



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 600 05 197 T2 2004.07.15**

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 1 198 856 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **600 05 197.8**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/GB00/02250**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **00 937 097.4**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 00/77868**

(86) PCT-Anmeldetag: **09.06.2000**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **21.12.2000**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **24.04.2002**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **10.09.2003**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **15.07.2004**

(51) Int Cl.⁷: **H01M 4/24**

**H01M 4/12, H01M 4/42, C22C 18/00,
C22C 1/04, B22D 27/08**

(30) Unionspriorität:

9913675 11.06.1999 GB

(73) Patentinhaber:

Ever Ready Ltd., Southgate, GB

(74) Vertreter:

derzeit kein Vertreter bestellt

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,
LI, LU, MC, NL, PT**

(72) Erfinder:

BATEY, Robert, Tyne & Wear NE11 9UX, GB

(54) Bezeichnung: **VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON FOLIE AUS ZINK-LEGIERUNG**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft die Herstellung von Zinkfolie, insbesondere von Walzfolie aus Zink, das mit kleinen Anteilen von Zusatzstoffen legiert ist, die Sprödigkeit in Zink hervorrufen, wie z. B. Bismut, Indium, Calcium oder Kombinationen daraus, wobei die Zinkfolie als Elektrodenmaterial in alkalischen elektrochemischen Zellen einsetzbar ist. Genauer gesagt, die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung der Walzfolie aus Zinklegierungen und die aus diesen Zinklegierungen geformte Walzfolie.

[0002] Zinkmetall wird oft als Material für die negative Elektrode (Anode) in alkalischen Zellen eingesetzt. Typischerweise wird Zink in Pulverform zusammen mit einem Elektrolyt und einem Geliermittel in einen Zellenbehälter eingebracht, um ein Anodengel zu bilden. Früher waren in dem Anodengel Schwermetalle wie z. B. Quecksilber als Zusätze enthalten, entweder als getrennte Bestandteile oder als Legierungsmetalle zusammen mit dem Zink, um bestimmte Funktionen zu übernehmen, zum Beispiel um die Gasentwicklung in der Zelle zu vermindern oder zu unterdrücken. In letzter Zeit waren Batteriehersteller wegen Umweltbedenken bestrebt, den Gehalt an Schwermetallen wie Quecksilber und Blei in Batterien zu verringern oder zu beseitigen. Infolgedessen hat sich die Aufmerksamkeit auf alternative Maßnahmen konzentriert, um die Funktionen zu übernehmen, die zuvor von Quecksilber ausgeübt wurden. Zum Beispiel sind kleine Anteile von Zusatzstoffen wie z. B. Bismut, Indium, Aluminium und Calcium mit dem Zinkpulver legiert worden, um die Gasentwicklung zu steuern.

[0003] Für bestimmte Arten von Batterieanwendungen ist es wünschenswert, das Material der negativen Elektrode in Form einer dünnen Folie in die Zelle einzubauen, z. B. in Flachgehäusebatterien, Scheibenzellen oder spiralförmig gewickelten ("Geleerollen"-) Zellen.

[0004] Dünne Zinkmetall-Walzfolie kann hergestellt werden, indem man geschmolzenes Zink in eine Form gießt und zu einem Block von geeigneter Größe und Form erstarren läßt und den Block nacheinander unter Druck zwischen Walzen durchlaufen läßt, um bei jedem Durchlauf die Dicke des Zinks zu reduzieren, bis man eine Folie der gewünschten Dicke erhält. Alternativ kann Zinkgießfolie hergestellt werden, indem geschmolzenes Zink direkt auf ein geeignetes Substrat gegossen wird, wie z. B. auf die Zylinderfläche einer Trommel, die um ihre Achse in der Horizontalebene rotiert. Die so erhaltene Zinkfolie kann dann wahlweise weiter gewalzt werden, um eine ebenere Oberfläche zu erzeugen oder ihre Dicke weiter zu vermindern. Die Folie kann dann in die gewünschte Konfiguration gebogen werden, zum Beispiel indem sie um einen Dorn zu einer Spirale gewickelt wird, um eine spiralförmige negative Elektrode für eine Geleerollen-Zelle zu formen.

[0005] In letzter Zeit ist Interesse an der Herstellung von Batterien geäußert worden, die Zinkfolie mit kleinen Anteilen von mit dem Zink legierten Metallzusätzen enthalten, wie z. B. Bismut, Indium, Calcium und Aluminium. Von besonderem Interesse ist Zinkfolie, die Bismut, Indium und Aluminium in Kombination enthält, und Zinkfolie, die Bismut, Indium und Calcium in Kombination enthält. Bis jetzt sind jedoch Versuche fehlgeschlagen, diese Zinklegierungen in Form einer Folie herzustellen, die für den praktischen Einsatz in Batterien akzeptierbar sind. Außerdem wurde es aus den nachstehend erläuterten Gründen allgemein nicht für möglich gehalten, eine Folie aus diesen Legierungen herzustellen, die von praktischem Nutzen für Batterieanwendungen wäre.

