

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 688 662 A1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: **95108357.5**

(51) Int. Cl.⁶: **B30B 15/02, B28B 7/00**

(22) Anmeldetag: **01.06.95**

(30) Priorität: **22.06.94 DE 4421862**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
27.12.95 Patentblatt 95/52

(64) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE CH DE DK ES FR GB GR IE IT LI LU MC
NL PT SE**

(71) Anmelder: **SILENT POWER GMBH FÜR
ENERGIESPEICHERTECHNIK
Kruppstrasse 5
D-45128 Essen 1 (DE)**

(72) Erfinder: **Hrovat, Milan, Dr.
Meisenweg 7
D-63517 Rodenbach (DE)
Erfinder: Porth, Heinrich
Sudetendeutsche Str. 59
D-63456 Hanau (DE)**

(74) Vertreter: **Stoffregen, Hans-Herbert, Dr.
Dipl.-Phys.
Patentanwalt
Postfach 21 44
D-63411 Hanau (DE)**

(54) Vorrichtung und Verfahren zur Herstellung eines topfförmigen Körpers

(57) Die Erfindung bezieht sich auf eine Vorrichtung zur Herstellung eines topfförmigen Körpers (42) aus einem Pulvergemisch (34) aus Oxidkeramik, insbesondere eines einseitig geschlossenen hohlzylindrischen Körpers aus β'' -Aluminiumoxid als Festkörperelektrolyten für vorzugsweise eine Natrium-Schwefel-Batterie, mit einem mit Pulvergemisch füllbaren Zwischenraum (30), der zwischen einem aus mehreren Teilen (14, 16) bestehenden Matrizeneinsatz (10) und einem in diesen hineinragenden eine Verdichtung des Pulvergemischs (34) von innen nach außen hervorrufenden Kern (20, 22, 26) ausgebildet ist, wobei zum Ausformen des topfförmigen Körpers die Teile des Matrizeneinsatzes radial nach außen bewegbar sind. Um ein Zerstören des topfförmigen Körpers bei dessen Ausformung auszuschließen, wird vorgeschlagen, daß der Matrizeneinsatz (10) in einer Ausformaufnahme (50) angeordnet ist, in der die Teile (14, 16) des Matrizeneinsatzes unter gleichmäßiger Beanstandung zum Umfang des topfförmigen Körpers (42) radial nach außen ziehbar sind.

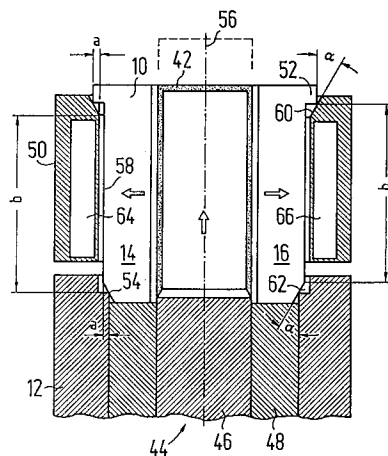


Fig. 2

EP 0 688 662 A1

Die Erfindung bezieht sich auf eine Vorrichtung zur Herstellung eines topfförmigen Körpers aus einem Pulvergemisch aus Oxidkeramik, insbesondere eines einseitig geschlossenen hohlzylindrischen Körpers aus β'' -Aluminiumoxid als Feststoffelektrolyten für vorzugsweise eine Natrium-Schwefel-Batterie, mit einem mit Pulvergemisch füllbaren Zwischenraum, der zwischen einem aus mehreren Teilen bestehenden Matrizen-

5 ein- und einem in diesen hineinragenden, eine Verdichtung des Pulvergemisches von innen nach außen hervorrufenden Kern ausgebildet ist, wobei zum Ausformen des topfförmigen Körpers die Teile des Matrizen-

ein- und einem in diesen hineinragenden Kern gebildeten Zwischenraum gefüllt, vom Kern her verdichtet, durch radiales Auseinanderbewegen der Teile des Matrizen- und sodann gesintert wird, wobei bei Gewinnung des Pulvergemisches Ausgangsmaterialien bzw. homoge-

15 nisiertes Pulver zumindest verdichtet und aufgebrochen werden bzw. wird.

Der Bedarf an leistungsfähigen elektrochemischen Energiespeichern nimmt insbesondere vor dem Hintergrund zu, daß zur Bewältigung von Umweltproblemen die Benutzung von elektrischen Straßenfahrzeugen erforderlich wird. Bei den elektrochemischen Elementen haben sich in der Vergangenheit Blei/Säure-

20 Batterien und in geringem Umfang Nickel/Kadmium-Batterien durchgesetzt. Erstere zeigen einen hohen Entwicklungsstand, gleichwohl eine Verwendung in wichtigen Bereichen aufgrund ihres hohen Gewichts und des großen Wartungsbedarfs nicht möglich ist. Daher ist ein Einsatz in elektrischen Straßenfahrzeugen als nicht praktikabel zu bezeichnen.

