



(12)

## BREVET DE INVENȚIE

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

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

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **29/01/2021** BOPI nr. 1/2021

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

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

(72) Inventatori:  
• **APOSTOLOIU MIHAI CRISTIAN**,  
STR. PREVEDERII NR.2, BL.D 13, ET.5,  
AP.29, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO;

• **BUZĂIANU AURELIAN**,  
STR. EPISCOPUL ILARION NR. 5,  
SECTOR 2, BUCUREȘTI, B, RO

(56) Documente din stadiul tehnicii:  
**JPH 05217573 (A); US 3912537 A;**  
**RO 121649 B1**

(54) **PROCEDEU DE OBTINERE A UNUI ALIAJ DE Pb-Sb-Se  
UTILIZABIL LA FABRICAREA ACUMULATORILOR**



# RO 133343 B1

1           Invenția se referă la un procedeu de elaborare a aliajelor speciale ternare de tipul  
3 plumb-stibiu-seleniu (Pb-Sb-Se), ce pot fi microaliate și care au caracteristici superioare  
5 compoziționale și structurale necesare pentru a se putea utiliza ca prealiaje sau aliaje pentru  
7 fabricarea componentelor acumulatorilor de tipul plăcilor, grilelor sau a contactorilor.

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

37           De asemenea, este cunoscut faptul că pentru fabricarea noilor generații de acu-  
39 mulatoare ce nu necesită întreținere pe întreaga durată de viață, sunt utilizate o serie de  
41 aliaje speciale pe bază de plumb. Acestea conferă componentelor acumulatorului (în  
43 principal grile și plăci), proprietăți superioare mecanice, chiar și în condițiile în care ciclurile  
de încărcare-descărcare ale acumulatorilor se pot multiplica, fără însă a afecta integritatea  
plăcilor 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 literatura 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 bază  
de plumb, la care se adaugă circa 20% electrolit pe bază de acid sulfuric și 4-5% elemente  
din materiale de izolanțe 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,  
element chimic cunoscut și sub denumirea de antimoniu și utilizat în general până la cantități  
de circa 7-11% Sb pentru îmbunătățirea proprietăților mecanice (tabel 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 adăuga o micșorare substanțială a performanțelor bateriilor  
de acumulatori, datorită pierderilor de apă din electrolit pe ciclurile de încărcare și la o  
tendență de eliminare suplimentară de gaze din electrolit, aspecte ce ar conduce și la o  
rapidă deteriorare a acumulatorilor. Pentru preîntâmpinarea acestor mari inconveniente, este  
necesară o limitare a cantității de Sb utilizat pentru alierea plumbului, deoarece peste 2,5-3%  
Sb, un aliaj binar pentru acumulatori devine friabil în special în cazul utilizării acumulatorilor  
la temperaturi negative.

Efectul de creștere a rezistenței mecanice la alierea  
cu antimoniu a plumbului (aliaj Pb-Sb) 3

Conținutul masic de antimoniu din aliaj [%Sb] 5	Valoarea medie a rezistența la rupere ( $\sigma_r$ ) [MPa] 5
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. 17

Astfel documentul **US 3993480** indică faptul că pentru un conținut relativ mic de circa 0,5÷3,5% procente 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. 19

Întru-un alt document de brevet: **US 3912537**, pentru ca plumbul să aibă 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 acumulatori, 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 determină 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 plăcilor pozitive ale acumulatorilor, unele cantități de seleniu ca element suplimentar de aliere care poate ajunge la circa 1-2% Se în procente masice de greutate, aspect ce a fost prezentat și în documentul **DE 2826590 A1**. 39

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 43

# RO 133343 B1

1 frecvent utilizat. La aliere se realizează o corelație Sb-As, iar microalierea cu As se face  
2 gradual, prin mărirea până la o concentrație care în mod uzual poate fi doar de zecimi de  
3 procent, dar ca excepție poate ajunge și la maxim 1% As în aliaj. Depășiri ale acestei valori  
4 maxime conduc la modificări structurale nedorite și la o descreștere a rezistenței la coroziune  
5 intergranulară. În mod normal, la 0,5%-6%Sb se introduc circa 0,002-1% procente de As  
6 pentru alierea aliajului de plumb. Prin adăugarea de As la producerea plăcilor de acumulator,  
7 acestea devin mai rezistente mecanic, mai puțin friabile la temperaturi scăzute și mai ușor  
8 deformabile plastic în procesul de fabricare prin ștanțare a grilelor de acumulator, așa cum  
9 prezintă și documentul **US 5508125**.

