

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 697 508**

51 Int. Cl.:

C22C 11/06 (2006.01)

C22F 1/12 (2006.01)

H01M 4/38 (2006.01)

H01M 4/68 (2006.01)

H01M 4/84 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **30.10.2008 PCT/JP2008/070265**

87 Fecha y número de publicación internacional: **14.05.2009 WO09060926**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.10.2008 E 08848349 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.08.2018 EP 2168186**

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

30 Prioridad:
05.11.2007 JP 2007287120

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
24.01.2019

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;
MATSUSHITA, KAZUO y
YOKOYAMA, TSUTOMU**

74 Agente/Representante:
CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 697 508 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 combustible de automoción, baterías VRLA, baterías de uso de ciclo industrial, baterías ventiladas y baterías VRLA de repuesto, baterías enrolladas cilíndricas y la rejilla que tiene excelente resistencia mecánica, resistencia a la corrosión y resistencia al crecimiento.

Técnica anterior

- 10 Recientemente, con el aumento de embellecedores del automóvil y la reducción de espacios útiles, el espacio para el motor, en el que se ubican las baterías de plomo-ácido para automóviles, se convierte en lugares de mayor temperatura ambiente que antes. Además, las baterías de almacenamiento de plomo siempre están en un estado de sobrecarga, por lo que tienen una vida más corta que otras baterías de plomo-ácido. Además, las rejillas de aleación Pb-Ca introducidas con la intención de obviar la necesidad de mantenimiento tienden a causar el problema de crecimiento, que es la deformación de la rejilla del ánodo por corrosión o alargamiento y, de esta manera, tienen una vida más corta que las convencionales.

Estos problemas tales como corrosión y crecimiento pueden resolverse disminuyendo el contenido de Ca en el sustrato de aleación Pb-Ca, pero la disminución del contenido de Ca da como resultado la disminución de los compuestos inter-metálicos 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 formación de pasta de una pasta de material activo.

- 20 Después, se intentó disminuir el contenido de Ca en una aleación Pb-Ca-Sn, por ejemplo, del 0,9 % en peso al 0,06 % en peso, y después al 0,04 %, y compensar la pérdida con Ba o Ag mejorando así la resistencia. Sin embargo, no se consiguió una mejora suficiente de la resistencia mecánica.
Se divulga un método para mejorar la resistencia de una aleación de Pb-Ca-Sn por envejecimiento natural en R. D. Prengaman, J. Power Sources 95 (2001) 226. Se muestra que una aleación que contiene el 0,065 % en peso de Ca requiere un tratamiento de envejecimiento durante 24 horas, y una aleación que contiene el 0,045 % en peso de Ca requiere un tratamiento de envejecimiento durante 14 días, y una aleación que contiene el 0,025 % en peso de Ca requiere un tratamiento de envejecimiento durante 60 días para conseguir la dureza pretendida. Sin embargo, el método requiere demasiado tiempo para un envejecimiento natural de una aleación que contiene menos Ca y es por tanto insuficiente para ser práctico.

- 30 La Publicación Nacional Japonesa PCT N.º 2004-527066 divulga un método para someter una aleación de Pb-Ca-Sn-Ag que contiene un 0,02-0,06 % en peso de Ca a envejecimiento artificial a 100 °C durante 3 horas. El documento WO03/088385A1 divulga un método para someter una aleación de Pb-Ca-Sn-Ba-Ag que contiene un 0,02-0,05 % en peso de Ca a tratamiento térmico a una temperatura de 80-150 °C durante un periodo de 0,5-10 horas a las 1000 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 de la operación de la planta.

- 40 Para mejorar la resistencia mecánica de una rejilla de aleación Pb-Ca-Sn que contiene una cantidad reducida de Ca, los inventores realizaron la calorimetría diferencial de barrido de una aleación de Pb-Ca-Sn, y realizaron una investigación minuciosa del resultado. Como resultado de esto, se encontró una amplia región sobre un amplio intervalo en un intervalo de temperatura menor que el intervalo para picos conocidos, la región es probablemente atribuible al proceso de generación de calor. La región se debe a la reacción de deposición del precursor que será el depósito nuclear, y se considera que el depósito crece desde el precursor como el nuclear.