Die vorbekannten Nachteile können mit einer Natrium-Schwefel-Batterie ausgeräumt werden, die sich grundlegend von den konventionellen Akkumulatoren unterscheidet. So besitzt die Natrium-Schwefel-

25 Batterie (Na/S-Batterie) flüssige Reaktanten und einen festen Elektrolyt.

Für die Funktion der Zelle sind geschmolzenes Natrium als die eine und geschmolzener Schwefel als die andere Reaktionssubstanz sowie ein die beiden Reaktionspartner trennender Feststoffelektrolyt erforderlich. Dieser Feststoff- bzw. Festkörperelektrolyt keramischen Werkstoffs hat die Eigenschaft, Natriumionen zu leiten, Elektronen jedoch nicht. Der Elektrolyt hat grundsätzlich die Form eines einseitig geschlossenen Zylinders oder Tiegels, in dessen Inneren, sich das Natrium und außerhalb von diesem der Schwefel befindet. Da letzterer auch in geschmolzenem Zustand ein Nichtleiter ist, kann der Schwefel in einen elektrisch leitenden Kohlefilz eingebracht werden. Dieser bildet die Fortsetzung des als positiver Strom-

30 anschluß dienenden Metallgehäuses der Zelle und sorgt mit seiner großen Oberfläche dafür, daß die elektrochemischen Prozesse genügend schnell ablaufen. Als negativer Stromanschluß dient ein mit dem Natrium in Kontakt stehender metallischer Deckel. Bei der Entladung, also dann, wenn die Stromanschlüsse über eine Last miteinander verbunden sind, wandern Natriumionen durch den Feststoffelektrolyten zum Schwefel. Dabei reagieren die Natriumionen mit Schwefel unter Aufnahme von Elektronen zu Natriumpoly-

sulfid. Der dem Natriumionenstrom entsprechende Elektronenstrom fließt über die äußere Last.

40 Das Herzstück einer einzelnen Batteriezelle ist der Festkörperelektrolyt mit der chemischen Zusammensetzung $\text{Na}_2\text{O} \times 11 \text{ Al}_2\text{O}_3$. Dieses Mischoxid kann dabei mit Li_2O stabilisiert sein. Um eine gute Leitfähigkeit für Natriumionen zu erzielen, muß das Mischoxid als β'' -Phase vorliegen.

Ein Verfahren und eine Vorrichtung der eingangs genannten Art ist der EP 0 575 921 A1 zu entnehmen. Dabei können mit technisch einfachen Mitteln topfförmige Körper, insbesondere Körper aus keramischen Festkörperelektrolyten mit einer Wandstärke $< 1,8 \text{ mm}$ reproduzierbar und in vorgegebenen Toleranzberei-

45 chen hergestellt werden.

Der vorliegenden Erfindung liegt das Problem zugrunde, eine Vorrichtung und ein Verfahren der zuvor beschriebenen Art so weiterzubilden, daß sich weitere herstellungstechnische Vereinfachungen ergeben, wobei insbesondere sichergestellt sein soll, daß auch bei sehr dünnen Wandstärken eine Beschädigung der auszuformenden topfförmigen Körper nicht erfolgt. Auch sollen die Körper derart verdichtet werden, daß

50 der fertige Körper nach dessen Sintern der theoretischen Dichte sehr nahekommt, ohne daß jedoch die Gefahr einer Ribbildung oder Texturbildung (Korn- bzw. Kristallwachstum) erwächst.

Vorrichtungsmäßig wird das Problem erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß zum Ausformen des topfförmigen Körpers der Matrizen- in einer Ausformaufnahme angeordnet ist, in der die Teile des Matrizen- unter gleichmäßiger Beabstandung zum Umfang des topfförmigen Körpers radial nach

55 außen bewegbar sind. Hierzu sind vorzugsweise in der Ausformaufnahme in axialer Richtung des Matrizen- ein- verlaufende, dessen Teile auseinanderziehende Magnete angeordnet.

Durch die erfindungsgemäße Maßnahme ist sichergestellt, daß die Matrizenteile gleichmäßig und gleichzeitig von dem Formkörper radial abgezogen werden, so daß eine unzulässige Belastung der

Außenwandung unterbleibt, wodurch andernfalls ein Zerstören erfolgen könnte; denn während des Ausformens wird der Körper vom Kern nicht gestützt, so daß dann, wenn keine flächige Berührung zwischen den Teilen des Matrizeneinsatzes und dem Körper folgen würde, eine punktuelle Druckbelastung auf den Körper erfolgt, die zu Zerstörungen führen könnte.

5 Dadurch, daß sichergestellt ist, daß beim Ausformen eine ungleichmäßige Belastung des topfförmigen Körpers (Grünling) ausgeschlossen ist, ist gewährleistet, daß die Endprodukte fehlerfrei sind, so daß nur eine statistische Überprüfung erfolgen muß.

Um dieses gleichmäßige Abziehen der Matrizeneinsatzteile, also das spontane Bewegen nach außen zu gewährleisten, wird vorgeschlagen, daß der von einer Matrize aufgenommene Matrizeneinsatz einerseits
10 einen oberen gegenüber seiner Umfangsfläche vorstehenden ringförmigen Rand und andererseits einen abgeschrägten oder angefasten umlaufenden Bodenbereich aufweist, daß die Ausformaufnahme einen dem Rand angepaßten Durchmesser aufweist und daß sowohl die Matrize als auch die Ausformaufnahme jeweils eine umlaufende Erweiterung mit einem Abstand zueinander aufweisen, der gleich dem Abstand zwischen dem ringförmigen oberen Rand und dem abgeschrägten umlaufenden Bodenbereich ist. Dabei sollten die
15 Abmessungen derart aufeinander abgestimmt sein, daß zwischen Innendurchmesser der Ausformaufnahme und Außendurchmesser des umlaufenden ringförmigen Rands ein Spalt vorzugsweise zwischen 10 µm und 100 µm ausgebildet ist.