10 Este cunoscut faptul că în cazul aliajului binar Pb-Sb turnat, produsul rezultat prezintă  
11 caracteristici microstructurale nedorite, cu un aspect general dendritic, situație ce devine mai  
12 pregnantă odată cu creșterea conținutului de Sb la valori de peste 1% Sb. În aceste cazuri  
13 de conținuturi de peste 1% Sb, au loc procese de segregare a stibiului, fapt ce reduce  
14 rezistența la coroziune a aliajului utilizat pentru plăcile de acumulator. În plus apare și o  
15 porozitate suplimentară creată de segregare, fapt ce conduce și la o drastică micșorare a  
16 proprietăților mecanice ale aliajului turnat pentru grilele de plăci. La valori mari de aliere  
17 (5-6% Sb), în cazul utilizării pentru plăcile negative ale acumulatorului, are loc și fenomenul  
18 de formare a unor compuși gazoși pe bază de Sb și care prezintă un grad înalt de toxicitate.  
19 La conținuturi importante de peste 7% Sb, este posibil să apară pe grilele turnate unele  
20 straturi slab conductoare electric pe bază de stibiu, compromițând calitatea plăcilor,  
21 deoarece stibiul are o rezistență electrică de circa 2 ori mai mare comparativ cu plumbul, la  
22 temperatura de 20°C. Necesitatea creșterii conținutului de Sb este adesea parțial compen-  
23 sată în aplicațiile industriale prin adăugarea unor mici cantități de Se sau As. Acest aspect  
24 este prezentat și în documentul **US 3801310 A** care indică utilizarea alături de stibiu a unor  
25 mici cantități de 0,005÷0,05% Se în scopul reducerii sau eliminării tendinței de fisurare la  
26 turnarea grilelor de acumulatori. Seleniul este utilizat și ca un bun element de modificare a  
27 structurilor dendritice ale aliajului binar Pb-Sb. Totodată alierea cu seleniu conferă aliajului  
28 binar Pb-Sb chiar și o mai bună rezistență la coroziune în condițiile în care seleniul se  
29 regăsește în aliaj la valori de peste 0,021% masice. La valori minimale de sub 0,008% Se  
30 aliajul are o structură cu grăunți mari și tendință dendritică de solidificare, ceea ce oferă o  
31 slabă rezistență mecanică la procesările la cald ale aliajului sau la utilizarea acumulatorilor  
32 la temperaturi ridicate ale mediului de lucru. La valori majorate la peste 0,1% Se în prezența  
33 stibiului, se produc importante creșteri ale rezistenței mecanice și ale rezistenței la coroziune  
34 a aliajelor pe bază de plumb. O mare problemă a elaborării aliajelor pe bază de Pb-Sb o  
35 constituie slaba omogenitate compozițională și structurală care rezultă la alierea plumbului  
36 cu diverse alte tipuri de elemente și în principal cu Se și As. Microstructurile rezultate la con-  
37 ținuturi mari de Sb sunt de tip dendritic, fapt ce creează o tendință de creștere a coroziunii  
38 interne a aliajului și a porozității acestuia, diminuând astfel calitatea acestuia pentru a fi  
39 utilizat în baterie. La această problematică se asociază și gradul de toxicitate pe care aceste  
40 topituri din plumb aliat cu stibiu și seleniu îl au în timpul elaborării, fapt ce conduce de ase-  
41 menea la o problematică greu de rezolvat. Prin urmare obținerea unor aliaje de calitate, fie  
42 ele binare, ternare sau multiplu microaliate, obținute din plumb aliat cu diverse conținuturi de  
43 stibiu și seleniu, sunt deosebit de importante pentru fabricarea grilelor plăcilor acumulatorilor,  
44 a conectorilor sau bornelor, însă obținerea lor pune foarte multe probleme privind calitatea  
45 finală a acestora după elaborare și gradul de expunere la poluare.

