

①2

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 04.05.92.

③0 Priorité : 03.05.91 GB 9109678; 24.07.91 GB 9116059.

④3 Date de la mise à disposition du public de la demande : 06.11.92 Bulletin 92/45.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de recherche : *Le rapport de recherche n'a pas été établi à la date de publication de la demande.*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : Société dite : PROGRAMME 3 PATENT HOLDINGS — LU.

⑦2 Inventeur(s) : Edison Denton Ivor.

⑦3 Titulaire(s) :

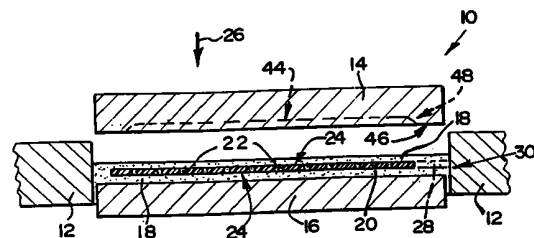
⑦4 Mandataire : Cabinet Dawidowicz.

⑤4 Support en matériau céramique pour un élément accumulateur électrochimique de puissance et son procédé de fabrication.

⑤7 L'invention concerne un procédé de fabrication d'un support en matériau céramique.

Selon l'invention, on loge un noyau dans une masse de matériau céramique particulaire, on consolide le matériau particulaire autour du noyau, on enlève le noyau pour laisser un produit ouvré vert ayant une cavité interne et on fritte ce produit ouvré.

Application aux éléments accumulateurs électrochimiques.



5

10

15

Support en matériau céramique pour un élément accumulateur électrochimique de puissance et son procédé de fabrication.

20 La présente invention concerne un procédé de fabrication d'un support en matériau céramique. Tout particulièrement, elle concerne un procédé convenant à la fabrication d'un support en matériau d'électrolyte solide céramique pour supporter un matériau d'électrode active dans un élément accumulateur  
25 électrochimique de puissance rechargeable à haute température. L'invention concerne également un support obtenu par ce procédé.

Selon un premier aspect de l'invention, celle-ci fournit un  
30 procédé de fabrication d'un support en matériau céramique solide comprenant les étapes suivantes :

logement d'au moins un noyau dans une masse de matériau céramique particulière ou un précurseur particulière de celui-  
35 ci,

compression et consolidation du matériau particulaire autour de chaque noyau de telle manière que le corps soit au moins partiellement enrobé dedans,

- 5 enlèvement de chaque noyau de la masse consolidée de matériau particulaire pour laisser un produit ouvré vert ayant une cavité à l'intérieur, et

10 frittage du produit ouvré vert pour produire un produit ouvré unitaire fritté en matériau céramique ayant au moins une cavité à l'intérieur pour contenir le contenu éventuel du support,

caractérisé en ce que chaque noyau est conformé et le matériau particulaire est disposé de telle manière qu'au moins une  
15 partie de chaque noyau a la forme d'une plaque ou d'une couche mince prise en sandwich entre une couche de matériau particulaire de telle manière que, après le frittage, au moins une partie de chaque cavité est sous la forme d'un vide mince entre des plaques opposées de matériau céramique fritté,  
20 chaque plaque ou couche ayant au moins une ouverture traversante qui est remplie de matériau particulaire, le matériau particulaire dans chaque ouverture, après sa consolidation dans le vide par la compression et après le frittage, formant un pont en travers du vide entre les plaques associées et fritté à celles-ci, le pont étant capable d'agir  
25 comme une entretoise ou un lien entre les plaques associées pour renforcer le support.

On entend par vide mince une épaisseur de vide d'au plus 10mm,  
30 par exemple 0,2-6mm, typiquement 1-5mm.

On entend par "précurseurs" en référence au matériau céramique particulaire des substances ou des mélanges particuliers qui, lorsqu'ils sont chauffés pendant l'étape de frittage, sont  
35 transformés ou convertis dans le matériau céramique du support. Les matériaux céramiques particuliers ou leurs précurseurs ont de manière convenable une dimension de particules de 10-200µm et, pour une compression isostatique

une dimension moyenne de particules de 20-50 $\mu$ m est préférée tandis que, pour une compression en moule ou uniaxiale, une dimension moyenne de particules 50-100 $\mu$ m est préférée.

5 Chaque plaque ou couche peut avoir une pluralité d'ouvertures traversantes, les ouvertures étant espacées les unes des autres de telle manière que, après frittage, les plaques soient jointes ensemble par une matrice formée par lesdits ponts, espacées l'une de l'autre. Chaque ouverture peut être  
10 conformée de telle manière que les ponts soient sous la forme de colonnes ou de piliers courts, régulièrement espacés les uns des autres et distribués sur toute l'étendue du vide. De préférence, chaque noyau comprend au moins une plaque unitaire, chaque ouverture étant conformée de telle manière  
15 qu'elle soit sous forme d'un passage dont les parois sont courbées radialement vers l'intérieur sous forme convexe en élévation latérale en coupe, chaque passage ayant une paire d'entrées respectivement à des extrémités opposées de celui-ci et chaque entrée étant fraisée de telle manière qu'elle se  
20 rétrécit axialement vers l'intérieur pour former le passage, chaque plaque ayant un bord périphérique qui est courbé de manière convexe et arrondi. Cette disposition fournit des colonnes ou piliers en matériau consolidé et des entretoises ou liants frittés éventuels ayant plus ou moins la forme d'un  
25 verre de montre avec des bords arrondis là où ils rejoignent les couches ou plaques. Ces bords arrondis, avec le bord périphérique arrondi de la plaque, peuvent résister au fissurage du produit ouvré fritté s'il est soumis à des contraintes.

30 Le matériau céramique peut être un matériau d'électrolyte solide pour contenir un matériau d'électrode active dans un élément accumulateur électrochimique de puissance à haute température, chaque noyau étant entièrement entouré par le  
35 matériau particulaire de telle manière que, après la compression, le noyau est complètement enrobé dans le matériau particulaire consolidé et de telle manière que le frittage a pour résultat un produit ouvré ayant une cavité fermée à

l'intérieur, le procédé comprenant la formation d'une ouverture de chargement dans la cavité depuis l'extérieur du support après le frittage.

5 Dans ce cas, la cavité dans le produit ouvré peut être maintenue fermée jusqu'à ce qu'elle doive être chargée d'un matériau d'électrode active. En conséquence, une ouverture de chargement convenable pour un matériau d'électrode active peut, si nécessaire, être usinée dans la cavité immédiatement  
10 avant le chargement du matériau d'électrode active. Cela maintient la surface du produit ouvré exposée à la cavité dans un état de pureté et de propreté et conduit à une durée de conservation accrue du produit ouvré. Ceci peut être important lorsque le matériau d'électrode active est un métal alcalin  
15 fondu tel que le sodium. Naturellement, au contraire, le noyau peut avoir une saillie qui fait saillie à travers le matériau particulaire et qui, lorsque le noyau est enlevé, laisse une traversée ou une ouverture de chargement et, dans ce cas, pendant l'enlèvement du noyau par chauffage, du matériau de  
20 noyau fondu peut s'échapper par cette ouverture juste au-dessus de son point de fusion de, par exemple, environ 50°C, au lieu d'avoir à passer à travers le matériau particulaire, ce qu'il fait lorsque la cavité est maintenue fermée.

25 Lorsqu'il est nécessaire de contenir du matériau d'électrolyte solide, le support est typiquement comprimé pour avoir une forme compressée ou aplatie de telle manière que, par exemple, il forme une enveloppe aplatie latéralement avec une paire de faces principales dirigées vers l'extérieur de manière  
30 opposée, rassemblées par leurs bords, au moins l'une desdites cavités étant voisine d'au moins l'une desdites faces principales du support.

35 La compression et la consolidation du matériau particulaire peut être faite par compression isostatique ou par compression uniaxiale (moule) ou par compression uniaxiale suivie d'une compression isostatique, après avoir logé le noyau dans la masse de matériau particulaire à l'intérieur d'un moule. Des

presses sont disponibles qui peuvent effectuer une phase de compression uniaxiale suivie par une étape de compression isostatique pratiquement simultanée. La consolidation conduit à la production d'un produit ouvré vert entourant le noyau qui doit avoir une résistance mécanique suffisante pour rester intact pendant l'enlèvement du noyau et le frittage ultérieur S. La compression peut être effectuée à des températures depuis en-dessous de la température ambiante jusqu'à des températures élevées, par exemple 35-500°C, et à des pressions de 30-310 MPa, de préférence 30-150 MPa. Pour obtenir des bonnes densités à l'état vert et de bonnes résistances à l'état vert dans le produit ouvré vert, le procédé peut comprendre le mélange d'un liant convenable dans le matériau particulaire avant d'y loger le noyau. Ce liant peut agir comme lubrifiant pour lubrifier la compression et des liants convenables comprennent par exemple des polymères ou des cires qui peuvent être solubles dans des solvants aqueux ou organiques, de tels polymères ou cires comprenant un polybutyrate de vinyle, un polyacétate de vinyle, un polyalcool vinylique, du polyéthylèneglycol, un polyoxyde d'éthylène, et d'autres polymères, cires et liants connus dans la technique. Ces liants peuvent former de 0,5-30% en masse du mélange de liant et dudit électrolyte/précurseur, de manière convenable 0,5-15%.

Dans une forme de mise en oeuvre particulière de l'invention, la compression peut être effectuée à une température entre -20°C et +500°C à une pression de 30-310 MPa, le procédé comprenant l'étape de mélange de 0,5-30% en masse d'un liant organique avec le matériau particulaire avant de loger chaque noyau dedans et le frittage agissant pour expulser le liant.

Habituellement, le noyau sera enlevé par chauffage dans l'air. En conséquence, le noyau peut être formé par un matériau fugitif ou sacrifié qui peut être fondu, sublimé (éventuellement sous vide), vaporisé et/ou éliminé par oxydation pour l'enlever, par exemple lors de la phase initiale du chauffage utilisé pour fritter le produit ouvré

vert. On utilisera des noyaux ayant une forme fournissant la forme désirée à la cavité et ils peuvent naturellement être conformés pour fournir une entrée ou une entrée/sortie communiquant avec la cavité depuis l'extérieur du support.

5 Lesdits matériaux fugitifs incluent le liant mentionné ci-dessus et également des films, des feuilles, des plaques ou des blocs de carbone ou de graphite, du papier sans cendre, du naphthalène, des cires ou similaires et, en particulier, de la glace peut être utilisée comme matériau fugitif, auquel cas il  
10 est préférable d'enlever le noyau en le sublimant, bien qu'il puisse naturellement être fondu/vaporisé si on le désire. Dans une forme de mise en oeuvre particulière, le noyau peut être un mélange d'un matériau fugitif et d'une céramique ou de son précurseur fritté, par exemple l'électrolyte solide  
15 céramique lui-même ou son précurseur. De cette manière, la cavité peut être munie d'un intérieur poreux perméable aux liquides pour une résistance améliorée du produit ouvré fritté.

20 De manière convenable, quand on utilise un noyau qui peut être récupéré par sublimation sous vide et condensation pour réutilisation, le liant est du même matériau que le noyau. Cependant, si le matériau de noyau est différent du liant, il peut être préférable d'enlever le matériau de noyau d'abord  
25 pour laisser le liant en place pour fournir un produit ouvré vert plus fort pour le frittage, par exemple lorsque de la glace est sublimée, pour laisser en place un liant à point de fusion plus élevé.