Zum Ausformen des Körpers aus dem Matrizeneinsatz wird vorgeschlagen, daß der Matrizeneinsatz über einen einen Innen- und einen Außenstempel umfassenden Doppelstempel in die Ausformaufnahme
20 einbringbar ist, wobei der ausgeformte Körper nach Entfernen der Matrizenteile von dem Innenstempel abgestützt ist.

Nach einem hervorzuhebenden eigenerfinderischen Vorschlag besteht der den Innenraum des Matrizeneinsatzes begrenzende Kern aus einem Metaldorn mit diesem umgebender Membran, wobei der Metaldorn mehrere Fluidaustrittsöffnungen aufweist, der über in dem Metaldorn peripher verlaufende Kanäle
25 verbunden sind. Insbesondere weist der Metaldorn eine axial verlaufende Zentralbohrung mit von dieser ausgehenden Radialbohrungen auf, die über die Kanäle bildende Ring- und sich kreuzende Spiralnuten verbunden sind.

Ein Verfahren der eingangs genannten Art zeichnet sich dadurch aus, daß zum Ausformen die Teile des Matrizeneinsatzes gleichzeitig vom Körper über dessen gesamte Umfangsfläche entfernt werden. Dabei
30 werden die Teile parallel zur Umfangsfläche vorzugsweise magnetisch bzw. elektromagnetisch weggezogen.

Um die erforderliche Sinterfähigkeit des ausgeformten Formkörpers (Grünling) zu gewährleisten, werden Ausgangsmaterialien bzw. kalziniertes Pulver aufgemahlen und in einer Gummilochplatte zu Tabletten isotrop verdichtet, um anschließend die so gewonnenen Tabletten zu brechen. Hierzu werden die
35 Ausgangsmaterialien bzw. das homogenisierte Pulver in Ausnehmungen einer vorzugsweise aus Silikonkautschuk bestehende Gummilochplatte eingebracht und in dieser isotrop verdichtet, wobei zur Gewinnung optimaler Ergebnisse die Ausnehmungen ein Volumen aufweisen sollten, das in etwa 5 bis 30% des Volumens der Gummilochplatte entspricht.

Das durch das Brechen der Tabletten gewonnene isotrope Preßgranulat weist in etwa einen Durchmesser von 100 µm auf. Dabei ist jedes Granulat Korn aus 100 000 bis 10 000 000 Primärteilchen isotrop aufgebaut, welches vor dem Verdichten eine Rütteldichte von vorzugsweise zwischen 0,4 und 1 g/cm³
40 aufweist. Das hergestellte Preßgranulat weist ein hervorragendes Fließverhalten auf, wobei die Schüttdichte vorzugsweise 0,8 g/cm³ beträgt.

Vorzugsweise wird als Pulver zum Herstellen des topfförmigen Körpers ein quasi cogefälltes Pulver verwendet, das kalziniert, aufgemahlen, anschließend zu Körpern wie Tabletten isotrop verpreßt wird, wobei
45 die Körper sodann zur Gewinnung eines isotropen Preßgranulats aufgebrochen werden. Unter quasi cogefällt wird dabei verstanden, daß es sich bei der Ausgangssubstanz um eine Suspension und nicht um eine Lösung von ALO(OH) handelt.

Das in den Zwischenraum zwischen dem Kern und dem Matrizeneinsatz eingefüllte Granulat wird zu dem hohlzylindrischen Körpern in einem Umfang verdichtet, daß dieser eine Dichte aufweist, die in etwa
50 30% bis 70% der theoretischen Dichte des fertiggesinterten Körpers entspricht.

Sofern der Körper aus β'' -Aluminiumoxid besteht, sollte die Dichte des Körpers nach dem Verdichten, also die Dichte des Grünlings nach dem Pressen, zwischen 1,4 und 1,8 g/cm³, vorzugsweise in etwa 1,6 g/cm³ betragen.

55 Um optimale Herstellungsbedingungen zu erzielen und kurze Taktzeiten zur Herstellung von Formkörpern sicherzustellen, ist des weiteren vorgesehen, daß das Pressen und Ausformen des Körpers räumlich voneinander getrennt erfolgt.

Weitere Einzelheiten, Vorteile und Merkmale der Erfindung ergeben sich nicht nur aus den Ansprüchen, den diesen zu entnehmenden Merkmalen - für sich und/oder in Kombination -, sondern auch aus der nachfolgenden Beschreibung eines der Zeichnung zu entnehmenden Ausführungsbeispiels.

Es zeigen:

- 5 Fig. 1 eine prinzipielle Anordnung zum Pressen eines topfförmigen Körpers und
Fig. 2 eine Prinzipdarstellung des nach Fig. 1 gepreßten und auszuformenden Körpers.

Nachstehend wird die erfindungsgemäße Lehre anhand eines einseitig geschlossenen hohlzylindrischen Körpers aus β'' -Aluminiumoxid als Festkörperelektrolyt für insbesondere eine Natrium-Schwefel-Batterie beschrieben, ohne daß hierdurch eine Beschränkung erfolgt. Vielmehr ist die Erfindung überall dort
10 einzusetzen, wo topfförmige Körper aus einem Pulvergemisch aus Oxidkeramik hergestellt werden sollen.