46 Este cunoscut și documentul **RO 2005-00407**, care prezintă un procedeu de produ-  
47 cere a unui aliaj Pb-Sb din acumulatori uzați prin topire la 1050-1250°C și rafinarea topituri-  
lor urmată de alierea plumbului pentru obținerea unui aliaj Pb-Sb care într-un exemplu

# RO 133343 B1

particular are 97,2%Pb, 0,5-2,5%Sb, 0,05% As, 0,07%Cu, 0,07% Sn, 0,06% Bi, 0,005% Ag și 0,0025% Zn, iar prin documentul **JPH 05217573 (A)**/1993, este cunoscut și un procedeu de producere a unui aliaj Pb-Sn sau Pb-Sn-Sb cu până la 40% Sn+Sb, prin topirea componentelor într-un cuptor de topire sub acțiunea undelor ultrasonice.

Problema tehnică obiectivă pe care o rezolvă invenția constă în stabilirea unor faze obținere în condiții ecologice a unui aliaj tip Pb-Sb-Se microaliat utilizabil ca prealiaj sau aliaj pentru fabricarea componentelor de acumulatori de tipul plăcilor, grilelor sau contactorilor, care să aibă caracteristici fizico-chimice superioare.

Conform invenției, procedeul de obținere a aliajelor pe bază de plumb, stibiu și seleniu, rezolvă această problemă tehnică și înlătură dezavantajele anterior menționate prin aceea că introducerea de nucleați, care cresc rezistența mecanică a aliajelor binare Pb-Sb dar scad rezistența la coroziune a grilelor acumulatorilor, a fost înlocuită printr-un procedeu de elaborare sub protecție cu argon și tratarea băii metalice cu ultrasunete.

Mai concret, tratamentul cu ultrasunete este aplicat unei băi de aliaj Pb-Sb-Se destinat fabricării de acumulatori, având elementele de microaliere cu 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; 0,12% Mg și valori maxime de 1% din cantitatea aliajului elaborat, prin utilizarea unui generator de 15÷18 kHz la o putere nominală specifică de 26÷30W/cm<sup>2</sup> și pe o durată de circa 10 minute pe tona de aliaj, elaborarea aliajului fiind realizată prin etapele de:

- încălzire în cuptor a plumbului la 200°÷250°C;

- acoperirea topiturii cu material carbonic granulat sau relativ fin divizat la 335°C;

- supraîncălzirea topiturii la 550°C și adăugarea în porții mici a stibiului, prin intermediul unui clopot de imersie;

- corecția șarjei, sub agitare mecanică a băii, prin introducerea de porții mici de Sb, la 420°C și adăugarea elementelor de microaliere cu menținerea temperaturii în intervalul 370°-390°C;

- adăugarea în topitură a seleniului sub formă de fungi sau burete, împachetat în tablă de plumb;

- oprirea alimentării cu Ar și a agitatorului mecanic, imersarea în topitură a capului generatorului de ultrasunete și repornirea/pornirea alimentării cu Ar și a generatorului de ultrasunete;

- verificarea finală a compoziției topiturii și turnarea aliajului în lingotiere preîncălzite la 150°-200°C.

Procedeul de obținere a unui aliaj Pb-Sb-Se conform invenției, prin comparație cu celelalte procedee cunoscute în care aliajele se elaborează convențional, are ca avantaj principal un efect major de omogenizare și redistribuire a fazelor după solidificare și prin aceasta procedeul de obținere propus, conduce la creșterea rezistenței aliajelor la coroziune în mediu electrolitic de acid sulfuric. Totodată procedeul propus oferă un grad înalt de flexibilitate tehnologică, care face posibilă obținerea diferitelor tipuri de aliaje Pb-Sb-Se cu posibilități de microaliere multiplă. Alte avantaje ale procedeei conform invenției comparativ cu procedeele clasice cunoscute de elaborare a aliajelor utilizabile pentru fabricarea acumulatorilor, sunt următoarele:

- prin procedeul propus se obțin aliaje pentru acumulatori pe bază de plumb omogene structural și compozițional și care pot avea conținuturi ridicate de stibiu și seleniu;

- aliajele obținute pot fi utilizate pentru obținerea elementelor de acumulator tip: grile pentru plăcile pozitive sau negative ale acumulatorilor, conectori și borne cu proprietăți mecanice și de rezistență la coroziune ridicate în prezența electrolitelor pe bază de acid sulfuric;

# RO 133343 B1

1 - prin procedeul propus se activează substanțial procesele de nucleere omogenă în  
aliaj, nemaifiind necesară introducerea suplimentară a unor microelemente pentru inducerea  
3 germinării eterogene și pentru micșorarea sensibilității la porozitate și fisurare a aliajelor pe  
bază de plumb și stibiu;