30 Lorsque le produit ouvré céramique a une forme aplatie et que le noyau est une plaque, la compression et la consolidation du matériau particulière peuvent être effectuées par compression uniaxiale ou par compression en moule dans un moule métallique. Cependant, si on souhaite un produit ouvré  
35 céramique plus complexe, par exemple sous la forme d'un pilier creux ayant une pluralité d'enveloppes aplaties creuses espacées le long de sa longueur et en communication avec son intérieur, une compression isostatique au moyen d'un sac ou

d'une enveloppe flexible est utilisée de préférence pour la compression et la consolidation. Dans ce cas, un noyau sous forme d'un pilier peut être utilisé, ayant une pluralité de plaques espacées longitudinalement faisant saillie radialement vers l'extérieur et s'étendant circonférentiellement en forme de disques sous la forme de collerettes ou d'ailettes qui en font saillie. Le matériau particulaire peut ensuite être garni autour du noyau dans l'enveloppe avant la compression isostatique. Le matériau consolidé peut, si on le désire, être usiné avant le frittage pour lui donner la forme externe requise et/ou on peut utiliser une enveloppe profilée ayant des ondulations s'étendant circonférentiellement en coïncidence avec les ailettes ou les collerettes du noyau. Le noyau peut être d'une seule pièce et solide en étant formé par exemple par moulage, ou bien il peut être composite de nature en étant formé à partir d'un empilement de disques annulaires espacés les uns des autres par des écarteurs annulaires ayant un diamètre inférieur à celui des disques. Ceux-ci peuvent être enfilés par exemple sur une tige métallique qui peut être enlevée après la compression lorsque la cire est enlevée. Les disques formeront les ailettes ou nervures et les écarteurs formeront le pilier. Dans chaque cas, les ailettes peuvent avoir des ouvertures traversantes pour recevoir du matériau particulaire depuis les entretoises ou liens après frittage, ayant de préférence la section en forme de verre de montre décrite ci-dessus.

Dans une autre forme de mise en oeuvre de l'invention, le noyau peut avoir une forme cylindrique creuse en ayant lesdites ouvertures radiales traversantes pour les liens ou entretoises. Dans ce cas, la compression peut être à nouveau faite par compression isostatique en utilisant une enveloppe ou un sac flexible, par exemple en latex, le noyau étant logé autour d'un mandrin et écarté radialement vers l'extérieur de celui-ci, le matériau particulaire étant garni entre le mandrin et le noyau d'une part et entre le noyau et l'enveloppe d'autre part, l'enveloppe étant écartée radialement vers l'extérieur du noyau.



Lorsque le support est prévu pour une utilisation en relation avec un réservoir de matériau d'électrode active, par exemple un réservoir de sodium fondu, une cavité unique peut être formée dedans qui est mince et de faible volume, c'est-à-dire un vide mince tel que décrit ci-dessus, voisin d'au moins une surface du support. Cependant, lorsque le support n'est pas prévu pour une relation avec un réservoir de matériau d'anode, il peut en addition avoir un tel réservoir formé dedans par une autre cavité qui peut avoir un volume plus grand.

En conséquence, le procédé peut utiliser par exemple deux ou habituellement trois noyaux noyés dans le matériau particulaire pour former deux ou trois cavités dans le produit ouvré fritté, dont l'un sera un noyau plus épais prévu pour former le réservoir, l'autre noyau ou les autres noyaux étant plus minces et prévus pour former un espace d'électrode près de la surface du produit ouvré pour une meilleure conduction des ions. On utilisera deux noyaux lorsque le produit ouvré est prévu pour contenir un réservoir de matériau d'électrode active et est prévu pour une utilisation dans un élément accumulateur électrochimique dans lequel est logé le produit ouvré d'un côté de l'autre matériau d'électrode active de l'élément accumulateur. Lorsque le produit ouvré est prévu pour contenir un réservoir dudit matériau d'électrode active et est prévu pour être utilisé dans un élément accumulateur électrochimique pris en sandwich entre deux portions d'électrode de l'autre matériau d'électrode active de l'élément accumulateur, on utilisera trois noyaux. Lorsqu'on utilise trois noyaux, un noyau plus épais sera un noyau central et deux noyaux plus minces et plus petits seront disposés sur des côtés opposés du premier.

En conséquence, il peut y avoir deux noyaux opposés sous forme de plaques écartées entre elles face à face par une couche de matériau particulaire, les noyaux étant respectivement d'épaisseurs différentes. Au contraire, il peut y avoir trois noyaux opposés sous forme de plaques écartées les unes des

autres face à face respectivement par deux couches du matériau particulaire, un noyau central étant logé entre deux noyaux extérieurs et écarté de ceux-ci, le noyau central étant plus épais que les noyaux extérieurs.

5

Ainsi, lorsque le produit ouvré a une forme aplatie, les noyaux peuvent être plats et disposés écartés face à face dans un moule avec des couches plates du matériau particulaire entre elles et, lorsque le produit ouvré est un cylindre creux, les noyaux peuvent être disposés en relation écartée concentrique entre un mandrin central et une enveloppe externe, avec à nouveau des couches du matériau particulaire entre eux. Les noyaux peuvent en outre être écartés par des écarteurs en matériau du noyau, les écarteurs étant enlevés en même temps que les autres noyaux de la masse consolidée de matériau particulaire pour laisser des conduits pour la communication et l'écoulement du liquide entre les cavités laissées par les noyaux.

Donc, lorsque les noyaux sont disposés dans le matériau céramique particulaire, le noyau plus épais peut être écarté par au moins un écarteur en matériau du noyau de chacun des autres noyaux, chaque écarteur laissant, après le frittage, un conduit dans le produit ouvré, grâce à quoi la cavité laissée par le noyau plus épais est placée en communication avec chacune des autres cavités.

Au moins ledit premier noyau peut être muni, au moins sur sa surface et enrobées dans le matériau de noyau, de particules d'un matériau absorbant ou son précurseur, de telle sorte que le frittage fournit, au moins sur la surface interne de la cavité laissée par ledit noyau, un matériau absorbant poreux pour absorber, sous forme liquide, le contenu éventuel du support.

35

Donc, lorsqu'il y a un noyau unique, il peut être formé avec une couche superficielle contenant, enrobées dans le matériau de noyau, des particules de matériau absorbant ou son

précurseur. Après enlèvement du matériau de noyau, cette couche laisse une surface de paroi poreuse sur la cavité laissée par le noyau, dans laquelle un matériau d'électrode active tel que du sodium fondu peut être absorbé par action capillaire. Lorsqu'il y a plusieurs noyaux espacés, chaque plus petit noyau peut contenir de telles particules de matériau absorbant dans tout son volume, de sorte que la cavité laissée par enlèvement d'un tel plus petit noyau soit remplie de matériau absorbant poreux.

10

Comme indiqué ci-dessus, une application importante des produits ouvrés céramiques frittés fabriqués par ce procédé est prévue pour des supports d'électrode dans des éléments accumulateurs électrochimiques, habituellement des supports d'anode en métal alcalin fondu. Dans ce cas, le matériau d'électrolyte solide utilisé, ou son précurseur, sera choisi pour fournir un produit ouvré céramique qui est un conducteur des ions du métal alcalin en question. Pour des éléments accumulateurs du type sodium/soufre et ceux avec des anodes en sodium fondu et des cathodes qui comprennent des matériaux de cathode active en halogénure de métal de transition dispersés dans une matrice de matériau électroniquement conducteur qui est poreux et perméable et imprégné d'un électrolyte en sel fondu d'halogéno-aluminate de métal alcalin, ledit matériau d'électrolyte du produit ouvré peut alors être du nasicon, de l'alumine-béta ou de préférence de l'alumine-béta".

20

25

30

Des électrolytes solides céramiques peuvent également contenir des analogues d'alumine-béta ou bêta" dans lesquels les ions sodium de l'alumine-béta ou bêta" sont au moins partiellement substitués par d'autres ions métalliques, de telle sorte que de telles céramiques sont conductibles de tels autres ions métalliques (pour des éléments accumulateurs dans lesquels les anodes sont en de tels autres métaux).

35

Lorsque le support est un matériau céramique d'électrolyte solide, il sera typiquement utilisé dans un élément accumulateur électrochimique de puissance rechargeable à

température élevée comprenant une paire d'électrodes, à savoir une anode et une cathode, et le support, l'une desdites électrodes étant contenue dans le support, la paroi ou les parois du support agissant comme un séparateur d'électrolyte solide entre l'anode et la cathode, ledit séparateur d'électrolyte solide étant un conducteur des ions du matériau d'anode active de l'élément accumulateur.

En outre, un tel support d'électrolyte solide, lorsqu'il contient ledit matériau d'électrode d'un élément accumulateur, peut former une structure d'électrode pour un élément accumulateur, par exemple une structure d'anode.

De manière convenable, l'électrode maintenue par le support est l'anode, le matériau d'anode active étant typiquement un métal tel qu'un métal alcalin, par exemple du sodium (lorsque le matériau d'électrolyte solide céramique est du nasicon, de l'alumine-béta ou de l'alumine-béta").

L'invention s'étend à un support pour un matériau d'électrolyte solide céramique qui est fabriqué selon le procédé qui vient d'être décrit.

On va maintenant décrire l'invention, à titre d'exemple, en référence à l'exemple illustratif suivant et aux dessins schématiques annexés dans lesquels :

la figure 1 représente une vue en élévation latérale et coupe schématique d'un support vert en cours de fabrication conformément au procédé de la présente invention, pendant sa compression uniaxiale sous forme d'un produit ouvré vert au moyen d'un moule;

la figure 2 représente une vue schématique en perspective d'un noyau utilisable avec le moule de la figure 1;

la figure 3 représente une vue semblable à la figure 2 d'un autre noyau utilisable avec le moule de la figure 1;

la figure 4 représente une vue semblable à celle de la figure 1 pour un autre support conforme à l'invention, pendant sa compression uniaxiale sous forme de produit ouvré vert au moyen d'un moule;

les figures 5 à 8 représentent des vues schématiques en perspective de noyaux utilisables dans la compression isostatique de supports conformes à l'invention;

la figure 9 représente une vue en élévation latérale et coupe schématique d'un autre support vert en cours de fabrication conformément au procédé de la présente invention, pendant sa compression uniaxiale sous forme d'un produit ouvré vert au moyen d'un moule;

la figure 10 représente une vue en élévation latérale et coupe schématique d'un noyau en cire utilisable dans le moule représenté à la figure 9;

la figure 11 représente une vue semblable à la figure 9 d'un autre support vert en cours de fabrication par le procédé de la présente invention, pendant sa compression uniaxiale sous forme d'un produit ouvré vert;

la figure 12 est une vue en perspective d'un noyau cylindrique creux utilisable dans le procédé de l'invention;

la figure 13 représente une vue en élévation latérale et coupe d'un autre support conforme à l'invention, pendant sa compression isostatique sous forme d'un produit ouvré vert;

la figure 14 représente une vue en perspective d'un autre noyau utilisable dans le procédé de l'invention;

la figure 15 représente une vue en élévation latérale et coupe d'encore un autre support conforme à l'invention, pendant sa

compression isostatique sous forme d'un produit ouvré vert autour du noyau de la figure 14;

5 la figure 16 représente une vue en élévation latérale et coupe d'une variante du noyau de la figure 14;

la figure 17 représente une vue en élévation latérale et coupe d'un support cylindrique creux conforme à l'invention;

10 la figure 18 représente une coupe le long de la ligne XVIII-XVIII dans la figure 17;

15 la figure 19 représente une vue en élévation latérale et coupe schématique d'un élément accumulateur électrochimique à haute température utilisant un support conforme à l'invention; et

la figure 20 représente une vue similaire à la figure 19 d'un autre élément accumulateur similaire utilisant un support conforme à l'invention.

