

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 581 170 A1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: **93111610.7**

(51) Int. Cl.⁵: **B22D 25/04, B22C 9/06**

(22) Anmeldetag: **20.07.93**

(30) Priorität: **21.07.92 DE 4224078**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
02.02.94 Patentblatt 94/05

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE ES FR GB GR IT LI LU PT SE

(71) Anmelder: **HAGEN BATTERIE AG**
Coesterstrasse 45
D-59494 Soest/Westfalen(DE)

(72) Erfinder: **Wiedenmann, Reinhold**
Barbarossastrasse 48
D-59555 Lippstadt(DE)
Erfinder: **Berger, Karl-Christoph, Dipl.-Ing.**
Rennweg 21
D-59505 Bad Sassendorf(DE)
Erfinder: **Nann, Eberhard, Dr.**
Schmückersweg 2
D-59494 Soest/Westfalen(DE)

(74) Vertreter: **Manitz, Gerhart, Dipl.-Phys. Dr. et al**
Manitz, Finsterwald & Rotermund
Patentanwälte
Postfach 22 16 11
D-80506 München (DE)

(54) **Gittergiessform zum Giessen von Akkumulatoren-Bleigittern und Verfahren zu deren Herstellung.**

(57) Eine Gittergießform zum Gießen von Akkumulator-Bleigittern weist zwei gegeneinander legbare Platten (11, 12) auf, in deren einander gegenüberliegenden Formflächen ein zum herzustellenden Bleigitter komplementäres Gießprofil (13) vorgesehen ist. Die Platten (11, 12) weisen außerdem einen Grundkörper (14, 15) auf, der auf der Profilseite mit einer thermischen Isolierschicht (16, 17) aus Hochtemperatur-Faserkeramik versehen ist, die auf der vom Grundkörper (14, 15) abgewandten Seite mit hochverschleißfestem Metalloxid (18, 19) beschichtet ist.

EP 0 581 170 A1

Die Erfindung betrifft eine Gittergießform zum Gießen von Akkumulator-Bleigittern nach dem Oberbegriff des Patentanspruchs 1 und ein Verfahren zu dessen Herstellung.

Zur Herstellung von Akkumulator-Bleigittern im Schwerkraftguß werden im allgemeinen derartige Gittergießformen aus Stahl und Grauguß verwendet. Die Geometrie des herzustellenden Bleigitters wird durch spanabhebende Bearbeitung in die Grundkörper eingebracht mit einem gewissen Zuschlag für die im Druckluft-Spritzverfahren aufzubringende thermische Isolierschicht, welche aus Korkmehlen mit Korngrößen <200 mesh besteht, die mit einem Bindemittel, z.B. Wasserglas oder Relatin versetzt sind. Die Suspension von Korkmehl und Bindemittel wird mit einer Spritzeinrichtung auf die bereits mit dem Gießprofil versehene Formfläche des Grundkörpers aufgebracht. Die Schichtdicke der thermische Isolierschicht beträgt ca. 0,15 mm. Die thermische Isolierschicht erfüllt gleichzeitig die Funktion eines Formtrennmittels.

Die Formtemperierung, welche notwendig ist, um die entsprechenden Fertigungsparameter zu erreichen, erfolgt durch im Grundkörper vorgesehene Kühlkanäle, durch die ein geeignetes Fluid hindurchgeleitet wird. Zu Arbeitsbeginn wird die Gießform durch entsprechende Zusatzheizungen auf das gewünschte Temperaturniveau gebracht. Dann wird das Bleigitter gegossen, und nach einer gewissen Zeit wird die Form durch Einleiten eines Kühlmittels in die Kühlkanäle gekühlt.

Die thermische Isolierschicht verhindert dabei eine zu schnelle Erstarrung der Bleischmelze.

Ein Problem bei den bekannten Gittergießformen besteht darin, daß die Standzeit der aufgebrachten thermischen Isolierschicht begrenzt ist und daß durch kontinuierliche Abnutzung das Gewicht des hergestellten Bleigitters sich verändern kann. Dies erfordert auch je nach Produktart eine Nachbesserung der Isolierschicht oder sogar täglich eine Entfernung und einen völligen Neuaufbau derselben.

Ursache für den Verschleiß des Formbeschichtungsmaterials ist die hohe thermische Belastung durch die Betriebstemperatur der Form und die Schmelzentemperatur sowie die Fließgeschwindigkeit der flüssigen Bleilegierung.

Die Gießformen sind der Gittergeometrie entsprechend aus zwei Platten von z.B. 30 bis 50 mm Dicke aufgebaut. Als Gießformmaterial eignet sich auch Gußeisen mit Kugelgraphit oder für weniger anspruchsvolle Formen der preisgünstige und schneller zu beschaffende Grauguß.

