



(12) **CERERE DE BREVET DE INVENȚIE**

(21) Nr. cerere: **a 2017 00908**

(22) Data de depozit: **08/11/2017**

(41) Data publicării cererii:
30/05/2019 BOPI nr. **5/2019**

(71) Solicitant:
• **PRODMED INDUSTRIAL S.R.L.**,
STR. MESTEACĂNULUI, NR.3A,
COM.DOBROIEȘTI, IF, RO

(72) Inventatori:
• **APOSTOLOIU MIHAI CRISTIAN**,
STR.PREVEDERII NR.2, BLD 13, ET.5,
AP.29, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO;
• **BUZĂIANU AURELIAN**,
STR. EPISCOPUL ILARION NR. 5,
SECTOR 2, BUCUREȘTI, B, RO

(54) **METODĂ DE OBTINERE A ALIAJELOR PE BAZĂ DE PLUMB
ȘI STIBIU, UTILIZABILE LA FABRICAREA
ACUMULATORILOR**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la o metodă integrată de obținere a aliajelor pe bază de Pb - Sb sau Pb - Sb - Se, care sunt utilizate la fabricarea acumulatorilor și care pot fi suplimentar microaliate cu elemente acre pot avea valori medii de: 0,033% Sn, 0,027% As, 0,14% Cu, 0,07% Zn, 0,014% Bi, 0,012% Ag, 0,02% Ca, 0,0003% Cd, 0,02% Te și 0,12% Mg, dar pot atinge și valori de maximum 1% din masa aliajului elaborat, metoda conducând la pierderi minime pentru operațiile metalurgice de topire, elaborare și turnare și la consumuri energetice reduse. Metoda conform invenției constă în topirea și alierea într-un cuptor cu creuzet, omogenizarea mecanică a topiturii sub protecție de argon, și

o tratare a băii metalice cu ultrasunete prin utilizarea unui generator de 15...18 kHz la o putere nominală de 26...30 W/cm² timp de 10 min, iar pentru controlul integrat al poluării, cuptorul este prevăzut cu un sistem special de ventilație care include elemente de filtrare de înaltă eficiență de tip HEPA, camere de desprăfuire și de condensare a gazelor de ardere, o baterie de cicloane, filtre pe bază de fibră de sticlă cu densitate progresivă pentru praf aeropurtat, și contaminanți metalici de As, Pb, Cd, Sb și Se.

Revendicări: 1
Figuri: 3



15

OFICIUL DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI
Cerere de brevet de invenție
Nr. a 2017 00 908
Data depozit 08-11-2017

Metodă de obținere a aliajelor pe bază de plumb și stibiu utilizabile la fabricarea acumulatorilor

DESCRIEREA INVENTIEI

Invenția se referă la o metodă de elaborare a aliajelor speciale binare pe bază de plumb de tipul plumb-stibiu (Pb-Sb) și la elaborarea aliajelor ternare de tipul plumb-stibiu-seleniu (Pb-Sb-Se), ce pot fi microaliate și care au caracteristici superioare compoziționale și structurale necesare pentru a se putea utiliza ca prealiaje sau aliaje pentru fabricarea componentelor acumulatorilor de tipul plăcilor, grilelor sau a contactorilor.

Stadiul actual

Din stadiul cunoscut al tehnicii se cunoaște faptul că bateriile de acumulatori pe bază de plumb și electrolit acid, au fost și sunt folosite de foarte mulți ani cu succes în multe domenii industriale. Ele sunt utilizate în special pentru pornirea moatoarelor cu ardere internă în transporturi, marină, aviație etc., sau ca sursă de putere pentru diverse acționări electrice. Plumbul pur are temperatura de topire de 327 °C și în stare solidă este un metal excesiv de moale și cu o rezistență mecanică extrem de mică, de circa 14 - 17MPa, iar alungirea în stare turnată este de 30-40%. Pentru a contracara caracteristicile mecanice neperformante ale plumbului, cercetările s-au îndreptat în direcția obținerii unor aliaje care să satisfacă pe deplin cerințele pentru proprietăți fizice optime necesare aliajelor de plumb, pentru ca acestea să poată fi procesate și utilizate pe liniile de fabricație ale acumulatorilor. Pentru aceasta ele trebuie să îndeplinească unele cerințe minimale, respectiv: să aibe o rezistență mecanică și o duritate adecvată, să poată fi prelucrate ușor, o rată de coroziune scăzută în mediu de acid sulfuric, proprietăți bune de turnare, sudabilitate, minim poluante față de mediu și să poată fi procurate la un preț de cost accesibil.

De asemenea, este cunoscut faptul că pentru fabricarea noilor generații de acumuloare ce nu necesită întreținere pe întreaga durată de viață, sunt utilizate o serie de aliaje speciale pe bază de plumb. Acestea conferă componentelor acumulatorului (în principal grile și placi), proprietăți superioare mecanice, chiar și în condițiile în care ciclurile de încărcare-descărcare ale acumulatorilor se pot multiplica, fără însă a afecta integralitatea placilor anodice și catodice pe durata de funcționare. Aliajele sunt pe bază de plumb, stibiu și seleniu la care se adaugă și alte elemente de microaliere și sunt frecvent utilizate ca aliaje pentru realizarea grilelor de acumulatori. Din literatură de specialitate este cunoscut faptul că analizele chimice globale efectuate, au pus în evidență faptul că un acumulator are un conținut mediu cu circa 20-23% aliaj de plumb și circa 35-45% pastă sulfato-oxidică pe baza de plumb, la care se adaugă circa 20% electrolit pe bază de acid sulfuric și 4-5% elemente din materiale de izolare de tipul separatorilor. Aliajele ce constituie părțile metalice ale unui acumulator au aproximativ compoziții chimice care se apropie în general de următoarele valori medii: Sb-3,40%; Sn-0,033%; As-0,027%; Cu-0,14%; Zn-0,07%; Bi-0,014%; Ag-0,012%; Ca-0,02%; Cd-0,0003 restul fiind Pb. Principalul element de aliere este stibiul, acest element chimic mai este cunoscut și sub denumirea de antimoniu și este în general utilizat până la cantități de circa 7-11% Sb pentru a îmbunătăți proprietățile mecanice (Tabel nr.1) și de turnare ale aliajelor pentru acumulatori. Utilizarea în aliere doar a stibiului, ar conduce la costuri mai ridicate de fabricație, la care s-ar adauga o micșorare substanțială a performanțelor bateriilor de acumulatori, datorită pierderilor de apă din electrolit pe ciclurile de încărcare și la o tendință de eliminare suplimentară de gaze din electrolit, aspecte ce ar conduce și la o rapidă deteriorare a acumuloarelor. Pentru preîntâmpinarea acestor mari inconveniente, este necesară o limitare a cantității de Sb utilizat pentru alierea plumbului,



S.C. Prodmed Industrial srl

Mircea Apostolov

deoarece peste 2,5-3% Sb, un aliaj binar pentru acumulatori devine friabil în special în cazul utilizării acumulatorilor la temperaturi negative.

