

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 976 474 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
02.02.2000 Patentblatt 2000/05

(51) Int. Cl.⁷: **B22D 11/06**, B22D 11/12,
B21B 3/00, B22D 21/02

(21) Anmeldenummer: **99113362.0**

(22) Anmeldetag: **10.07.1999**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE**
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: **30.07.1998 DE 19834330**

(71) Anmelder: **VB Autobatterie GmbH
D-30419 Hannover (DE)**

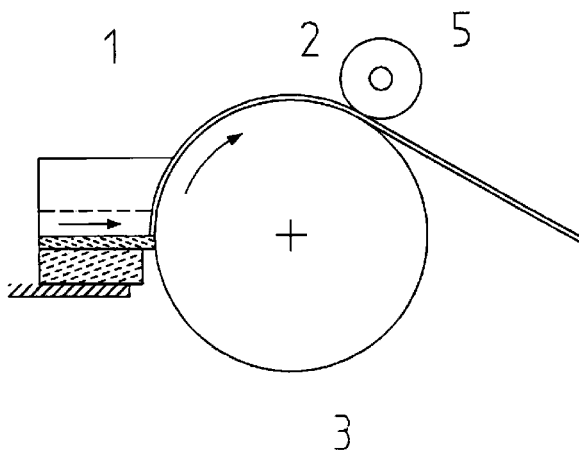
(72) Erfinder: **Tönnessen, Albert, Dr.
65510 Istein (DE)**

(74) Vertreter:
**Kaiser, Dieter Ralf, Dipl.-Ing.
Gundelhardtstrasse 72
65779 Kelkheim (DE)**

(54) Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von Bleigussband

(57) Bei einem Verfahren zur Herstellung von Bleigussband als Vorprodukt für Streckmetallgitter in Bleiakumulatoren durch kontinuierliches Gießen eines Bleistreifens auf die gekühlte Oberfläche einer rotierenden Trommel wird das gegossene Band unmittelbar nach seiner Erstarrung einer Verformung unterzogen, die durch Rekristallisation des Bandmaterials zu einer isotropen Festigkeitsverteilung führt. Die zusätzliche Verformung erfolgt durch eine Dickenreduktion um 1% bis 25%, insbesondere 15% - 25%.

Bei einer Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens ist der rotierenden, gekühlten Walze im Erstarrungsbereich des Bleibandes eine zusätzliche Walze direkt zugeordnet, die eine Verformung des Bleibandes bewirkt, oder der gekühlten, rotierenden Trommel sind eine oder mehrere Walzenpaare direkt nachgeordnet, durch die eine Dickenreduktion des Bandes erfolgt.



Figur 3

EP 0 976 474 A1

Beschreibung

[0001] Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Bleigußband als Vorprodukt für Streckmetallgitter in Bleiakkumulatoren durch Gießen eines Bleistreifens auf die gekühlte Oberfläche einer rotierenden Walze.

[0002] Elektrodengitter für Bleiakkumulatoren werden nach den verschiedensten Verfahren hergestellt. Beispielsweise werden auf Gittergießmaschinen mehrere Gitter auf einmal in feststehende Formen gegossen, oder es wird gemäß der DE-A 30 28 957 ein kontinuierliches Gitterband mittels einer in flüssiges Blei eintauchenden, rotierenden Trommel, die das Gittermuster eingepreßt besitzt, hergestellt.

[0003] In anderen Verfahren werden die Elektrodengitter mit einer Streckmetalltechnik aus einem Bleiband hergestellt. Das dazu erforderliche Bleiband kann beispielsweise gemäß US-A 5462109 durch Gießen eines Bleistreifens auf die gekühlte Oberfläche einer Trommel hergestellt werden.