20

A la figure 1, la référence numérique 10 désigne généralement un ensemble de moule pendant la compression uniaxiale d'un support sous forme d'une enveloppe aplatie latéralement comprimée conforme au procédé de l'invention. L'ensemble 10  
25 comprend un corps de moule 12, un plongeur mobile 14 et un plongeur mobile 16.

A l'intérieur du corps de moule est représentée une masse de particules 18 d'alumine-béta" ayant une dimension moyenne de  
30 particules 50-100µm mélangées à 15% en masse d'une cire soluble dans l'eau, à savoir du polyéthylèneglycol. Un noyau 20, qui est un moulage de polyéthylèneglycol (voir également figure 2) est enrobé dans la masse de particules 18.

35 En se référant à la figure 2, le noyau 20, qui est sous la forme d'une plaque rectangulaire plate, a une pluralité d'ouvertures tubulaires 22 traversantes distribuées

régulièrement en relation d'écartement sur l'ensemble de sa surface et interconnectant ses faces principales 24.

Conformément au procédé de l'invention, l'ensemble 10 est ouvert, avec le plongeur 14 rétracté et le plongeur 16 en place, comme représenté à la figure 1. Un mélange particulière de particules 18 d'alumine-béta" et de cire, pré-mélangé comme décrit ci-dessus, est introduit à l'intérieur du moule et un noyau 20 préformé est enrobé dans le mélange 18 comme représenté. Ceci est effectué en chargeant une couche plus ou moins plate comprenant environ la moitié du mélange 18 à l'intérieur du moule, en plaçant le noyau 20 sur ladite couche et en chargeant le reste dudit mélange 18 dans l'intérieur au sommet du noyau 20, sous forme d'une seconde couche plate qui remplit également les perforations 22 et les espaces périphériques entre le noyau 20 et les parois du corps de moule 12. Le plongeur 14 est ensuite poussé uniaxialement dans la direction de la flèche 26 vers le plongeur 16 qui agit comme une enclume pour comprimer le mélange 18 autour du noyau 20 et dans les passages 22. Le plongeur 14 est ensuite rétracté dans la direction opposée et le produit ouvré vert 30 produit, contenant le noyau 20, est enlevé du moule 12.

Le produit ouvré vert est ensuite chauffé dans l'air, dans un gaz inerte ou sous vide pour enlever le polyéthylèneglycol, à une température allant jusqu'à 500°C, par exemple 400°C. Le produit ouvré vert est ensuite encore chauffé, d'abord pour faire évaporer toute eau libre ou toute eau liée en surface ou chimiquement dans le mélange, et deuxièmement pour fritter les particules d'alumine-béta" ensemble afin de former un produit ouvré unitaire polycristalin fritté en alumine-béta".

Ce produit ouvré est une enveloppe de forme aplatie et a une cavité intérieure aplatie sous forme d'un vide laissé libre par le noyau 20, l'alumine-béta" dans les perforations 22 étant frittée sous forme de piliers d'une seule pièce, en les renforçant et en les écartant l'une de l'autre, avec les faces principales de l'enveloppe formées par les couches de mélange

18 sur les faces opposées du noyau 20 dans le moule 12. Ces faces principales sont reliées l'une à l'autre à la périphérie de l'enveloppe par le mélange 18 introduit dans les espaces périphériques entre les bords du noyau 20 et le moule 12.

5

On notera à ce sujet que le noyau 20 (figure 2) a une saillie vers l'extérieur sous forme d'un onglet ou d'une oreille 28, au milieu de l'un de ses bords latéraux. Le noyau est introduit dans le moule 12 de telle manière que l'oreille 28 touche la paroi de moule en 30 (figure 1). Après enlèvement du noyau et frittage, l'oreille 28 laisse un espace qui forme une traversée ou une ouverture de chargement depuis l'extérieur de l'enveloppe à travers un de ses bords latéraux dans la cavité intérieure de l'enveloppe laissée libre par le noyau 20.

15

Au contraire, dans la figure 3, l'oreille 28 est supprimée et remplacée par une paire de bossages cylindriques tronquées 32, respectivement dans des positions centrales sur des faces opposées du noyau sur ses faces principales et dont l'une est visible à la figure 3. Le noyau de la figure 3 est logé dans le moule de telle manière qu'il n'y a pas de mélange 18 entre les bossages 32 et le plongeur 14 et l'enclume 16 respectivement. Après enlèvement du noyau et frittage, des espaces laissés libre par ces bossages forment l'enveloppe avec une paire d'ouvertures opposées centrales à travers les faces principales des parois de l'enveloppe.

Dans la figure 4, les mêmes références numériques désignent les mêmes parties que dans la figure 1, sauf indication contraire. L'ensemble représenté dans la figure 4 est destiné à la fabrication d'une enveloppe ou support similaire à celle pour laquelle est prévu le noyau 20 de la figure 3. Cependant, dans le cas de la figure 4, les bossages 32 du noyau 20 de la figure 3 sont supprimés et on utilise une tige 34, les plongeurs 14 et 16 ayant des ouvertures ou passages centraux 36,38 respectivement dans lesquels est logée la tige 34. La tige 34, de la même manière que les bossages 32 de la figure



3, forme l'enveloppe avec des ouvertures opposées centrales à travers les faces principales des parois de l'enveloppe.

Les figures 5 à 8 montrent divers noyaux 20 utilisables pour la compression isostatique de supports ou d'enveloppes qui, à l'exception de celle de la figure 7 (qui peut également être fabriquée par compression uniaxiale ou en moule), ont des formes quelque peu plus complexes. Ainsi, dans la figure 5, le noyau 20 est en forme d'étoile en section transversale et a une pluralité de branches 40 radiant vers l'extérieur, espacées régulièrement sur la circonférence sous forme de plaques, dont chacune a des perforations 22 similaires à celles des figures 1 à 4. Pendant la compression du support ou enveloppe correspondant, ce noyau sera enrobé dans un sac en latex (non représenté) ayant un intérieur de forme et de section transversale semblables à la forme et à la section transversales du noyau 20, de telle manière que la masse des particules (18 à la figure 1) forme une couche d'épaisseur plus ou moins uniforme entre le noyau 20 et le sac en latex. Les particules occuperont les perforations 22 et le noyau a une saillie centrale cylindrique 42 à une de ses extrémités pour former une ouverture à l'une de ses extrémités vers l'intérieur creux du support ou enveloppe éventuel.

Le noyau 20 de la figure 6 est approximativement similaire à celui de la figure 5 et les mêmes références numériques se réfèrent aux mêmes parties, la différence principale résidant en ce qu'il existe seulement deux branches 40 qui sont chacune en forme de U en section transversale, de sorte que le support sera grossièrement à section transversale en forme de S ou Z.

On a représenté à la figure 7 un noyau 20 similaire au noyau 20 de la figure 2, si ce n'est qu'une saillie cylindrique 42 remplace l'onglet ou oreille 28 de la figure 2. La figure 8 à son tour montre une version modifiée du noyau de la figure 7, le noyau 20 de la figure 8 étant relativement plus large et plus court et ayant une portion cylindrique élargie 44 à une de ses extrémités, sans perforations 22 et est prévu pour être

utilisé pour former une partie élargie de l'intérieur du support afin d'agir comme réservoir supérieur dans le support ou enveloppe pour un matériau d'électrode active, la saillie 42 faisant saillie longitudinalement en dehors de la portion 44.

Naturellement, comme pour le noyau de la figure 5, les noyaux des figures 6 à 8 seront utilisés avec des sacs en latex de forme complémentaire convenable pour la compression isostatique d'une masse de particules, la masse de particules dans chaque cas étant disposée sous forme d'une couche entre le noyau et le sac en latex en question pour former une enveloppe ou un support. D'autres formes de supports peuvent naturellement être faites de manière similaire si on le désire.

En variante du procédé décrit ci-dessus, on notera qu'aucune mesure spéciale (telle que l'oreille 28 des figures 1 et 2, les bossages 32 de la figure 3 ou la tige 34 de la figure 4) n'a besoin d'être faite pour des ouvertures vers l'enveloppe avant le frittage. En principe, l'évaporation ou la sublimation peut avoir lieu sans aucune ouverture vers l'intérieur de l'enveloppe, du fait que le noyau en cire 20 peut diffuser à travers les parois de l'enveloppe avant qu'elles se densifient lors du frittage. L'ouverture ou les ouvertures vers l'intérieur de l'enveloppe peuvent être faites lorsqu'on le désire après frittage, par exemple par usinage.

Encore une autre variante du procédé prévoit l'utilisation de faces profilées sur au moins l'un des plongeurs 14,16, par exemple comme représenté en 44 sur le plongeur supérieur 14 à la figure 1. La face en question est creusée vers l'intérieur depuis une bande périphérique 46 au moyen d'un épaulement peu profond 48. Cette caractéristique conduit à une densification améliorée le long de la périphérie de l'enveloppe verte et de l'enveloppe finale après frittage, le degré de la densification dépendant de la compressibilité du noyau 20 et du mélange 18.

Encore une autre variante du procédé prévoit l'utilisation de plongeurs dont les faces de pression ont été recouvertes d'une couche de matériau flexible, par exemple du polyuréthane. 5 Cela aide à des applications de pression uniformes à travers toute la face de l'enveloppe.

On notera à cet effet que, en utilisation, les enveloppes sont prévues pour contenir un matériau d'anode en sodium fondu dans des éléments accumulateurs électrochimiques de puissance à 10 haute température du type général décrit ci-après, et les ouvertures fournies par l'oreille 20 ou les bossages 32 sont prévues comme entrées/sorties destinées à placer la cavité intérieure de l'enveloppe en communication avec des réservoirs 15 de sodium fondu et/ou avec d'autres enveloppes similaires contenant du sodium fondu.

A la figure 9, de manière similaire à la figure 1, la référence numérique 10 désigne généralement un ensemble de moule pendant la compression uniaxiale d'un support sous forme 20 d'une enveloppe aplatie latéralement comprimée conforme au procédé de l'invention. L'ensemble comprend un corps de moule 12 et une paire de plongeurs de moule mobiles 14,16. Sauf indication contraire, les mêmes références numériques sont 25 utilisées à la figure 9 ainsi qu'à la figure 1.

Ainsi, on a représenté à nouveau à l'intérieur du moule 12 une masse de particules 18 en alumine-béta" particulaire d'une dimension de particules de 10-100µm mélangées à 15% en masse 30 de polyéthylèneglycol. Un noyau 20 enrobé dans les particules 18, est un moulage de polyéthylèneglycol (voir également figure 10 où un noyau similaire est également appelé 20).

Le noyau 20 de la figure 9 a la forme d'une plaque plate de forme rectangulaire ayant une pluralité d'ouvertures 35 traversantes 22 qui sont écartées régulièrement les unes des autres et sont dispersées sur toute son étendue. Chaque ouverture 22 relie les faces principales 24 du noyau 20 et

forme un passage en forme grossière de verre de montre en élévation latérale et coupe, comme représenté à la figure 9, ayant des parois qui sont courbées de manière convexe vers l'intérieur de telle sorte qu'il a une portion étroite cambrée vers laquelle conduisent des entrées à des extrémités opposées du passage. Les entrées sont fraisées et se rétrécissent vers l'intérieur en étant courbées de manière convexe en élévation latérale et coupe. Les bords périphériques 24 du noyau 20 sont arrondis et courbés de manière convexe et sont similaires en élévation latérale et coupe aux parois des passages 22.

