



CONFÉDÉRATION SUISSE
OFFICE FÉDÉRAL DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE

Int. Cl.³: C 04 B 35/10
H 01 M 14/00

Brevet d'invention délivré pour la Suisse et le Liechtenstein
Traité sur les brevets, du 22 décembre 1978, entre la Suisse et le Liechtenstein

FASCICULE DU BREVET A5

11

621 756

21 Numéro de la demande: 6610/77	73 Titulaire(s): Compagnie Générale d'Electricité, Paris 8e (FR)
22 Date de dépôt: 25.05.1977	
30 Priorité(s): 26.05.1976 FR 76 15944	72 Inventeur(s): Gérard Desplanches, Villejust (FR) Yvon Lazennec, St-Michel-sur-Orge (FR) Jacques Leboucq, Ste-Geneviève des bois (FR)
24 Brevet délivré le: 27.02.1981	
45 Fascicule du brevet publié le: 27.02.1981	74 Mandataire: Fulmen Electricité S.A., Rüschlikon

54 Procédé de préparation de pièces en alumine béta alcaline.

57 Ce procédé consiste successivement à réaliser un mélange intime de poudres d'alumine et de carbonate alcalin, à chauffer en creuset ouvert ledit mélange intime, à laisser refroidir librement ce mélange, à broyer la poudre ainsi obtenue, à procéder à la mise en forme des pièces, à fritter ces dernières, procédé dans lequel après la mise en forme on effectue sur la surface des pièces en contact avec l'atmosphère un dépôt d'un composé de métal alcalin, ledit frittage étant réalisé en chauffant les pièces à une température comprise entre 1500° et 1700°C pendant 5 minutes à 4 heures, puis en laissant refroidir jusqu'à la température ambiante.

Les pièces ainsi fabriquées peuvent être utilisées comme électrolyte solide dans des générateurs sodium-soufre.

REVENDECATIONS

1. Procédé de préparation d'une pièce d'alumine β -alcaline de la variété allotropique β'' , dans lequel on réalise les étapes successives suivantes:

A) on réalise un mélange intime de poudres d'alumine et de carbonate alcalin en quantités respectives telles que l'on obtienne un rapport $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}$ prédéterminé,
 B) on chauffe en creuset ouvert ledit mélange intime,
 C) on laisse refroidir librement ledit mélange,
 D) on broie la poudre ainsi obtenue,
 E) on procède à la mise en forme desdites pièces,
 F) on procède au frittage des pièces, procédé dans lequel, après ladite mise en forme, on effectue sur la surface des pièces en contact avec l'atmosphère un dépôt d'un composé dudit métal alcalin, caractérisé par le fait que ledit frittage est réalisé en chauffant les pièces à une température comprise entre 1500 et 1700°C pendant 5 mn à 4 h, puis en laissant refroidir jusqu'à la température ambiante.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait qu'en A, on incorpore en outre audit mélange intime un oxyde choisi parmi l'oxyde de lithium et l'oxyde de magnésium à raison de 0,05 à 1 mol pour 1 mol d'oxyde alcalin.

3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait qu'en A, on incorpore en outre audit mélange intime un mélange d'oxyde de lithium et d'oxyde de magnésium à raison de 0,05 à 1 mol pour 1 mol d'oxyde alcalin.

4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé par le fait que ledit dépôt du composé dudit métal alcalin est réalisé par trempage des pièces dans une solution ou une suspension dudit composé dans un milieu liquide.

5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé par le fait que ledit dépôt du composé dudit métal alcalin est réalisé par projection au pistolet sur les pièces d'une solution, ou suspension, dudit composé dans un milieu liquide.

6. Procédé selon l'une des revendications 4 ou 5, caractérisé par le fait que ladite solution ou suspension renferme 30 à 350 g dudit composé par litre.

7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé par le fait que ledit composé de métal alcalin est choisi dans le groupe comportant le carbonate, l'aluminate, le nitrate.

8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé par le fait que ledit milieu liquide comporte de l'eau, de l'alcool, de l'acétone.

9. Procédé selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisé par le fait qu'en E, la mise en forme des pièces est effectuée par dépôt de la poudre sur un mandrin et compression isostatique, cette compression isostatique étant réalisée après dépôt du composé dudit métal alcalin sur les pièces.