5 - datorită gradului înalt de flexibilitate, prin același procedeu se pot obține prealiaje  
sau aliaje complexe pe bază de Pb-Sb-Se ce pot fi microaliate cu elemente chimice din  
7 cadrul grupelor alcaline sau alcalino-pământoase, iar procedeul prezintă un grad înalt de  
siguranță în procesare în conformitate cu cerințele actuale ale producătorilor de acumulatori;

9 - conform invenției, procedeul de elaborare fiind integrat, asigură pierderi minime  
pentru succesiunea operațiilor metalurgice de topire-elaborare-turnare, iar consumurile  
11 energetice sunt eficientizate la maxim;

- procedeul include o tehnologie de tip hibrid ce combină tehnicile de elaborare ale  
13 aliajelor sub protecție de argon cu tehnica de utilizare a fasciculelor de ultrasunete pentru  
tratarea băii metalice în vederea îmbunătățirii calității aliajelor turnate utilizate la fabricarea  
15 acumulatorilor;

- procedeul asigură un grad înalt de securizare a personalului operator și a mediului,  
17 datorită specificității operațiilor de topire și procesare și a atmosferei de protecție din cuptor,  
prin introducerea utilizării protecției cu argon și a echipamentelor speciale de desprăfuire și  
19 filtrare a noxelor;

- aliajele ce se obțin au o mai mică sensibilitate la creșterea dendritică ce are loc la  
21 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  
23 mai bună a componentelor și o rezistență sporită la coroziune internă în timpul funcționării  
acumulatorilor.

25 Invenția este prezentată pe larg în continuare prin niște exemple de realizare în  
legătură și cu fig. 1...3 care reprezintă:

27 - fig. 1, secțiune verticală prin instalația de aplicare a procedurii conform invenției  
în faza de omogenizare mecanică;

29 - fig. 2, reprezentare schematică a instalației de aplicare a procedurii conform  
invenției;

31 - fig. 3, secțiune verticală prin instalația de aplicare a procedurii conform invenției  
în faza de ultrasonare.

33 Procedeul conform invenției, de obținere a unui aliaj Pb-Sb-Se cu proprietăți  
mecanice îmbunătățite, cuprinde trei etape concepute adecvat tehnologic pentru a se putea  
35 obține aliajul la un grad înalt de omogenizare chimică și structurală și la compoziții variabile  
și care pot fi procesate în condiții deplin de protecție a personalului și mediului. Aliajul  
37 produs este utilizabil la fabricarea acumulatorilor, iar elaborarea aliajului se face în condiții  
economice și de securizare superioară a expunerii personalului și poluării mediului.

39 Elementele de microaliere au 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; 0,12% Mg și valori  
41 maxime de 1% din cantitatea aliajului elaborat, iar ultrasonarea se face prin utilizarea unui  
generator de 15÷18 kHz la o putere nominală specifică de 26÷30 W/cm<sup>2</sup> și pe o durată de  
43 circa 10 minute pe tona de aliaj, elaborarea aliajului fiind realizată prin etapele de:

- încărcare în cuptor a plumbului la 200°±250°C;  
45 - acoperirea topiturii cu material carbonic granulat sau relativ fin divizat la 335°C;  
- supraîncălzirea topiturii la 550°C și adăugarea în porții mici a stibiului, prin  
47 intermediul unui clopot de imersie;