Tabel nr.1. Efectul de creștere a rezistenței mecanice la alierea cu antimoniu a plumbului (aliaj Pb-Sb).

Conținutul masic de antimoniu din aliaj [%Sb]	Valoarea medie a rezistența la rupere (σ_r) [MPa]
0	17
1	23
2	29
4	39
6	47
8	51
10	52
11	53
12	57

Prin urmare pentru plumbul utilizat la fabricarea acumulatorilor, introducerea unor elemente de aliere suplimentară conduce la o creștere semnificativă de proprietăți. Astfel Brevetul **U.S. nr.3993480** indică faptul că pentru un conținut relativ mic de circa 0,5-3,5% de greutate stibiu și 0,01-0,1% cupru, 0,025-0,3% arsen, 0,002-0,05% zinc se adaugă în plumb și o cantitate de circa 0,005-0,1% seleniu. Într-un alt brevet **US nr. 3912537**, pentru ca plumbul să aibe foarte bune calități de turnare a grilelor pentru acumulatori, se indică spre exemplu până la 4% stibiu, 0,25-0,5% arsen, și circa 0,5-2% seleniu. Prin urmare aliajele de acest tip sunt pe bază de plumb-stibiu-seleniu și de la acestea se cer în principal următoarele calități: proprietăți mecanice bune, o fluiditate la turnare acceptabilă pentru realizarea grilelor de acumulatorilor, o bună rezistență mecanică și la coroziune electrochimică, o pierdere minimă de curent la reîncărcare. Creșterea conținutului de Sb conduce la formarea unor structuri dendritice cu o puternică tendință de segregare a stibiului, aspect ce determină o scădere a rezistenței la coroziune a aliajului cu Sb și la o importantă scădere a capacității acumulatorilor, deoarece coroziunea avansată determina un grad înalt de autodescărcare și de compromitere a acumulatorilor. Pentru acumulatorii de tracțiune, o cantitate mai mare de 6-11%Sb este utilizată în special pentru electrozii pozitivi, unde stabilizează materialul oxidic de pe plăci și crește capacitatea de utilizare a acumulatorilor, dar are ca dezavantaj faptul că facilitează descompunerea apei și precipitarea cristalitelor de Sb pe suprafața electrozilor negativi ai bateriei. Apare astfel o polarizare rapidă a electrozilor și o scoatere rapidă din funcțiune. În practica industrială pentru contracararea acestor dezavantaje, se limitează utilizarea unei cantități mari de stibiu și pentru aceasta se introduc în aliajul pe bază de plumb pentru grilele placilor pozitive ale acumulatorilor, unele cantități de seleniu ca element suplimentar de aliere al aliajelor și poate ajunge la circa 1-2% Se în procente masice de greutate, aspect ce a fost prezentat și în brevetul **DE 2826590A1**.

Este cunoscut faptul că o creștere importantă a proprietăților mecanice și de utilizare ale aliajului pe bază de plumb aliat cu stibiu și seleniu se poate face prin introducerea unor elemente de microaliere suplimentară, cum este spre exemplu arsenul, care este foarte frecvent utilizat. La aliere se realizează o corelație Sb-As; iar microaliere cu As se face gradual, prin mărirea până la o concentrație ce în mod uzual poate fi doar de zecimi de procent, dar ca excepție se poate ajunge și la un maximul 1% As în aliaj. Depășiri ale acestei valori maxime, conduc la modificări structural nedorite și la o descreștere a rezistenței la coroziune intergranulară. În mod normal se introduc la 0,5%-6%Sb circa 0,002-1%As pentru alierea aliajului de plumb. Prin adăugarea de As placilor de acumulator, acestea devin mai rezistente mecanic, mai puțin friabile la temperaturi scăzute și mai ușor deformabile plastic în procesul de fabricare prin ștantare a grilelor de acumulator, așa cum prezintă brevetul **US5508125**.



S.C. Prodmed Industrial S.R.L.