Conformément au procédé de l'invention, l'ensemble 10 est ouvert, avec le plongeur 14 rétracté et le plongeur 16 en place, comme représenté dans la figure 9. Un mélange particulaire des particules 18 mélangées à de la cire est introduit dans l'intérieur du moule et le noyau 20 est enrobé dans le mélange comme représenté. Cela est effectué en chargeant une couche plus ou moins plate comprenant environ la moitié des particules 18 dans l'intérieur du moule, en plaçant le noyau 20 sur ladite couche et en chargeant le reste des particules dans le moule au-dessus du noyau 20, sous forme d'une seconde couche plate, les particules 18 remplissant également les passages 22 et les espaces périphériques entre les bords périphériques 24 du noyau 20 et les parois intérieures du moule 12. Le plongeur 14 est ensuite poussé uniaxialement en direction de la flèche 26 dans le moule 12 vers le plongeur 16 de manière à comprimer et consolider les particules 18 autour du noyau 20 et dans les passages 22 pour produire un produit ouvré vert à partir des particules 18. Le plongeur 14 est ensuite rétracté dans la direction opposée et le produit ouvré vert contenant le noyau 20 est enlevé du moule 12.

Le produit ouvré vert est ensuite chauffé dans l'air à la pression atmosphérique ou sous un vide convenable pour séparer par évaporation le polyéthylèneglycol du noyau 20 et dans le mélange avec les particules 18 consolidées, à une température allant jusqu'à 550°C, par exemple 400°C. Le produit ouvré est

ensuite chauffé encore, tout d'abord pour faire évaporer l'eau (eau libre ou eau liée en surface ou chimiquement) du produit ouvré et deuxièmement pour fritter les particules 18 d'alumine-béta" ensemble pour former un produit ouvré polycristallin unitaire en alumine-béta".

Le produit ouvré est une enveloppe creuse de forme aplatie et a une cavité intérieure unique aplatie continue sous forme d'un vide laissé libre par le noyau 20 entre des plaques frittées en matériau fritté formé par les faces principales de l'enveloppe. Les particules 18 dans les passages 22 sont frittées sous forme de liens ou d'entretoises d'une seule pièce, en les renforçant et en les écartant, avec les faces principales de l'enveloppe qui sont des plaques formées à partir des couches de particules 18 sur des faces opposées du noyau 20 dans le moule 12.

En ce qui concerne la forme en verre de montre des liens ou entretoises résultant de la forme des passages 22, par laquelle ils ont des bords arrondis là où ils rejoignent les faces principales, et en ce qui concerne les bords périphériques arrondis de l'enveloppe (produits par le bord 24 du noyau 20), on notera que ceux-ci, lorsqu'on les compare à des bords aigus (voir figure 1), tendent à résister au fissurage du produit ouvré fritté. Un tel fissurage peut être causé par des contraintes thermiques et par des contraintes se produisant lors de changements de pression à travers les parois de l'enveloppe. On notera en outre que, en fait, aucune ouverture vers l'intérieur du produit ouvré vert n'est nécessaire pour permettre au polyéthylèneglycol qui s'évapore de s'échapper. Il peut en fait diffuser à travers les parois du produit ouvré vert qui sont suffisamment poreuses à cet effet, bien qu'elles deviennent sensiblement étanches à l'air de manière hermétique après frittage. L'absence d'une telle ouverture est un avantage du fait que l'intérieur du support est protégé et maintenu à l'état pur pour une durée de vie améliorée. Si on le désire, une ouverture vers la cavité

intérieure de l'objet ouvré peut être usinée, par exemple par perçage, peu de temps avant l'utilisation.

Si on le désire, les plongeurs 14 et 16 peuvent avoir des faces profilées comme représenté en 44. Les faces sont évidées vers l'intérieur depuis une bande périphérique 46 au moyen d'un épaulement peu profond 48. Cette caractéristique conduit à une densification améliorée le long du bord périphérique de l'enveloppe verte et de l'enveloppe céramique après frittage.

A la figure 10, le noyau est désigné d'une manière générale par la référence 20 et les mêmes références numériques sont utilisées pour les mêmes parties qu'à la figure 9. La différence principale réside en ce que le noyau 20 de la figure 10 a une couche superficielle 50 contenant des particules de matériau absorbant, telles que les particules 18 d'alumine-béta" utilisées pour l'article ouvré, mélangées avec une proportion convenable de billes de carbone d'une dimension similaire. Pendant le frittage, le carbone est éliminé par combustion pour laisser une couche poreuse frittée d'alumine-béta" revêtant la cavité ou vide de l'enveloppe frittée. Ce revêtement poreux convient pour absorber du sodium fondu par action capillaire pendant l'utilisation comme décrit ci-après depuis l'intérieur de la cavité dans une couche de sodium fondu revêtant la surface interne de la cavité.

En se référant à la figure 11, les mêmes références numériques sont utilisées à nouveau pour les mêmes parties qu'à la figure 9, sauf indication contraire. L'ensemble 10 est essentiellement similaire à celui de la figure 9, si ce n'est qu'on utilise trois noyaux ayant le même contour, à savoir un noyau central plus épais, semblable à celui de la figure 9 et identifié par les mêmes références numériques qu'à la figure 9, et deux noyaux 52 identiques plus minces ayant des bords périphériques 54 courbés de manière convexe et des passages traversants 56 en forme grossière de verre de montre.

Les noyaux 20 et 52 sont écartés les uns des autres en série par des couches de particules 18 comme représenté et par une pluralité d'écarteurs 58 en polyéthylèneglycol régulièrement espacés. Dans le moule, le noyau inférieur 52 est posé sur une couche inférieure de particules 18 et une autre couche de particules est dispersée sur ledit noyau 52, après que les écarteurs 58 aient été placés dedans, les écarteurs 58 ayant une épaisseur égale à celle de cette couche. Le noyau 20 est placé sur cette couche et est suivi par une autre couche de particules 18 avec des écarteurs 58 et ensuite le noyau supérieur 52 et une couche de particules 18 la plus supérieure.

Pendant la consolidation dans le moule 12, les écarteurs 58 sont poussés fermement contre les noyaux 20 et 52 sur des faces opposées de ceux-ci et, après évaporation des noyaux et des écarteurs 58, des passages sont laissés par les écarteurs, grâce à quoi les cavités laissées par les noyaux 20 et 52 sont placées en communication.

En utilisation, les supports produits par les ensembles représentés aux figures 9 et 11 seront des supports d'anode contenant du sodium fondu, dans des éléments accumulateurs électrochimiques, de puissance à haute température qui sont électrochimiquement du type décrit ci-dessous en référence aux figures 19 et 20. Dans de tels éléments accumulateurs, le support sera logé en sandwich entre deux portions de cathode dans un carter d'accumulateur. Dans ce cas, le support produit par l'ensemble de la figure 9 peut avoir une ouverture usinée dedans pour une connexion à un réservoir externe de sodium fondu. Cependant, dans le cas de la figure 11, le support produit peut avoir sa cavité centrale, laissée par le noyau 20, agissant comme un réservoir pour le sodium fondu, le sodium passant à l'intérieur des cavités laissées par les noyaux 52 jusqu'à une position voisine de la surface de support pour donner un transport amélioré des ions sodium vers et depuis les portions de cathode. Naturellement, si on le désire, les noyaux 52 et les écarteurs 58 peuvent contenir à

travers leur volume un mélange de particules d'alumine-bêta" et de billes de carbone similaire à ce qui a été décrit en référence à la couche superficielle 50 du noyau 20 à la figure 10, de telle manière que, après frittage, les intérieurs des cavités laissées par les noyaux 52 et les espaces laissés par les écarteurs 58 seront remplis d'alumine-bêta" poreuse frittée qui a une capacité absorbante produite par action capillaire.

10 A la figure 12, on a représenté un noyau 20 similaire d'une manière générale au noyau 20 de la figure 9, à l'exception du fait que le noyau de la figure 12 a une forme cylindrique creuse, le noyau 20 de la figure 12 ayant des passages 22 en forme de verre de montre et des bords d'extrémité 25 arrondis  
15 comme décrit pour le noyau 20 de la figure 9.

Le noyau 20 de la figure 12 est représenté en cours d'utilisation à la figure 13 pour produire un produit ouvré tubulaire creux. A la figure 13, on a représenté un mandrin d'acier 60 logé concentriquement dans une enveloppe tubulaire en latex 62 et écarté radialement de celle-ci. L'enveloppe 62  
20 est fermée par des coiffes d'extrémité en acier 64. Le mandrin 60 a un socle ou piédestal 66 sur lequel il repose et est représenté au-dessus du socle 66 dans une masse de particules 18 qui remplissent l'enveloppe 62. Un bouchon cylindrique 68 en acier ou en caoutchouc est logé au dessus du mandrin 60. Le noyau 20 de la figure 12 est représenté enrobé dans les particules 18, espacé radialement entre le mandrin 60 et l'enveloppe 62. L'extrémité supérieure du mandrin est en forme  
25 de dôme et l'extrémité inférieure du bouchon 68 est concave en correspondance et en forme de disque, les extrémités supérieure et inférieure étant espacées par une couche courbe arrondie 70 de particules 18. Le diamètre externe du socle 66 est à ajustement glissant dans l'enveloppe 62 et le diamètre externe du bouchon 68 est à ajustement glissant dans le noyau  
30 20. Le socle 66 repose sur la coiffe inférieure 64 et la coiffe supérieure 64 repose sur le sommet du bouchon 68. Le mandrin 60, l'enveloppe 62, les coiffes 64 et le bouchon 68



sont assemblés ensemble selon une disposition, portant la référence générale 72 à la figure 5, dont le but est similaire de l'ensemble 10 des figures 9 et 11.

5 Pour assembler l'ensemble 72, la coiffe inférieure 64 est placée sur l'extrémité inférieure de l'enveloppe 62, avec le bouchon 68 sur la coiffe inférieure 64 et à l'intérieur de l'enveloppe 62. Une petite quantité de particules 18 est introduite dans l'enveloppe 62 au-dessus, suffisante pour  
10 couvrir le socle 64, comme représenté. Le noyau 20 est ensuite inséré par au-dessus dans l'enveloppe 62 pour reposer sur ces particules, espacé concentriquement entre le mandrin 60 et l'enveloppe 62. D'autres particules 18 sont ensuite introduites par au-dessus jusqu'à une épaisseur voisine de  
15 l'extrémité supérieure du noyau 20, mais en-dessous de cette extrémité supérieure, laquelle s'étend au-dessus du mandrin 60, les autres particules suffisant pour couvrir le mandrin et pour former la couche 70. Le bouchon 68 est ensuite inséré par au-dessus dans le noyau 20 et est comprimé fermement vers le  
20 bas, avec vibration si nécessaire, pour former la couche arrondie 70 sans aucune cavité dedans. L'intérieur restant de l'enveloppe 62, autour du noyau 20 et du bouchon 68 est rempli de particules 18 et la coiffe supérieure 64 est placée en position.

25 Après assemblage de l'ensemble 72, le procédé est essentiellement similaire à ce qui a été décrit ci-dessus à propos des figures 9 et 11, à l'exception du fait que la compression pour consolider les particules 18 se fait par  
30 compression isostatique sur l'extérieur de l'enveloppe 62. Naturellement, le mandrin 60 et le bouchon 68 seront enlevés du produit ouvré vert avant l'enlèvement du noyau 20 et le frittage. Après le frittage, on obtient un produit ouvré ayant la forme de l'espace occupé par les particules 18 à la figure  
35 13. Le produit ouvré sera cylindrique creux avec, dans sa paroi, un vide ou cavité cylindrique continu ponté par des liens ou des entretoises s'étendant radialement (analogues à la cavité et aux liens dans l'enveloppe produite par

l'ensemble 10 de la figure 9). La couche de particules 70 formera une séparation en travers de l'espace cylindrique central creux du produit ouvré laissé par l'enlèvement du mandrin 60 et du bouchon 68. La paroi du produit ouvré au-dessus de cette séparation sera quelque peu plus mince qu'en-dessous de la séparation et l'enlèvement du noyau 74 formera une communication et un écoulement de sodium entre la cavité laissée par le noyau 20 et la partie de l'espace central cylindrique creux du produit ouvré laissée par le bouchon 68, laquelle partie agit en utilisation comme un réservoir pour du sodium fondu dans un élément accumulateur électrochimique. Le produit ouvré sera utilisé dans un élément accumulateur du type décrit ci-dessous en référence à la figure 20 à l'exception du fait que, au contraire de la figure 20, le réservoir de sodium sera formé dans la partie du produit ouvré laissée libre par le bouchon 68 et sera à l'intérieur du carter de l'accumulateur.

