

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 81104107.8

51 Int. Cl.³: **B 22 C 9/06**
B 22 D 25/04, H 01 M 4/84

22 Anmeldetag: 29.05.81

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
08.12.82 Patentblatt 82/49

84 Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE FR GB IT LI NL SE

71 Anmelder: Rosenthal Technik AG
Postfach 1508 Wittelsbacherstrasse 49
D-8672 Selb/Bayern(DE)

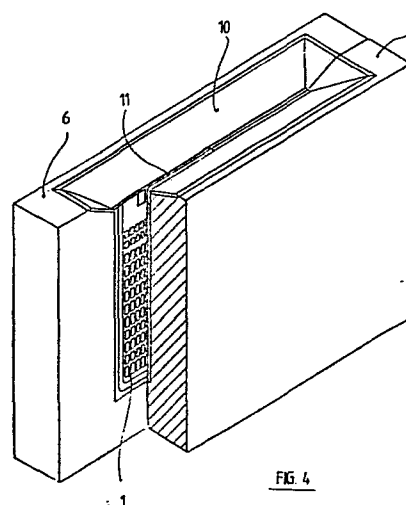
72 Erfinder: Schindler, Stefan Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.
Häusellohweg 42
D-8672 Selb/Bayern(DE)

72 Erfinder: Wedemeyer, Reinhard Keramik-Ing. grad.
Gerhard-Hauptmann-Strasse 8
D-8591 Waldershof(DE)

72 Erfinder: Schelter, Heinrich Keramik-Ing. grad.
Unterweissenbach 75
D-8672 Selb/Bayern(DE)

54 **Keramikauskleidung für Metall-Giessformen sowie ihre Verwendung als auch Verfahren zu ihrer Herstellung.**

57 Keramikauskleidung für Metallgießformen (6, 7), insbesondere zum Gießen von einstückigen flachen Metallkörpern. Die keramische Negativform (1) besteht zum Beispiel aus Aluminiumtitanat bzw. Siliziumnitrid, die von Metallen und deren Legierungen nicht benetzbar sind. Solche Keramikauskleidungen eignen sich besonders zum Gießen von Metallgittern für Akkumulatoren. Die keramische Negativform kann besonders vorteilhaft durch Prägen von Folien hergestellt werden.



EP 0 065 996 A1

Rosenthal Technik AG

Selb, den 25. Mai 1981

Re/li/EP 1355

B e s c h r e i b u n g

Keramikauskleidung für Metall-Gießformen sowie ihre Verwendung
als auch Verfahren zu ihrer Herstellung

5

Die Erfindung bezieht sich auf Auskleidungen für Metall-Gieß-
formen zur Erzeugung von flachen Metallkörpern, insbesondere
für Akkumulatoren und Verfahren zur Herstellung solcher Aus-
kleidungen. Mit den erfindungsgemäßen Maßnahmen sollen ferner
10 die Strukturen solcher flachen Metallkörper optimiert werden,
d. h. die Teile sollen dünner und gleichmäßiger hergestellt
werden, da die Fertigung von Akkumulatoren stets unter dem
Gesichtspunkt der Kostensenkung und der Verbesserung des
Leistungsgewichts erfolgt. Dies gilt auch insbesondere zur
15 Herstellung der üblichen Gitter für Starter-Batterien.

Gießvorrichtungen zur Herstellung von Akkumulatorengittern sind
aus der DE-GM 78 25 546 bekannt. Ferner geht aus der Literatur-
stelle "Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie" 7. Bd.,
20 3. Auflage, Verlag Urban - Schwarzenburg/München/Berlin - 1956,
auf Seite 778 hervor, daß man insbesondere die Bleigitter in
heizbaren, aufklappbaren Gießformen herstellt. Um die Gieß-
temperatur zwischen 150 bis 250 °C möglichst gleichmäßig zu
halten, kann auch noch eine Wasserkühlung der Gießform vorge-
25 sehen werden, wie aus der DE-AS 22 60 355 hervorgeht.