Mircea Apostol

Este cunoscut faptul că în cazul aliajului binar Pb-Sb turnat, produsul rezultat prezintă caracteristici microstructurale nedorite, cu un aspect general dendritic, situație ce devine mai pregnantă odată cu creșterea conținutului de Sb, la valori de peste 1%Sb. În aceste cazuri de conținuturi cu peste 1%Sb, au loc procese de segregare ale stibiului, fapt ce reduce rezistenței la coroziune a aliajului utilizat pentru placile de acumulator. În plus apare și o porozitate suplimentară creată de segregare, fapt ce conduce și la o drastică micșorare a proprietăților mecanice ale aliajului turnat pentru grilele de placi. La valori mari de aliere (5-6%Sb), în cazul utilizării pentru plăcile negative ale acumulatorului, are loc și fenomenul de formare a unor compusi gazoși pe bază de Sb și care prezintă un grad înalt de toxicitate. La conținuturi importante de peste 7%Sb, este posibil să apară pe grilele turnate, unele straturi slab conductoare electric pe baza de stibiu, compromițând calitatea placilor, deoarece stibiul are o rezistență electrică de circa 2 ori mai mare comparativ cu plumbul, la temperatura de 20°C. Necesitatea creșterii conținutului de Sb este adesea partial compensată în aplicațiile industriale prin adaugarea unor mici cantități de Se sau As. Acest aspect este prezentat și în brevetul **US 3801310A** ce indică utilizarea alături de stibiu a unor mici cantități de 0,005-0,05%Se în scopul reducerii sau eliminării tendinței de fisurare la turnarea grilelor de acumulatori. Seleniu este utilizat și ca un bun element de modificare a structurilor dendritice ale aliajului binar Pb-Sb. Totodată alierea cu seleniu conferă aliajului binar Pb-Sb chiar și o mai bună rezistență la coroziune în condițiile în care seleniul se regăsește în aliaj la valori de peste 0,021% masice. La valori minimale de sub 0,008% Se, aliajul are o structură cu grăunți mari și tendință dendritică de solidificare, ceea ce oferă o slabă rezistență mecanică la procesările la cald ale aliajului sau a utilizării acumulatorilor la temperaturi ridicate ale mediului de lucru. La valori majorate la peste 0,1%Se în prezența stibiului, se produc importante creșteri ale rezistenței mecanice și ale rezistenței la coroziune ale aliajelor pe bază de plumb. O mare problemă a elaborării aliajelor pe baza de Pb-Sb, o constituie slaba omogenitate compozitională și structurală care rezultă la aliera plumbului cu diverse alte tipuri de elemente și în principal cu Se și As. Microstructurile rezultate la conținuturi mari de Sb sunt de tip dendritic, fapt ce creează o tendință de creștere a coroziunii interne a aliajului și a porozității acestuia, diminuând astfel calitatea acestuia pentru a fi utilizat în baterie. La aceasta problematică, se asociază și gradul de toxicitate pe care aceste topituri din plumb aliat cu stibiu și seleniu le au în timpul elaborării, fapt ce conduce de asemenea la o problematică greu de rezolvat. Prin urmare obținerea unor aliaje de calitate, fie ele binare, ternare sau multiplu microaliate, obținute din plumb aliat cu diverse conținuturi de stibiu și seleniu, sunt deosebit de importante pentru fabricarea grilelor plăcilor acumulatorilor, a conectorilor sau bornelor, însă obținerea lor pune foarte multe probleme privind calitatea finală a acestora după elaborare și gradul de expunere la poluare.

Conform invenției, procedeul de obținere a aliajelor pe bază de plumb și stibiu, înlătură dezavantajele anterior menționate în preambulul descrierii invenției.

Prezentarea invenției

Invenția constă în realizarea unui procedeu metalurgic flexibil de elaborare a unor prealiaje sau aliaje pe bază de plumb și cuprinde trei etape concepute adecvat tehnologic pentru a se putea obține aliaje pe bază de plumb, stibiu și seleniu la un grad înalt de omogenizare chimică și structurală și la compoziții variable și care pot fi procesate în condiții depline de protecție a personalului și mediului. Aliajele sunt utilizabile la fabricarea acumulatorilor, iar elaborarea aliajelor se face în condiții economice și de securizare superioară a expunerii personalului și poluării mediului.

În prezentul brevet de invenție, soluțiile tehnologice cunoscute de introducere de nucleanti, care cresc rezistența mecanică a aliajelor binare Pb-Sb, dar scad rezistența la coroziune a grilelor acumulatorilor, au fost înlocuite în brevet printr-un procedeu de elaborare sub protecție cu argon și tratarea băii metalice cu ultrasunete [1-6]. În brevetul de invenție este introdus într-o succesiune specifică de



S.C. Prodmed Industrial srl
Mircea Apăsorobiu

operații tehnologice și este aplicat aliajelor pe bază de plumb destinate fabricării de acumulatori. **Metoda de obținere a aliajelor conform invenției, prin comparație cu celelalte metode cunoscute în care aliajele se elaborează convențional, are ca avantaj principal un efect major de omogenizare și redistribuire a fazelor ce rezultă după solidificare și prin aceasta procedeul de obținere propus, conduce la creșterea rezistenței aliajelor la coroziune în mediu electrolitic de acid sulfuric. Totodată această soluție nouă de înlocuire a nucleanților convenționali cu un tratament al băii metalice cu ultrasunete de o anumită frecvență este: mai sigură, mai puțin poluantă și oferă un grad înalt de flexibilitate tehnologică, care face posibilă obținerea diferitelor tipuri de aliaje Pb-Sb-Se cu posibilități de microaliere multiplă. Metoda propusă este descrisă în detaliu prin exemplificările ce se prezintă în brevet.**

Conform brevetului agregatele ce se utilizează pentru elaborarea și turnarea aliajelor sunt:

1. Cuptorul cu creuzet, care este dotat cu agitator mecanic (Fig.1) și trapă de reținere a gazelor rezultate pe durata elaborării. Cuptorul este prevăzut cu instalații de filtrare, reținere și evacuare a produselor de ardere. De asemenea creuzetul cuptorului este prevăzut cu un capac și cu posibilitatea de accesare prin acesta și de amestecarea mecanică a topiturii ce se află, sub strat de protecție cu argon (Fig.1). Capacul creuzetului poate permite și tratare topiturii cu ultrasunete prin intermediul unui generator de ultrasunete.

2. Generatorul este prevăzut cu un braț mobil (Fig.2) pentru a se facilita accesul în zona de procesare de deasupra creuzetului. Capul generatorului de ultrasunete poate fi imersat în topitură simultan cu protejarea acesteia sub un strat de argon (Fig.3). Generator de ultrasunete în domeniul 15-18 kHz cu o putere nominală de circa 26-30W/cm² este dotat cu un cap protejat din Nb și care poate fi imersat în creuzetul ce conține topituri pe bază de plumb (Fig.3).

3. Pentru siguranță cuptorul se prevede cu un sistem special de ventilație care asigură: desprăfuirea, absorbția, condensarea, purificarea și neutralizarea gazelor cu toxicitate înaltă rezultate din topituri. Suplimentar pentru asigurarea controlului integrat al poluării are în componența sa elemente de filtre de înaltă eficiență de tip HEPA sau similare și colectoare de gaze și praf distincte respectiv:

- camere cu șicane de desprăfuire și de condensare a gazelor de ardere și baterie de cicloane de tip BACHO JCK sau similar acestora.;
- filtre cu carbune activat impregnat ce sunt constructiv bazate pe un material sorbant microporos, cu o suprafață foarte mare de absorbție, care se utilizează pentru curățarea gazelor și a aerului din zona de lucru;
- filtre pe bază de fibră de sticlă cu densitate progresivă ce sunt utilizate pentru volume variabile de aerosoli sau pentru praf aeropurtat și pentru contaminanți metalici sau reziduuri de metale grele (precum As,Pb,Cd,Sb,Se) dar și pentru precipitate sau compusi ale acestor elemente.