[0004] Sowohl Bleiband, welches durch Walzen, als auch Bleiband, das durch kontinuierliches Bandgießen hergestellt wird, besitzt allerdings nachteilige Eigenschaften. In beiden Fällen ist das so hergestellte Bandmaterial anisotrop. Bei Walzband ist eine charakteristische Walztextur vorhanden, die zu einer maximalen Zugfestigkeit in Walzrichtung und geringerer Festigkeit senkrecht zur Walzrichtung führt. Bei Gußband, das, wie oben erwähnt, durch kontinuierlichen Guß gegen eine rotierende innen gekühlte Trommel erzeugt wird, ist eine gerichtete Erstarrung mit einer charakteristischen Ausrichtung der Korngrenzen in der Bandrichtung mit einem Neigungswinkel gegen die Bandoberfläche vorhanden, die durch Bandvorschub und die Kühlwirkung der Trommel bestimmt ist. In der Querrichtung fehlt diese bevorzugte Ausrichtung der Korngrenzen völlig. Auch Gußband ist in diesen Sinn anisotrop. Bei der Herstellung von Streckmetall aus Gußband kann die stengelige Kornstruktur mit gegen die Bandoberfläche die geneigten Korngrenzen zu einer unerwünschten Konzentration der Verformung an den Korngrenzen und zur starken Verschiebung der Körner entlang der Korngrenzen führen (R.D. Prengaman „The metallurgy and performance of cast and rolled lead alloys for battery grids“ Journal of Power Sources 67 (1997) 267 - 278, Fig. 7 u. 8. Derartige lokalisierte Verschiebungen entlang der Korngrenzen während der Gitterherstellung sind nicht erwünscht, da sie die mechanische Stabilität des Materials verringern und die Korrosionsneigung verstärken.

[0005] Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung eines Gußbandes und eine dazu geeignete Vorrichtung anzugeben, mit denen die Nachteile der bekannten Verfahren vermieden werden und die Korrosionsbeständigkeit und mechanische Festigkeit der aus dem Band hergestellten Gitter im Bleiakkumulator verbessert werden.

[0006] Diese Aufgabe wird bei einem Verfahren gemäß dem Oberbegriff des Anspruchs 1 durch die im kennzeichnenden Teil des Anspruchs angegebenen Maßnahmen gelöst. In den Unteransprüchen sind vorteilhafte Ausgestaltungen des Verfahrens und eine zur Durchführung des Verfahrens geeignete Vorrichtung angegeben.

[0007] Wie bereits eingangs erwähnt, hat ein durch kontinuierlichen Guß gegen eine rotierende innen gekühlte Trommel hergestelltes Gußband eine charakteristische Struktur mit einer Ausrichtung der Korngrenzen in Bandgußrichtung unter einem Neigungswinkel gegen die Bandoberfläche, der durch die Bandvorschubgeschwindigkeit und die Kühlwirkung der Trommel bestimmt wird. In der dazu senkrechten Querrichtung des Bandes fehlt diese Ausrichtung. Diese Struktur ist in Figur 1 schematisch dargestellt, dabei ist mit B die Bandgußrichtung und mit Q der Wärmeabfluß aus dem gegossenen Band bezeichnet.

[0008] Sowohl für den Streckprozeß als auch für die Verformungseigenschaften des Gitters unter der Wirkung der Zugspannungen, die durch Aufwachsen von Oxidschichten erzeugt werden (Gitterwachstum), ist eine möglichst homogene und isotrope Verteilung der Festigkeit in der Banebene und somit auch der Gitterebene vorteilhaft. Dies wird beim traditionellen Guß von Bleigittern in feststehenden Formen erreicht, da die Abkühlung senkrecht zur Gitterebene erfolgt und damit die Lage der Korngrenzen im wesentlichen senkrecht zur Gitterebene und senkrecht sowohl zu den Oberflächen als auch zur Verlaufsrichtung der Gitterstege unabhängig von der Ausrichtung der Stege in der Gitterebene erfolgt.

[0009] Bei kontinuierlich gegossenem Band können Korngrenzen, je nach den Wärmeabflußverhältnissen im Moment der Erstarrung, d.h. also, abhängig vom Bandvorschub, von der Kühlrate und von der Richtung des Wärmeabflusses beispielsweise um 70° gegen die Bandoberfläche geneigt sein und es können sich somit Schubspannungskomponenten bei Belastung in Richtung der Stegachse ergeben.