# RO 133343 B1

- corecția șarjei, sub agitare mecanică a băii, prin introducerea de porții mici de Sb, la 420°C și adăugarea elementelor de microaliere cu menținerea temperaturii în intervalul 370°-390°C;	1
- adăugarea seleniului sub formă de funghi sau burete, împachetat în tablă de plumb;	3
- oprirea alimentării cu Ar și a agitatorului mecanic, imersarea în topitură a capului generatorului de ultrasunete și repornirea/pornirea alimentării cu Ar și a generatorului de ultrasunete;	5
- verificarea finală a compoziției topiturii și turnarea aliajului în lingotiere preîncălzite la 150°-200°C.	7
Conform invenției, agregatele ce se utilizează pentru elaborarea și turnarea aliajului sunt:	9
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 amestecare mecanică a topiturii ce se află în interior sub strat de protecție cu argon, (fig. 1). Capacul creuzetului poate permite și tratarea topiturii cu ultrasunete prin intermediul unui generator de ultrasunete.	11
2. Generatorul de ultrasunete 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). Generatorul generează ultrasunete în domeniul 15-18 kHz cu o putere nominală de circa 26-30 W/cm <sup>2</sup> este dotat cu un cap protejat din Nb și care poate fi imersat în creuzetul ce conține topituri pe bază de plumb (fig. 3).	13
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:	15
- camere cu șicane de desprăfuire și de condensare a gazelor de ardere și baterie de cicloane de tip BACHO JCIC sau similar acestora;	17
- filtre cu cărbune activ 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;	19
- 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 compuși ale acestor elemente.	21
Acest tip de sistem de ventilație este necesar datorită gradului de toxicitate ridicat al elementelor ce compun aliajele pe bază de Pb-Sb-Se. Un aspect important al elaborării acestor tipuri de aliaje, este necesitatea eliminării gazelor rezultate pe durata elaborării și neutralizarea, 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.	23
4. Forme permanente metalice, respectiv- cochile sau lingotiere din fontă fabricate cu cavități pentru turnare și care au forme și mărimi diferite în funcție de produsul final ce se dorește a se obține, respectiv: elemente de plăci de acumulator sau lingouri utilizabile pentru procesări ulterioare.	25
	27
	29
	31
	33
	35
	37
	39
	41
	43
	45
	47

# RO 133343 B1

1 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  
3 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  
5 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,  
7 sunt prezentate în Tabel 2, ele fiind variabile în funcție de tipul și mărimea cuptorului în care  
se face elaborarea.

9 *Tabelul 2*

Valori pentru pierderile prin ardere la elaborarea aliajelor pe bază 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

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

Se prezintă în continuare trei exemple de obținere a aliajelor pe bază de Pb-Sb,  
17 respectiv- de aliaj Pb-Sb-Se prin procedeul conform invenției.

## 19 **Exemplul 1**

Obținerea aliajului binar Pb-Sb

Pentru elaborarea aliajelor binare Pb-Sb este de dorit să se obțină inițial un aliaj  
21 eutectic, deoarece aliajul pe bază de Pb-Sb ce conține 11% Sb și 89% Pb este un aliaj  
eutectic. Cele care au un conținut de sub 11% Sb sunt aliaje hipoeutectice, iar cele cu un  
23 conținut mai mare sunt 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  
25 aspectul diverselor configurații de piese (grile, conectori, borne etc.). După obținerea aliajului  
eutectic, prin diluția băii metalice cu Pb pur se pot obține aliaje hipoeutectice frecvent  
27 utilizate, cu 3÷8% Sb, pentru grile și alte elemente metalice ale acumulatorilor, în  
concordanță cu diagrama binară de fază pentru aliajul Pb-Sb, solidificarea începând să se  
29 producă la 252°C la un maxim de circa 5,8% Sb, sub acest procent de stibiu, temperatura  
de solidificare fiind mai redusă dar nu se formează un alt eutectic. În general, datorită  
31 fenomenului de segregare care are loc la solidificarea aliajului Pb-Sb, la subrăcire pot să  
apară unele zone cu temperaturi minime de topire pentru conținuturi de circa 1% Sb, sau  
33 chiar sub această valoare, în conformitate cu partea din stânga a diagramei binare Pb-Sb.  
Tendința de creștere a fenomenului de subrăcire la solidificare a acestor aliaje, face ca acea  
35 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,  
37 produsele de turnare ce se realizează pot avea crăpături, de cele mai multe ori- după  
turnarea semifabricatelor. Ca element, Sb este considerat un element chimic toxic, deoarece  
39 în topituri componenții cu Sb sunt compuși volatili, iar cei în stare gazoasă prezintă toxicitate  
și reactivitate de valoare înaltă și ca urmare sunt necesare măsuri speciale de procesare și  
41 protecție la elaborarea aliajului. Pentru aceasta pe durata efectuării elaborării, unele operații  
în baia lichidă, conform invenției se vor face sub un strat protectiv de argon tehnic. Prin  
43 procedeul descris 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.