Es ist bereits ein Verfahren zur Herstellung einer Vorrichtung zum Gießen von Bleigittern für elektrische Akkumulatorenplatten bekannt (DE 35 29 725 A1, DE 36 03 657 A1), die ein keramisches Material enthält, dessen Oberfläche die Gießform

bildet und in direkter Berührung mit dem in die Form einlaufenden Schmelzgut steht, wobei das keramische Material eine hohe Porosität besitzt und durch Flammgespritzen hergestellt ist. Die flammgespritzte Keramikschrift wird durch mechanisches, materialabtragendes Bearbeiten der exakten Kontur des Gießteils angepaßt. Eine zwischen dem Grundkörper und der Metalloxidschicht befindliche Zwischenschicht dient der Haftvermittlung. Nachteilig bei dem bekannten Verfahren ist einerseits das Fehlen einer thermischen Isolierung und zum anderen das Erfordernis einer mechanischen Nachbearbeitung der harten Keramikschrift.

Weiter ist bereits eine Gießform aus zwei Formhälften zur Herstellung von Gitterplatten für Bleiakkulatoren, die als Negativform in die jeweiligen Teile eines äußeren metallischen Formträgers eingesetzt sind, bekannt (EP 219 610 B1), wobei die Gießform aus einem hochporösen Vlies aus Mikrofasern gebildet ist. Diese vorbekannte hochporöse Faservlies-Form bedarf für den Metallguß keiner weiteren Oberflächenbehandlung mit einem Trennmittel oder Isoliermaterial. Die Mikrovlies-Formen sind nicht frei von Verschleiß; sie können jedoch schnell gegen ein neues Formenpaar ausgetauscht werden. Die Faservlies-Formen werden also bewußt so hergestellt, daß sie nur eine begrenzte Lebensdauer haben.

Die Erfindung will eine weitere Gittergießform zum Gießen von Akkumulator-Bleigittern im Schwerkraft- bzw. Druckgußverfahren schaffen, welche als Träger für aktive Massen bei Blei-Säure-Batterien dienen. Insbesondere ist es das Ziel der Erfindung, eine Gittergießform zu schaffen, deren thermische Isolationsschichten während der gesamten Lebens- bzw. Einsatzdauer nicht nachbehandelt oder erneuert werden müssen, wobei dennoch während der gesamten Lebensdauer der Gießform einwandfrei reproduzierbare Bleigitter hergestellt werden sollen, und zwar bei nicht wesentlich reduzierter Gießtaktzeit. Auch auf die Verwendung bzw. Nachbehandlung mit Trennmitteln soll bei der erfindungsgemäßen Gittergießform verzichtet werden.

Zur Lösung dieser Aufgabe sind die Merkmale des kennzeichnenden Teils des Patentanspruchs 1 vorgesehen. Besonders vorteilhafte Weiterbildungen der erfindungsgemäßen Gittergießform ergeben sich aus den Ansprüchen 2 bis 11.

Die erfindungsgemäß durch Plasmaspritzen aufgebrachten Metalloxidschichten, insbesondere aus Al_2O_3 oder ZrO_2 , zeichnen sich durch eine hohe Verschleißfestigkeit und Formbeständigkeit aus. Die darunter befindliche Hochtemperatur-Faserkeramik-Schicht verhindert darüber hinaus eine zu schnelle Abführung der in der Bleischmelze enthaltenen Wärme, wodurch die Bleischmelze länger flüssig gehalten wird. Die Hochtemperatur-Fa-

serkeramik hat den Vorteil, daß sie die beim anschließenden Aufbringen der Metalloxidschicht mittels Plasmaspritzen auftretenden mechanischen Kräfte ohne die Gefahr einer Verformung aufnehmen kann, so daß die in die Faserkeramikschrift eingebrachte komplementäre Gittergeometrie auch beim Aufspritzen der Metalloxidschicht voll erhalten bleibt.

Erfindungsgemäß wird also der Bereich um die Formflächen der Gießform herum durch eine Sandwich-Bauweise gebildet, wobei die aus Al_2O_3 bzw. ZrO_2 bestehende Oberfläche höchste mechanische Festigkeit aufweist, während die anschließende Faserkeramikschrift den eigentlichen Gießgeometrie-körper bildet, der höchste thermische Isolierung bei ausreichender mechanischer Festigkeit gewährleistet. Der Grundkörper der Gießform kann aus einfachem Grauguß oder globularem Graphitguß oder Stahl bestehen, so daß er die erforderliche mechanische Festigkeit zur Aufnahme der Formführungselemente, Kühlkanäle, Thermofühler, Auswerfer, Formbefestigungselemente usw. aufweist.