[0010] Bei Aushärtungszuständen, bei denen das Korninnere eine höhere Festigkeit hat als die Korngrenze, kann die Korngrenze grundsätzlich zum Schwachpunkt der gesamten Struktur werden. Es kann sogenanntes Korngrenzgleiten erfolgen. Dies gilt allerdings nur für Belastungen, die parallel zur ursprünglichen Bandvorschubrichtung liegen. Senkrecht dazu entspricht die Lage der Korngrenzen der bei Gußgittern. Die Festigkeit des Einzelsteges eines daraus hergestellten Gitters hängt damit in unerwünschter Weise von seinem Drehwinkel zur ursprünglichen Bandrichtung ab.

[0011] Dieser grundsätzliche Nachteil wird durch die erfindungsgemäß unmittelbar auf die Erstarrung folgende Verformung weitestgehend beseitigt, die durch Rekristallisation zu einer isotropen Festigkeitsverteilung führt. Diese zusätzliche Verformung besteht in einer

Dickenreduktion um ca. 1% bis 25%, insbesondere ca. 15% - 25%. Diese Dickenreduktion kann in mehreren Schritten erfolgen, sie sollte jedoch stets so dicht am Erstarrungspunkt des Bandes erfolgen, daß die Bandtemperatur bei der ersten Verformung zwischen 100 und 300°C liegt.

[0012] In Figur 2 ist schematisch eine Vorrichtung zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens dargestellt. Diese besitzt in an sich bekannter Weise einen Vorratsbehälter mit flüssigem Blei 1, aus dem ein Streifen 2 aus Blei auf die innen gekühlte, rotierende Trommel 3 gegossen wird.

[0013] Erfindungsgemäß ist der Vorrichtung zur Herstellung des Gußbandes eine Anordnung mit einem oder mehreren Walzenpaaren 4 direkt nachgeschaltet, die so dicht hinter der Erstarrungszone des aus der Gießanlage auslaufenden Bandes angeordnet sind, daß unter Nutzung der Eigenwärme und bei möglichst geringer zusätzlicher Erwärmung des Bandes eine Dickenreduktion um 1% bis 25%, insbesondere um 15% - 25%, erfolgt, die die gewünschte Rekristallisation, die zu einer isotropen Festigkeitsverteilung führt, auslöst.

[0014] Vorteilhaft ist es, daß der erste Walzvorgang bei einem mehrstufigen Walzvorgang im Bereich des Erstarrungsintervalls der Legierung liegt und dabei zusätzlich eine gleichmäßige Abkühlung der letzten, noch nicht erstarrten Bereiche des Bandes erfolgt und somit die Warmrißbildung unterdrückt wird.

[0015] Gemäß Figur 3 ist unmittelbar im auf die Erstarrung folgenden Bereich des gegossenen Bandes 2 eine zusätzliche Walze 5 angeordnet, die direkt gegen die Gußtrommel 3 arbeitet und die eine zusätzliche geringfügige Verformung erzeugt, die durch Rekristallisation zu einer isotropen Festigkeitsverteilung führt.

[0016] Bei durch Stranggießen von Bleibändern mittels Gießwalzen und nachgeschalteten Abziehwalzen ist es aus der DE-C 33 17 109 bekannt, das Band einer Zugspannung zur Erzeugung eines rekristallisierten Gefüges zu unterwerfen. Allerdings ist ein hoher technischer Aufwand notwendig, um eine konstante Zugspannung auf das aus den Abziehwalzen auslaufende Band auszuüben.

[0017] Durch das erfindungsgemäße Verfahren und die einfach aufgebaute Vorrichtung zur Durchführung dieses Verfahrens wird die Mikrostruktur des Bandes verbessert, und damit die Korrosionsbeständigkeit und die mechanische Festigkeit von aus dem Band hergestellten Streckmetallgittern erhöht. Insbesondere wird die durch das Gießverfahren bedingte nachteilige Ausrichtung der Korngrößen noch während der Bandherstellung und nicht erst zu einem späteren Zeitpunkt eliminiert. Durch das Nachschalten eines oder mehrerer Walzvorgänge, bei denen das kurz zuvor erst erstarrte Gefüge ausreichend stark verformt wird, kann das Material unter der Wirkung der noch hohen Temperatur zumindest teilweise rekristallisieren.