Um einen topfförmigen Festkörperelektrolyten aus β'' -Aluminiumoxid herzustellen, wurde ein homogenes Gemisch bestehend aus $\text{AlO}(\text{OH})$ sowie Na- und Li-Verbindungen bei in etwa 1450°C vorzugsweise an Luft über zwei Stunden kalziniert. Dabei wurden die Gewichtsverhältnisse der Al-Na- und Li-Verbindungen so gewählt, daß sich nach der Kalzination zu mehr als 98 Gewichtsprozent eine β'' -Phase mit der
15 chemischen Zusammensetzung $\text{Na}_{1,67} \text{Al}_{10,67} \text{Li}_{0,33} \text{O}_{17}$ bildete. Der Rest wurde röntgenografisch als Natriumaluminat (NaAlO_2) ermittelt.

Das kalzinierte Pulver wurde sodann in einer Attritmühle über einen Zeitraum von vorzugsweise mehr als 10 Stunden, vorzugsweise von 15 Stunden lang aufgemahlen, um eine mittlere Korngröße im Bereich von $1,1 \mu\text{m}$ zu erzielen. Nach dem Abtrennen der Mahlkugeln wurde das Pulver bei vorzugsweise etwas
20 mehr als 100°C , vorzugsweise 105°C getrocknet. Sodann wurde das Pulver in eine Gummilochplatte aus Silikonkautschuk bei einem Druck von 300 bar zu Tabletten mit 5,5 mm Höhe und 5 mm Durchmesser isotrop verdichtet. Dabei betrug das Füllvolumen der Gummilochplatte in etwa 5 bis 30 Volumen% der Lochplatte selbst.

Nach dem isotropen Verpressen wurden die Tabletten in einer Prallmühle zerkleinert, wodurch ein isotropes Granulat mit einer mittleren Korngröße im Bereich von $100 \mu\text{m}$ gewonnen wurde. Jedes Granulat-
25 korn ist dabei im Mittel aus etwa 1 000 000 angeordneter Primärteilchen aufgebaut. Es ergab sich ein hervorragendes Fließverhalten, eine Voraussetzung, um bei der Herstellung des Festkörperelektrolyten enge Formtoleranzen einzuhalten bzw. Verwerfungen und Risse beim Sintern zu vermeiden.

Um den Festkörperelektrolyten zu pressen und auszuformen wird vom prinzipiellen Aufbau eine
30 Vorrichtung benutzt, die den Fig. 1 und 2 zu entnehmen ist. Dabei erfolgt räumlich getrennt zueinander einerseits das Pressen (Fig. 1) und in einer zweiten Arbeitsstation das Ausformen (Fig. 2).

Die Vorrichtung zum Pressen bzw. Verdichten des Granulatpulvers umfaßt einen Matrizeneinsatz (10), der von einer Matrize (12) in Form eines Hohlzylinders aufgenommen wird. Der hohlzylindrische Matrizeneinsatz (10) besteht selbst aus mehreren, vorzugsweise 4 Matrizenteilen (14, 16), die allumseitig bündig
35 ineinander übergehen. Der Matrizeneinsatz (10) begrenzt einen Hohlraum (18), in dem sich ein Kern (20) erstreckt. Der Kern (20) besteht aus einem Metaldorn (22), der von einer Gummimembran umgeben ist und der bodenseitig (Bereich 24) dicht mit dieser verbunden ist.

In den zwischen dem Kern (20), also der Gummimembran (26) und dem Matrizeneinsatz (10) bis zu dessen oberer Fläche (28) ausgebildeten Zwischenraum (30) wird nun über einen Fülltrichter (32) Granulat-
40 pulver (34) eingefüllt. Dabei kann die Vorrichtung in eine Rüttelbewegung versetzt werden, damit das Granulatpulver (34) im erforderlichen Umfang den Zwischenraum (30) ausfüllt. Überflüssiges Granulatpulver (34) wird durch Überstreichen der Oberseite (28) des Matrizeneinsatzes (10) entfernt.

Sodann wird der Matrizeneinsatz (10) von einem Stempel (68) abgedeckt, um anschließend das Granulatpulver (34) von innen nach außen vom Kern (20) her zu verdichten.

45 Hierzu weist der Stahldorn (22) Fluidaustrittsöffnungen auf, die von einer Zentralbohrung (36) und mit dieser verbundene Radialbohrungen (38, 40) ausgehen. Ferner sind die Austrittsöffnungen über Ring und Spiralnuten untereinander verbunden, so daß sich das über die Zentralbohrung (36) und die Radialbohrungen (38), (40) in den Zwischenraum zwischen dem Stahldorn (22) und der Gummimembran (26) austretende Fluid gleichmäßig verteilt und somit das Granulatpulver (34) in die gewünschte topfförmige Geometrie
50 verpreßt werden kann. Vorzugsweise erfolgt der Druckaufbau mit Öl.

Nachdem das Granulatpulver (34) verdichtet ist, erfolgt ein Druckabbau. Gleichzeitig wird der auf der Fläche (28) abgestützte Stempel hochgefahren und der Kern (20) abgesenkt.