Für die Gewährleistung eines gleichmäßigen Füllvorganges sind bei heute üblichen Gießformen Entlüftungsschlitze vorgesehen. Auch bei dem erfindungsgemäßen Sandwichaufbau können derartige Entlüftungsschlitze vorgesehen sein.

Poröse Strukturen in der Metalloxidschicht, aber auch der Faserkeramikschrift können z.B. durch chemisches Herauslösen von bestimmten Oxiden, Metallpartikeln oder wärmestabilen organischen Verbindungen erzielt werden, die dem eigentlichen Spritzwerkstoff bzw. der Faserkeramikschrift zugesetzt sind. In Frage kämen hier z.B. in verdünnter Säure leicht lösliche Oxide, z.B. MgO , oder Metallpartikel oder in organischen Lösungsmitteln leicht lösliche sonst wärmebeständige organische Verbindungen. Auch durch eine Zugabe von Kohlenstoffpartikeln in Form von Graphit, welche anschließend zu CO_2 oxidiert werden, können poröse Schichten erzielt werden.

Bevorzugte Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Gießform sind durch die Ansprüche 12 bis 16 gekennzeichnet.

Gegenstand der Erfindung ist außerdem ein mit der erfindungsgemäßen Gießform hergestelltes Akkumulatorgitter, welches sich durch besondere Formbeständigkeit und eine für die Zwecke eines Akkumulatorgitters besonders geeignete Oberfläche auszeichnet.

Die Erfindung wird im folgenden beispielsweise anhand der Zeichnung beschrieben, deren einzige Figur einen schematischen Schnitt einer erfindungsgemäßen Gittergießform zeigt.

Nach der Zeichnung enthalten die beiden Platten 11, 12 einer erfindungsgemäßen Gießform Kühlkanäle 21 und Heizmittel 22, mittels deren die Platten jeweils auf die für ein bestimmtes Stadium

des Gießvorganges geeignete Temperatur gebracht werden können.

Während die in der Zeichnung linke Platte 11 außerdem mit nur schematisch angedeuteten Auswerfern und Formbefestigungen 23 versehen ist, kann die in der Zeichnung rechte Platte 12 um ein nicht dargestelltes Scharnier von der Platte 11 weggeklappt werden, um das fertige Bleigitter aus der Form entnehmen zu können. Die Struktur, an der beide Platten 11, 12 exakt relativ zueinander positioniert sind, ist bei 26 angedeutet.

Jede Platte 11, 12 besteht aus einem Grauguß-Grundkörper 14 bzw. 15. In den einander zugekehrten Oberflächen der Grundkörper 14, 15 sind Ausnehmungen 24 bzw. 25 vorgesehen, die sich über den gesamten Gießbereich der Form erstrecken. In die Ausnehmungen 24, 25 sind Hochtemperatur-Faserkeramik-Schichten 16, 17 eingebracht und dort in geeigneter Weise befestigt. Die Verbindungsflächen zwischen den Grundkörpern 14, 15 einerseits und den Hochtemperatur-Faserkeramik-Schichten 16, 17 andererseits sind im wesentlichen eben ausgebildet. Die Dicke der Faserkeramikschichten 16, 17 liegt bei 10 mm.

In die einander zugekehrten Oberflächen der Faserkeramikschichten 16, 17 ist das dem herzustellenden Bleigitter entsprechende Gießprofil 13 zuzüglich eines Zuschlages für eine anschließend aufzubringende Metalloxidschicht eingearbeitet.

Anschließend wird dann durch Plasmaspritzen auf die Faserkeramikschichten 16, 17 eine etwa 0,5 mm starke Metalloxidschicht 18 bzw. 19 aufgebracht, welche die mit dem Gießprofil 13 versehene Formfläche bildet.

Während die insbesondere aus Al_2O_3 oder ZrO_2 bestehende Metalloxidschicht 18, 19 für eine hohe Verschleißfestigkeit und Formbeständigkeit des Gießprofils sorgt, verhindert die Faserkeramikschicht 16, 17 ein zu schnelles Abkühlen der beim Herstellen des Bleigitters in die Gießform eingefüllten Bleischmelze. Außerdem ist die Faserkeramikschicht ausreichend fest, um einerseits das Plasma-Aufspritzen des Metalloxidpulvers ohne Verformung zu vertragen und außerdem eine ausreichend feste Unterlage für die aufgebrachte Metalloxidschicht zu bilden.