# RO 133343 B1

Elaborarea aliajului se face în următoarele etape: 1

## 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. Încălzirea 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, acesta intră în regimul de topire al lingourilor de plumb. Se așteaptă până când temperatura topiturii ajunge la 335°C, se acoperă topitura cu material carbonic granulat sau relativ fin divizat și se continuă supraîncălzirea topiturii de plumb până la temperatura de 550°C. La această temperatură se începe adăugarea în porții mici de câte 1-2 kg a stibiului, până la dizolvarea întregii cantități de stibiu ce a fost determinată prin calcul ca fiind necesară alierii pentru realizarea aliajului PbSb dorit. Având în vedere că Sb la temperatura de elaborare este greu resorbit de către topitură, introducerea de stibiu în baia metalică de plumb se face prin intermediul 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. 11 13 15 17 19

## Etapa a II-a

Deasupra creuzetului se așează capacul de protecție al acestuia, prevăzut cu trapa de reținere gaze, iar prin zona de acces se introduce agitatorul mecanic al dispozitivului de amestecare al cuptorului, după care se realizează un strat de protecție pe bază de argon deasupra băii 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-lui 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 nucleați 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 nucleațiilor 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 omogenizarea mecanică a topiturii de Pb-Sb (fig. 1), tocmai pentru îndepărtarea riscului de licuație 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 decât cele menționate, există riscul major al înghețării aliajului în creuzet pe durata procesărilor ce au loc în etapa a III-a. 21 23 25 27 29 31 33 35 37 39 41 43 45

# RO 133343 B1

## 1           **Etapa a III-a**

3           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,  
5 se introduce în topitură capul ce conține generator de ultrasunete imersabil al instalației de  
tratament a topiturii cu ultrasunete (fig. 2) și se pornesc simultan instalația de protecție cu argon  
și cea de alimentare cu tensiune a generatorului de ultrasunete. În această etapă de procesare,  
7 temperaturile necesare pentru tratarea cu ultrasunete a băii metalice sunt acelea care  
au fost precizate pentru procesarea la finalizarea etapei a II-a. Procedul de tratare cu ultrasunete  
9 a topiturii metalice are o durată recomandată pentru aplicare de circa 10 min./tona  
de aliaj elaborat. O schiță a instalației de tratament cu ultrasunete este prezentată în fig. 2.  
11 Instalația cu putere nominală de circa  $26\pm 30$  W/cm<sup>2</sup> are un element cilindric de concentrare  
al fascicolului de ultrasunete rezistent la temperatură pe bază de niobiu și un modul  
13 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,  
15 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  
17 unor modificări importante în topitură și la o serie de transformări structurale neașteptate  
care vor genera avantaje importante după solidificarea aliajului, prin comparație cu  
19 modalitățile de obținere cunoscute în tehnologiile convenționale, și anume:

21           - are loc o rapidă și puternică mișcare a componentelor ce se regăsesc dizolvate sau  
sunt incluse în baia lichidă (acestea pot fi incluziuni, oxizi, gaze, etc.), tocmai datorită fenomenului  
23 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  
25 zone de concentrare și de eliminare forțată a gazelor din topitură. Fenomenul este direct  
proporțional cu intensitatea și puterea instalației de ultrasunete;

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

33           - 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  
35 conform invenției, 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 bază de stibiu. Astfel structura devine  
37 mult mai omogenă prin fragmentarea dendritelor iar grăunții cristalini se micșorează  
comparativ cu aliajele la care se aplică soluțiile tehnologice clasice de elaborare. Prin soluția  
39 din invenția propusă, aliajul pe bază de plumb-stibiu elaborat, datorită ultrasunetelor aplicate,  
are deja inoculate la turnare mai multe centre de nucleere, fapt ce determină ca la final aliajul  
41 să fie mult mai omogen structural și o mare parte din porozități să fie eliminate. O creștere  
a amplitudinilor de vibrații produse în topitură, va conduce la un efect de rezonanță, aspect  
43 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  
45 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  
47 topitură să fie parțial absorbită de către aliaj și parțial să fie convertită în energie calorică.

# RO 133343 B1

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 a 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 brațul 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 bază de plumb cu stibiu și prin urmare apare o 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 electrolitic 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 turnate imediat după tratamentul cu ultrasunete și la temperaturi ce elimină supraîncălzirile. Se vor preîntâmpina astfel fenomene precum: formarea de noi oxizi, regazarea băii metalice sau formarea masivă a porozităților în produsele finite. Toate aceste aspecte menționate impun ca turnarea aliajelor să aibă loc deasupra și totodată 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 2

Obținerea aliajului ternar Pb-Sb-Se.