[0006] Zinkmetall mit einer Reinheit in Batteriequalität oder Zinklegierungen mit geringen Anteilen beispielsweise von Blei sind zwar ausreichend verformbar, um das Dünnwalzen des gegossenen Metalls zu Folien auf die oben beschriebene Weise zu ermöglichen, aber es zeigte sich, daß selbst kleine Anteile von Bismut, Indium oder Calcium als Legierungsmetalle im Zink die Verformbarkeit der Legierung drastisch verminderten. Wenn ein Gußblock oder eine Tafel aus diesen Legierungen warm oder kalt gewalzt wird, zerfällt er durch Rißbildung. Infolgedessen konnten in der Praxis durch diese Verfahren aus diesen Zinklegierungen keine akzeptierbaren Walzfolien mit der gewünschten Dicke oder mit den gewünschten mechanischen Eigenschaften hergestellt werden.

[0007] Um ferner als Elektrodenbestandteil in einer Batterie von praktischem Nutzen zu sein, muß die Zinkfolie im allgemeinen mit einem kleinen Biegeradius gebogen oder gekrümmt werden können. Um beispielsweise eine spiralförmig gewickelte Elektrode für eine zylinderförmige "Geleerollen"-Zelle zu formen, muß die Folie mehrmals um einen Dorn gewickelt werden können, wobei die erste Windung um den Dorn für eine Batterie der Größe AA typischerweise einen Durchmesser von etwa 2 bis 3 mm hat. Für bestimmte Flachgehäusebatterien, in denen eine gefaltete Elektrode verwendet wird, muß die Folie umgeklappt werden, beispielsweise in Zickzack-Konfiguration, wobei jede Falte stark geknickt wird. Daher erfordern in der Praxis viele typische Elektrodenkonfigurationen, die Elektrodenkomponenten in Folienform verwenden, einen erheblichen Biegungs- oder Krümmungsgrad der Folie, um irgendeine brauchbare Anwendung in Batterien zu finden.

[0008] Es zeigte sich jedoch, daß nach dem oben beschriebenen herkömmlichen Verfahren hergestellte Gießfolien aus Zink, das mit Bismut, Indium oder Calcium legiert war, Risse bilden und oft vollständig durchbrechen, wenn versucht wurde, die Folie in irgendeinem für Batteriezwecke praktisch verwendbaren Grade zu biegen. Daher sind die bekannten Verfahren zum Formen von Zinklegierungsfolie aus Gußmetall für die Herstellung von praktisch verwendbarer Folie aus Zinklegierungen mit Bismut, Indium oder Calcium zur Verwen-

dung als Elektrodenkomponenten in Batterien ungeeignet.

[0009] US-A-3360366 offenbart ein Verfahren zur Verkleinerung der Korngröße von Zinkguß oder Zinklegierung durch Zugabe von Yttrium als Kornverfeinerungszusatz zu der Zink- oder Zinklegierungsschmelze.

[0010] WO-A-98/28805 betrifft Anoden für Zink-Luft-Zellen und diskutiert Anoden, die durch Pressen und Sintern von pulverförmiger Zink-Indium-Legierung oder mit Indium beschichtetem Zinkpulver zu einem Pulverkörper geformt werden. Es wird eine nicht teilchenförmige, mit Indium beschichtete Zinkplattenanode offenbart.

[0011] DE-A-1965636 diskutiert Zinkfolienelektroden, die durch Pressen und wahlweise Sintern von Zinkpulver hergestellt werden, und Zinkfolienelektroden aus dehnbarem Zinkmetall.

[0012] US-A-5645961 offenbart ein Verfahren zum Walzen von gegossener Zink-Indium-Legierung zu einer 5 mm dicken Platte durch Warmwalzen bei 270°C–370°C, um eine Reißbildung zu verhindern. Aus der Platte gestanzte Pellets können durch Schlagstrangpressen verformt werden, um Zinkanodenbecher mit einer Wanddicke von 0,5 mm zu formen.

[0013] FR-A-2096966 offenbart eine Vibratorvorrichtung zum Anlegen von Vibrationen an Gußmetall während des Erstanens, um beispielsweise zur Verfeinerung der Metallstruktur beizutragen.

[0014] Leger, M-T, et al.: "Affinement du grain de solidification par vibration mecanique" (Kornverfeinerung beim Erstarren durch mechanische Vibration), Fonderte, Fondeur d'Aujowd'hui, Nr. 162, S. 20–24, 37–41, offenbart das Anlegen von Vibrationen an Metallschmelzen während des Erstanens zur Herstellung von feinkörnigen austenitischen Stählen.