Die üblichen Gießformen zur Herstellung der Akkumulatoren-gitter bedürfen einer Vorbehandlung, wie in der Literaturstelle C. Drotschmann "Blei-Akkumulatoren", Verlag Chemie GmbH Weinheim/Bergstraße, 1951, Seite 113 ff beschrieben wird. Das Beschichten der sorgfältig gereinigten Gießform mit einer Schlichte z. B. einer Korkmehl-Wasserglas-Aufschlammung oder handelsüblichen Zirkonschlichten, erfolgt mittels Spritzpistole. Wichtig für die Haltbarkeit des Überzuges wie auch die Herstellung von Gittern mit gleichbleibender Qualität ist eine gleichmäßig dünne Auflage. Zeigen die Abgüsse an der gleichen Stelle Fehler, so kann der Überzug mittels eines keilförmigen Holzstäbchens an den entsprechenden Stellen geglättet werden. Weist das gegossene Gitter aber unsaubere Oberflächen auf, muß der gesamte Überzug mechanisch und/oder chemisch entfernt werden. Die gereinigten Formen müssen dann sorgfältig mit Wasser ausgekocht und nachgespült werden. Das Berühren der gesäuberten Form mit den Fingern muß unbedingt vermieden werden, da geringste Spuren von Fett das Haftungsvermögen des Überzuges beeinträchtigen. Dieses Verfahren ist insgesamt sehr zeitaufwendig und kapazitätsmindernd. Eine weitere Möglichkeit zum Auftragen einer thermischen Schutzschicht ergibt sich auch darin, indem man die Gießform mit einer Mischung aus Talkum und Formpuder gemäß Seite 118 der genannten Literaturstelle "Blei-Akkumulatoren" einpudert. Bei gepuderten Gießformen muß vor jeder Schicht die Form vom verbranntem Talkum/Formpuder-Gemisch gesäubert werden. Die Reinigung der gepuderten wie auch der geschlichteten Gießform bedingt einen Verschleiß, der früher oder später eine aufwendige Nachbearbeitung erforderlich macht. Außerdem erfolgt das Schlichten bzw. Einpudern der Form wie auch das Glätten der thermischen Schutzschicht per Hand, so daß die Qualität des Überzuges und damit auch des metallischen Abgusses stark von der Person abhängt, die diese Arbeiten ausführt. Das Aufbringen eines Überzuges bzw. einer Schlichte geht auch aus der DE-AS 22 60 335, Absatz 3, Zeile 5 - 13 hervor.

Auch läßt sich beim Gießen solcher Metallgitter feststellen, daß die geschmolzene Bleilegierung nicht immer jeden Teil der Gießform erreicht, selbst wenn die Temperatur der Gießform relativ hoch ist. Dies führt zu vermehrtem Ausschuß beim Gießvorgang. Ein weiterer Nachteil des bekannten Gießverfahrens mit geschlichteten oder gepuderten Gießformen ist darin zu sehen, daß die Maßgenauigkeit der gegossenen Gitterplatten unzureichend ist, was zu Schwierigkeiten bei der automatisierten Herstellung von Bleiakkumulatoren führt. Außerdem beinhaltet die Herstellung der derzeit verwendeten Gießformen bzw. deren Nachbearbeitung ein arbeitsintensives und aufwendiges Kopierfräsen der metallischen Gießformen.

Aufgabe der Erfindung ist damit die Schaffung einer Auskleidung für Metallgießformen, die leicht und schnell auswechselbar ist wie auch einfach und kostengünstig nach einem Massenfertigungsverfahren herstellbar ist. Insbesondere soll durch die keramische Auskleidung der Gießform die Qualität des Abgusses verbessert und besser reproduzierbar gemacht werden, die Gießkapazität durch Wegfallen des Schlichtens/Einpuderns und der damit verbundenen aufwendigen Nachbearbeitung erhöht werden, und insgesamt die Wirtschaftlichkeit der Metallkörper-Herstellung verbessert werden. Eine weitere Aufgabe der Erfindung ist die Angabe eines zweckmäßigen Herstellungsverfahrens für Auskleidungen von Metall-Gießformen.

Diese Aufgabe, insbesondere zum Gießen von einstückigen flachen Metallkörpern, wird dadurch gelöst, daß die geteilte Negativform aus einer gebrannten Keramik besteht, die in die jeweiligen Teile einer Metallgießform eingesetzt sind.

Die auf die Schaffung eines Verfahrens gerichtete Teilaufgabe wird dadurch gelöst, daß eine keramische Folie gegossen wird, die Folien auf Rohmaß gestanzt oder geschnitten werden, die Folien in einer Matrice bei 20 bis 120 °C und einem Druck von 5 bis 100 bar geprägt werden, danach die organischen Bestandteile wie Binder, Plastifizierungsmittel und Weichmacher in der Folie bei 300 bis 500 °C ausgebrannt werden und anschließend die geprägten Folien bei 1300 °C bis 1500 °C gesintert werden.