Acest tip de sistem de ventilație este necesar datorită gradului de toxicitate ridicat al elementelor ce compun aliajele pe baza de Pb-Sb-Se. Un aspect important al elaborării acestor tipuri de aliaje, este necesitatea eliminării gazelor rezultate pe durata elaborării și neutralizarea, precum și desprăfuirea și filtrarea acestora, în scopul asigurării unor condiții sigure de lucru și a condițiilor de nepoluare a mediului, cu deplina încadrare a emisiilor în normele legale de lucru.

4. Forme permanente metalice respectiv cochile sau lingotiere din fontă fabricate cu cavități pentru turnare și care au forme și dimensiuni diferite în funcție de produsul final ce se dorește a se obține respectiv: elemente de plăci de acumulator sau lingouri utilizabile pentru procesări ulterioare.



S.C. Prodmed Industrial srl

Mircea Apostoloiu

5. Diverse materii prime pentru realizarea încărcăturii metalice a cuptorului respectiv: lingouri de plumb de compoziție 99,97%Pb; lingouri de Sb de compoziție 99,9%Sb; burete de seleniu sau solzi de seleniu de compoziție 99%Se.

La calculul încărcăturii sau a alierii băii metalice, se vor lua în considerare unele valori suplimentare ale elementelor de aliere, în funcție de capacitatea de lucru a agregatului de elaborare. Aceste valori ce pot fi datorate pierderilor prin ardere ale elementelor de aliere sunt prezentate în Tabel nr.2; ele fiind variabile în funcție de tipul și mărimea cuptorului în care se face elaborarea.

Tabel nr.2. Valori pentru pierderile prin ardere la elaborarea aliajelor pe baza de Pb.

Element	Pb	Sb	Se	Cu	As	Sn	Ba	Sr	Te
%	0,5-1	0,3-0,5	0,4-0,6	0,3-0,5	0,3-0,5	0,3-0,5	2-5	2-4	2-5

6. Materiale auxiliare: material carbonic sub forma de mangal mărunțit; butelii cu argon tehnic.

Conform invenției se prezintă în continuare trei exemple de obținere a aliajelor pe baza de Pb-Sb prin utilizarea unor agregate, operații și materiale specifice.

Exemplul nr.1

Obținerea aliajului binar Pb-Sb

Pentru elaborarea aliajelor binare Pb-Sb este de dorit să se obțină initial un aliaj eutectic, deoarece aliajul pe baza de Pb-Sb ce conține 11%Sb și 89%Pb este un aliaj eutectic [1]. Cele care au un conținut de sub 11%Sb sunt aliaje hipoeutectice, iar cele cu un conținut mai mare aliaje hipereutectice. Aliajul caracterizat de un eutectic la 11%Sb are temperatura de topire situată la 251,5°C fapt ce face ca acesta să poată fi ușor de turnat sub aspectul diverselor configurații de piese (grile, conectori, borne etc.). După obținerea aliajului eutectic, prin diluția băii metalice cu Pb pur se pot obține aliajele hipoeutectice frecvent utilizate cu 3-8%Sb, pentru grile și celelalte elemente metalice ale acumulatorilor. În concordanță cu diagrama binară de fază [1], pentru Pb-Sb, solidificarea începe să se producă la 252°C la un maxim de circa 5,8%Sb, iar sub acest procent de stibiu, se reduce temperatura de solidificare dar nu se formează un alt eutectic. În general datorită fenomenului de segregare care are loc la solidificarea aliajului Pb-Sb, la subracire pot să apară unele zone cu temperaturi minime de topire pentru conținuturi de circa 1%Sb, sau chiar sub această valoare, în conformitate cu partea din stanga a diagramei binare Pb-Sb. Tendința de creștere a fenomenului de subracire la solidificare la aceste aliaje, face ca acea cantitate de eutectic plasat interdendritic și care conține lichid, să scadă sub limita de echilibru. Ca urmare după turnare și solidificare, pentru conținuturi de circa 1-2%Sb, produsele de turnare ce se realizează [7], pot avea crașături de cele mai multe ori după turnarea semifabricatelor. Ca element Sb este considerat un element chimic toxic, deoarece în topituri componente cu Sb sunt compuși volatili, iar cei în stare gazoasă, prezintă o toxicitate și reactivitate înaltă și ca urmare sunt necesare măsuri speciale de procesare și protecție la elaborarea aliajului. Pentru aceasta pe durata efectuării elaborării, unele operații în baia lichidă, conform brevetului se vor face sub un strat protectiv de argon tehnic. Prin metoda descrisă se pot obține aliaje Pb-Sb de calitate de tipul celor hipoeutectice cu până la 11% Sb sau chiar hipereutectice, mergând până la conținuturi de 30%Sb.



C. Prodmed Industrial srl

Mircea Apostoloiu

Elaborarea aliajului se face în următoarele etape:

Etapa I

După pornirea sistemului de ventilație și de purificare a gazelor ce se degajă pe durata elaborării deasupra creuzetului cuptorului, se pornește sistemul de încălzire al creuzetului cuptorului. Incălzirea creuzetului se face gradat pentru a se evita tensiunile termice. Încărcarea cuptorului începe când acesta atinge temperatura de 200-250°C. Se realizează încărcarea cuptorului cu lingourile din Pb la capacitatea stabilită din calcul pentru necesarul de aliaj Pb-Sb, iar ulterior acestei operații, intră în regimul de topire al lingourilor de plumb. Se așteaptă până ce temperatura topiturii ajunge la 335°C, se acoperă topitura cu material carbonic granulat sau relative fin divizat și se continuă supraincălzirea topiturii de plumb până la temperatura de 550°C. La această temperatură se începe adăugarea în porții mici de câte 1-2kg a stibiului, până la dizolvarea întregii cantități de stibiu ce a fost determinate prin calcul ca fiind necesară alierii pentru realizarea aliajului PbSb dorit. Având în vedere că Sb la temperatură de elaborare este greu resorbit de către topitură, introducerea de stibiu în baia metalică de plumb se face prin intermediu unui clopot de imersie, în ideea de a se facilita asimilarea stibiului. Dacă temperatura este mai ridicată de 580-590°C există pericolul formării unor oxizi suplimentari ce afectează calitatea elaborării și pierderile prin ardere. După asimilarea întregii cantități de Sb ce a fost introdus în baie, se elimină stratul de zgură ce s-a format la suprafața creuzetului.