- 45 En base a la estimación, los inventores realizaron un tratamiento de envejecimiento natural predeterminado promoviendo de esta manera la formación del precursor y después realizaron un tratamiento térmico para que creciera el depósito. Como resultado de esto, la rejilla de aleación de Pb-Ca-Sn resultante que contenía menos Ca presentó una resistencia mecánica mejorada. El precursor en este caso se considera equivalente a la zona GP o depósito de fase intermedia en una aleación de aluminio. Sin embargo, no se informa de forma evidente que muestre la presencia del precursor en una aleación de plomo. Hasta ahora, el envejecimiento artificial, tal como el tratamiento térmico, se considera un envejecimiento natural acelerado para depositar lentamente compuestos inter-metálicos tales como Pb_3Ca y Sn_3Ca de la solución sólida sobresaturada por enfriamiento después de la colada.

Divulgación de la invención

La presente mención 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.

De esta manera, la presente invención proporciona un método para producir una rejilla de aleación basada en plomo para una batería de plomo-ácido que comprende

(i) someter una rejilla de aleación de Pb-Ca-Sn que comprende

- 5 de 0,02 a < 0,05 % en peso de Ca,
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 además comprende opcionalmente uno de

- 10 de 0,005 a 0,070 % en peso de Ag,
de 0,01 a 0,10 % en peso de Bi, y
de 0,001 a 0,05 % en peso de Tl;

y siendo el resto Pb e impurezas inevitables, a un envejecimiento natural durante 2-750 horas; y

- 15 (ii) tratar después térmicamente la rejilla de aleación de Pb-Ca-Sn a una temperatura de 90-140 °C durante un periodo de 0,5-10 horas.

De acuerdo con la presente invención, la rejilla de aleación basada en plomo de Pb-Ca-Sn se somete a un envejecimiento natural con tratamiento térmico, formando de esta manera un precursor que será el depósito nuclear, y el precursor se hace crecer en un depósito mediante un tratamiento térmico posterior. Por consiguiente, transcurre la deposición fina y rápida, y la rejilla resultante tiene una alta resistencia a pesar del contenido de Ca, que es tan bajo como < 0,05 % en peso, y se evita la deformación durante la formación de pasta de un material activo. Además, el contenido de Ca en la aleación de Pb-Ca-Sn que se usa en la presente invención es tan baja que la aleación tiene una excelente resistencia a la corrosión y resistencia al crecimiento.

Mejor modo para llevar a cabo la invención

25 La presente invención se refiere a un método para producir una rejilla de aleación basada en plomo para una batería de almacenamiento de plomo que comprende

(i) someter una rejilla de aleación de Pb-Ca-Sn que comprende

- 30 de 0,02 a < 0,05 % en peso de Ca,
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 que comprende además opcionalmente al menos uno de

- de 0,005 a 0,070 % en peso de Ag,
de 0,01 a 0,10 % en peso de Bi, y
de 0,001 a 0,05 % en peso de Tl;

35 y siendo el resto Pb e impurezas inevitables, a un envejecimiento natural durante 2-750 horas; y

(ii) después tratar térmicamente la rejilla de aleación de Pb-Ca-Sn a una temperatura de 90-140 °C durante un periodo de 0,5-10 horas.

40 En la presente invención, la razón de que el contenido de Ca en la aleación basada en plomo de Pb-Ca-Sn se define como < 0,05 % en peso es que la resistencia a la corrosión y la resistencia al crecimiento de sustrato son insuficientes y el contenido de Ca supera el 0,06 % en peso y, por lo tanto, el contenido de Ca es < 0,05 % en peso.

45 En la presente invención, la razón de que el periodo de envejecimiento natural antes del tratamiento térmico se defina como 2-750 horas es que la formación de precursor es insuficiente si el periodo es más corto de 2 horas, y el efecto de tratamiento de envejecimiento natural se satura y aumenta la corrosión de la aleación si el periodo es más largo de 750 horas. El comportamiento de la formación del precursor se fundamenta en el resultado de la calorimetría diferencial de barrido. Además, en la presente invención, la razón de que la temperatura de tratamiento térmico se defina como 90-140 °C es que el crecimiento del depósito es lento a temperaturas < 90 °C, y el depósito crece excesivamente a

temperaturas > 140 °C. En ambos casos, no puede conseguirse una resistencia mecánica suficiente. Si el tiempo de tratamiento térmico es < 0,5 horas, el crecimiento del depósito es insuficiente y si es > 10 horas, el depósito crece excesivamente. En ambos casos, no puede conseguirse una resistencia mecánica suficiente. Por consiguiente, el tiempo de tratamiento térmico es de 0,5-10 horas.