Eine andere Möglichkeit zur Herstellung solcher keramischen Auskleidungen, die insbesondere dickwandig sein sollen, besteht darin, daß das Prägen der Negativform durch Trockenpressen unter Verwendung eines Granulats erfolgt.

Vorzugsweise weist die keramische Negativform Vorsprünge auf, die den späteren Öffnungen des gegossenen Metallgitters entsprechen. Die insbesondere vorteilhafte Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Gegenstandes besteht darin, daß die Rückwände der geteilten keramischen Negativform eine rippenförmige Struktur besitzen. Die Berippung der Rückwand der keramischen Auskleidung führt zu einer Oberflächenvergrößerung und damit zu einem guten Wärmeabfluß nach dem Gießvorgang; die Ausgestaltung der Rückwand mit Kanälen schafft dagegen die Möglichkeit einer unmittelbaren Kühlung des gegossenen Metallkörpers mittels Gas oder Flüssigkeit. In beiden Fällen wird ein schnelles Erstarren und damit Entfernen des Gießlings aus der Gießform erreicht.

Ferner sei in diesem Zusammenhang bemerkt, daß neben der guten Temperaturwechselbeständigkeit der hier ausgewählten keramischen

Werkstoffe wie Aluminiumtitanat und Siliziumnitrid durch die Nichtbenetzbarkeit dieser Werkstoffe durch Blei, Bleilegierungen und andere für die Metallkörperherstellung in Betracht kommende Metalle und Metallegierungen ein Ankleben der gegossenen Metallkörper an der Gießform vermieden wird. Insgesamt ist festzustellen, daß bei Verwendung von keramischen Auskleidungen die Metallgießformen kostengünstiger herstellbar sind, da das Kopierfräsen der negativen Gitterstruktur bzw. die Nachbearbeitung der Metall-Gießform nicht mehr notwendig ist. Die Keramikauskleidungen selbst lassen sich leicht und schnell auswechseln als auch die Formtreue der Keramik bringt eine Kapazitätserhöhung der Gießanlage mit sich. Dieser Aspekt ist besonders wichtig im Hinblick auf die derzeitigen Bemühungen, diese Gitterstrukturen zu optimieren, d. h. sie dünner und gleichmäßiger herzustellen.

Die Herstellung der Keramikauskleidung erfolgt nach bekannten Verfahren. Die Keramikfolien werden nach dem Doctor-Blade-Verfahren hergestellt, wobei die Folienstärke zwischen 0,4 bis 1,2 mm beträgt. Je nach den Erfordernissen - Stärke und Struktur der Keramikauskleidung - können einzelne Folienlagen vor oder nach dem Prägen zusammenlaminiert werden. Unter Laminieren wird das Verbinden einzelner Folien unter Druck und gegebenenfalls Temperatur mittels eines Laminiermittels verstanden, das im wesentlichen die gleiche Zusammensetzung wie das Folienmaterial selbst hat. Das Prägen der Einzelfolien oder Folienpakete erfolgt mittels einer heizbaren Matrize mit einem Druck von 5 bis 100 bar und Temperaturen von 20 bis 120 °C. Das Ausheizen der organischen Bestandteile erfolgt anschließend bei ca. 300 bis 500 °C. Bei Keramikauskleidungen, die einer Nachbearbeitung bedürfen, erfolgt ein Vorsintern des geprägten Laminats bei ca. 1000 bis 1100 °C. Mit diesem Verfahren wird in höchst vorteilhafter Weise erreicht, daß ein Schlichten bzw. Auftragen einer thermischen Schutzschicht auf die Metallgießform nicht mehr notwendig ist, die beim Stand der Technik

häufig zu Fehlern bei der Produktion von Metallgittern führte. Außerdem fällt das Säubern weg, wenn die Schutzschicht beschädigt ist oder sich im Laufe der Zeit verschlissen hat. Durch die erfindungsgemäß hergestellten Keramikauskleidungen ergibt sich auch eine Verringerung des Ausschusses und damit wesentliche Verbesserung der Wirtschaftlichkeit des Verfahrens, indem die verwendeten Keramiken von Blei und dessen Legierungen wie auch anderen für die Gitterherstellung in Frage kommenden Metallen und -legierungen nicht benetzt werden. Auch jede beliebige Gitterstruktur ist auf einfachste Weise durch Prägen herstellbar.