En se référant à la figure 14, un noyau unitaire plus complexe est indiqué par la référence 76 et comprend un pilier 78 ayant une pluralité d'ailettes 80 en saillie vers l'extérieur s'étendant circonférentiellement radialement et espacées le long de sa longueur. Le pilier 78 s'étend vers le haut depuis l'ailette 80 la plus basse et fait saillie vers le haut au-dessus de l'ailette 80 la plus haute. Les ailettes ont des passages 22 du type décrit en référence aux figures 9 et 11 et des bords périphériques arrondis 25.

A la figure 15, le noyau 76 de la figure 14 est représenté enrobé dans des particules 18 contenues dans un sac en latex 82 de forme correspondante pour former un ensemble 84 pour comprimer et consolider un produit ouvré vert autour du noyau 76. Le sac a un sommet ouvert ou collerette 96 autour du sommet du pilier 78, cette collerette 86 étant fermée par une coiffe 64. Pour former l'ensemble 84, le noyau 76 est inséré dans le sac 82 qui est suffisamment étirable élastiquement pour le permettre et, avec le noyau 16 espacé concentriquement du sac 82 et espacé au-dessus du fond du sac 82, on remplit le

sac 82, à l'extérieur du noyau 76, de particules 18 et on ferme par la coiffe 78 avant la compression isostatique. Le sac 82 (qui est un sac fendu ayant deux moitiés s'étendant dans la direction de la longueur) est enlevé après compression de l'article ouvré vert formé, après quoi le noyau est enlevé et on procède au frittage comme décrit ci-dessus. Cela laisse un support en article ouvré céramique sous forme d'un pilier creux (voir 88 à la figure 15) avec une pluralité d'enveloppes aplaties creuses (voir 90 à la figure 15) espacées le long de sa longueur et ayant des cavités laissées par les ailettes 80 en communication avec l'intérieur du pilier 88 formé par la cavité laissée par l'enlèvement du pilier 78 du noyau 76. Les intérieurs creux des enveloppes 90, laissées par l'enlèvement des ailettes 80, ont des liens ou entretoises de renforcement en forme de verre de montre formés par les particules 18 dans les passages 22.

On a représenté à la figure 16 une version du noyau 76 de la figure 6 ayant une construction composite dans laquelle les ailettes 80 sont constituées par des disques annulaires 92 et le pilier 78 est formé par des écarteurs annulaires 94. Les mêmes références numériques désignent les mêmes parties à la figure 16 qu'à la figure 14 et le noyau de la figure 16 est utilisé essentiellement de la même manière que décrit ci-dessus en référence à la figure 15, pour le noyau 76 de la figure 14.

Pour assembler le noyau 76 de la figure 16, cependant les disques 96 et les espaceurs 94 sont empilés alternativement à ajustement glissant sur une tige ou barre d'acier 96 qui peut rester en place pendant la compression dans le sac 82 (figure 15) et la barre 96 peut être facilement enlevée après enlèvement du noyau 76 et avant frittage. Le noyau 76 de la figure 16 est utilisé pour fabriquer un produit ouvré essentiellement similaire au produit ouvré fait en utilisant le noyau 76 de la figure 14 comme décrit ci-dessus.

Les figures 17 et 18 représentent un produit ouvré cylindrique creux portant la référence générale 98 qui a été fabriqué en utilisant un ensemble similaire à celui représenté à la figure 13. Cependant, pour fabriquer le produit ouvré 98, on utilisera un mandrin 60 (figure 13) avec une extrémité plate opposée à son socle 66 s'étendant continuellement vers le haut jusqu'à la coiffe supérieure 64 (figure 13). Le noyau 20 s'étendra depuis près du socle 66 tel que représenté à la figure 13 jusqu'à une position voisine de la coiffe supérieure 64 avec un espacement égal. A la figure 17, le noyau présente une paroi cylindrique 100 ayant une cavité cylindrique 102 à l'intérieur, pontée par des entretoises ou des liens 104 s'étendant radialement. Le noyau 20 utilisé sera celui de la figure 12, les liens ou entretoises 104 étant formés dans les passages 22 (figure 12). La cavité 102 comporte un revêtement poreux 106 fait en utilisant un noyau 20 tel que représenté à la figure 12, mais qui a une couche superficielle 50 (figure 10) contenant des particules de matériau absorbant comme décrit en référence à la figure 10.

En référence à la figure 19 un élément accumulateur électrochimique de puissance rechargeable à haute température porte la référence générale 108. L'élément accumulateur 108 a un carter cylindrique 110 électrochimiquement conducteur dans lequel est logé concentriquement un support 98 fabriqué par le procédé de la présente invention. Le support 98 est essentiellement similaire à celui des figures 17 et 18, si ce n'est qu'il a une extrémité supérieure 112 en forme de dôme et a été fabriqué selon une disposition telle que représentée à la figure 13, à l'exception du fait que la coiffe supérieure 64 a été supprimée et que l'enveloppe 62 (figure 13) a été rétrécie vers l'intérieur (ou formée de manière similaire) au-dessus de l'extrémité en forme de dôme du mandrin 60, pour former un espace courbe au-dessus du mandrin pour les particules 18 formant cette extrémité 112 en forme de dôme du support 98, l'enveloppe 62 ayant également un rétrécissement supérieur qui forme une collerette 114 dans le support 98. On a utilisé un noyau similaire à celui utilisé pour la figure

17, si ce n'est qu'il était moulé en ayant une extrémité supérieure en forme de dôme et une portion de collerette correspondant en forme à la cavité 102 représentée à la figure 19.

5

La collerette 114 du support 98 est connectée au carter 110 au moyen d'un joint isolant 116 et est fermée par une fermeture étanche 118. La cavité 102 est remplie de sodium fondu 102. Une borne de cathode 122 est connectée au carter 110 et une  
10 borne d'anode 124 passe, par l'intermédiaire de la fermeture 118, dans le sodium 120. Le support 98 est immergé ou enrobé dans du matériau de cathode 126 qui peut être du type soufre/sulfure de sodium/polysulfure, ou bien il peut s'agir d'une cathode comprenant un matériau de cathode active en  
15 halogénure d'un métal de transition dispersée dans une matrice de matériau électroniquement conducteur qui est poreux et perméable et est imprégné d'un électrolyte de sel fondu d'halogéno-aluminate d'un métal alcalin, ce matériau d'électrolyte du produit ouvré pouvant être alors du nasicon,  
20 de l'alumine-béta ou de préférence de l'alumine-béta", l'électrolyte fondu étant par exemple  $\text{NaAlCl}_4$  en contact avec un peu de  $\text{NaCl}$  dans la matrice et le matériau de cathode active étant un halogénure d'un métal de transition convenable, tel que  $\text{FeCl}_2$  ou  $\text{NiCl}_2$ .

25

A la figure 20, un autre élément accumulateur porte la référence générale 108 et les mêmes parties portent les mêmes références numériques qu'à la figure 19. A la figure 20, le revêtement poreux absorbant 106 est supprimé ainsi que la  
30 fermeture 118. Au contraire, un réservoir 128 contenant du sodium 120 au-dessous d'un espace de gaz inerte 130 est connecté à la collerette 114.

On notera que, bien que cela ne soit pas représenté dans les  
35 dessins, des supports 98 peuvent être fabriqués selon le type représenté aux figures 17 à 20, dans lequel il y a trois cavités 102, similaire aux trois cavités dont le support à enveloppe aplatie produit par l'ensemble 10 de la figure 11, à

savoir une cavité cylindrique centrale plus épaisse et deux cavités plus minces radialement sur des faces opposées de la première, écartées de celle-ci et reliées à elle par des espaces laissés par des écarteurs dont la fonction est la même que celle des écarteurs 58 à la figure 11. Ces écarteurs et ces cavités plus minces peuvent être remplis de matériau absorbant poreux (voir 106 aux figures 17 et 18).

On notera finalement que le support fabriqué par l'ensemble 72 de la figure 13 peut être utilisé dans un élément accumulateur d'une manière essentiellement analogue à la manière selon laquelle les supports 98 sont utilisés dans les éléments accumulateurs 108 des figures 19 et 20. Dans ce cas, la partie de l'espace central cylindrique creux laissée par le bouchon 68 (figure 13) du support fonctionne comme un réservoir de sodium (voir 110 à la figure 12). Ce réservoir, au contraire du réservoir 128 de la figure 20, sera logé à l'intérieur du carter d'accumulateur et peut être convenablement relié au carter par un joint (voir 116 à la figure 19) et fermé par un obturateur (voir 124 à la figure 19).

#### EXEMPLE

On suppose que, dans une forme de réalisation typique de l'invention, le noyau 20 (voir figures 2 et 3) est moulé (par exemple par moulage ou par compression uniaxiale) à partir de polyéthylèneglycol selon l'une ou l'autre des formes représentées aux figures 2 et 3. Séparément, on prépare un mélange de poudre d'alumine-béta" d'une dimension moyenne de particules de 50-100µm et de polyéthylèneglycol. Le polyéthylèneglycol est mélangé à l'alumine-béta" sous forme d'une solution à 30% en masse dans l'eau, en proportion montant à 15% en masse, sur une base sèche, de son mélange avec l'alumine-béta". Ce mélange est suivi par un séchage par aspersion avec une température de sortie de séchoir de 130°C jusqu'à une teneur en humidité de pas plus de 10% en masse.

Après chargement dans le moule, la compression a lieu jusqu'à une pression de 30MPa pour réduire l'épaisseur de paroi de l'enveloppe de 5mm à 2mm, le noyau ayant une épaisseur de 1mm de telle manière que l'objet façonné vert comprimé a une épaisseur totale de 5mm.

Le produit ouvré vert est ensuite chauffé selon le régime de chauffage suivant, dans l'air atmosphérique, tout d'abord pour enlever le polyéthylèneglycol, pour enlever l'eau par évaporation et séparation de l'alumine-béta" et ensuite pour fritter le produit ouvré :

Température ambiante - 400°C à 25°C/h (dans l'air)

400 - 1600°C à 100°C/h (dans l'air)

1600 - 1617°C à 60°C/h (sous air)

1617 - 1000°C à 240°C/h (sous air)

1000°C - température ambiante à 360°C/h (sous air).

C'est une caractéristique importante de l'invention, comme décrit en référence aux dessins et à l'exemple, qu'elle fournit un procédé simple et peu coûteux de fabrication des enveloppes du type en question, qui conduit lui-même à une production en masse.

Naturellement, bien que le procédé de la présente invention ait été décrit ci-dessus pour des supports ou enveloppes céramiques pour un matériau d'électrolyte solide utilisable dans des éléments accumulateurs électrochimiques, il peut en principe être utilisé pour fabriquer des supports ou enveloppes similaires à partir d'autres matériaux céramiques et pour d'autres buts.

