

(19) DANMARK



(12) FREMLÆGGELSESSKRIFT (11) 146473 B

DIREKTORATET FOR
PATENT- OG VAREMÆRKEVÆSENEN

(21) Patentansøgning nr.: 5304/76

(51) Int.Cl.³: C 04 B 35/10

(22) Indleveringsdag: 25 nov 1976

// H 01 M 6/18

(41) Alm. tilgængelig: 27 maj 1977

(44) Fremlagt: 17 okt 1983

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 26 nov 1975 FR 7536169

(71) Ansøger: *COMPAGNIE GENERALE D'ELECTRICITE S.A.; 75382 Paris Cedex 08, FR.

(72) Opfinder: Gerard *Desplanches; FR, Yvon *Lazennec; FR, Jacques *Leboucq; FR.

(74) Fuldægtig: Internationalt Patent-Bureau

(54) Fremgangsmåde ved fremstilling af genstande af
natrium-beta-aluminloxid

DK 146473 B

Opfindelsen angår en fremgangsmåde ved fremstilling af genstande af natrium- β -aluminiumoxid.

Det er kendt, at alkaliholdige β -aluminiumoxider, og navnlig natrium- β -aluminiumoxid, finder udstrakt anvendelse som fast elektrolyt i elektrokemiske generatorer, såsom natrium-svovlgeneratorer.

Ved de kendte fremgangsmåder til fremstilling af sådanne genstande er det en ulempe, at der under sintringen sker et betydeligt tab af alkalimetal, hvilket fører til en vis spredning af egenskaberne af genstande fra forskellige sintringsportioner, selv i de tilfælde, hvor der sørges for en beskyttende atmosfære ved, at de genstande, der skal sintres, indpakkes i f.eks. natriumholdige forbindelser, såsom forbindelser, der har den samme kemiske sammensætning, som genstanden selv har.

Den foreliggende opfindelse gør det muligt at afhjælpe disse ulemper, og den har til formål at tilvejebringe en fremgangsmåde, der muliggør let fremstilling af genstande af natrium- β -aluminiumoxid, hvis sammensætning og egenskaber er i høj grad reproducerbare, hvilken fremgangsmåde kan udøves på enkel måde og med små fremstillingsomkostninger.

Opfindelsen består således i en fremgangsmåde ved fremstilling af natrium- β -aluminiumoxid, ved hvilken den til formning af genstandene anvendte natrium- β -aluminiumoxid fremstilles ved intim blanding af aluminiumoxidpulver og natriumcarbonatpulver i sådanne mængder, at der fås et forhold mellem 5 og 11 mellem aluminiumoxid og natriumcarbonat regnet som natriumoxid, ophedning af denne blanding i en åben digel til 1150-1300°C, fri afkøling af blandingen og maling af det fremkomne pulver, hvorefter genstandene formes og sintres ved 1550-1700°C i 5 minutter til 4 timer eventuelt under isostatisk presning, hvilken fremgangsmåde er ejendommelig ved, at der efter formningen og før sintringen på den i berøring med atmosfæren værende overflade af genstandene påføres et lag af en forbindelse, der er natriumcarbonat, natriumaluminat og/eller natri-

umnitrat.

Herved opnås, at der i genstandenes umiddelbare nærhed dannes en atmosfære, som er rig på natrium og derved i stand til at kompensere for ethvert eventuelt
5 tab af dette grundstof fra genstandene under sintringen.

Endvidere danner sådanne lag på overfladen og i en vis brøkdel af legemernes tykkelse en tætsluttende hinde, der minimerer legemernes natriumtab ved diffusion udad.

10 Opfindelsen beskrives nærmere i det følgende ved hjælp af udførelseseksempler.

Indledningsvis foretages en grundig blanding af pulvere af α - eller γ -aluminiumoxid og af natriumcarbonat i sådanne indbyrdes mængder, at der fremkommer et
15 β -aluminiumoxid, $(\text{Al}_2\text{O}_3)_x$, Na_2O , hvor x ligger mellem 5 og 11. Denne blanding anbringes i en åben digel, således at reaktionen kan ske i en fri atmosfære. Digen indføres i en ovn og opvarmes til en temperatur på mellem 1150° og 1300°C opretholdt i f.eks. 1 til 5 timer. Ved
20 udløbet af opvarmningsperioden lader man digelen afkøle frit. Det således dannede pulverformige β -aluminiumoxid knuses derefter i omkring 30 minutter og sigtes.