Ein Ausführungsbeispiel der Erfindung wird anhand der Zeichnungen dargestellt und im folgenden näher beschrieben. Es zeigen:

Fig. 1: Keramikauskleidung für die Gießform in Draufsicht.

Fig. 2: Schnitt gemäß der Linie A-B gemäß der Ausführungsformen mit gerippter Rückwand.

Fig. 3: Schnitt gemäß der Linie A-B, wobei die Rückwand Kühlkanäle aufweist.

Fig. 4: Gesamtansicht der Gießform mit eingelegten Keramikauskleidungen.

Die in Fig. 1 dargestellte keramische Negativform 1 wird entweder durch Prägen einer Folie oder durch Trockenpressen eines keramischen Granulats hergestellt. Für besondere Anwendungsfälle, z. B. für die Herstellung von Gittern für Akkumulatoren weist sie eine rechtwinkelige Form auf. Die Dicke der Keramik-

auskleidung liegt über 0,5 mm. Eine Änderung der gewinkelten Form entweder in eine Kreis- oder Ellipsen-Form ist ohne weiteres möglich, indem lediglich die Prägevorrichtung modifiziert wird. Die Negativform 1 beinhaltet dabei drei Randseiten 2 sowie ein Oberteil 3 von dem hier der Einguß erfolgt. Auf der späteren Gießseite befinden sich zahlreiche Vertiefungen 12, die später die Gitterstruktur des gegossenen Gegenstandes 11 ergeben sowie Vorsprünge 4, die die Öffnungen des späteren Gitters ergeben. Die Vorsprünge 4 weisen gegebenenfalls Spaltöffnungen 5 auf, damit während des Gießvorganges die Luft entweichen kann. Die Vertiefungen 12 haben je nach Struktur des herzustellenden Gitters einen halbrunden oder eckigen Querschnitt, wobei die Tiefe dieser Vertiefungen 12 die Hälfte der Stärke des herzustellenden Gitters beträgt, z. B. 0,6 mm beim Rahmen bzw. 0,4 mm beim Gitternetzwerk.

Zwei Variationen der Ausführungsform ergeben sich aus dem Schnitt längs der Linie A-B der Fig. 1. In Fig. 2 sind nicht nur die Vertiefungen 12 und Erhöhungen 4 auf der Gießseite zu sehen, sondern auch die rippenförmige Struktur 8 der Rückwand. Die rippenförmige Struktur mit einer Breite z. B. vom 0,7 mm bis 2 mm, einer Rippenhöhe z. B. bis 1,5 mm und einem Rippenabstand von z. B. 1,5 bis 5 mm dient zur Oberflächenvergrößerung und damit zur besseren Wärmeableitung wie auch zusätzlich als Positionierungshilfe beim Einpassen der Keramikauskleidung in die Metallgießform 6, 7.

In Fig. 3 dagegen weist die Rückwand Kühlkanäle 9 zur unmittelbaren Kühlung des gegossenen Metallkörpers nach dem Gießen auf. Die Abmessungen der Kanäle betragen z. B. 0,4 x 0,4 mm bis 2 x 2 mm, die Stegbreite zwischen den einzelnen Kanälen z. B. 0,4 bis 1 mm.

Die Gießform für die Herstellung eines metallischen Gitters ist in Fig. 4 dargestellt. Die Gießform besteht aus einer geteilten metallischen äußeren Form 6, 7, in der die geteilten keramischen Negativformen 1 eingesetzt sind. Das flüssige Metall läuft über den Eingußtrichter 10 in die gegebenenfalls vorgewärmte, mit Keramik ausgekleidete Negativform 1. Die keramischen Negativformteile 1 können auch mehrere Stifte, Löcher oder eingeprägte Vertiefungen aufweisen, so daß eine genaue Positionierung der Keramikauskleidung in der Gießform möglich ist. Nach den Erstarren wird die Metallgießform geöffnet und der Metallkörper entnommen.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Keramikauskleidung erfolgt im Prinzip nach bekannten Verfahren. Sie umfaßt folgende Verfahrensschritte: die Masseaufbereitung, die Folienherstellung nach dem Doctor-Blade-Verfahren, das Stanzen/Schneiden der Folien auf die erforderlichen Abmessungen, das Zusammenlaminiere der einzelnen Folien bis zur erforderlichen Stärke der Keramikauskleidung, das Prägen der Folie, das Ausheizen der organischen Bestandteile und das Sintern. Ist außer dem Prägevorgang noch eine weitere Bearbeitung erforderlich, wird nach dem Ausheizen vorgesintert, bearbeitet und dann erst gesintert.