Die Faserkeramikschicht kann auf den Grauguß-Grundkörper 14, 15 entweder mit einem mechanischen Spannrahmen oder mittels Spannbolzen befestigt bzw. in vorgesehenen Nuten im Grundkörper eingeschoben und eingeklebt werden. Auch eine Kombination beider Verfahren kommt in Betracht.

Die Oberflächenstruktur eines erfindungsgemäß hergestellten Gitters ist besonders feinkörnig und führt zu einer großen Kontaktfläche zwischen Gitter und Masse.

Patentansprüche

1. Gittergießform zum Gießen von Akkumulatoren-Bleigittern mit zwei gegeneinander legbaren Platten (11, 12), in deren einander gegenüberliegenden Formflächen ein zum herzustellenden Bleigitter komplementäres Gießprofil (13) vorgesehen ist und welche aufweisen:
 - einen in seiner Flächenausdehnung dem herzustellenden Bleigitter entsprechenden Grundkörper (14, 15), der vorzugsweise aus Grauguß besteht,
 - eine auf dessen dem Profil zugewandter Fläche angeordnete thermische Isolierschicht (16, 17) aus Hochtemperatur-Faserkeramik und
 - einer auf der vom Grundkörper (14, 15) abgewandten Fläche der Isolierschicht (16, 17) angeordneten Beschichtung aus hochverschleißfestem Metalloxid (18, 19).
2. Gittergießform nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Hochtemperatur-Faserkeramikschiicht (16, 17) so dick ist, daß sie auf der dem Grundkörper (14, 15) zugewandten Fläche eben ausgebildet sein kann und vorzugsweise ist und daß auf ihrer vom Grundkörper (14, 15) abgewandten Oberfläche das Gießprofil (Halbstruktur) insbesondere durch spanabhebende Bearbeitung eingebracht ist.
3. Gittergießform nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Hochtemperatur-Faserkeramikschiicht (16, 17) 5- bis 30-mal, insbesondere 10- bis 20-mal so dick wie die Metalloxidschiicht (18, 19) ist.
4. Gittergießform nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Metalloxidschiicht (18, 19) durch Plasmaspritzen auf die thermische Isolierschiicht (16, 17) aufgebracht ist, und zwar vorzugsweise auf die bereits mit dem Gießprofil versehene Faserkeramikschiicht (16, 17), wobei die Metalloxidschiicht so dünn ist, daß sie im wesentlichen das in die Faserkeramikschiicht (16, 17) eingebrachte Gießprofil aufweist, ohne daß es einer mechanischen Nachbearbeitung bedarf.
5. Gittergießform nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die thermische Isolierschiicht (16, 17) den Gießgeometriekörper darstellt, der auf seiner vom Grundkörper (14, 15) abgewandten Seite ein solches Profil aufweist, daß es zusammen mit der aufgetragten Metalloxidschiicht (18, 19) das Gießprofil (13) ergibt.
6. Gittergießform nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Hochtemperatur-Faserkeramik aus Aluminium- und Siliziumoxid (Al_2O_3 ; SiO_2), insbesondere 80 bis 95 %, vorzugsweise 90 % Al_2O_3 und 5 bis 20 %, vorzugsweise 10 % SiO_2 , besteht.
7. Gittergießform nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Metalloxidschiicht (18, 19) überwiegend Aluminiumoxid (Al_2O_3) oder Zirkonoxid (ZrO_2) enthält.
8. Gittergießform nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Metalloxidschiicht (18, 19) im wesentlichen nur Aluminiumoxid (Al_2O_3) oder Zirkonoxid (ZrO_2) enthält.
9. Gittergießform nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die thermische Isolierschiicht (16, 17) 0,2 bis 15 mm dick ist.
10. Gittergießform nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Metalloxidschiicht (18, 19) 0,01 bis 0,8 mm dick ist.
11. Gittergießform nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß zumindest die Metalloxidschiicht (18, 19) porös ist und dahinter Luftabführkanäle (20) vorgesehen sind.
12. Verfahren zur Herstellung einer Gittergießform nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß auf der Profilseite des Grundkörpers (14, 15) zunächst die Hochtemperatur-Faserkeramikschiicht (16, 17) angebracht wird, daß dann in die vom Grundkörper (14, 15) abgewandte Oberfläche der Hochtemperatur-Faserkeramikschiicht (16, 17) das Gießprofil zuzüglich eines der später aufgetragten Metalloxidschiicht (18, 19) entsprechenden Betrages eingearbeitet wird und daß schließlich ein Metalloxidpulver mittels Plasmaspritzen auf die Hochtemperatur-Faserkeramikschiicht (16, 17) aufgebracht wird.
13. Verfahren zur Herstellung einer Gittergießform nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß zunächst die Hochtemperatur-Faserkeramikschiicht (16, 17) in einer einseitig vorzugsweise ebenen und auf der anderen Seite das halbe Gitterprofil aufweisenden Herstellungsform vorgefertigt wird, wobei die Dicke der später aufzubringenden Metalloxid-