Etapa a II-a

Deasupra creuzetului se așază capacul de protecție al acestuia, prevăzut cu trapa de reținere gaze, iar prin zona de aces se introduce agitatorul mecanic al dispozitivului de amestecare al cuptorului, după care se realizează un strat de protecție pe bază de argon deasupra bii metalice, fapt ce creează totodată o suprapresiune ce asigură și o zonă tampon de protecție împotriva degajării de noxe și a expunerii personalului. Cu agitatorul mecanic pornit, la temperatura de 420°C se realizează operația de corecție a șarjei, prin introducerea de porții mici de Sb și menținerea pe baza termocuplului de imersie a temperaturii corespunzătoare etapei. Operația de introducere a Sb se continuă până ce proba luată din baia metalică, indică o compoziție a topiturii care se încadrează în valorile ce se regăsesc în specificația tehnică prescrisă pentru aliaj. Pentru a se putea turna aliaje de calitate cu un conținut mare de Sb, în mod normal în tehnologiile existente este necesar să se adauge nucleanți ce se bazează pe mici conținuturi de elemente de Bi, Ca, As, Cu sau Al; precum și a altor elemente ce pot fi adăugate în mod obișnuit pentru a se preveni fisurarea aliajelor. Pentru aceste tipuri de aliaje cu elemente multiple de microalieră, o mare problemă o constituie controlul temperaturii, pierderea pe durata turnării a centrelor de nucleere și apariția frecventă a unor reacții adverse ce apar ca urmare a nucleantilor introduși. Această situație este în fapt nedorită pentru cazul în care se vrea ca aliajul să fie utilizat la obținerea grilelor sau a altor componente metalice pentru acumulatori. După realizarea etapei de aliere se efectuează și omogenizare mecanică a topiturii de Pb-Sb (Fig.1), tocmai pentru îndepărtarea riscului de licație ce apare la aceste tipuri de aliaje. Pentru continuarea procesării, temperatura la sfârșitul acestei etape în cazul elaborării unui aliaj hipoeutectic, se va menține în intervalul 370-390°C, iar pentru cazul în care se dorește elaborarea unui aliaj hipereutectic cu până la 30%Sb, temperatura se va menține în intervalul de 400-420°C. Pentru cazurile în care se va lucra la temperaturi mai scăzute față de cele menționate, există riscul major al înghețării aliajului în creuzet pe durata procesărilor ce au loc în etapa a III-a.

Etapa a III-a

Se oprește alimentarea cu argon a instalației de protecție dar și funcționarea amestecătorului mecanic, iar acesta se va extrage din topitură. Prin aceeași zonă de acces, se introduce în topitură capul ce conține generator de ultrasunete imersibil al instalației de tratare a topiturii cu ultrasunete (Fig.2) și se pornesc



Prodmea Industrial srl
Mircea Apostoloiu

simultan instalația de protecție cu argon și cea de alimentare cu tensiune a generatorului de ultrasunete. În această etapă de procesare, temperaturile necesare pentru tratarea cu ultrasunete a băii metalice sunt acelea care au fost precizate pentru procesare la finalizarea etapei a II-a. Procedeele de tratare cu ultrasunete a topiturii metalice, are o durată recomandată pentru aplicare de circa 10min/t de aliaj elaborat. O schiță a instalației de tratament cu ultrasunete este prezentată în Fig.2. Instalația cu putere nominală de circa 26-30W/cm² are un element cilindric de concentrare al fascicolului de ultrasunete rezistent la temperatură pe baza de niobiu și un modul generator de tip multifrecvență pentru valori de 15-18 kHz ce include un convertor de putere. După pornirea generatorului imersat în topitură (Fig.3), datorită generării de ultrasunete, apare formarea activă și multiplă de unde mecanice în topitură. La frecvențele de lucru menționate, se produce un fenomen de cavitație care în această etapă conduce la apariția unor modificări importante în topitură și la o serie de transformări structurale neașteptate care vor genera avantaje importante după solidificarea aliajului, prin comparație cu modalitățile de obținere cunoscute în tehnologiile conventionale. Astfel:

- are loc o **rapidă și puternică miscare a componentelor ce se regăsesc dizolvate sau sunt incluse în baia lichida** (acestea pot fi incluziuni, oxizi, gaze, etc.), tocmai datorită fenomenului special de cavitație ce se formează, ce induce apariția de mici bule de gaz ce sunt create în zonele de joasă presiune din topitura de plumb. Micile bule gazoase acționează ca zone de concentrare și de eliminare forțată a gazelor din topitură. Fenomenul este direct proporțional cu intensitatea și puterea instalației de ultrasunete.

- are loc o **formare suplimentară de multiple centre de nucleere** datorita faptului că topitura de plumb atinge în unele zone temperaturi de subracire, iar în altele sunt generate temperaturi de supraîncălzire. Acestea sunt în funcție de oscilațiile care se produc în baie; iar acest aspect face ca după momentul de evacuare a topiturii din creuzet și turnarea aliajului în forme, aliajul astfel tratat se va solidifica cu o structură mult mai omogenă la care este diminuată orice tendința de segregare;