Der Feststoffgehalt der Gießmasse für die Aluminiumtitanat- wie auch bei der Siliciumnitrid-Folie beträgt zwischen 60 bis 95 Gew.-%, der Anteil der organischen Bestandteile wie Weichmacher, Plastifizierungs- und Bindemittel entsprechend 40 bis 50 Gew.-%. Bei der Auswahl der Ausgangsrohstoffe ist darauf zu achten, ob lösungsmittelhaltige Folien oder Wasserfolien hergestellt werden. Bei lösungsmittelhaltigen Folien, die zum Beispiel mit Trichloräthylen-Äthanol als Lösungsmittel und Polyvinylbutyral als Bindemittel hergestellt sind, ist es notwendig, die Folien vor dem

Prägen mit einer Lösung ungesättigter Carbonsäuren oder mit ölhaltigen Flüssigkeiten zu weichen. Das Prägen selbst erfolgt mit einer Matrize bei Temperaturen zwischen 20 und 120 °C und Drücken zwischen 5 und 100 bar. Beim oben erwähnten Beispiel erfolgt dieser Verfahrensschritt bei 20 °C und 30 bar. Das Verhältnis von Prägtiefe zu Folienstärke hängt im wesentlichen von der Zusammensetzung der Folie ab, kann aber beispielsweise 3 : 1 betragen. Beim Prägevorgang werden auch die entsprechenden Positionierungshilfen mit erzeugt.

Das Ausbrennen der organischen Bestandteile erfolgt bei Temperaturen zwischen 300 °C bis 500 °C, wobei das zu wählende Temperatur-Zeit-Programm von der Art und Menge der verwendeten organischen Bestandteile bestimmt wird. Der Sinterprozeß erfolgt bei Temperaturen zwischen 1300 °C und 1500 °C, bei Aluminiumtitanat beispielsweise zwischen 1300 und 1400 °C, bei Siliciumnitrid zwischen 1300 °C und 1500 °C.

Diese beschriebene Keramikauskleidung weist im wesentlichen eine flache Rückseite auf. Soll die Oberfläche der Rückseite vergrößert werden, um den Wärmeabfluß nach dem Gießvorgang zu verbessern, können beim Prägen der Negativform gleichzeitig Rippen auf der Rückseite erzeugt werden, indem der glatte Oberstempel der Matrize durch einen Stempel mit der entsprechenden Rippenstruktur ersetzt wird. Die Erzeugung von kanalförmigen Strukturen auf der Rückseite der Keramikauskleidung zur indirekten Kühlung des gegossenen Metallkörpers erfolgt in analoger Weise, jedoch muß hier eine zweite geprägte Folie mit Rippenstruktur und glatter Rückseite hergestellt werden, die dann anschließend mit der geprägten Folie, die die Negativform und die Rippenstruktur auf der Rückseite aufweist, zusammenlaminiert wird. Nach diesem Vorgang werden dann die organischen Bestandteile ausgeheizt und die Keramikkomponenten wie beschrieben gesintert.

Rosenthal Technik AG

Selb, den 27.05.1981
Re/li/EP 1355

P a t e n t a n s p r ü c h e

- 5 1. Auskleidungen für Metallgießformen, insbesondere zum Gießen von einstückigen flachen Metallkörpern, dadurch gekennzeichnet, daß die geteilte Negativform (1) aus einer gebrannten Keramik besteht, die in die jeweiligen Teile (6, 7) einer Metallgießform eingesetzt sind.
- 10 2. Keramische Auskleidungen für Metallgießformen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Negativform (1) Vorsprünge (4) aufweist, die den späteren Öffnungen des gegossenen Metallgitters entsprechen.
- 15 3. Keramische Auskleidungen für Metallgießformen, dadurch gekennzeichnet, daß die Rückwände der geteilten Negativform (1) eine rippenförmige Struktur (8) besitzen.
4. Keramische Auskleidungen für Metallgießformen, dadurch gekennzeichnet, daß die Rückwand der Negativform (1) Kühlkanäle (9) aufweist.
- 20 5. Keramische Auskleidungen für Metallgießformen nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß als keramischer Werkstoff Aluminiumtitanat verwendet ist.