5 En la presente invención, el efecto del envejecimiento natural y el tratamiento térmico sobre la mejora de la resistencia es particularmente bueno para una aleación basada en plomo que contiene de 0,02 a < 0,05 % en peso de calcio, 0,4-2,5 % en peso de estaño, 0,005-0,04 % en peso de aluminio y 0,002-0,014 % en peso de bario, estando el resto compuesto de plomo e impurezas inevitables.

10 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 < 0,02 % en peso, el efecto es insuficiente y si \geq 0,05 % en peso, la resistencia a la corrosión se ve afectada. En la aleación de la presente invención, el contenido de Ca es preferentemente de 0,03-0,045 % en peso.

15 En la aleación de la presente invención, el Sn mejora el flujo de aleación fundida y la resistencia mecánica de la aleación basada en plomo. Si el Sn exuda de la interfaz de rejilla-material activo se dopa 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 < 0,4 % en peso, el efecto es insuficiente y la resistencia a la corrosión se deteriora. Si el contenido de Sn es > 2,5 % en peso, el grano cristalino de la aleación basada en plomo se engrosa, lo que puede dar como resultado la corrosión de los límites de grano aparte de la corrosión aparente. El contenido de Sn es preferentemente de 0,6-2,5 % en peso.

20 El Al suprime la pérdida de Ca y Ba causada por la oxidación de metal fundido. Si el contenido de Al es < 0,005 % en peso, el efecto es insuficiente y si es > 0,04 % en peso, el Al tiende a depositarse como escoria que deterioraría el flujo de 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 < 0,002 % en peso, el efecto es insuficiente y si es > 0,014 % en peso, la resistencia a la corrosión se deteriora rápidamente. El contenido de Ba es preferentemente de 0,002-0,010 % en peso.

25 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 fluencia (resistencia al crecimiento) a altas temperaturas. El Ag mejora notablemente la resistencia mecánica, en particular las propiedades de fluencia a alta temperatura. Si el contenido de Ag es < 0,005 % en peso, el efecto es insuficiente y si > 0,070 % en peso, puede ocurrir agrietamiento durante la colada.

30 El contenido de Ag es más preferentemente de 0,01-0,05 % en peso. El Bi contribuye a la mejora de la resistencia mecánica. El efecto es menor que el de Ag, pero el Bi es económico porque es menos caro que Ag. Si el contenido de Bi es < 0,01 % en peso, el efecto es insuficiente, y si > 0,10 % en peso, se deteriora la resistencia a la corrosión. El contenido de Bi es más preferentemente 0,03-0,05 % en peso. El Tl contribuye a la mejora de la resistencia mecánica. El Tl no es caro y, por lo tanto, es económico.

35 Si el contenido de Tl es < 0,001 % en peso, el efecto es insuficiente y si es > 0,050 % en peso, se deteriora la resistencia a la corrosión. El contenido de Tl es más preferentemente de 0,005-0,050 % en peso.

40 En la presente invención, la rejilla de aleación basada en plomo preferentemente está fabricada por colada por gravedad, colada continua, colada con troquel o laminado. Cualquiera de estos procesos produce una rejilla de aleación basada en plomo que tiene 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 las rejillas.

Ejemplo 1

45 Cada uno de los metales fundidos de las aleaciones basadas en plomo (A)-(F) que tienen las composiciones mostradas en la Tabla 1 (aleaciones (A) y (C): no de acuerdo con la invención) se colaron por gravedad en un sistema moldeado de libro para preparar muestras de tiras que tienen una longitud de 200 mm, una anchura de 15 mm y un espesor de 1,5 mm, y las muestras se sometieron a un tratamiento de envejecimiento natural durante 2-750 horas (tiempo de retención a temperatura ambiente después de completarse la colada al inicio del tratamiento térmico). Posteriormente, las muestras se sometieron a tratamiento térmico durante 0,5-10 horas a temperaturas de 90-140 °C para producir rejillas de aleación basadas en plomo para baterías de plomo-ácido.