Utilizarea aliajelor pe bază de plumb pentru acumulatori fără întreținere pe durata de utilizare, include aliaje cu un conținut de maxim 1÷1,6% Sb, la care se adaugă în mod uzual mici conținuturi de seleniu de 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 rezistentă 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 componentii cu Se sunt compuși volatili, iar cei în stare gazoasă prezintă o toxicitate și o reactivitate înaltă (se au în vedere săruri, oxizi sau hidrogenul seleniat). Ca urmare, pentru elaborarea aliajelor cu seleniu sunt necesare măsuri speciale de procesare și de protecție a personalului. Pentru aceasta, pe durata efectuării alierii cu seleniu, operațiile de aliere a băii lichide pe bază de Pb-Sb, se va face obligatoriu sub un strat protectiv de argon tehnic. În funcție de gradul de puritate, materia primă utilizată poate fi sub formă de burete de seleniu sau sub formă de fulgi cu puritate mare a seleniului, fapt care 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 3). În concordanță cu studiile existente, în diagrama binară Pb-Se apare un eutectic pentru un conținut masic de 0,005% Se la o temperatură cu numai 0,2°C peste punctul de topire, de 327°C, a plumbului pur.

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

Mai întâi se realizează în întregime primele două etape ce au fost prezentate anterior în Exemplul 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 de burete de seleniu, va fi împachetată în tablă de plumb și se va introduce în topitura

# RO 133343 B1

1 de Pb-Sb cu ajutorul unui clopot de imersie care se poziționează la 15÷20 cm sub oglinda  
băii metalice. În mod normal o dizolvare completă are loc în circa 10÷15 minute, iar durata  
3 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 a  
5 seleniului în topitură, sunt cele prezentate în Tabel3.

Tabelul 3

7 Gradul mediu de solubilizare al Se în aliajul Pb-Sb în funcție de temperatură

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

13 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  
15 care a fost descris în detaliu ca Etapa a III-a din Exemplul 1 de realizare prezentat în cadrul  
brevetului.

### 17 Exemplul 3

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

21 Unele aliaje utilizate pentru fabricarea componentelor de acumulator pe bază de  
Pb-Sb-Se așa cum s-a prezentat și în prima parte, pot să conțină și o serie de alte elemente  
de microalierie, pentru a li se crea o funcționalitate optimă.

23 Procedul conform invenției prevede posibilitatea de a se putea adăuga la elaborare  
în aliaj o serie de elemente de microalierie și modificatori microstructurali. Aceste elemente  
25 pot fi: arsenul, staniul, cuprul, argintul etc., la nivele care pentru aliajele pentru acumuloare  
se regăsesc apropiate ca valori medii de valorile: Sn - 0,033%; As - 0,027%; Cu - 0,14%; Zn  
27 - 0,07%; Bi - 0,014%; Ag - 0,012%; Ca - 0,02%; Cd - 0,0003; Te - 0,02%; Mg - 0,12%. Se  
pot adăuga cantități chiar mai mari ale elementelor de aliere menționate, iar acestea pot  
29 atinge chiar și 1% din cantitatea aliajului ce se elaborează, în cazul unor aplicații pentru acu-  
mulatoare speciale. Alierea suplimentară se poate efectua în etapa de elaborare a aliajului  
31 și în atmosferă de 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  
33 procesul de omogenizare a băii lichide, prin parcurgerea Etapei I și Etapei a II-a din exemplul  
prezentat, în baia metalică se vor forma compuși intermediari care se comportă ca niște  
35 centri multipli de cristalizare eterogenă și conduc la creșterea generală a durității aliajelor.  
Adăugarea pentru aliere a acestor mici cantități din elementele menționate, creează la solidi-  
37 ficarea aliajelor unele transformări structurale discontinue, tocmai datorită creșterii cineticii  
de reacție și de formare a centrilor multipli de nucleere. După solidificare. creșterile de duri-  
39 tate care se obțin nu sunt foarte mari, ele având valori medii de circa 100 MPa duritate HB  
comparativ cu valoarea de circa 38HB pe care o are plumbul pur 99,9%. Pentru o îmbună-  
41 tățire substanțială a calității aliajelor, invenția prevede și în acest caz necesitatea parcurgerii  
Etapei a III-a de tratare cu ultrasunete a topituri în conformitate cu succesiunile de operații  
43 și exemplificările care au fost prezentate anterior.