6. Keramische Auskleidungen für Metallgießformen nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß als keramischer Werkstoff Siliziumnitrid verwendet ist.
- 5 7. Verfahren zur Herstellung von keramischen Auskleidungen für Metallgießformen, dadurch gekennzeichnet, daß
- a) eine keramische Folie gegossen wird,
 - b) die Folien auf Rohmaß gestanzt oder geschnitten werden,
 - c) die Folien in einer Matrice bei 20 bis 120 °C und einem
 - 10 Druck von 5 bis 100 bar geprägt werden,
 - d) danach die organischen Bestandteile wie Binder, Plastifizierungsmittel und Weichmacher der Folie bei 300 bis 500 °C ausgebrannt werden,
 - e) und anschließend die geprägten Folien bei 1300 bis 1500 °C
 - 15 gesintert werden.
8. Verfahren zur Herstellung von keramischen Auskleidungen für Metallgießformen nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die auf Lösungsmittelbasis hergestellte keramische Folie vor
- 20 dem Prägen in einer öl- oder einer ungesättigte Carbonsäuren enthaltenden Lösung geweicht wird.
9. Verfahren zur Herstellung von dickwandigen keramischen Auskleidungen für Metallgießformen, dadurch gekennzeichnet, daß
- 25 das Prägen der Negativform durch Trockenpressen unter Verwendung eines Granulats erfolgt.
10. Verwendung von gesinterten Keramikauskleidungen nach den Ansprüchen 1 bis 6, insbesondere hergestellt nach dem Anspruch 7,
- 30 zum Gießen von Metallgittern aus Blei bzw. Bleilegierungen oder anderen Metallverbindungen für Akkumulatoren.