[0018] Dadurch, daß der nachgeschaltete Walzvorgang unmittelbar auf die Erstarrung folgt, wird beim

erfindungsgemäßen Verfahren die Eigenwärme des Bandes genutzt, gegebenenfalls kann jedoch zusätzlich eine kurzzeitige Zwischen- oder Wiedererwärmung durch einen kurzen Ofentunnel oder durch flächige Wärmestrahler erfolgen. Bei der Rekristallisation wird ein globulitisches Gefüge erzeugt, das keine Vorzugslage der Korngrenzen mehr aufweist. Besonders vorteilhaft ist es, daß durch die sekundäre Rekristallisation eine Kornvergrößerung auftritt, was zur gleichzeitigen Reduktion der Korngrenzenanzahl führt. Eine Verringerung der Korngrenzenanzahl hat vorteilhaften Einfluß auf die Korrosionsbeständigkeit der Elektrodengitter. Ein weiterer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens bzw. der erfindungsgemäßen Vorrichtung liegt darin, daß durch die zusätzliche Verformung eine exaktere Steuerung der Banddicke und ein Ausgleich der Banddickenschwankung ermöglicht wird.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Bleigußband als Vorprodukt für Streckmetallgitter in Bleiakкумуляtoren durch kontinuierliches Gießen eines Bleistreifens auf die gekühlte Oberfläche einer rotierenden Trommel, dadurch gekennzeichnet, daß das gegossene Band unmittelbar nach seiner Erstarrung einer Verformung unterzogen wird, die durch Rekristallisation des Bandmaterials zu einer isotropen Festigkeitsverteilung führt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die zusätzliche Verformung durch eine Dickenreduktion um 1% bis 25% erfolgt.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß eine Dickenreduktion um 15% - 25% erfolgt.
4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Dickenreduktion in mehreren Schritten erfolgt.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Bandtemperatur bei den Verformungsschritten zwischen 100 und 300°C liegt.
6. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß der rotierenden, gekühlten Trommel (3) im Erstarrungsbereich des Bleibandes (2) eine zusätzlich Walze (5) direkt zugeordnet ist, die eine Verformung des Bleibandes bewirkt.
7. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß der gekühlten, rotie-

renden Trommel (3) eine oder mehrere Walzenpaare (4) direkt nachgeordnet sind, durch die eine Dickenreduktion des Bleibandes erfolgt.