50 Cada una de las rejillas de aleación basadas en plomo resultantes se examinó para su resistencia mecánica, resistencia a la corrosión y propiedades de fluencia a alta temperatura. Para examinar la resistencia mecánica, se midió la dureza usando un micro indentador Vickers en las condiciones de una carga de 25 gf y un tiempo de retención de carga de 15 segundos. Las que exhibían una dureza de \geq 12 se evaluaron como que tenían una excelente resistencia mecánica.

5 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 de 1350 (mv, Hg/Hg₂SO₄), y se midió la pérdida de peso por corrosión para un área unitaria de la muestra. Las que presentaban una pérdida de peso por corrosión de ≥ 20 mg/cm² se evaluaron como que tenían una excelente resistencia a la corrosión (que está indicada por el símbolo O en la Tabla 2). Para examinar las propiedades de fluencia 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 ruptura de la muestra. Cuando el tiempo hasta la ruptura era ≥ 25 horas, la muestra se evaluó como que tenía unas excelentes propiedades de fluencia a alta temperatura (resistencia al crecimiento) (que está indicada por el símbolo 0 en la Tabla 2).

10 **Ejemplo comparativo 1**

Las rejillas de aleación basadas en plomo para batería de plomo-ácido se preparan de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que las condiciones del tratamiento de envejecimiento natural eran diferentes de aquellas definidas en la presente invención, y las rejillas se ensayaron y se evaluaron de la misma manera que en el Ejemplo 1.

Ejemplo comparativo 2

15 Las rejillas de aleación basadas en plomo para batería de plomo-ácido se prepararon de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se usó la aleación basada en plomo G que contenía 0,07 % en peso de Ca mostrada en la Tabla 1, y las rejillas se ensayaron y evaluaron de la misma manera que en el Ejemplo 1.

Tabla 1

Aleación	Ca	Sn	Al	Ba	Ag	Bi	Tl
A*	0,040	1,0	0,010	-	-	-	-
B	0,040	1,0	0,010	0,007	-	-	-
C*	0,060	1,0	0,010	-	-	-	-
D	0,040	1,0	0,010	0,007	0,02	-	-
E	0,040	1,0	0,010	0,007	-	-	-
F	0,040	1,0	0,010	0,007	-	0,03	0,01
G	0,070	1,0	0,010	-	-	-	-

Nota) unidad: % en peso
*: referencia, no de acuerdo con la invención

20

Tabla 2

Ejemplo	N.º	Aleación*	Tiempo de envejecimiento natural h	Condiciones de tratamiento térmico	Dureza	Resistencia a la corrosión	Resistencia al crecimiento
Ejemplo 1	1	A	2 h	120 °C x 3 h	15	○	○
	2	A	7 h	120 °C x 3 h	18	○	○
	3	A	13 h	120 °C x 3 h	18	○	○
	4	A	48 h	120 °C x 3 h	18	○	○
	5	A	750 h	120 °C x 3 h	18	○	○
	6	A	7 h	90 °C x 0.5 h	13	○	○
	7	A	7 h	140 °C x 10 h	14	○	○
	8	B	2 h	120 °C x 3 h	16	○	○
	9	B	7 h	120 °C x 3 h	21	○	○
	10	B	13 h	120 °C x 3 h	21	○	○
	11	B	48 h	120 °C x 3 h	21	○	○
	12	B	750 h	120 °C x 3 h	21	○	○
	13	B	7 h	90 °C x 0,5 h	14	○	○
	14	B	7 h	140 °C x 10 h	15	○	○
	15	C	2 h	120 °C x 3 h	17	○	○
	16	C	7 h	120 °C x 3 h	22	○	○
	17	C	13 h	120 °C x 3 h	22	○	○