Um den in dem Matrizeneinsatz (10) verbleibenden Preßling (Grünling) (42) auszuformen, wird der Matrizeneinsatz (10) mit der Matrize (12) in einer Ausform- oder Ausstoßposition verschoben (Fig. 2), die
55 räumlich getrennt zu der Preß- bzw. Formstation (Fig. 1) angeordnet ist.

Um den Preßling (42) auszustoßen, ist eine Doppelstempelanordnung (44) vorgesehen, die aus koaxial zueinander angeordnetem Innenstempel (46) und Außenstempel (48) besteht.

Zum Ausformen wird zunächst der Innenstempel (46) bis unmittelbar unterhalb des Preßlings bewegt. Anschließend werden der Innenstempel (46) und der Außenstempel (48) zum gemeinsamen Ausstoßen des vorzugsweise vierfach geteilten Matrizeneinsatzes (10) mit dem Preßling (42) synchron nach oben gefahren. Dabei ist die Matrize (12) mit dem Matrizeneinsatz (10) koaxial zu einer Ausformaufnahme (50) angeordnet, die oberhalb der Matrize (12) angeordnet ist.

Um sicherzustellen, daß beim Ausformen des Preßlings (42) die Teile (14), (16) des Matrizeneinsatzes (10) gleichzeitig und von der Außenfläche des Preßlings (42) gleichermaßen radial entfernt werden, sind folgende konstruktive Maßnahmen vorgesehen.

Wie die zeichnerischen Darstellungen verdeutlichen, weist der Matrizeneinsatz (10) einen umlaufenden vorstehenden ringförmigen Rand (52) auf. Bodenseitig ist der Matrizeneinsatz (10) angeschrägt (Schräglfläche 54). Die oberhalb der Matrize (12) und koaxial zu dessen Längsachse (56) angeordnete Ausformaufnahme (50) weist einen Innendurchmesser auf, der gleich dem Außendurchmesser des oberen Randes (52) ist. Wird folglich der Matrizeneinsatz (10) über den Außenstempel (48) der Doppelstempelanordnung (44) in die Ausformaufnahme (50) verschoben, so wird der Matrizeneinsatz (10) einerseits umfangswandig von der Matrize (12) und andererseits von der Ausformaufnahme (50) geführt aufgenommen. Hierzu weist erwähn- termaßen die Ausformaufnahme (50) einen Innendurchmesser auf, der gleich dem Außendurchmesser des ringförmigen Randes (52) des Matrizeneinsatzes ist, dessen außerhalb des Randes (52) und des Bodenbe- reichs vorhandener zylindrischer Abschnitt (58) einen Außendurchmesser hat, der gleich oder nur geringfügig geringer als der Innendurchmesser der Matrize (12) ist.

Vorzugsweise ist zwischen der Ausformaufnahme (50) und dem Rand (52) bzw. dem zylindrischen Abschnitt (58) des Matrizeneinsatzes (10) und der Matrize (12) ein Spalt ausgebildet, der im Bereich zwischen 10 und 100 μm liegt.

Ferner verdeutlicht die zeichnerische Darstellung der Fig. 2, daß die Ausformaufnahme (50) in ihrem oberen Randbereich (60) konisch erweitert ist. Dabei verläuft der konisch erweiterte Bereich (60) in einem Abstand zu einem den Rand (52) des Matrizeneinsatzes (10) aufnehmenden und eine Stufe bildenden Abschnitt (62) der Matrize (12), der gleich dem Abstand zwischen dem ringförmigen Rand (52) und dem abgeschrägten Bodenbereich (54) des Matrizeneinsatzes (10) ist. Dieser Abstand ist in der Zeichnung mit b gekennzeichnet.

Die Ausformaufnahme weist des weiteren parallel zur Längsachse (56) verlaufende Magnete (64), (66) auf, durch die die Teile (14), (16) des Matrizeneinsatzes (10) dann spontan radial nach außen von dem Preßling (42) weggezogen werden, wenn der Matrizeneinsatz (10) mit seinem abgeschrägten Bodenbereich (54) in den Bereich der Stufe (52) gelangt. Aufgrund der aufeinander abgestimmten Abmessungen gelangt nämlich in diesem Moment auch der ringförmige Rand (52) in den Bereich der konischen Erweiterung (60) der Ausformaufnahme (50), wodurch ein neigungsfreies radiales Abziehen der Matrizeneinsatzteile (14), (16) von dem Preßling (42) erfolgt. Dies wiederum stellt sicher, daß auf den hohlen Preßling (42) keine zu Verformungen führenden Kräfte einwirken können, die sich beim anschließenden Sintern durch Risse oder Verwerfungen bemerkbar machen könnten.

Dieses plötzliche aufgrund der vorgesehenen Geometrieabstimmungen sowohl von dem Matrizenein- satz (10) als auch von der Matrize (12) und der Ausformaufnahme (50) erfolgende radiale Wegziehen der Matrizeneinsatzteile (14), (16) von dem Preßling (42) kann als spontanes Wegziehen vom Preßling (42) bezeichnet werden.

Dieses Wegziehen erfolgt dabei stetig, da der Öffnungswinkel α im Bereich der konischen Erweiterung (60) der Ausformaufnahme (50), an den sich die untere Kante des ringförmigen Randes (52) des Matrizeneinsatzes (10) abstützt mit dem Neigungswinkel α im Bodenbereich (54) des Matrizeneinsatzes (10) übereinstimmt. Der abgeschrägte Bodenbereich (54) gleitet dabei entlang des unteren Rands der stufenförmigen Aufnahme (62) der Matrize (10).