## REVENDEICATIONS

1. Procédé de fabrication d'un support en matériau céramique solide comprenant les étapes suivantes :

5

logement d'au moins un noyau dans une masse de matériau céramique particulaire ou un précurseur particulaire de celui-ci,

10

compression et consolidation du matériau particulaire autour de chaque noyau de telle manière que le corps soit au moins partiellement enrobé dedans,

15

enlèvement de chaque noyau de la masse consolidée de matériau particulaire pour laisser un produit ouvré vert ayant une cavité à l'intérieur, et

20

frittage du produit ouvré vert pour produire un produit ouvré unitaire fritté en matériau céramique ayant au moins une cavité à l'intérieur pour contenir le contenu éventuel du support,

25

caractérisé en ce que chaque noyau est conformé et le matériau particulaire est disposé de telle manière qu'au moins une partie de chaque noyau a la forme d'une plaque ou d'une couche mince prise en sandwich entre une couche de matériau particulaire de telle manière que, après le frittage, au moins une partie de chaque cavité est sous la forme d'un vide mince entre des plaques opposées de matériau céramique fritté, chaque plaque ou couche ayant au moins une ouverture traversante qui est remplie de matériau particulaire, le matériau particulaire dans chaque ouverture, après sa consolidation dans le vide par la compression et après le frittage, formant un pont en travers du vide entre les plaques associées et fritté à celles-ci, le pont étant capable d'agir comme une entretoise ou un lien entre les plaques associées pour renforcer le support.

30

35

2. Procédé selon la revendication 1,



caractérisé en ce que chaque plaque ou couche a une pluralité d'ouvertures traversantes, les ouvertures étant espacées les unes des autres de telle manière que, après frittage, les plaques soient jointes ensemble par une matrice formée par lesdits ponts, espacées l'une de l'autre.

3. Procédé selon la revendication 2,

caractérisé en ce que chaque ouverture est conformée de telle manière que les ponts soient sous la forme de colonnes ou de piliers courts, régulièrement espacés les uns des autres et distribués sur toute l'étendue du vide.

4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3,

caractérisé en ce que chaque noyau comprend au moins une plaque unitaire, chaque ouverture étant conformée de telle manière qu'elle soit sous forme d'un passage dont les parois sont courbées radialement vers l'intérieur sous forme convexe en élévation latérale en coupe, chaque passage ayant une paire d'entrées respectivement à des extrémités opposées de celui-ci et chaque entrée étant fraisée de telle manière qu'elle se rétrécit axialement vers l'intérieur pour former le passage, chaque plaque ayant un bord périphérique qui est courbé et arrondi de manière convexe.

5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4,

caractérisé en ce que le matériau céramique est un matériau d'électrolyte solide pour contenir un matériau d'électrode active dans un élément accumulateur électrochimique de puissance à haute température, chaque noyau étant entièrement entouré par le matériau particulaire de telle manière que, après la compression, le noyau est complètement enrobé dans le matériau particulaire consolidé et de telle manière que le frittage a pour résultat un produit ouvré ayant une cavité fermée à l'intérieur, le procédé comprenant la formation d'une ouverture de chargement dans la cavité depuis l'extérieur du support après le frittage.

6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5,

caractérisé en ce que la compression est effectuée à une température entre  $-20^{\circ}\text{C}$  et  $+500^{\circ}\text{C}$  à une pression de 30-310 MPa, le procédé comprenant l'étape de mélange de 0,5-30% en masse d'un liant organique avec le matériau particulaire avant de logger chaque noyau dedans et le frittage agissant pour expulser le liant.

7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce qu'on utilise deux noyaux opposés sous forme de plaques, écartés face à face par une couche de matériau particulaire, les noyaux étant respectivement d'épaisseurs différentes.

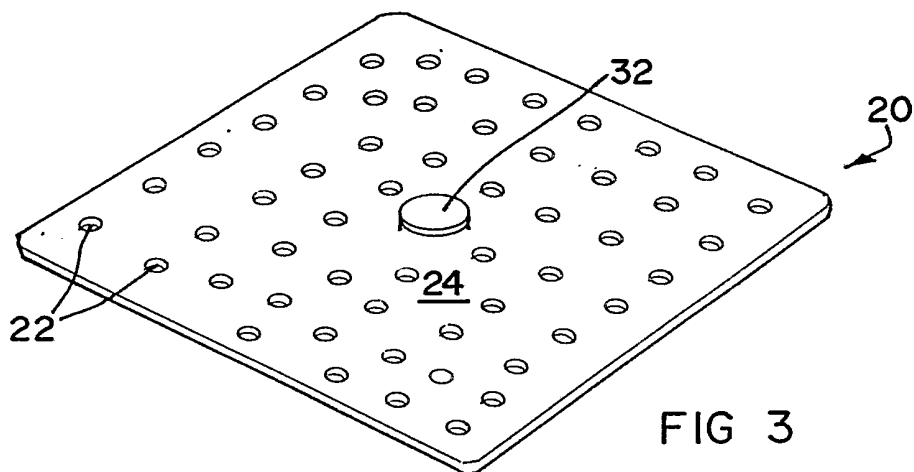
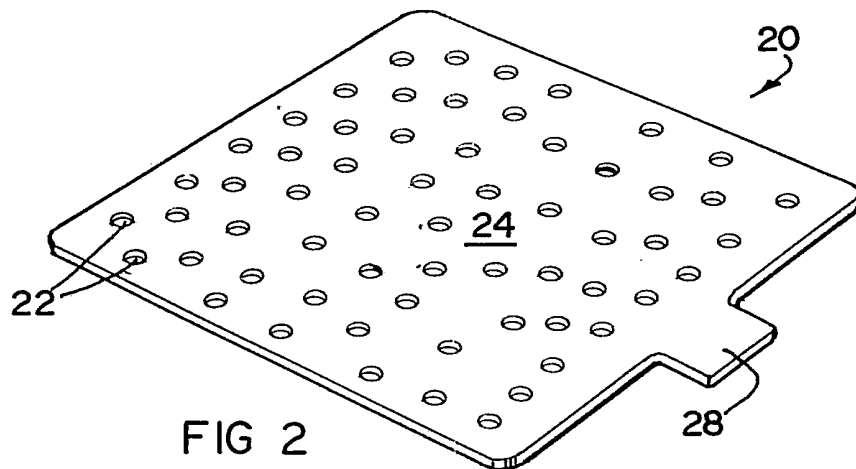
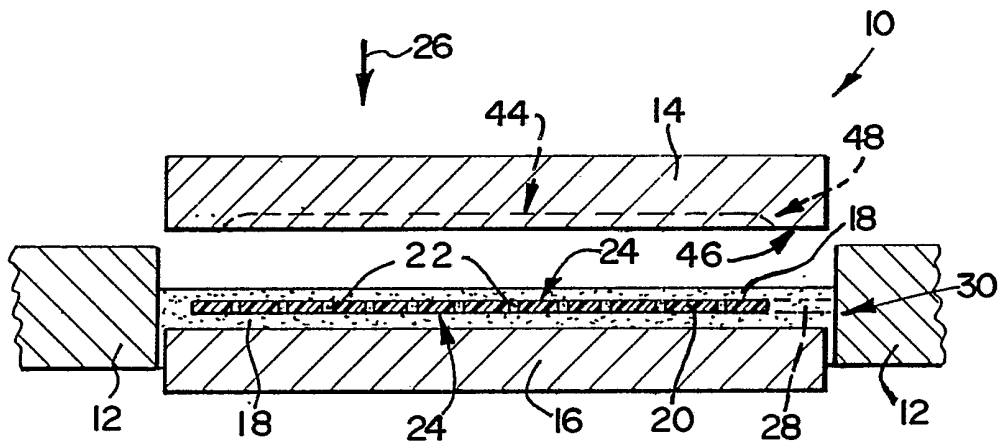
8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce qu'on utilise trois noyaux opposés sous forme de plaques écartées les unes des autres face à face respectivement par deux couches de matériau particulaire, un noyau central étant logé entre deux noyaux extérieurs et écarté d'eux, le noyau central étant plus épais que les noyaux extérieurs.

9. Procédé selon l'une des revendications 7 et 8, caractérisé en ce que, lorsque les noyaux sont logés dans le matériau céramique particulaire, le noyau plus épais est écarté de chaque autre noyau par un écarteur dans le matériau du noyau, chaque écarteur laissant après frittage un conduit dans le produit ouvré grâce auquel la cavité laissée par le noyau plus épais est mise en communication avec chaque autre cavité.

10. Procédé selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisé en ce qu'au moins un noyau est muni au moins à sa surface de particules d'un matériau absorbant ou de son précurseur enrobées dans le matériau du noyau, de telle manière que le frittage produit, au moins à la surface interne de la cavité laissée par ledit noyau, un matériau poreux absorbant pour absorber, sous forme liquide, le contenu éventuel du support.

11. Support de matériau d'électrolyte solide, caractérisé en ce qu'il est fabriqué par le procédé selon l'une des revendications 1 à 10.