# RO 133343 B1

## Revendicare

	1
Procedeu de obținere a unui aliaj de Pb-Sb-Se utilizabil la fabricarea acumulatorilor, conținând Sn și elemente de microaliere, prin topirea componentelor într-un cuptor de topire în atmosferă de protecție cu argon și sub acțiunea undelor ultrasonice, cu filtrarea și condensarea gazelor de ardere, <b>caracterizat prin aceea că</b> , stibiul și seleniul sunt adăugate corespunzător unui aliaj cu maxim 1,6% Sb și 0,005±0,05% Se, elementele de microaliere au 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; 0,12%-Mg, și valori maxime de 1% din cantitatea aliajului elaborat, tratarea cu ultrasunete a băii metalice este realizată prin utilizarea unui generator de 15-18 kHz la o putere nominală specifică de 26-30W/cm <sup>2</sup> și pe o durată de circa 10 minute pe tona de aliaj, iar elaborarea aliajului este realizată prin etapele de:	3
	5
	7
	9
	11
- încălzirea în cuptor a plumbului la 200°-250°C;	13
- acoperirea topiturii cu material carbonic granulat sau relativ fin divizat la 335°C;	
- supraîncălzirea topiturii la 550°C și adăugarea în porții mici a stibiului, prin intermediul unui clopot de imersie;	15
- corecția șarjei, sub agitare mecanică a băii, prin introducerea de porții mici de Sb, la 420°C și adăugarea elementelor de microaliere cu menținerea temperaturii în intervalul 370°-390°C;	17
- adăugarea în topitură a seleniului sub formă de fungi sau burete, împachetat în tablă de plumb;	19
- oprirea alimentării cu Ar și a agitatorului mecanic, imersarea în topitură a capului generatorului de ultrasunete și repornirea/pornirea alimentării cu Ar și a generatorului de ultrasunete;	21
- verificarea finală a compoziției topiturii și turnarea aliajului în lingotiere preîncălzite la 150°-200°C.	23
	25

(51) Int.Cl.

**C22C 11/08** (2006.01);

**B22D 25/04** (2006.01);

**C22B 13/06** (2006.01)

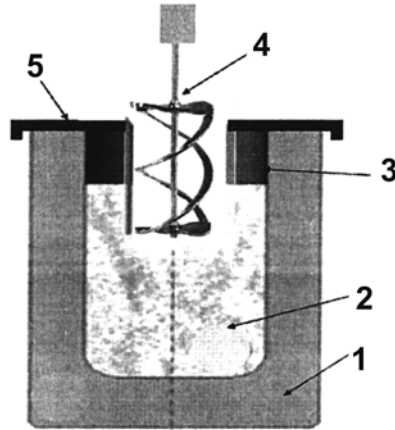


Fig. 1

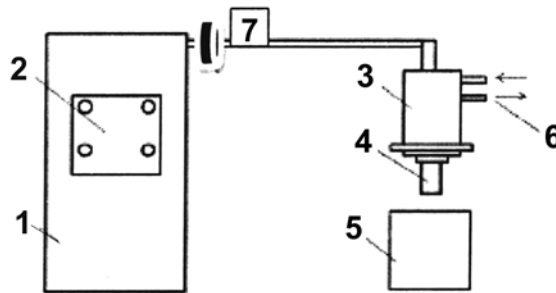


Fig. 2

(51) Int.Cl.

**C22C 11/08** <sup>(2006.01)</sup>;

**B22D 25/04** <sup>(2006.01)</sup>;

**C22B 13/06** <sup>(2006.01)</sup>

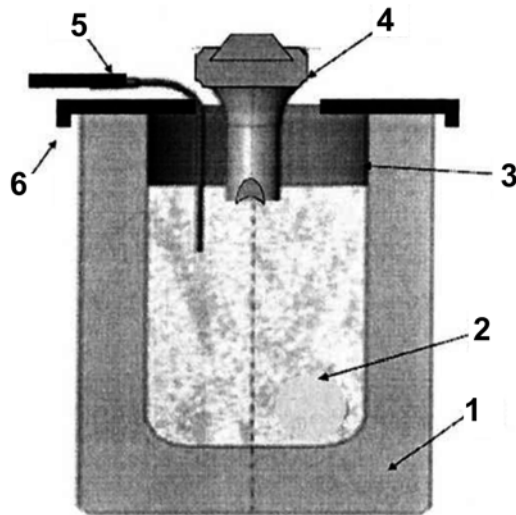


Fig. 3



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM  
Tipărit la Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci  
sub comanda nr. 30/2021