muestras se sometieron a un tratamiento térmico de dos etapas produciendo de esta manera rejillas de aleación basadas en plomo para una batería de almacenamiento de plomo. El primer y segundo tratamientos térmicos se realizaron en las condiciones definidas en la presente invención. El periodo de envejecimiento natural después de la colada hasta el inicio del tratamiento térmico cambió variadamente. Cada una de las rejillas de aleación basada en plomo resultante se midió para su dureza usando un penetrador micro Vickers en las condiciones de una carga de 25 gf y un tiempo de retención de carga de 15 segundos. Los que presentaban una dureza de 12 o mayor se evaluaron como que tenían una excelente resistencia mecánica.

50 Como ejemplos comparativos, se prepararon rejillas de aleación basadas en plomo para baterías de plomo-ácido de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que las condiciones del primer tratamiento térmico fueron diferentes que las definidas en la presente invención, y las rejillas se midieron para su dureza para examinar su resistencia mecánica de la misma manera que en el Ejemplo 1. Los resultados de los ejemplos y los ejemplos comparativos se muestran en la Tabla 2.

ES 2 402 179 T3

Tabla 1

Aleación	Ca	Sn	Al	Ba	Ag	Bi	Tl
A	0,005	1,0	0,008	-	-	-	-
B	0,040	1,0	0,008	-	-	-	-
C	0,040	1,0	0,008	0,007	0,007	-	-
D	0,035	1,0	0,010	0,007	0,007	-	-
F	0,040	1,0	0,010	0,007	0,002	-	-
G	0,040	1,0	0,010	0,007	0,007	0,03	-
H	0,040	1,0	0,010	0,007	0,007	-	0,01

Nota) unidad: % en masa

Tabla 2

Ejemplo	Nº	Aleación	Tiempo de envejecimiento natural	Condiciones del tratamiento térmico		Dureza
				Primera etapa	Segunda etapa	
Ejemplo 1	1	A	1 h	70 °C x 1 h	120 °C x 3 h	17
	2	B	1 h	70 °C x 1 h	120 °C x 3 h	13
	3	C	1 h	70 °C x 1 h	120 °C x 3 h	15
	4	D	1 h	70 °C x 1 h	120 °C x 3 h	14
	5	E	1 h	70 °C x 1 h	120 °C x 3 h	18
	6	F	1 h	70 °C x 1 h	120 °C x 3 h	19
	7	G	1 h	70 °C x 1 h	120 °C x 3 h	20
	8	H	1 h	70 °C x 1 h	120 °C x 3 h	20
	9	E	1 h	40 °C x 0,5 h	120 °C x 3 h	16
	10	E	1 h	40 °C x 1 h	120 °C x 3 h	17
	11	E	1 h	50 °C x 1 h	120 °C x 3 h	18
	12	E	1 h	90 °C x 1 h	120 °C x 3 h	19
	13	E	1 h	110 °C x 1 h	120 °C x 3 h	18
	14	E	1 h	70 °C x 1 h	90 °C x 3 h	17
	15	E	1 h	70 °C x 1 h	190 °C x 3 h	16
	16	E	0,1 h	70 °C x 1 h	120 °C x 3 h	12
	17	E	0,5 h	70 °C x 1 h	120 °C x 3 h	18
	18	E	1 h	70 °C x 1 h	120 °C x 3 h	20

Ejemplo	Nº	Aleación	Tiempo de envejecimiento natural	Condiciones del tratamiento térmico		Dureza
				Primera etapa	Segunda etapa	
	19	E	3 h	70 °C x 1 h	120 °C x 3 h	21
	20	E	4 h	70 °C x 1 h	120 °C x 3 h	21
	21	E	7 h	70 °C x 1 h	120 °C x 3 h	21
Ejemplo Comparativo 1	22	E	1 h	30 °C x 1 h	120 °C x 3 h	11
	23	E	1 h	120 °C x 1 h	120 °C x 3 h	11
Ejemplo Comparativo 2	24	E	1 h	-	120 °C x 3 h	10

5 Como es evidente a partir de la Tabla 2, las rejillas de aleación de Nº 1 a Nº 21 de acuerdo con el ejemplo de la presente invención tenían durezas de 12 o mayor, indicando su excelente resistencia mecánica. El resultado se debe a que el primer y segundo tratamientos térmicos se realizaron en las condiciones definidas en la presente invención, por lo que el precursor de un precipitado que contiene Ca ocurrió con éxito y creció formando un precipitado. Los resultados mostrados en la Tabla 2 indican el efecto de Ca (comparación entre Nº 1 y Nº 2), el efecto de Ba (comparación entre Nº 2 y Nº 3) y los efectos de Ag, Bi y TI (Nº 6 a Nº8) sobre la resistencia mecánica.