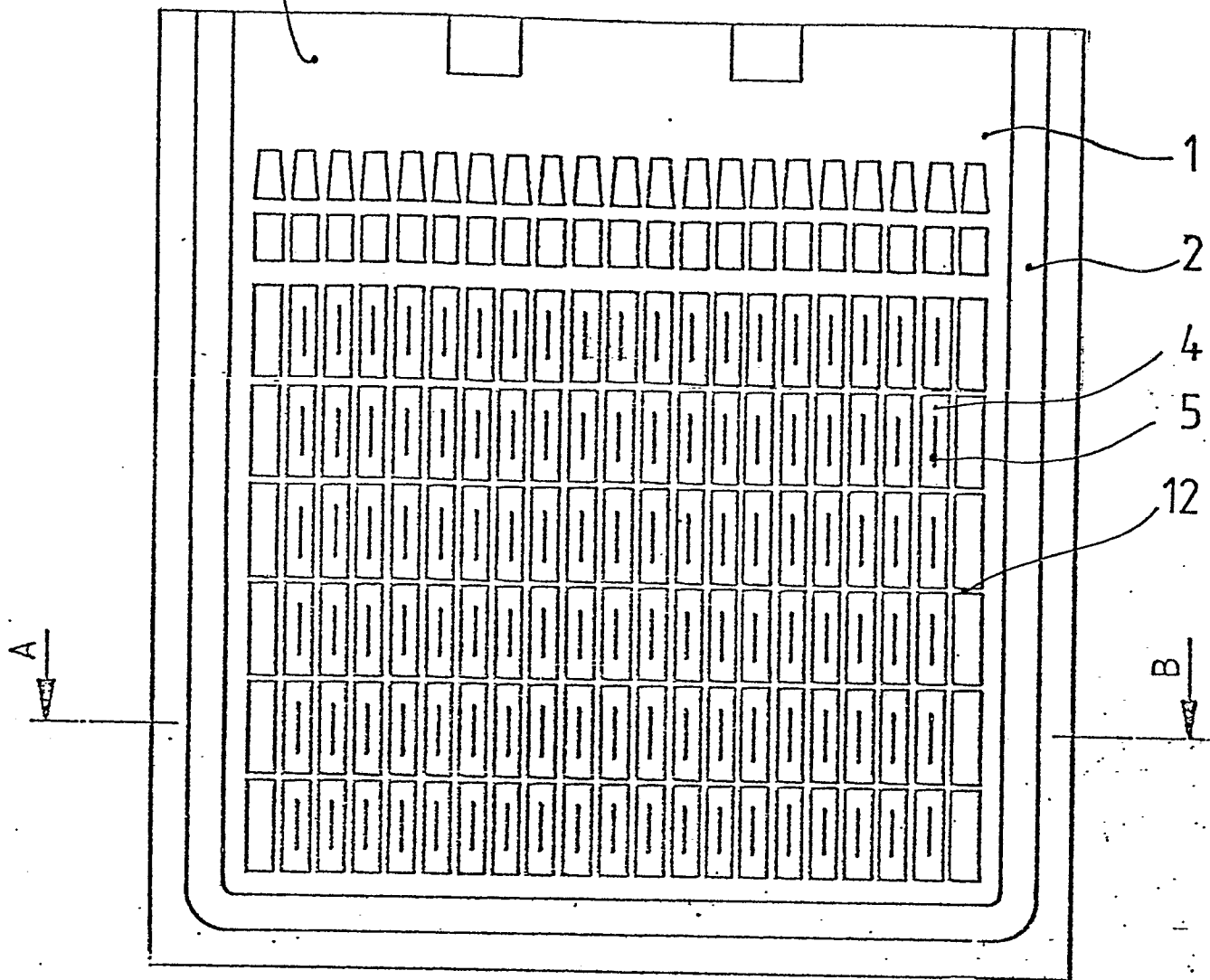


FIG. 1

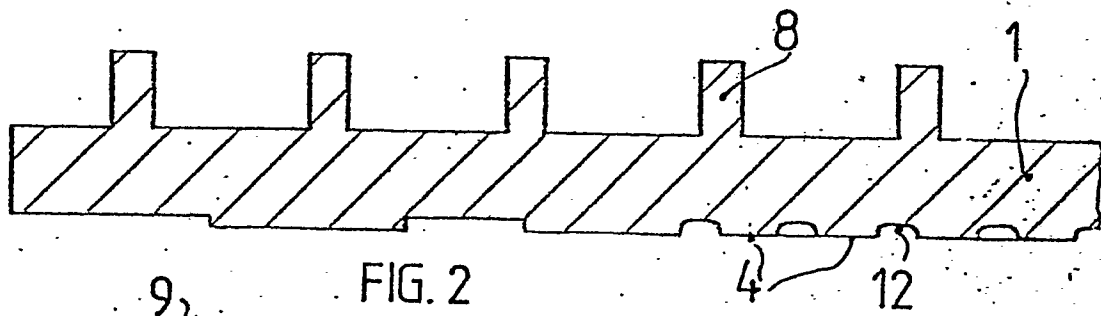


FIG. 2

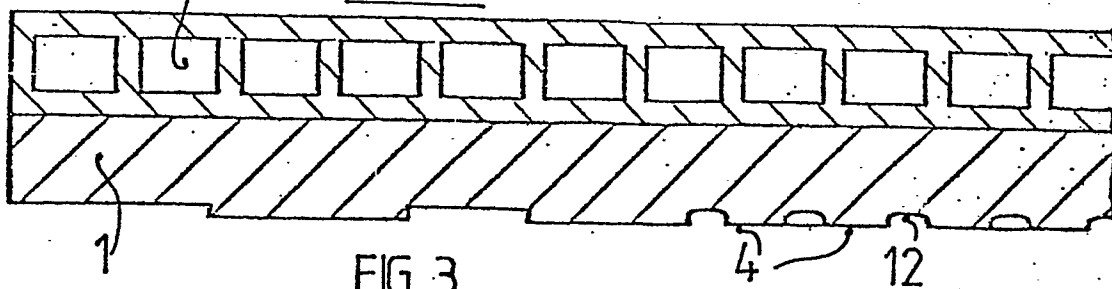


FIG. 3

2/2

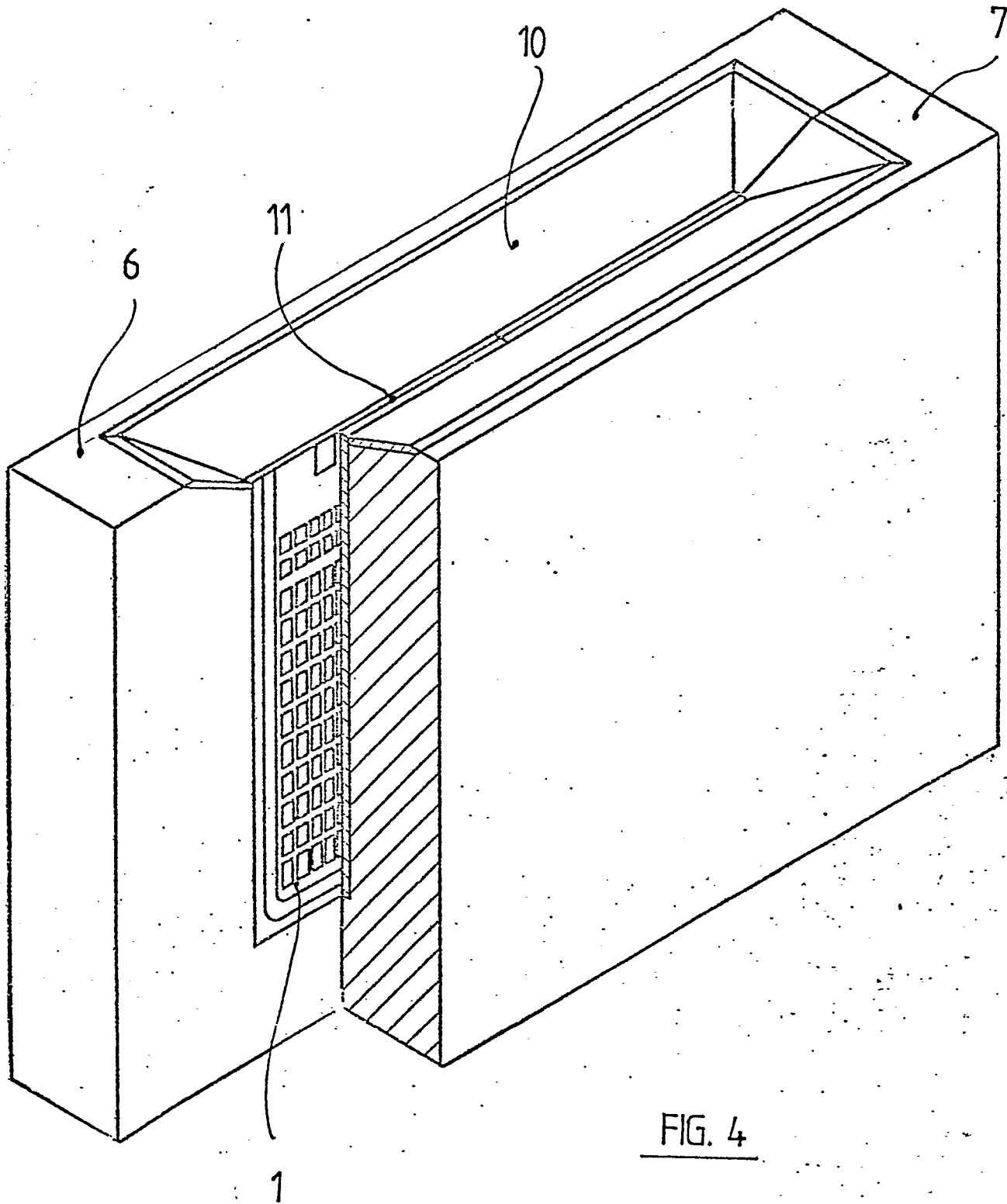


FIG. 4

RTEP 1355

0065996



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 81 10 4107.8

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. ³)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
A	DE - C - 825 454 (NOLEIKO GMBH) * Anspruch 2 *	1	B 22 C 9/06 B 22 D 25/04 H 01 M 4/84
	DE - C - 860 242 (N.V. PHILIPS) * Anspruch 1 *	1	
	DE - U1 - 8 029 724 (LAHNWERK HUPPERT GMBH & CO.) * Ansprüche 1,5 *	1	
	DE - A - 2 108 626 (VEREINIGTE ALUMINIUM-WERKE AG) * Fig. *	1	B 22 C 9/00 B 22 D 25/00 H 01 M 4/00
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. ³)
			KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE
			X: von besonderer Bedeutung A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: kollidierende Anmeldung D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument &: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
☒ Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort Berlin		Abschlußdatum der Recherche 19-01-1982	Prüfer GOLDSCHMIDT