5

10

15

20

25

30

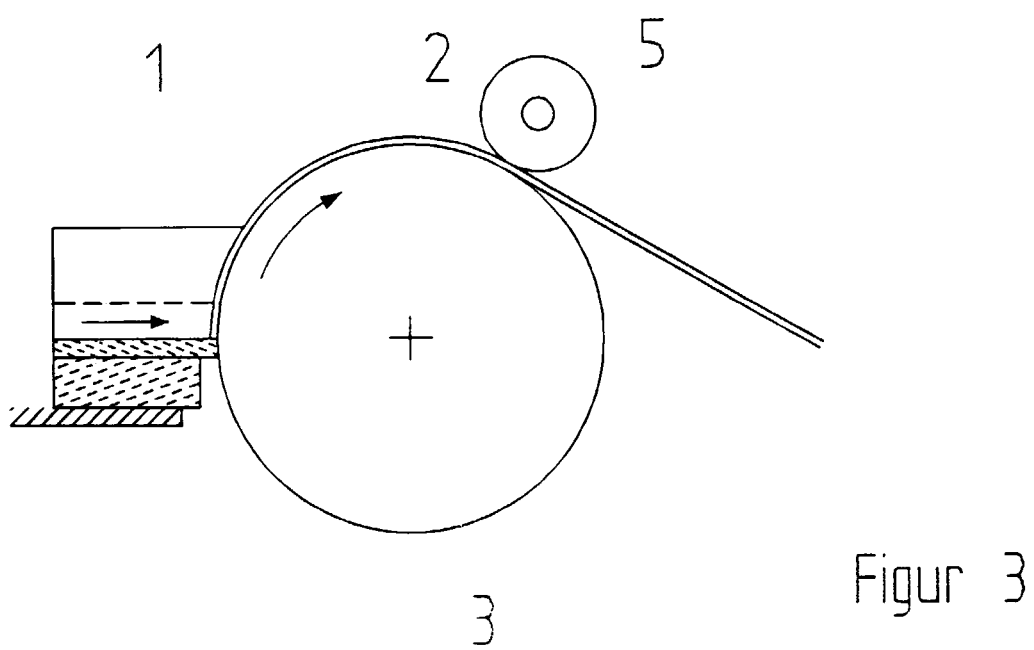
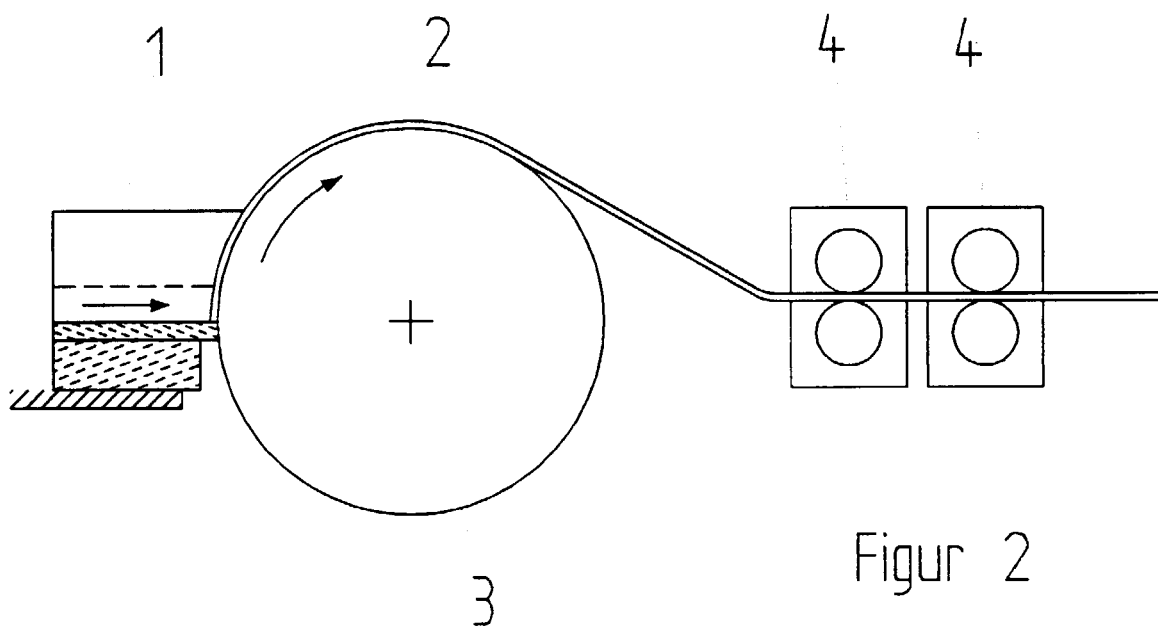
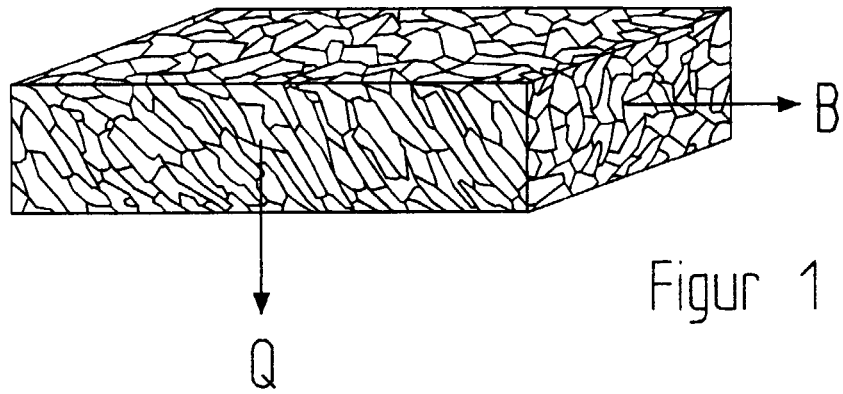
35