- în condițiile clasice (convenționale) de elaborare ale aliajului PbSb, după turnare, în mod normal apare solidificarea aliajului cu o puternică segregare a stibiului. În soluția din brevet, datorită tratamentului cu ultrasunete, fenomenul de segregare se estompează, prin faptul că ultrasunetele fragmentează acele zone de formare a direcțiilor privilegiate de concentrare și de creștere a structurilor dendritice pe baza de stibiu. Astfel **structura devine mult mai omogenă prin fragmentarea dendritelor** iar grăunții cristalini se micsorează comparativ cu aliajele la care se aplică soluțiile tehnologice clasice de elaborare. Prin soluția din invenția propusă, aliajul pe bază de plumb-stibiu elaborat, datorită ultrasunetelor aplicate, are deja inoculat la turnare mai multe centre de nucleere, fapt ce conduce ca la final aliajul să fie mult mai omogen structural și o mare parte din porozități să fie eliminate. O creștere a amplitudinilor de vibrații produse în topitura, va conduce la un efect de rezonanță, aspect ce amplifică efectul benefic de fragmentare a cristalitelor și de omogenizare a zonelor de nucleere, iar la final tratamentul face ca aliajul să fie mai omogen și prin urmare mult mai rezistent la coroziune. În cazul topiturilor pe bază de plumb și stibiu, vâscozitatea mai înaltă a topiturilor va face ca energia ultrasunetelor ce se aplică suprafețelor de separație din topitură să fie parțial absorbită de către aliaj și parțial să fie convertită în energie calorică. Acest aspect face ca linia lichidus-solidus să fie deplasată, realizându-se prin aceasta și un mic efect de fragmentare a dendritelor deja formate pe direcțiile de propagare ale ultrasunetelor și sunt induse astfel noi direcții de solidificare pe baza cristalitelor refragmentate, iar în final la solidificare aliajul devine mai omogen. La finalizarea tratamentului cu ultrasunete, generatorul de ultrasunete este oprit, extras din topitură, iar bratul generatorului este scos în afara poziției de lucru. Se oprește instalația de protecție cu argon și se înlătură capacul creuzetului. Se strânge zgura pe bază de oxizi și de impurități ce se formează la suprafața creuzetului.

Utilizarea timp de circa 10 minute a ultrasunetelor înainte de a se realiza turnarea aliajului în forme, creează prin urmare mari avantaje structurale aliajelor pe baza de plumb cu stibiu și prin urmare apare o



S.C. Prodmed Industrial srl

Mircea Apostol

importantă creștere calitativă a proprietăților de utilizare tocmai prin mărirea durității, micșorarea tendințelor de segregare și de fisurare și creșterea rezistenței la coroziune în mediu electrolic de acid sulfuric. Pentru valorificarea avantajelor conferite de către ultrasunetele aplicate în topiturile de aliaje pe bază de plumb, este de dorit ca aliajele să fie trunstate imediat după tratamentul cu ultrasunete și la temperaturi ce elimină supraîncălzirile. Se vor preîntâmpina astfel fenomene precum: formarea de noi oxizi, regazarea bii metalice sau formarea masivă a porozităților în produsele finite. Toate aceste aspecte menționate impun ca turnare aliajelor să aibe loc deasupra și totodata în apropierea liniei lichidus din diagrama de echilibru corespunzătoare compoziției care se elaborează. Se va face o verificare finală a compoziției și se va turna aliajul în lingotiere preîncălzite la circa 150-200°C.

Exemplul nr.2

Obținerea aliajului ternar Pb-Sb-Se

Utilizarea aliajelor pe baza de plumb pentru acumulatori fără întreținere pe durata de utilizare, include aliaje cu un conținut de maxim 1-1,6%Sb, la care adaugă în mod uzual mici conținuturi de seleniu circa 0,005-0,05%Se, în special pentru plăcile pozitive ale acumuloarelor. Se obțin astfel bune rezultate de creștere a integrității grilelor și o mai bună rezistență la coroziune și la cicluri succesive de încărcare descărcare ale acumuloarelor. Ca element în stare pură seleniu este considerat un element chimic netoxic. Totuși în topituri componenții cu Se sunt compuși volatili, iar cei în stare gazoasă, prezintă o toxicitate și o reactivitate înaltă (se au în vedere saruri, oxizi sau hidrogenul seleniat). Ca urmare pentru elaborarea aliajelor cu seleniu sunt necesare măsuri speciale de procesare și protecție a personalului. Pentru aceasta pe durata efectuării alierii cu seleniu, operațiile de aliere a bii lichide pe baza de Pb-Sb, se va face obligatoriu sub un strat protectiv de argon tehnic. În funcție de gradul de puritate, materia prima utilizată poate fi sub forma de burete de seleniu sau sub formă de fulgi cu puritate mare a seleniului, fapt ce implică temperaturi de topire ce se regăsesc în mod normal pentru seleniu în intervalul 217-220°C, însă solubilitatea seleniului în topitura de plumb este extrem de scăzută (Tabel nr.3). În concordanță cu studiile existente, în diagrama binară Pb-Se apare un eutectic pentru un conținut masic de 0,005%Se la o temperatura cu numai 0,2 °C peste punctul de topire de 327°C a plumbului pur [1].

Pentru obținerea aliajelor de tip **Pb-Sb-Se** pentru acumulatori prezentăm în continuare operațiile tehnologice necesare obținerii aliajului.

Se vor realiza în întregime primele două etape ce au fost prezentate anterior în Exemplul nr.1 de obținere a aliajului binar Pb-Sb. După amestecarea și omogenizarea mecanică a topiturii Pb-Sb, se adaugă în topitură cantitățile ce au fost calculate pentru conținutul de seleniu din aliajul prescris pentru a fi elaborat. Întreaga cantitate de fulgi de seleniu sau burete de seleniu, va fi împachetată în tablă de plumb și se va introduce în topitura de Pb-Sb cu ajutorul unui clopot de imersie care se poziționează la 15-20cm sub oglinda băii metalice. În mod normal o dizolvare completă are loc în circa 10-15 minute, iar durata este în funcție de temperatura de operare. Există o solubilitate relativ redusă a Se în topitura de plumb. Valorile procentuale masice de calcul pentru gradul mediu de solubilizare al seleniului în topitură, sunt cele prezentate în Tabel nr.3.

Tabel nr.3. Gradul mediu de solubilizare al Se în aliajul Pb-Sb în funcție de temperatură.

Temperatura[°C]	350	375	400	425	450	475	500
Conținut masic %Se dizolvat	0,005	0,007	0,011	0,020	0,030	0,042	0,058



S.C. Prodmed Industrial srl

Mihail Apostoloiu

După obținerea alierii cu Se a topituri, se trece la etapa de realizare a tratamentului termic cu ultrasunete a aliajului. Acest tip de procesare cu ultrasunete este identic cu cel care a fost descris în detaliu ca **Etapa a III-a din Exemplant nr.1** de realizare prezentat în cadrul brevetului.