10 Las evaluaciones de los Nº 16 a 21 mostrados en la Tabla 2 indican que la dureza aumentó a medida que aumentaba el tiempo de envejecimiento natural hasta 3 horas, pero la dureza alcanza un nivel de saturación y no aumentó después de esto. Debe observarse aquí que el periodo de envejecimiento natural es preferentemente de 0,5 horas o mayor y que un periodo de aproximadamente 3 horas es suficiente. Incluso si el periodo se extiende más, el efecto del envejecimiento natural no mejorará. Por lo tanto, el periodo preferible es de 0,5 horas o mayor, y adicionalmente en términos de la productividad, es apropiado un periodo de aproximadamente 3 horas.

15 Por otro lado, el Nº 22 y 23 del Ejemplo Comparativo 1 presentaron una resistencia mecánica inferior debido a que estaban sometidos a un primer tratamiento térmico a una temperatura no definida en la presente invención. El Nº 24 presentaba también una resistencia mecánica inferior debido a que no estaba sometido al primer tratamiento térmico.

Ejemplo 2

20 Cada una de las muestras de la presente invención (Nº 1 a 21 del Ejemplo 1) y una rejilla de aleación basada en plomo conocida (Pb: 0,07% en masa, Ca: 1,0% en masa, Sn: 0,01% en masa, aleación de Al) se examinaron para resistencia a la corrosión y propiedades de deformación permanente a alta temperatura. Para examinar la resistencia a la corrosión la muestra se anodizó en una solución acuosa de ácido sulfúrico diluido que tenía una densidad relativa de 1,280 (20°C) y una temperatura de 60°C durante 720 horas a un potencial constante de 1350 mV (vs, Hg₂SO₄), y después se midió la pérdida de peso por corrosión para un área unitaria de la muestra. La pérdida de peso por corrosión de las muestras de la presente invención fue de 20 mg/cm² o menor, indicando su excelente resistencia a la corrosión.

30 Para examinar las propiedades de deformación permanente a alta temperatura, la muestra se sometió a una carga de 16,5 MPa, después se calentó a 100°C y se midió el tiempo hasta la rotura de la muestra. Como resultado de esto, las muestras de los ejemplos de la presente invención tardaron 25 horas o más hasta que se rompieron, indicando sus excelentes propiedades de deformación permanente a alta temperatura (resistencia al crecimiento).

Por otro lado, el contenido de Ca en la aleación basada en plomo conocida era tan alto como el 0,07% en masa, de manera que la pérdida de peso por corrosión fue de 35 mg/cm², y el tiempo hasta la rotura de la muestra fue de 14 horas, indicando que el sustrato tenía una resistencia a la corrosión y propiedades de deformación permanente a alta temperatura (resistencia al crecimiento) inferiores.

35

REIVINDICACIONES

1. Un método para producir una rejilla de aleación basada en plomo para una batería de plomo-ácido, que comprende las etapas de someter una rejilla de aleación Pb-Ca-Sn que contiene un 0,06% en peso o menos de Ca a
- (i) un primer tratamiento térmico a una temperatura de 40-110°C, y
- 5 (ii) un segundo tratamiento térmico a una temperatura de 90-140°C y mayor que la temperatura del primer tratamiento térmico.
2. El método de la reivindicación 1, en el que el primer tratamiento térmico se realiza durante un periodo de 0,5 horas y el segundo tratamiento térmico se realiza durante un periodo de 0,5-10 horas.
3. El método de la reivindicación 1, en el que el envejecimiento natural se realiza antes del primer tratamiento
- 10 térmico.
4. El método de la reivindicación 2, en el que al menos el envejecimiento natural se realiza antes del primer tratamiento térmico.
5. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1-4, en el que la aleación de Pb-Ca-Sn comprende
- de 0,02 a < 0,05% en peso de Ca,
- 15 de 0,4 a 2,5% en peso de Sn,
- de 0,005 a 0,04% en peso de Al, y
- de 0,002 a 0,014% en peso de Ba;
- y opcionalmente comprende adicionalmente al menos uno de
- de 0,005 a 0,070% en peso de Ag,
- 20 de 0,01 a 0,10% en peso de Bi, y
- de 0,001 a 0,05% en peso de TI;
- y el resto es Pb e impurezas inevitables.
6. El método de la reivindicación 5, en el que la aleación de Pb-Ca-Sn comprende al menos uno de
- de 0,005 a 0,070% en peso de Ag,
- 25 de 0,01 a 0,10% en peso de Bi, y
- de 0,001 a 0,05% en peso de TI.
7. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1-6, en el que la rejilla de aleación basada en plomo se fabrica mediante un sistema de colada por gravedad, un sistema de colada en coquilla, un sistema de colada continua o un sistema de laminado.