40

45

50

55





Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 99 11 3362

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 007, no. 173 (M-232), 30. Juli 1983 (1983-07-30) & JP 58 077747 A (MITSUBISHI JUKOGYO KK), 11. Mai 1983 (1983-05-11) * Zusammenfassung *	6	B22D11/06 B22D11/12 B21B3/00 B22D21/02
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 010, no. 138 (M-480), 21. Mai 1986 (1986-05-21) & JP 60 261642 A (HITACHI SEISAKUSHO KK), 24. Dezember 1985 (1985-12-24) * Zusammenfassung *	6	
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 010, no. 277 (M-519), 19. September 1986 (1986-09-19) & JP 61 099546 A (HITACHI LTD), 17. Mai 1986 (1986-05-17) * Zusammenfassung *	6	
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 018, no. 384 (P-1772), 19. Juli 1994 (1994-07-19) & JP 06 109547 A (CHINO CORP; OTHERS: 01), 19. April 1994 (1994-04-19) * Zusammenfassung *	6	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7) B22D B21B
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 014, no. 262 (M-0981), 6. Juni 1990 (1990-06-06) & JP 02 075449 A (SUMITOMO METAL IND LTD), 15. März 1990 (1990-03-15) * Zusammenfassung *	7	
X	DE 674 691 C (B.BERGHAUS) * Seite 2, Zeile 56 - Zeile 116; Abbildung * --- -/--	7	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 17. November 1999	
		Prüfer Mailliard, A	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 99 11 3362

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
A	US 5 462 109 A (VINCZE ALBERT M ET AL) 31. Oktober 1995 (1995-10-31) * Spalte 5, Zeile 40 - Spalte 8, Zeile 47; Abbildungen 1-3 *	1	
D,A	DE 33 17 109 A (FURUKAWA ELECTRIC CO LTD ;FURUKAWA BATTERY CO LTD (JP)) 17. November 1983 (1983-11-17) * Ansprüche 1-11; Abbildungen 2-4 *	1	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7)
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 17. November 1999	Prüfer Mailliard, A
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 99 11 3362

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

17-11-1999

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
JP 58077747 A	11-05-1983	KEINE	
JP 60261642 A	24-12-1985	KEINE	
JP 61099546 A	17-05-1986	KEINE	
JP 06109547 A	19-04-1994	KEINE	
JP 02075449 A	15-03-1990	KEINE	
DE 674691 C		KEINE	
US 5462109 A	31-10-1995	AT 140172 T	15-07-1996
		AU 690524 B	30-04-1998
		AU 5105493 A	26-04-1994
		BR 9307183 A	30-03-1999
		CA 2146124 A	14-04-1994
		WO 9407629 A	14-04-1994
		DE 69303614 D	14-08-1996
		DE 69303614 T	07-11-1996
		EP 0664736 A	02-08-1995
		ES 2092331 T	16-11-1996
		FI 951599 A	31-05-1995
		HU 71371 A	28-11-1995
		JP 8503660 T	23-04-1996
		MX 9306164 A	31-01-1995
		NO 951308 A	29-05-1995
		NZ 248779 A	27-02-1996
		PL 308259 A	24-07-1995
DE 3317109 A	17-11-1983	JP 1474663 C	18-01-1989
		JP 58196149 A	15-11-1983
		JP 63021563 B	07-05-1988
		AU 562094 B	28-05-1987
		AU 1418883 A	17-11-1983
		CA 1213814 A	11-11-1986
		FR 2526690 A	18-11-1983
		GB 2121706 A,B	04-01-1984
		US 4498519 A	12-02-1985
		ZA 8303369 A	25-01-1984

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82