Exemplant nr.3

Obținerea aliajelor multicomponent pe bază de Pb-Sb-Se complex microaliate și modificate

Unele aliaje utilizate pentru fabricarea componentelor de acumulator pe baza de Pb-Sb-Se așa cum am prezentat și în preambulul brevetului, pentru a li se crea o funcționalitate optimă pot să conțină și o serie de alte elemente de microaliere.

Brevetul prevede posibilitatea de a se putea adăuga la elaborare în aliaj o serie de elemente de microaliere și modificatori microstructurali. Aceste elemente pot fi: arsenul, staniul, cuprul, argintul etc., la nivele care pentru aliajele pentru acumuloare se regăsesc apropiate ca valori medii de: Sn-0,033%;As-0,027%;Cu-0,14%;Zn-0,07%;Bi-0,014%;Ag-0,012%;Ca-0,02%;Cd-0,0003; Te-0,02%; Mg-0,12%. Se pot adăuga valori chiar mai mari ale elementelor de aliere menționate, iar acestea pot atinge chiar și la 1% din cantitatea aliajului ce se elaborează, în cazul unor aplicații pentru acumuloare speciale. Alierea suplimentară se poate efectua în etapa de elaborare și sub protecție de argon, în situația de aliere cu elemente chimice mai reactive. În toate aceste cazuri de alieri multiple, după adăugarea elementelor în topitură și realizarea procesului de omogenizare a băii lichide, prin parcurgerea Etapei I și Etapei a II-a din exemplul deja prezentat, în baia metalică se vor forma compuși intermediari care se comportă ca niște centre multiple de cristalizare eterogenă și conduc la creșterea generală a durității aliajelor. Adăugarea pentru aliere a acestor mici cantități din elementele menționate, creează la solidificarea aliajelor unele transformări structurale discontinue tocmai datorită creșterii cineticii de reacție și de formare a centrelor multiple de nucleere. După solidificare creșterile de duritate care se obțin nu sunt foarte mari, ele încadrându-se la valori medii de circa 100MPa duritate HB comparativ cu valori de circa 38HB pe care o are plumbul pur 99,9%. Pentru o îmbunătățire substanțială a calității aliajelor, invenția prevede și în acest caz este necesar parcurgerea Etapei a III-a de tratare cu ultrasunete a topituri în conformitate cu succesiunile de operații și exemplificările care au fost prezentate anterior.

Brevetul de invenție prezintă următoarele avantaje comparativ cu procedeele clasice cunoscute de elaborare a aliajelor ce sunt utilizabile pentru fabricarea acumulatorilor:

- prin procedeul propus se obțin aliaje pentru acumulatori pe bază de plumb, ce sunt omogene structural și compozițional și care pot avea conținuturi ridicate de stibiu și seleniu;
- aliajele pot fi utilizate pentru obținerea elementelor de acumulator tip: grile pentru plăcile pozitive sau negative ale acumuloarelor, conectori și borne cu proprietăți mecanice și de rezistență la coroziune ridicate în prezența electrolitilor pe bază de acid sulfuric;
- prin procedeul propus se activează substanțial procesele de nucleere omogenă în aliaj, nemaifiind necesară introducerea suplimentară a unor microelemente pentru inducerea germinării eterogene și pentru micșorarea sensibilității la porozitate și fisurări a sistemelor de aliajelor pe baza de plumb și stibiu;
- datorită gradului înalt de flexibilitate, prin același procedeu se pot obține prealiaje sau aliaje complexe pe baza de Pb-Sb-Se ce pot fi microaliate cu elemente chimice din cadrul grupelor alcaline sau alcalino-pamantoase, iar procedeul prezintă un grad înalt de siguranță în procesare în conformitate cu cerințele actuale ale producătorilor de acumulatori;
- conform invenției, procedeul de elaborare fiind integrat, asigură pierderi minime pentru succesiunea de



S.C. Prodmed Industrial srl

Milcea Apătoiu

operațiile metalurgice de topire-elaborare-turnare , iar consumurile energetice sunt eficientizate la maxim;

- procedeul include o tehnologie de tip hibrid ce combină tehnicile de elaborare ale aliajelor sub protecție de argon cu tehnica de utilizare a fasciculelor de ultrasunete pentru tratarea bari metalice în vederea îmbunătățirii calității aliajelor turnate utilizate la fabricarea acumulatorilor;
- procedeul asigură un grad înalt de securizare a personalului operator și a mediului datorită specificității operațiilor de topire și procesare și a protecției atmosferei de lucru a cuptorului prin introducerea utilizării protecției cu argon și a echipamentelor speciale de desprafuire și filtrare a noxelor;
- aliajele ce se obțin au o mai mică sensibilitate la creșterea dendritică ce are loc la solidificarea acestora, iar după tratarea cu ultrasunete se induce la solidificare o creștere preponderent celulară a cristalitelor din aliaj, fapt ce conferă pe lângă o rezistență mecanică mai bună a componentelor și o rezistență sporită la coroziune internă în timpul funcționării acumulatorilor.

Referințe bibliografice

Referințe brevete de invenție

Patent U.S. nr. 3993480 - Lead-antimony alloy.

Patent US nr. 3912537 - Electric storage battery grids.

Patent DE 28265900A1- Lead alloy for mfg. accumulator grids - contains tin pref. together with arsenic and selenium and has relatively low antimony content to reduce cost.

Patent US5508125 - Battery straps made of a lead-based alloy containing antimony, arsenic, tin and selenium.

Patent US 3801310 - A Lead Alloy for Battery Grid.