ES 2 697 508 T3

Ejemplo	N.º	Aleación*	Tiempo de envejecimiento natural h	Condiciones de tratamiento térmico	Dureza	Resistencia a la corrosión	Resistencia al crecimiento
	18	C	48 h	120 °C x 3 h	22	o	o
	19	C	750 h	120 °C x 3 h	22	o	o
	20	C	7 h	90 °C x 0,5 h	16	o	o
	21	C	7 h	140 °C x 10 h	16	o	o
	22	D	2 h	120 °C x 3 h	17	o	o
	23	D	7 h	120 °C x 3 h	22	o	o
	24	E	2 h	120 °C x 3 h	18	o	o
	25	E	7 h	120 °C x 3 h	22	o	o
	26	F	2 h	120 °C x 3 h	17	o	o
	27	F	7 h	120 °C x 3 h	23	o	o
Ej. Comp. 1	28	A	1 h	120 °C x 3 h	9	o	o
	29	B	1 h	120 °C x 3 h	10	o	o
	30	C	1 h	120 °C x 3 h	11	o	o
	31	D	1 h	120 °C x 3 h	11	o	o
	32	E	1 h	120 °C x 3 h	11	o	o
	33	F	3 h	120 °C x 3 h	10	o	o
Ej. Comp. 2	34	G	2 h	120 °C x 3 h	18	X	X
	35	G	7 h	120 °C x 3 h	22	X	X
	36	G	48 h	120 °C x 3 h	22	X	X

*: Aleaciones (A) y (C): referencia no de acuerdo con la invención

5 Como es evidente a partir de la Tabla 2 las rejillas de aleación de los N.º 1-27 de acuerdo con el ejemplo de la presente invención tenían una dureza de 12 o mayor, lo que indica su excelente resistencia mecánica. El resultado se debe a que el tratamiento de envejecimiento natural y el tratamiento térmico se realizaron en las condiciones definidas en la presente invención, de manera que el precursor de un depósito que contiene Ca apareció con éxito y creció como un depósito.

10 Los resultados mostrados en la Tabla 2 indican el efecto de Ca (comparación entre N.º 2 y N.º 16), el efecto de Ba (comparación entre N.º 2 y N.º 9), y los efectos de Ag, Bi y Tl (comparación entre N.º 9 y N.º 23, 25 y 27) sobre la resistencia mecánica. Se muestra también que las rejillas de aleación de la presente invención tienen excelente resistencia a la corrosión y propiedades de fluencia. Aunque no se muestra en la Tabla 2, la resistencia a la corrosión se deterioró cuando el tiempo de tratamiento de envejecimiento natural era de 1000 horas, y la pérdida de peso por corrosión era de ≥ 20 mg/cm² en el ensayo de resistencia a la corrosión descrito anteriormente.

15 Las evaluaciones de los N.º 1-5, 8-12 y 15-19 mostrados en la Tabla 2 indican que la dureza aumentaba a medida que aumentaba el tiempo de envejecimiento natural hasta 7 horas, pero la dureza alcanzó un nivel de saturación y no aumentó posteriormente. Se observó una tendencia similar para las aleaciones D, E y F.

20 Por otro lado, los N.º 28-33 del Ejemplo Comparativo 1 presentaban una resistencia mecánica baja (dureza) porque el tiempo de tratamiento de envejecimiento natural era tan corto como una hora. La razón para esto es que el precursor no se había formado suficientemente. Los N.º 34-36 del Ejemplo Comparativo 2 tenían una resistencia a la corrosión peor y también peores propiedades de fluencia a alta temperatura (resistencia al crecimiento) debido al alto contenido de Ca.

REIVINDICACIONES

1. Un método para producir una rejilla de aleación basada en plomo para una batería plomo-ácido que comprende:

(i) someter una rejilla de aleación de Pb-Ca-Sn que comprende

5

de 0,02 a < 0,05 % en peso de Ca,
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 además comprende opcionalmente uno de

10

de 0,005 a 0,070 % en peso de Ag,
de 0,01 a 0,10 % en peso de Bi, y
de 0,001 a 0,05 % en peso de Tl;

y siendo el resto Pb e impurezas inevitables, a un envejecimiento natural durante 2-750 horas; y

(ii) tratar después térmicamente la rejilla de aleación de Pb-Ca-Sn a una temperatura de 90-140 °C durante un periodo de 0,5-10 horas.

15

2. El método de la reivindicación 1, en donde la aleación de Pb-Ca-Sn comprende al menos uno de

de 0,005 a 0,070 % en peso de Ag,
de 0,01 a 0,10 % en peso de Bi, y
de 0,001 a 0,05 % en peso de Tl;

20

3. El método de la reivindicación 1 o 2, en donde la rejilla de aleación basada en plomo se fabrica mediante un sistema de colada por gravedad, un sistema de colada con troquel, un sistema de colada continua o un sistema de laminado.