Sobald die Matrizeneinsatzteile (14), (16) im erforderlichen Abstand a von dem Preßling (42) zurückge- zogen sind, wird allein der Innenstempel (46) weiter angehoben, um den Preßling (42) zugänglich zu machen.

Um in hinreichendem Umfang das gleichmäßige radiale Abziehen der Teile (14), (16) des Matrizenein- satzes (10) sicherzustellen, ohne daß auf dessen Ausrichtung zu den Magneten (64, 66) zu achten ist, sind in der Ausformaufnahme (50) vorzugsweise 8 Magnete (64), (66) gleichmäßig verteilt angeordnet.

Anschließend wird der Preßling (42) an Luft bei einer maximalen Temperatur von 1605 °C gesintert. Dabei erfolgt eine isotrope Schrumpfung von ca. 23% (axial und radial), ohne daß sich Verwerfungen oder Risse ausbilden.

Um beim Sintern ein druckloses Entweichen von Feuchtigkeit und Luft aus dem Preßling (42) zu ermöglichen, ist vorgesehen, daß das Granulatpulver (34) beim Pressen in einem Umfang verdichtet wird, daß sich eine Dichte ergibt, die in etwa 30 bis 70%, vorzugsweise 50% der theoretischen Dichte entspricht.

Festkörperelektrolyten der eingangs beschriebenen Zusammensetzung zeigten folgende Eigenschaften:

Dichte:	3,23 g/cm ³ 98,2% der theoretischen Dichte
Biegefestigkeit:	347 MPa
Weibull-Modulus:	15,3
Spezifischer elektrischer Widerstand bei 380 °C:	4,3 Ω cm
Gefüge bzw. Körnung:	< 6 μ m
β'' -Phasenanteil:	99%

Patentansprüche

1. Vorrichtung zur Herstellung eines topfförmigen Körpers (42) aus einem Pulvergemisch (34) aus Oxidkeramik, insbesondere eines einseitig geschlossenen hohlzylindrischen Körpers aus β'' -Aluminiumoxid als Festkörperelektrolyten für vorzugsweise eine Natrium-Schwefel-Batterie, mit einem mit Pulvergemisch füllbaren Zwischenraum (30), der zwischen einem aus mehreren Teilen (14, 16) bestehenden Matrizeneinsatz (10) und einem in diesen hineinragenden eine Verdichtung des Pulvergemischs (34) von innen nach außen hervorruhenden Kern (20, 22, 26) ausgebildet ist, wobei zum Ausformen des topfförmigen Körpers die Teile des Matrizeneinsatzes radial nach außen bewegbar sind,
dadurch gekennzeichnet,
daß zum Ausformen des topfförmigen Körpers (42) der Matrizeneinsatz (10) in einer Ausformaufnahme (50) angeordnet ist, in der die Teile (14, 16) des Matrizeneinsatzes unter gleichmäßiger Beanstandung zum Umfang des topfförmigen Körpers (42) radial nach außen ziehbar sind.
2. Vorrichtung nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
daß in der Ausformaufnahme (50) in axialer Richtung des Matrizeneinsatzes (10) verlaufende die Teile (14, 16) des Matrizeneinsatzes radial nach außen ziehende Magnete (64, 66) angeordnet sind.
3. Vorrichtung nach Anspruch 1 oder 2,
dadurch gekennzeichnet,
daß der von einer Matriz (12) aufgenommene Matrizeneinsatz (10) einen oberen gegenüber seiner Umfangsfläche vorstehenden umlaufenden ringförmigen Rand (52) und bodenseitig einen in Richtung dessen Boden sich verjüngenden Bodenbereich (54) aufweist, daß die Ausformaufnahme (50) einen dem Rand angepaßten Durchmesser aufweist und daß sowohl der Matrizeneinsatz als auch die Ausformaufnahme jeweils eine umlaufende Erweiterung (60, 62) mit einem Abstand b zueinander aufweisen, der gleich dem Abstand zwischen dem ringförmigen oberen Rand und dem angeschrägten Bodenbereich ist.
4. Vorrichtung nach zumindest Anspruch 3,
dadurch gekennzeichnet,
daß zwischen Innenwandung der Ausformaufnahme (50) und Außenfläche des umlaufenden Randes (52) des Matrizeneinsatzes (10) einen Spalt vorzugsweise zwischen 10 μ m und 100 μ m ausgebildet ist.
5. Vorrichtung nach zumindest Anspruch 3,
dadurch gekennzeichnet,
daß die dem angeschrägten Bodenbereich (54) des Matrizeneinsatzes (10) zuordbare Erweiterung (62) stufenförmig ausgebildete Aufnahme für den umlaufenden Rand (52) des Matrizeneinsatzes (10) in der Matriz (12) angeordneter Position ist.
6. Vorrichtung nach zumindest einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
daß zum Ausformen des Körpers (42) der Matrizeneinsatz (12) über einen einen Innen- und einen Außenstempel (46, 48) umfassenden Doppelstempel (44) in die Ausformaufnahme (50) einbringbar ist, wobei der ausgeformte Körper nach Entfernen der Matrizeneinsatzteile (14, 16) von dem Innenstempel (46) abgestützt ist.