Alte publicații fără brevet

[1] *M.Hansen, K.Anderko, Constitution of Binary Alloys, McGraw-Hill, New York, 2nd ed.,1958.*

[2] *O.V.Abramov, Ultrasound in Liquid and Solid Metals, Boca Raton, CRC Press, 497,1994.*

[3] *T.V.Atamanenko, D.G.Eskin, L.Katgerman, Structure refinement by means of (ultrasonic) cavitation melt treatment, Aluminium Cast House Technology, 2017.*

[4] *J.B.Ferguson, F.Benjamin, Kyu Cho, Correlation vs Causation: The Effect of Ultrasonic Melt Treatment on Cast Grain Size, Metals 2014, 4,477-489; doi 10.3390/met4040477.*

[5] *G.I. Eskin, Ultrasonic Treatment of Light Alloy Melts (Gordon & Breach, Amsterdam, 1998).*

[6] *J. Piling and A. Hellawell, Metall. Mater. Trans.27, 229 (1996). <https://doi.org/10.1007/BF02647763> Mechanical deformation of dendrites by fluid flow.*

[7] *A.Paola,M.Gelfi, M.Modigelli, Semisolid lead-antimony alloys for cars batteries in Transactions of Nonferrous Metals Society of China 20(9):1774-1779, September 2010, DOI: 10.1016/S1003-6326(09)60373.*



S.C. Prodmed Industrial srl

Mircea Apostoloiu

REVENDICARE

Metodă de elaborare a aliajelor speciale binare de tipul plumb-stibiu hipoeutectice sau hipereutectice și de elaborare a aliajelor ternare de tipul plumb-stibiu-seleniu, aliaje ce sunt utilizate pentru fabricarea acumulatorilor și care pot fi suplimentar microaliante cu elemente ce pot avea valori medii de: 0,033%Sn; 0,027%As; 0,14%Cu; 0,07%Zn; 0,014%Bi; 0,012%Ag; 0,02%Ca; 0,0003Cd; 0,02%Te; 0,12% Mg , dar pot atinge și valori de maxim 1% din cantitatea aliajului elaborat și care se **caracterizată prin aceea că** pentru a obține omogenitatea compozițională și structurală și înlocuirea nucleașilor necesari pentru o creștere preponderent celulară a cristalitelor, dar și pentru a oferi după solidificare o rezistență mecanică mai bună a componentelor și o rezistență sporită la coroziune în mediu acid a aliajelor, metoda utilizează la elaborare un cuptor cu creuzet pentru topire și aliere, o etapă de omogenizare mecanică a topiturii sub protecție cu argon și o etapă de tratare a băii metalice cu ultrasunete prin utilizarea unui generator de 15-18 kHz la o putere nominală de 26-30W/cm² și pe o durată de circa 10 minute; iar pentru siguranța procesării și asigurarea controlului integrat al poluării, cuptorul are prevăzut un sistem special de ventilație ce include elemente de filtrare de înaltă eficiență de tip HEPA sau similare, camere de desprafuire și de condensare a gazelor de ardere și baterie de cicloane și filtre pe bază de fibră de sticlă cu densitate progresivă pentru praf aeropurtat și contaminanți metalici de As,Pb,Cd,Sb,Se, iar metoda de elaborare a aliajelor prin faptul că este integrată, conduce la pierderi minime pentru operațiile metalurgice de topire-elaborare-turnare și la consumuri energetice maxim eficiente.



S.C. Prodmed Industrial srl

Mircea Apostolescu



DESENE BREVET

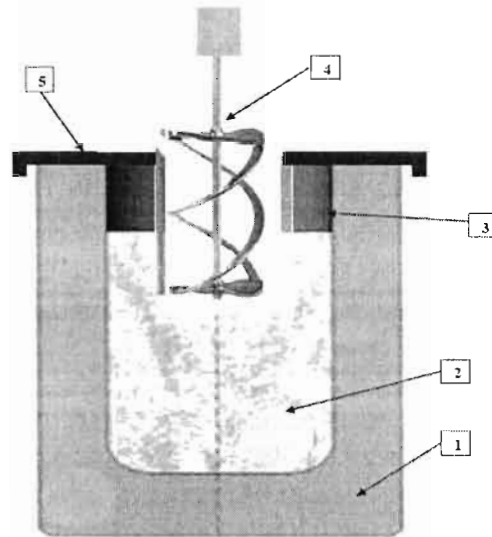


Fig. 1. Schița cuptorului cu dispozitivul de amestecare mecanică a topiturii: 1) creuzetul cuptorului; 2) topitura metalică; 3) strat de Ar pentru protecție topitură; 4) amestecătorul mecanic; 5) capac creuzet.

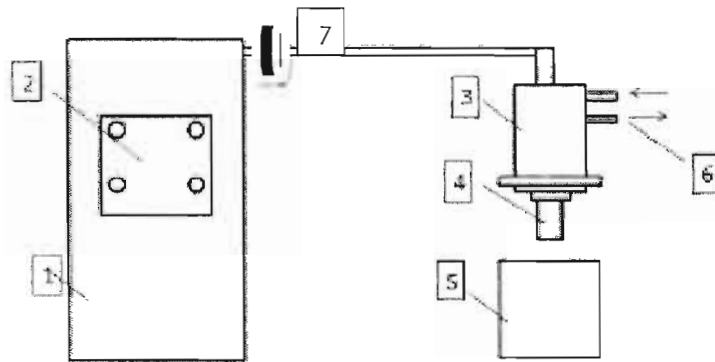


Fig. 2. Schița instalației de tratare cu ultrasunete a topiturii: 1) instalația generator de ultrasunete; 2) panoul de comanda al instalatiei; 3) dispozitiv de emisie al fasciculului de ultrasunete; 4) capul generator de ultrasunete; 5) cuptor cu creuzet; 6) sistemul de răcire cu apă a instalației de ultrasunete; 7) sistem de rotire și basculare al brațului dispozitivului de emisie ultrasunete.



S.C. Prodmed Industrial srl

Mircea Apostoiu

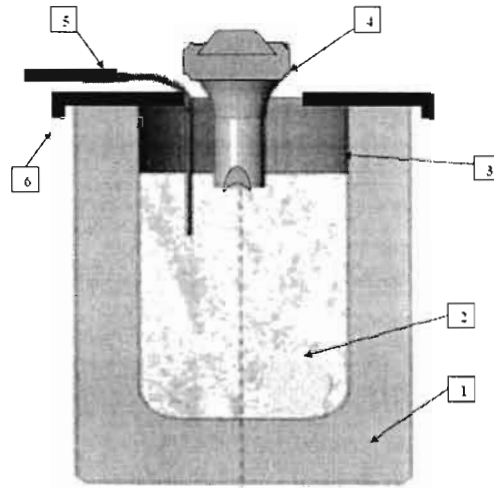


Fig.3. Tratarea cu ultrasunete a topiturii metalice în creuzetul cuptorului.
1) creuzetul cuptorului; 2) topitura metalică; 3) strat de Ar pentru protecție topitură;
4) emițător ultrasunete; 5) termocuplu de imersie; 6) capacul creuzetului.



S.C. Prodmec Industrial srl

Mircea Apostolov