10. Procédé selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisé par le fait que ledit rapport $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}$ est compris entre 5 et 9.

11. Procédé selon l'une des revendications 1 à 10, caractérisé par le fait qu'en B, on chauffe à une température comprise entre 1150 et 1300°C maintenue pendant 1 à 5 h.

12. Procédé selon l'une des revendications 1 à 11, caractérisé par le fait que ladite alumine β'' -alcaline est l'alumine β -sodique.

13. Pièce d'alumine β'' -alcaline réalisée par mise en œuvre du procédé selon la revendication 1.

14. Utilisation d'une pièce selon la revendication 13 dans un générateur électrochimique.

On a décrit, au brevet principal, un procédé de préparation de pièces d'alumine β -alcaline dans lequel on réalise les étapes successives suivantes:

A) on réalise un mélange intime de poudres d'alumine et de carbonate alcalin, de préférence de sodium, en quantités respectives telles que l'on obtienne un rapport $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}$ prédéterminé,
 B) on chauffe en creuset ouvert ledit mélange intime,
 C) on laisse refroidir librement ledit mélange,
 D) on broie la poudre ainsi obtenue,
 E) on procède à la mise en forme desdites pièces,
 F) on procède au frittage des pièces, procédé caractérisé par le fait qu'après ladite mise en forme, on effectue sur la surface des pièces en contact avec l'atmosphère un dépôt d'un composé dudit métal alcalin.

Ledit frittage est réalisé en chauffant les pièces à une température comprise entre 1550 et 1700°C, maintenue entre 5 mn et 4 h, puis en laissant refroidir jusqu'à la température ambiante.

Par ailleurs, ledit rapport $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}$ est compris entre 5 et 11.

Or, on sait également qu'il existe une variété allotropique de la forme β , variété dénommée β'' , laquelle présente une structure cristalline différente.

Plus précisément, la variété β présente une maille élémentaire hexagonale constituée de deux blocs du type spinelle, séparés par un plan miroir contenant un ion sodium et un ion oxygène, tandis que la maille élémentaire de la variété β'' est du type rhomboédrique, constituée de trois blocs du type spinelle, séparés les uns des autres par des plans contenant un ion oxygène et des ions sodium.

Parmi ces deux formes de variétés allotropiques, la forme β présente une stabilité thermodynamique plus grande que la variété β'' , laquelle en outre se dégrade au contact de l'air par suite d'un phénomène d'hydrolyse.

Cependant, ladite variété β'' peut avantageusement être stabilisée par introduction d'oxydes et présente, de ce fait, une stabilité thermodynamique comparable à celle de la variété β mais, de plus, une résistance électrique beaucoup plus faible.

On a donc cherché à adapter le procédé, tel que décrit au brevet principal, à la préparation de la variété β'' d'alumine alcaline et notamment sodique, un tel procédé présentant bien entendu les avantages tels que décrits audit brevet principal.

L'invention a donc pour but un procédé de préparation d'une pièce d'alumine β -alcaline de la variété allotropique β'' , dans lequel on réalise les étapes successives suivantes:

A) on réalise un mélange intime de poudres d'alumine et de carbonate alcalin en quantités respectives telles que l'on obtienne un rapport $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}$ prédéterminé,
 B) on chauffe en creuset ouvert ledit mélange intime,
 C) on laisse refroidir librement ledit mélange,
 D) on broie la poudre ainsi obtenue,
 E) on procède à la mise en forme desdites pièces,
 F) on procède au frittage des pièces, procédé dans lequel, après ladite mise en forme, on effectue sur la surface des pièces en contact avec l'atmosphère un dépôt d'un composé dudit métal alcalin, caractérisé par le fait que ledit frittage est réalisé en chauffant les pièces à une température comprise entre 1500 et 1700°C pendant 5 mn à 4 h, puis en laissant refroidir jusqu'à la température ambiante.

Ledit rapport $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}$ est compris entre 5 et 9.

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention ressortiront de la description qui suit donnée à titre d'exemple de réalisation purement illustratif mais nullement limitatif.