7. Vorrichtung nach zumindest einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
daß der den mit dem Pulvergemisch (34) füllbare Innenraum (30) begrenzende Kern (20) aus einem Metaldorn (22) mit dieser umgebender Membran (26) besteht, daß der Metaldorn mehrere Fluidaustrittsöffnungen aufweist, die über in dem Metaldorn peripher verlaufende Kanäle verbunden sind, und
5 daß der Metaldorn vorzugsweise eine zentrale Bohrung (36) und von dieser ausgehende Radialbohrungen (38, 40) aufweist, die über die Kanäle bildende Ring- und sich kreuzende Spiralnuten verbunden ist.
- 10 8. Verfahren zum Herstellen eines topfförmigen Körpers (42) aus einem Pulvergemisch (34) aus Oxidkeramik, insbesondere eines einseitig geschlossenen hohlzylindrischen Körpers aus β'' -Aluminiumoxid als Festkörperelektrolyt für z. B. eine Natrium-Schwefel-Batterie, wobei das Pulvergemisch in einen den Körper vorgebenden, zwischen einem Hohlraum eines aus mehreren Teilen (14), (16) bestehenden
15 Matrizeneinsatzes (10) und einem in diesen hineinragenden Kern (20) gebildeten Zwischenraum (30) gefüllt, von dem Kern her verdichtet, durch radiales Auseinanderbewegen der Teile des Matrizeneinsatzes ausgeformt und sodann gesintert wird, wobei zur Gewinnung des Pulvergemisches Ausgangsmaterialien bzw. homogenisiertes Pulver zumindest verdichtet und aufgebrochen werden bzw. wird,
dadurch gekennzeichnet,
daß zum Ausformen des Körpers (42) die Teile (14, 16) des Matrizeneinsatzes (10) gleichzeitig vom
20 Körper (42) über dessen gesamte Umfangsfläche weg entfernt werden.
9. Verfahren nach Anspruch 8,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Teile (14, 16) des Matrizeneinsatzes (10) parallel zur Umfangsfläche des Körpers (42)
25 verlaufend, von diesem vorzugsweise magnetisch bzw. elektromagnetisch weggezogen werden.
10. Verfahren nach zumindest einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Ausgangsmaterialien bzw. das Pulver nach deren bzw. dessen Kalzination zu Tabletten isotrop
30 verdichtet werden bzw. wird, wobei vorzugsweise durch das Brechen der Tabletten gewonnenes Pulvergemisch in Form von Preßgranulat im Mittel aus 100 000 bis 10 000 000 Primärteilchen isotrop aufgebaut ist.
11. Verfahren nach zumindest einem der vorhergehenden Ansprüche,
35 **dadurch gekennzeichnet,**
daß das Pulver bzw. die Ausgangsmaterialien in Ausnehmungen einer vorzugsweise aus Silikonkautschuk bestehenden Gummilochplatte eingebracht und isotrop verdichtet wird bzw. werden, wobei die Ausnehmungen ein Volumen aufweisen, das in etwa 5 bis 30% des Volumens der Gummiplatte entspricht.
40
12. Verfahren nach zumindest einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
daß das isotrope Granulat vor dem Einbringen und Verdichten in dem Zwischenraum (30) eine
45 Rütteldichte zwischen 0,4 und 1 g/cm³ aufweist, insbesondere die Rütteldichte des in den Zwischenraum (30) einzubringenden Pulvergemisches in etwa 0,8 g/cm³ beträgt.
13. Verfahren nach zumindest einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
daß der Körper (42) nach dessen Ausformung eine Dichte aufweist, die in etwa 30 bis 70% der
50 theoretischen Dichte des gesinterten Körpers entspricht, wobei insbesondere bei aus β'' -Aluminiumoxid bestehendem Körper dessen Dichte nach dem Ausformen zwischen 1,4 und 1,8 g/cm³, vorzugsweise etwa 1,6 g/cm³ beträgt.