Derefter formes genstandene, f.eks. som rør, på vilkårlig egnet måde, såsom presning, støbning med en
25 opslætning, aflejring ved elektroforese eller påsprøjtning med pistol på en kerne, efter at pulveret er bragt i suspension i et organisk opløsningsmiddel eventuelt indeholdende et bindemiddel, hvilken aflejring efterfølges af en isostatisk sammenpresning.

30 Derefter påføres der på overfladen af de i kontakt med atmosfæren værende genstande et lag af en natriumforbindelse, hvilken forbindelse er natriumcarbonat, -aluminat eller -nitrat.

Hertil tilberedes en opløsning eller en suspension i vand, alkohol, acetone eller et andet medium
35 indeholdende 3 til 35 vægtprocent af en af disse forbindelser eller en blanding heraf, hvorefter genstandene

neddyppes i opløsningen eller suspensionen. Der kan ligeledes udføres en påsprøjtning med pistol af denne opløsning på genstandene.

Dernæst udføres sintringen i en egnet ovn.

5 Til dette formål opvarmes til en temperatur på 1550° til 1700°C opretholdt imellem 5 minutter og 4 timer. Hastigheden af temperaturstigningen ligger på mellem 10 minutter og 3 timer. Dernæst overlades ovnen til at køle af til omgivelsernes temperatur.

10 I det følgende beskrives en foretrukket udførelsesform for opfindelsen. Der foretages en grundig blanding af α -aluminiumoxidpulver og natriumcarbonatpulver i sådanne indbyrdes mængder, at der tilvejebringes β -aluminiumoxid, $(Al_2O_3)_x \cdot Na_2O$, hvor x er lig med
15 6.

Blandingen anbringes i en digel og underkastes en temperatur på 1200°C opretholdt i 3 timer. Efter afkøling af digelen males det således frembragte pulverformige, natrium- β -aluminiumoxid i 30 minutter, hvorefter det sigtes. Derefter tildannes rør med en højde på
20 70 mm, en ydre diameter på 10,4 mm og en indre diameter på 8 mm ved aflejring ved elektroforese på en kerne, efter at pulveret er bragt i suspension i alkohol. Dernæst tilberedes en vandig opløsning indeholdende 200 g
25 natriumcarbonat pr. liter og genstandene dyppes i denne opløsning, hvorefter der foretages en isostatisk sammenpresning af genstandene. Sintringen udføres ved en temperatur på 1650°C opretholdt i 1½ time. Ovnens overlades da til at køle af til omgivelsernes temperatur.
30 De fremstillede genstande har en højde på 61 mm, en ydre diameter på 9 mm og en indre diameter på 7 mm.

P A T E N T K R A V

1. Fremgangsmåde ved fremstilling af genstande
35 af natrium- β -aluminiumoxid, ved hvilken den til formning af genstandene anvendte natrium- β -aluminiumoxid fremstilles ved intim blanding af aluminiumoxidpulver og

natriumcarbonatpulver i sådanne mængder, at der fås et forhold mellem 5 og 11 mellem aluminiumoxid og natriumcarbonat regnet som natriumoxid, ophedning af denne blanding i en åben digel til 1150-1300°C, fri afkøling af blandingen og maling af det fremkomne pulver, hvorefter genstandene formes og sintres ved 1550-1700°C i 5 minutter til 4 timer, eventuelt under isostatisk presning, k e n d e t e g n e t ved, at der efter formningen og før sintringen på den i berøring med atmosfæren værende overflade af genstandene påføres et lag af en forbindelse, der er natriumcarbonat, natriumaluminat og/eller natriumnitrat.

2. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at påføringen af det nævnte lag tilvejebringes ved neddykning af genstandene i eller besprøjtning af disse med en opløsning eller en suspension af den pågældende forbindelse i en væske.

3. Fremgangsmåde ifølge krav 2, k e n d e t e g n e t ved, at den anvendte opløsning eller suspension indeholder 30-350 g af den pågældende forbindelse pr. liter.

4. Fremgangsmåde ifølge krav 1, 2 eller 3, k e n d e t e g n e t ved, at den anvendte væske er vand, alkohol eller acetone eller en blanding af to eller flere af disse.

Fremdragne publikationer:

FR patent nr. 2210138

US patenter nr. 3475220, 3895963

Amer.Ceram.Soc.Bull. 50, 615-619 (1971)

Chem.Abstacts 82, 115409 (1975).