[0015] Es wäre daher wünschenswert, eine Folie aus Zink, das einzeln oder in Kombination mit kleinen Anteilen Bismut, Indium oder Calcium legiert ist, durch ein Verfahren herstellen zu können, das während der Umformung zu einer geringeren Reißbildung der Legierung führt, um eine besser akzeptierbare Folie bereitzustellen. Ferner wäre es wünschenswert, eine Folie aus diesen Zinklegierungen herstellen zu können, die beim Biegen oder Krümmen weniger empfindlich gegen Reißbildung oder Bruch ist. Insbesondere wäre es wünschenswert, eine Walzfolie aus diesen Zinklegierungen herstellen zu können, die in der Praxis als Elektrodenkomponente in Batterien eingebaut werden kann.

[0016] Wir haben überraschenderweise festgestellt, daß die Herstellung einer Folie möglich ist, die aus Zink geformt wird, das mit Bismut, Indium, Calcium oder einer Kombination dieser Zusatzstoffe legiert ist, indem vor dem mechanischen Verformen der Legierung zur Verminderung ihrer Dicke die Mikrostruktur der Zinklegierung kontrolliert wird. Genauer gesagt, wir haben festgestellt, daß eine Zinklegierung bereitgestellt werden kann, die während der Verarbeitung besser verformbar und schließlich beim Biegen weniger reißbildungs- oder bruchempfindlich ist, indem man sicherstellt, daß die Legierung eine besondere Mikrostruktur aufweist, wodurch die Körner relativ klein, gleichachsig und nicht säulenförmig sind, und wodurch Sekundärphasen, die infolge der Gegenwart der Zusatzmetalle an Korngrenzen oder in interdendritischen Räumen abgeschieden oder geseigert werden, gleichmäßiger und mehr isotrop in der gesamten Legierung verteilt sind.

[0017] Dementsprechend bietet die vorliegende Erfindung nach einem ersten Aspekt ein Verfahren zur Herstellung einer Folie aus einer Legierung von Zink mit mindestens einem Zusatzstoff, der Sprödigkeit in Zink hervorruft, wobei das Verfahren aufweist:

Gießen eines Blocks oder einer Tafel aus der Legierung und Einwirkenlassen einer Vibration auf die Legierung während des Gießens, so daß das dendritische Wachstum während der Erstarrung unterbrochen wird, wodurch Dendrite unterbrochen bzw. gestört werden und als Keime für ein gleichachsiges Kornwachstum wirken, oder Formen eines Pulverpreßlings aus der Legierung durch Pressen eines Pulvers aus der Legierung, so daß die Pulverteilchen miteinander zu einem zusammenhängenden Körper verbunden werden, wodurch die gegossene oder aus Pulver gepreßte Legierung eine feinkörnige, gleichachsige, nicht säulenförmige Kornmikrostruktur mit einer mittleren Korngröße von nicht mehr als etwa 0,2 mm aufweist und Sekundärphasen, die das Zusatzmetall aufweisen, isotrop im gesamten Block, der gesamten Tafel oder im gesamten Preßling verteilt sind, und

Walzen des Blocks, der Tafel oder des Preßlings zu einer Folie.

[0018] Vorzugsweise wird der Zusatzstoff unter Bismut, Indium und Calcium oder Kombinationen daraus ausgewählt, wahlweise zusammen mit Aluminium.

[0019] Nach einem zweiten Aspekt bietet die vorliegende Erfindung eine Folie aus einer Legierung von Zink mit mindestens einem Zusatzmetall, das unter Bismut, Indium und Calcium ausgewählt ist, wahlweise zusammen mit Aluminium, wobei die Legierung eine feinkörnige, gleichachsige, nicht säulenförmige Kornmikrostruktur aufweist, in der Sekundärphasen, die das Zusatzmetall aufweisen, isotrop verteilt sind, herstellbar durch Gießen eines Blocks oder einer Tafel aus der Legierung und Einwirkenlassen einer Vibration auf die Legierung während des Gießens, so daß das dendritische Wachstum während der Erstarrung unterbrochen wird, wodurch Dendrite unterbrochen bzw. gestört werden und als Keime für ein gleichachsiges Kornwachstum wirken, oder Formen eines Pulverpreßlings aus der Legierung durch Pressen eines Pulvers aus der Legierung, so daß die Pulverteilchen miteinander zu einem zusammenhängenden Körper verbunden werden, wodurch die gegossene oder aus Pulver gepreßte Legierung eine feinkörnige, gleichachsige, nicht säulenförmige Kornmikrostruktur mit einer mittleren Korngröße von nicht mehr als etwa 0,2 mm aufweist und Sekundärphasen, die das

Zusatzmetall aufweisen, isotrop im gesamten Block, der gesamten Tafel oder im gesamten Preßling verteilt sind, und Walzen des Blocks, der Tafel oder des Preßlings zu einer Folie.