Au préalable, on mélange intimement des poudres d'alumine α ou γ de carbonate de sodium, ainsi que de l'oxyde de lithium ou de l'oxyde de magnésium ou un mélange de ces deux oxydes, en toutes proportions respectives, et cela en quantités respectives telles que l'on obtienne de l'alumine $\beta''x\text{Al}_2\text{O}_3$, Na_2O , $y\text{Li}_2\text{O}$ (ou

La présente invention a pour objet un procédé de préparation de pièces en alumine β -alcaline et plus particulièrement de pièces en alumine β -sodique, variété allotropique de la première.

MgO) (ou $\text{Li}_2\text{O} + \text{MgO}$) avec x compris entre 5 et 9, et y compris entre 0,05 et 1.

Un tel mélange est disposé dans un creuset ouvert, de sorte que la réaction s'effectue en atmosphère non confinée.

Ledit creuset est introduit dans un four et porté à une température comprise entre 1150 et 1300°C, maintenue de 1 à 5 h, par exemple.

A l'issue du temps de chauffage, on laisse refroidir librement le creuset. L'alumine β -sodique ainsi obtenue sous forme pulvérulente est alors broyée pendant 30 mn environ, et tamisée.

On procède alors à la mise en forme des pièces, par exemple des tubes, par tout moyen approprié tel que pressage, coulage en barbotine, dépôt par électrophorèse ou par projection au pistolet sur un mandrin, après mise en suspension de la poudre dans un solvant organique contenant éventuellement un liant, dépôt suivi d'une compression isostatique.

Puis on effectue, sur la surface des pièces en contact avec l'atmosphère, un dépôt d'un composé du même métal alcalin que celui entrant dans la composition de la pièce, un tel composé pouvant être un carbonate, un aluminat, un nitrate alcalin, en l'occurrence, de sodium.

A cet effet, on prépare une solution ou une suspension dans de l'eau ou de l'alcool, ou de l'acétone ou autre renfermant 3 à 35% en poids de l'un desdits composés ou de leur mélange, puis on trempe les pièces dans cette solution, ou suspension. On peut également effectuer une projection au pistolet de cette solution sur lesdites pièces.

On réalise ensuite le frittage dans un four approprié.

A cet effet, on chauffe à une température comprise entre 1500 et 1700°C, maintenue entre 5 mn et 4 h. La vitesse de montée en température est comprise entre 10 mn et 3 h. Puis on laisse refroi-

dir le four jusqu'à température ambiante. Les pièces ainsi obtenues sont en alumine β'' -sodique.

On va maintenant décrire un mode de réalisation préféré de l'invention. On a mélangé intimement des poudres d'alumine α et de carbonate de sodium et d'oxyde de lithium en quantités respectives telles que l'on obtienne de l'alumine $\beta''x\text{Al}_2\text{O}_3, \text{Na}_2\text{O}, y\text{Li}_2\text{O}$ avec x égal à 6,5 et y égal à 0,2.

Le mélange disposé dans un creuset est porté à une température de 1200°C, maintenue 3 h.

Après refroidissement du creuset, l'alumine β -sodique obtenue sous forme pulvérulente est broyée 30 mn, puis tamisée. On réalise alors des tubes de hauteur 70 mm, diamètre extérieur 10,4 mm, diamètre intérieur 8 mm, par dépôt par électrophorèse sur un mandrin, après mise en suspension de la poudre dans de l'alcool.

On prépare ensuite une solution aqueuse renfermant 200 g de carbonate de sodium par litre et on trempe les pièces dans cette solution.

On effectue ensuite une compression isostatique des pièces. Le frittage est alors réalisé à une température de 1650°C, maintenue 1 ½ h. On laisse alors refroidir le four jusqu'à température ambiante. Les pièces obtenues présentent une hauteur de 61 mm, un diamètre extérieur de 9 mm, un diamètre intérieur de 7 mm et sont en majeure partie confectionnées en la variété allotropique β'' .

L'invention trouve une application dans la fabrication de pièces utilisées comme électrolyte solide dans des générateurs sodium/soufre.

Bien entendu, l'invention n'est nullement limitée aux modes de réalisation décrits, mais elle en couvre au contraire toutes les variantes.