## PLANCHE I



## PLANCHE II

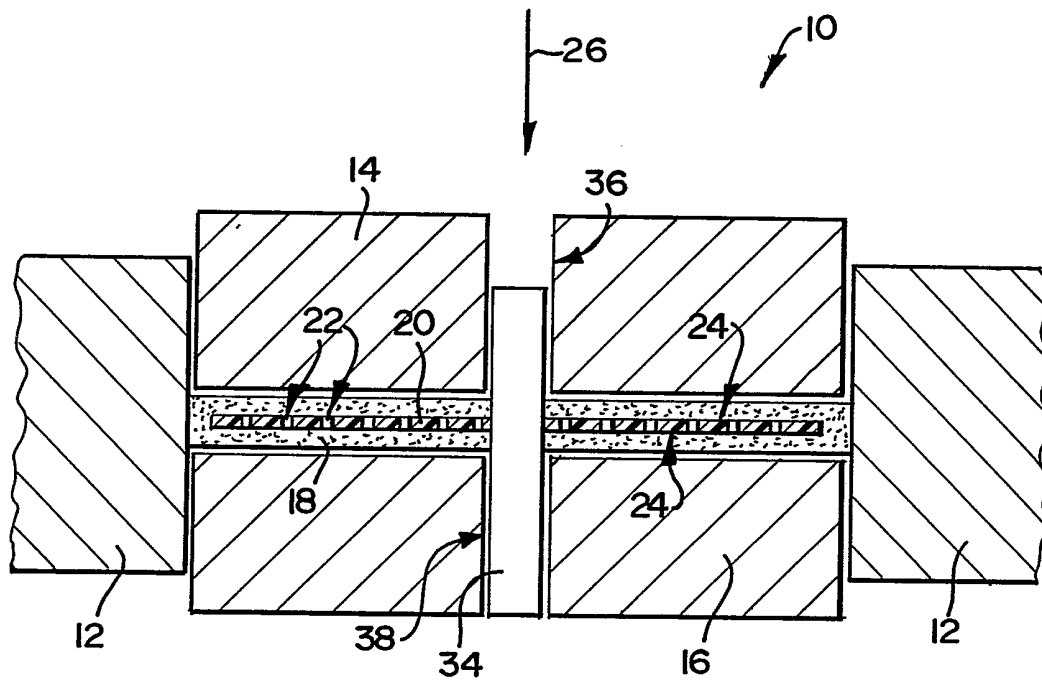


FIG 4

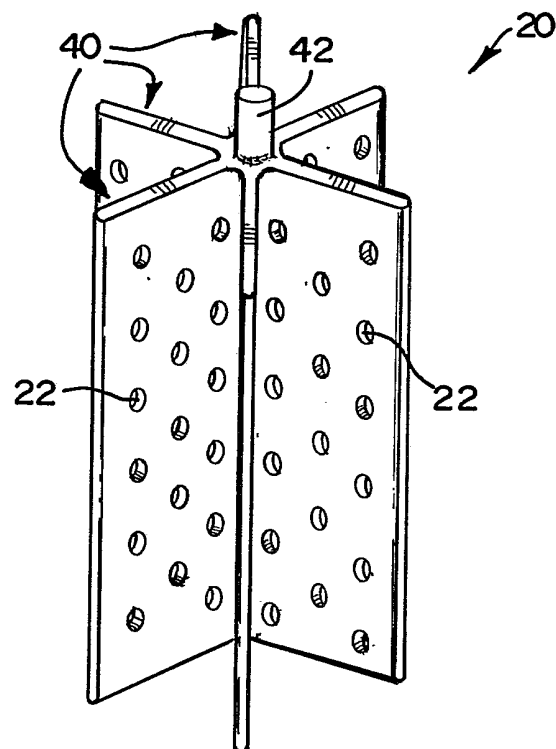


FIG 5

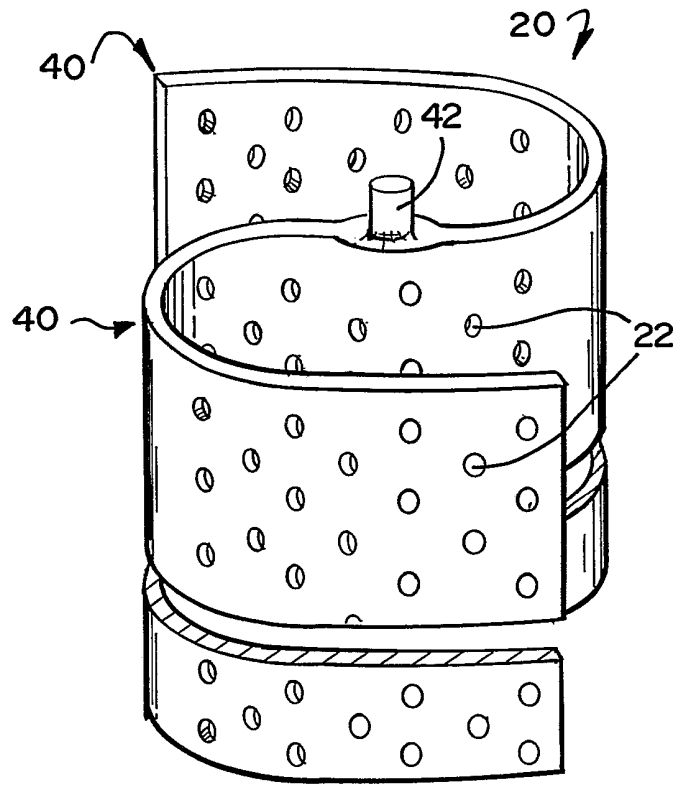


FIG 6

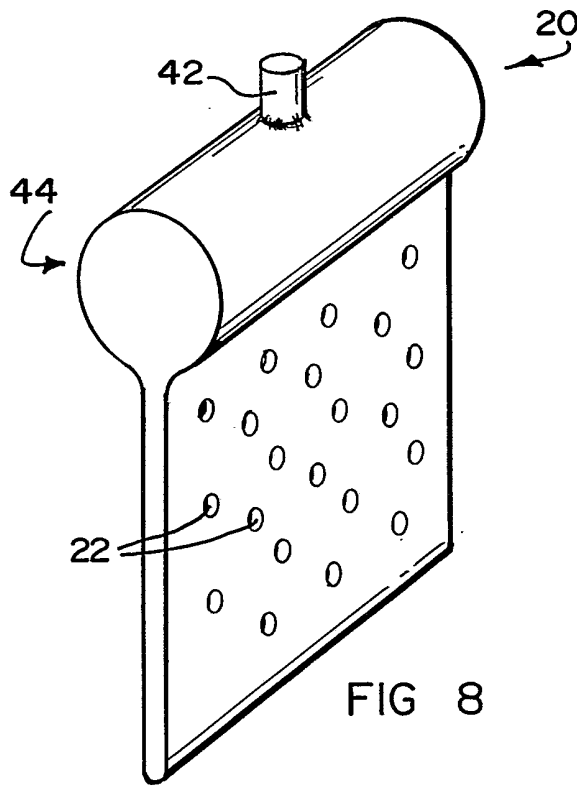


FIG 8

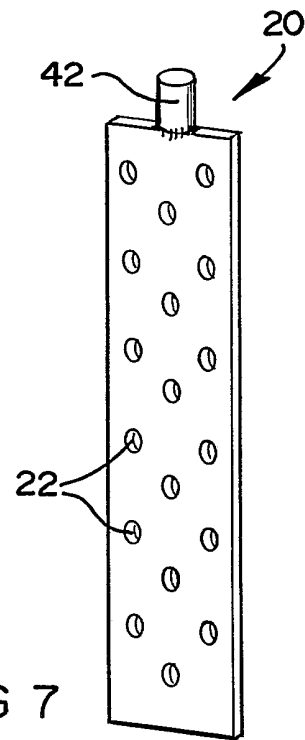


FIG 7

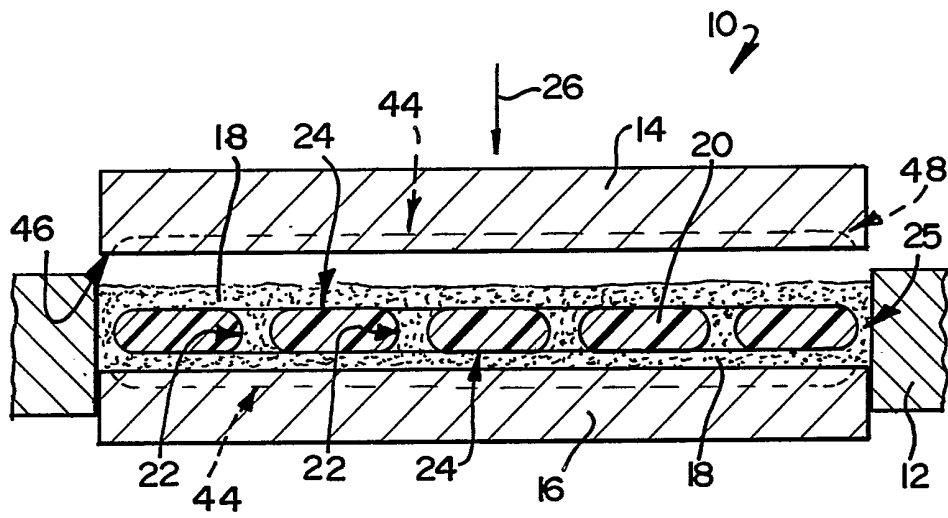


FIG 9

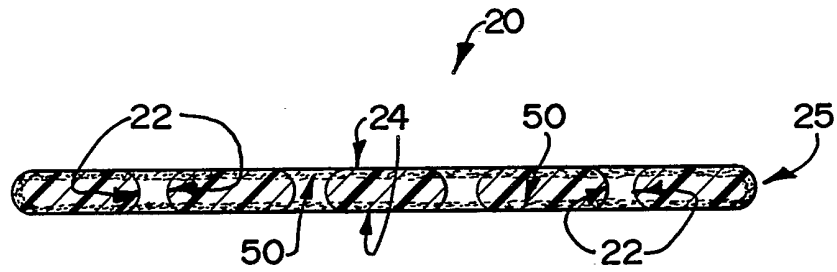


FIG 10

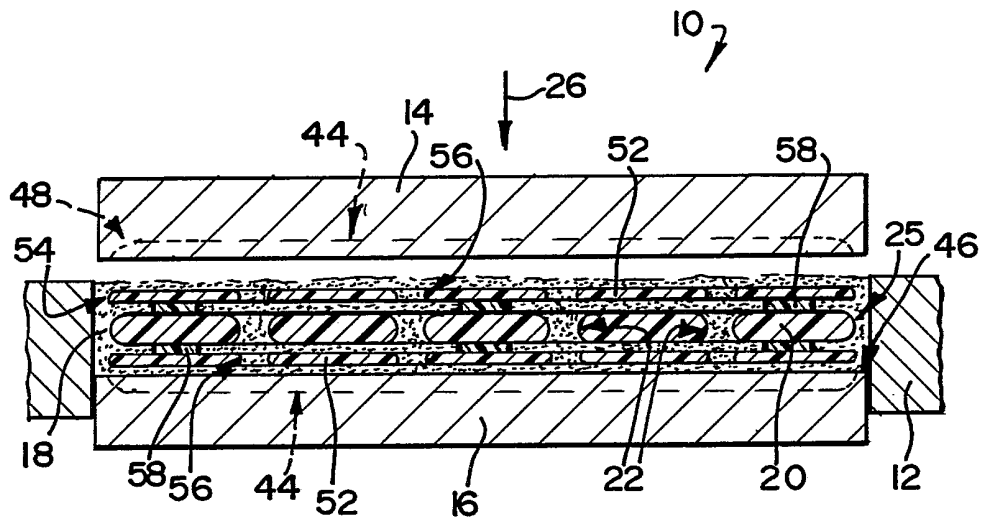