schicht (18, 19) berücksichtigt wird, daß auf der Profilseite des Grundkörpers (14, 15) die vorgefertigte Hochtemperatur-Faserkeramikschi-
schicht (16, 17) angebracht wird und daß schließlich ein Metalloxidpulver mittels Plasma-
spritzen auf die Hochtemperatur-Faserkerami-
kachsicht (16, 17) aufgebracht wird.

5

14. Verfahren nach Anspruch 12 oder 13, dadurch gekennzeichnet, daß in die Metalloxidschicht leicht lösliche Oxide, z.B. MgO, oder Metallpartikel oder in organischen Lösungsmitteln leicht lösliche sonst wärmebeständige organische Verbindungen eingebracht und später zur Schaffung einer porösen Struktur herausgelöst werden.
15. Verfahren nach Anspruch 12 oder 13, dadurch gekennzeichnet, daß in die Metalloxidschicht Kohlenstoffpartikel in Form von Graphit eingebracht werden, welche anschließend zu CO₂ oxidiert werden, um eine poröse Struktur zu bilden.
16. Verfahren nach einem der Ansprüche 14 oder 15, dadurch gekennzeichnet, daß auch die Hochtemperatur-Faserkeramikschi-
schicht (16, 17) auf entsprechende Weise porös gemacht wird.
17. Akkumulator-Bleigitter, hergestellt in einer Gießform nach einem der Ansprüche 1 bis 11.

10

15

20

25

30

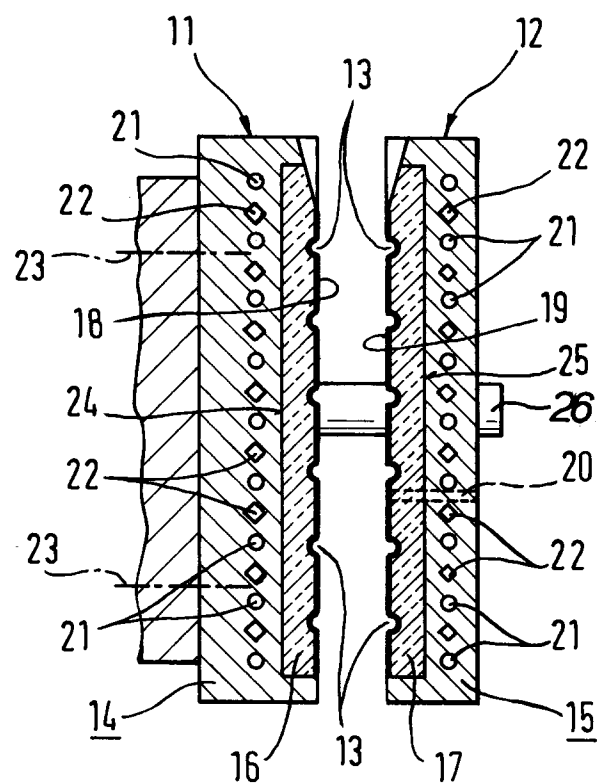
35

40

45

50

55





Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 93 11 1610

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.5)
Y	EP-A-0 212 157 (VARTA BATTERIE AKTIENGESELLSCHAFT)	1	B22D25/04 B22C9/06
A	* Ansprüche; Abbildungen *	2-17	
D	& DE-A-36 03 657		

Y	GB-A-2 063 738 (SHIN-KOBE ELECTRIC)	1	
A	* Zusammenfassung; Abbildung 3 *	2-17	

D,A	EP-A-0 219 610 (VARTA BATTERIE AKTIENGESELLSCHAFT)	1-17	
	* das ganze Dokument *		

A	EP-A-0 065 996 (ROSENTHAL TECHNIK AG)	1-17	
	* Seite 3, Absatz 3 *		

A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 5, no. 10 (M-51)(682) 22. Januar 1981 & JP-A-55 141 351 (KAGAKU GIJIYUTSUCHIYOU KINZOKU ZAIRIYOU GIJUTSU KENKYUSHO) 5. November 1980	1-17	
	* Zusammenfassung *		

A	DE-A-38 06 987 (THYSSEN INDUSTRIE AG)	1-17	B22D B22C
	* Spalte 2, Zeile 45 - Zeile 53 *		

Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 12. November 1993	Prüfer HODIAMONT, S
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 andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	