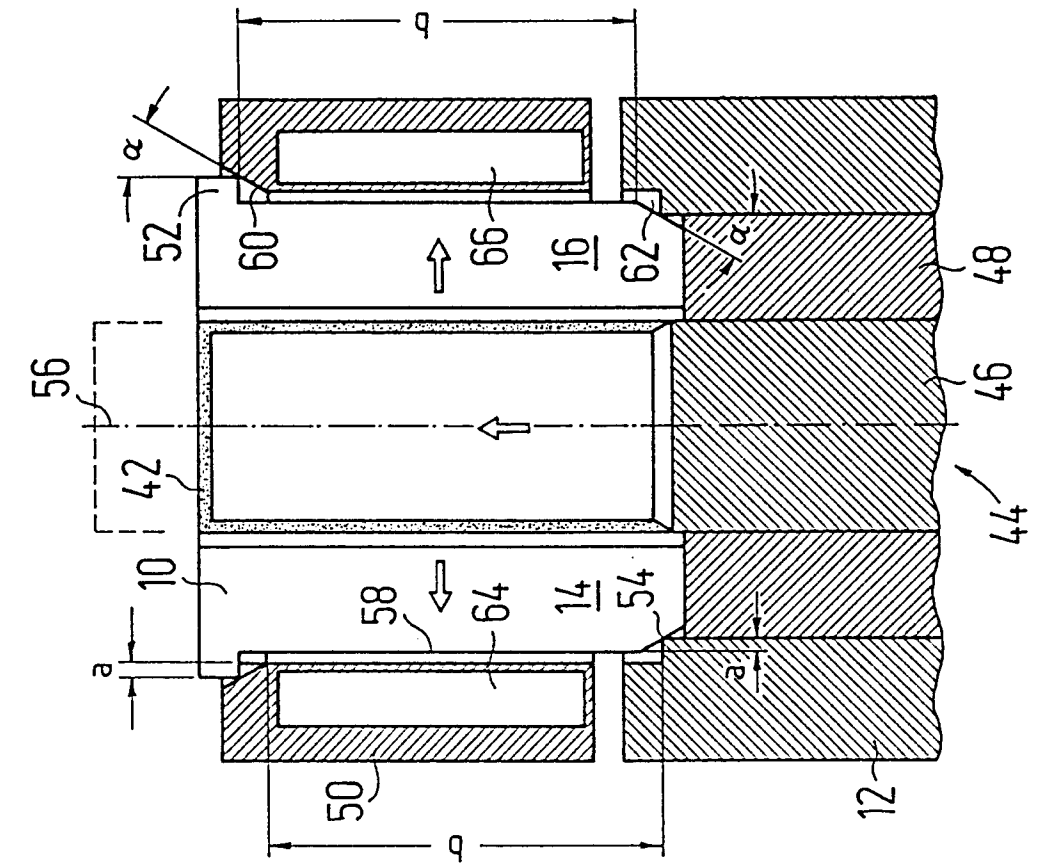


Fig. 1

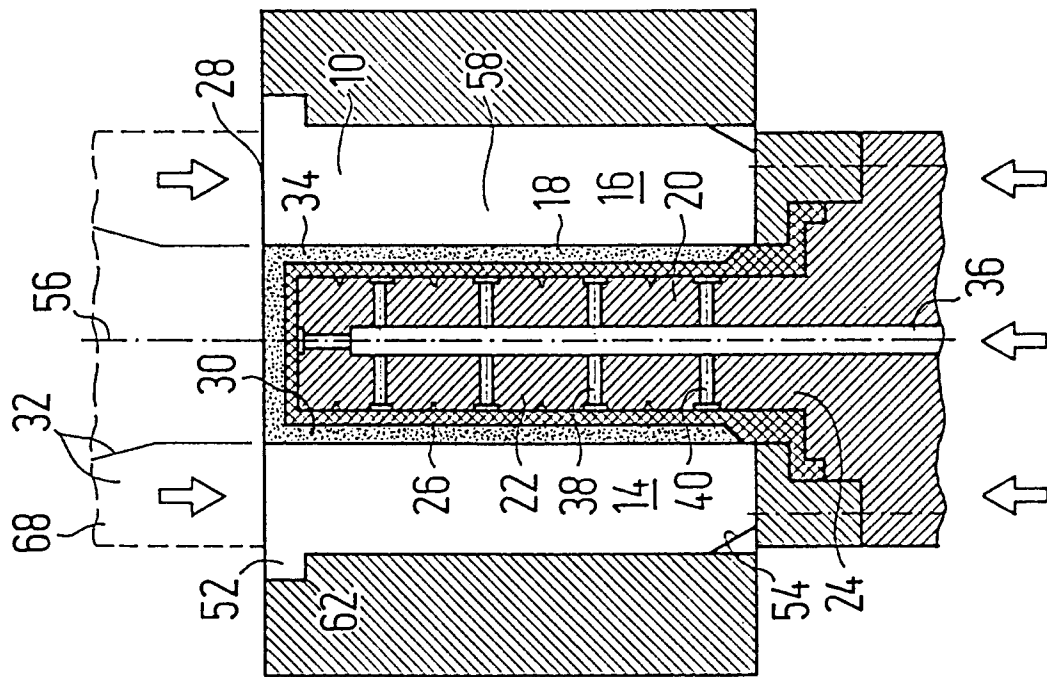


Fig. 2



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 95 10 8357

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 8535 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class M22, AN 85-215917 & SU-A-1 138 245 (ZAPORO MECH ENG CONS) , 7.Februar 1985 * Zusammenfassung; Abbildungen * ---	1,7,8	B30B15/02 B28B7/00
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 8701 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class M22, AN 87-006174 & SU-A-1 232 372 (ZAPORO MECH ENG CONS) , 23.Mai 1986 * Zusammenfassung; Abbildungen * ---	1,7,8	
D,Y	EP-A-0 575 921 (SILENT POWER GMBH FUER ENERGIE) 29.Dezember 1993 * das ganze Dokument *	8,10-13 1,7	
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 9136 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class M22, AN 91-265662 & SU-A-1 600 929 (KRASY POLY) , 23.Oktober 1990 * Zusammenfassung; Abbildungen * ---	1,8	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6) B30B B28B
Y	DE-A-21 22 322 (SIAPCCS) 23.November 1972 * Seite 5, Zeile 12 - Zeile 33; Abbildungen *	8,10-13	
A	DE-C-720 296 (WOLFF ET AL.) * Seite 2, Zeile 82 - Zeile 107; Ansprüche *	1,8	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
DEN HAAG	4.September 1995	Voutsadopoulos, K	
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	