FIG 11

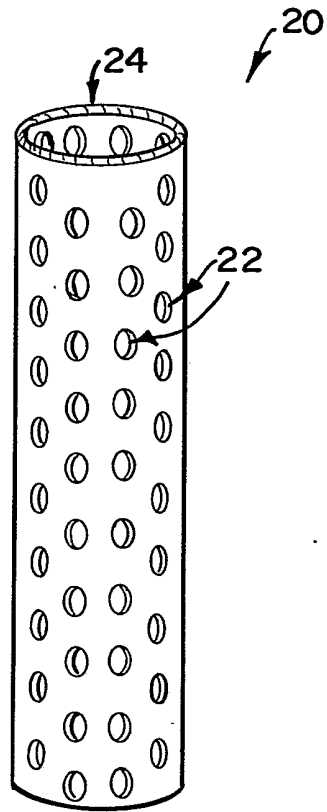


FIG 12

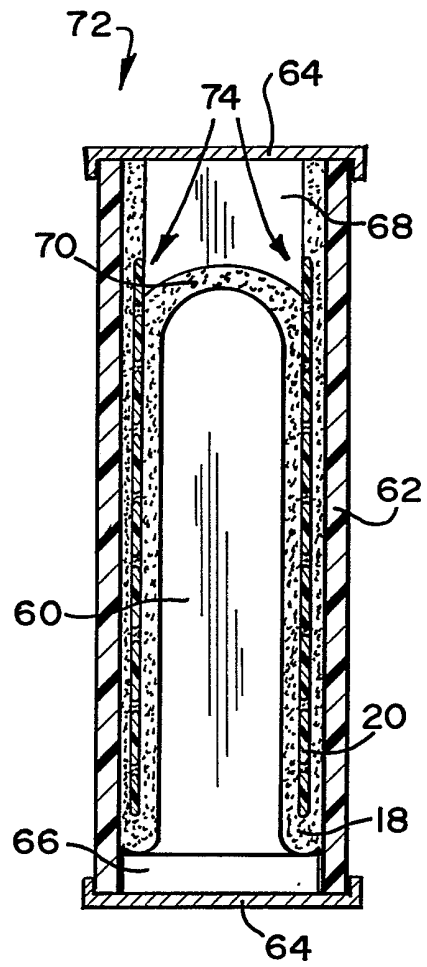


FIG 13

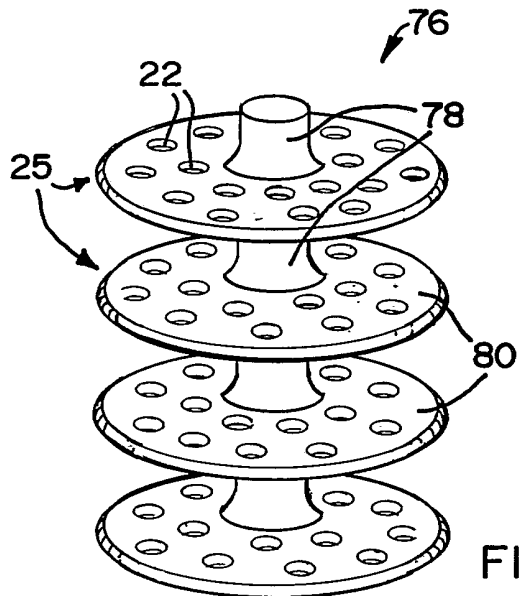
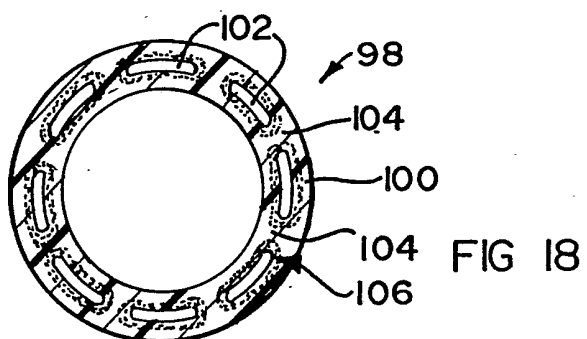
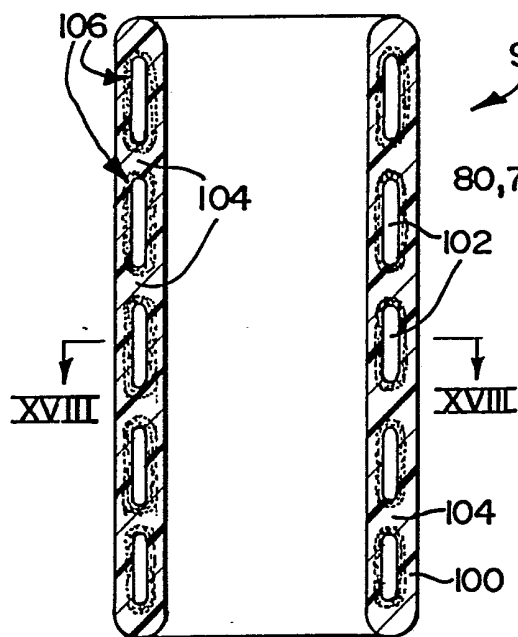
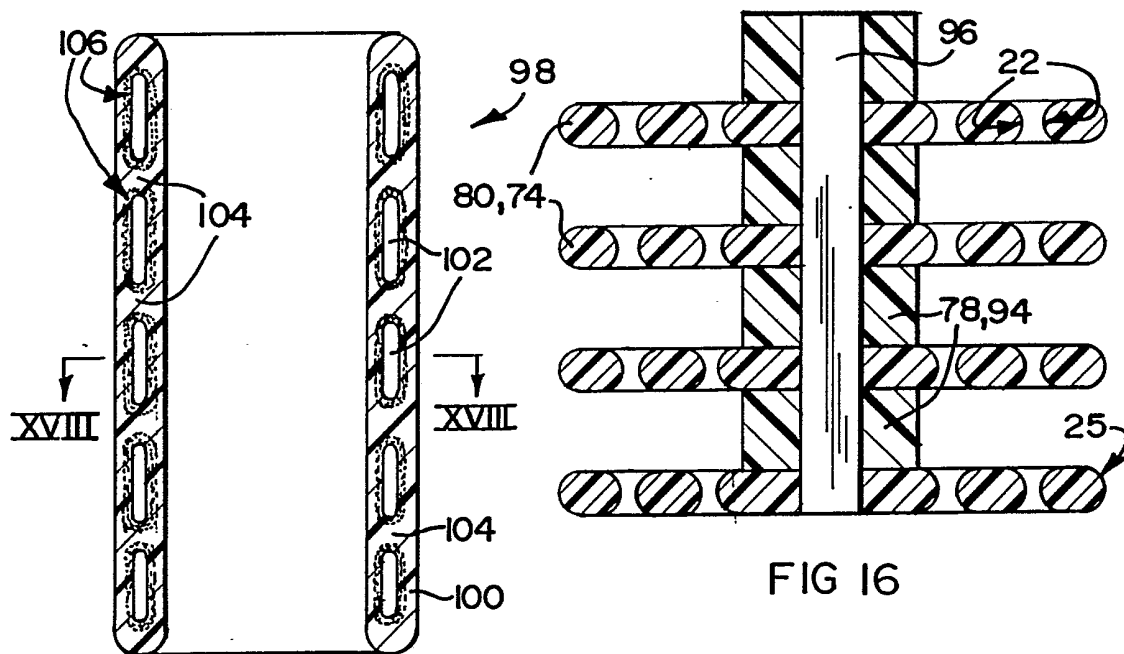
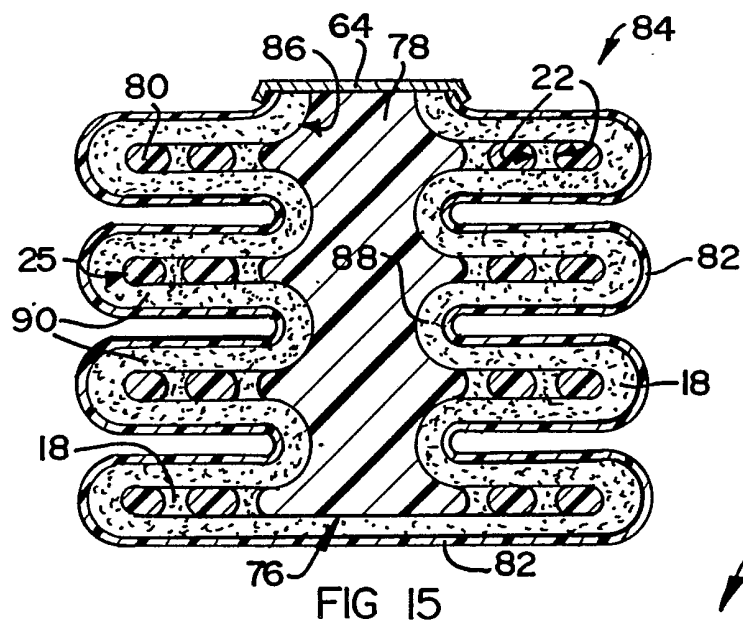


FIG 14





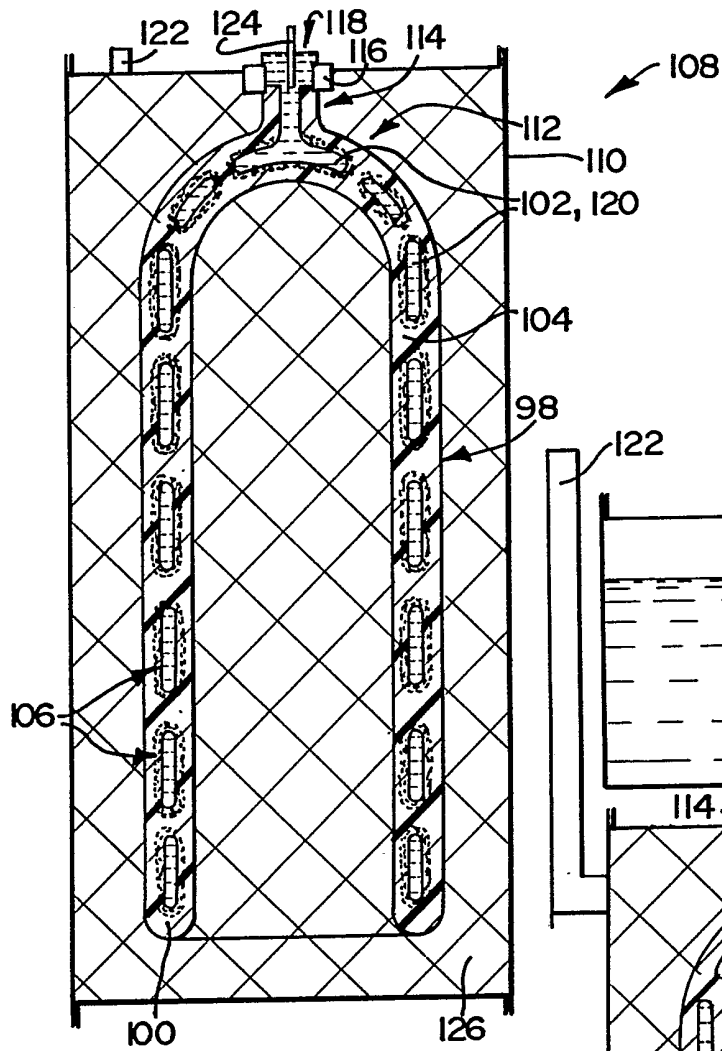


FIG 19

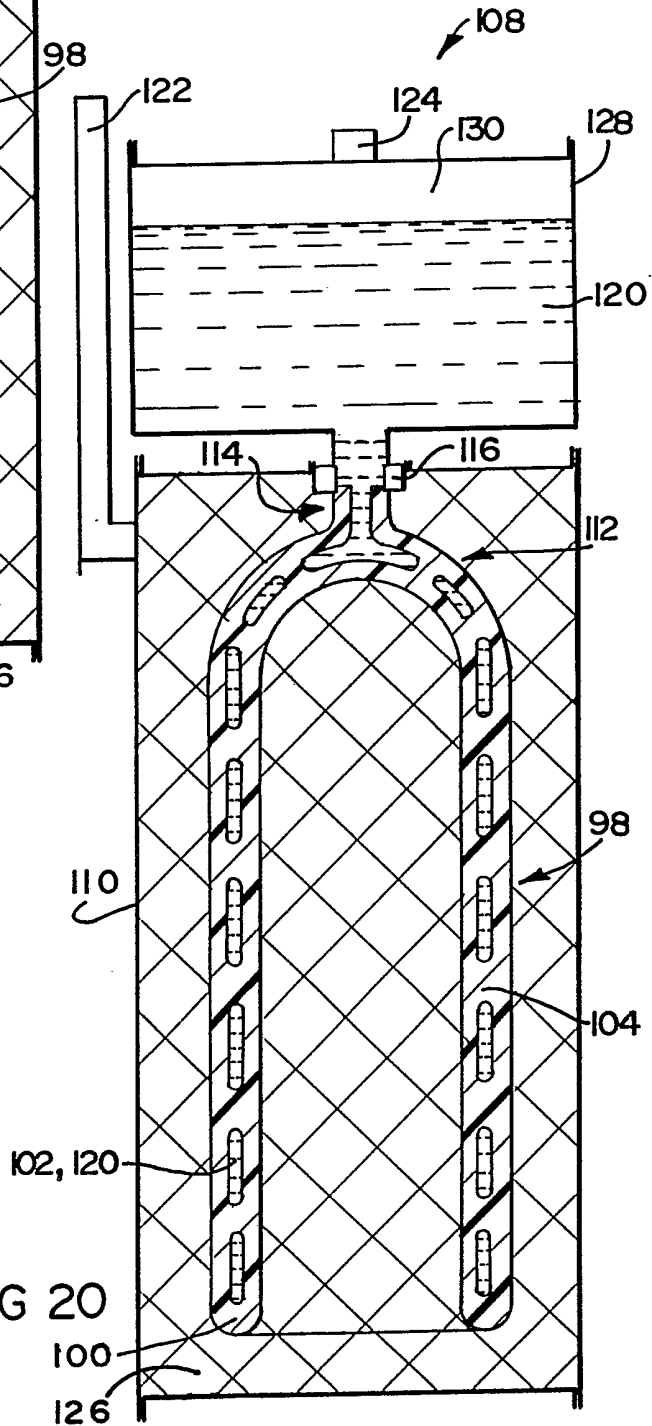


FIG 20