[0020] Wie oben erwähnt, kann Walzfolie aus metallischem Zink durch Gießen von geschmolzenem Zink in Blockform und Walzen des Blocks zur Dickenverminderung zu einer gewünschten Foliendicke hergestellt werden. Wenn dieses Verfahren jedoch bei Zink, das mit Bismut, Indium oder Calcium legiert ist, oder deren Mischlegierungen versucht wird, stellt man fest, daß der Gußblock zum Walzen zu spröde ist, was zur Reißbildung führt. Ferner führt das Biegen der Folie wahrscheinlich zur weiteren Reißbildung und zum Bruch.

[0021] Alternativ kann Zinkmetallfolie hergestellt werden, indem geschmolzenes Zink direkt auf eine geeignete Oberfläche gegossen wird, so daß sich das Zink über die Oberfläche ausbreitet und zu einer Dicke von typischerweise 0,15 mm oder mehr erstarrt. Die so erhaltene Gießfolie hat eine relativ unebene Oberfläche. In der Praxis wird die Gießfolie in diesem Zustand ohne weitere Bearbeitung zum Glätten der Oberfläche eingesetzt, könnte aber, wenn dies gewünscht wird, kalandriert oder gewalzt werden, um die Oberfläche einzuebnen oder die Folie dünner zu machen. Die Zinkmetall-Gießfolie läßt sich biegen. Bei Zink, das mit Bismut, Indium oder Calcium legiert ist, oder deren Mischlegierungen ist jedoch die Gießfolie zu spröde, um mit einem engen Radius gebogen zu werden, und Versuche zum Biegen der Folie führen zur Reißbildung oder zum Bruch. Die Gießfolie aus Zinklegierung kann auch zum Glätten oder zum Verdünnen durch Kalandrieren oder Walzen zu spröde sein, was zur Reißbildung führt.

[0022] Diese Erscheinung läßt sich aus der Mikrostruktur des Gußzinks erklären. Wenn geschmolzenes Zink abkühlt und erstarrt, kristallisieren große säulenförmige Körner in Richtung des Wärmeentzugs zur Oberfläche des Zinks hin aus. Daher sind in Zinkgießfolie säulenförmige Zinkkörner quer zur Dicke der Folie und senkrecht zu der Oberfläche orientiert, auf die das Zink gegossen wird. Entsprechend kristallisieren in Zinkblöcken, die durch Gießen von geschmolzenem Zink in eine Form geformt werden, große säulenförmige Körner senkrecht zu den Kontaktflächen der Form aus. Wegen der relativ großen Korngröße entsteht eine dazugehörige kleine spezifische Korngrenzenoberfläche.

[0023] Während des Erstanens von Blöcken aus Zinklegierungs-Zusammensetzungen mit Bi, In und Ca führen Abscheidungen von Bi, In und Ca in Ebenen innerhalb der Körner und an Korngrenzen zu Sprödigkeit. Diese Ebenen sind gerichtet und liegen parallel zur Wärmeentzugsrichtung und daher senkrecht zu den oberen und unteren Flächen des Blocks. Durch Erhöhen der Konzentration von Bi oder In wird dieser Zustand wegen der Bildung einer eutektischen Phase mit niedrigem Schmelzpunkt verschlimmert.

[0024] Daher konzentrieren sich Sekundärphasen dieser Metalle und ihrer intermetallischen Verbindungen an Korngrenzen und in interdendritischen Räumen im festen Gußprodukt. Die mit der säulenförmigen Mikrostruktur des Gußzinks verbundene kleine spezifische Korngrenzenoberfläche erhöht die Konzentration der Sekundärphasen an den Korngrenzen. Diese konzentrierten Sekundärphasen die in Schwächeebenen senkrecht zur oberen und unteren Fläche des Blocks ausgerichtet sind, stellen Sprödigkeits- oder Schwächebereiche dar, die schließlich zur Reißbildung führen können, wenn die Zinklegierung anschließend mechanisch bearbeitet wird, zum Beispiel durch Walzen.

[0025] Außerdem erniedrigen eutektische Sekundärphasen, die auf die Gegenwart der Legierungsmetalle im Zink zurückzuführen sind, den unteren Grenzwert des "Warmbrüchigkeits"-Temperaturbereichs (definiert als der Warmumformungstemperaturbereich, in dem das Metall Sprödigkeit aufweist), so daß die Höchsttemperatur, unterhalb derer das Metall ohne Reißbildung sicher umgeformt werden kann, abgesenkt wird. Zum Beispiel führt für Zinklegierungen mit Blei (Pb) die Gegenwart von 0,08% Pb zu einem Warmbrüchigkeitsbereich von 300 bis 419°C, während 0,3% Pb einen Warmbrüchigkeitsbereich von 275 bis 419°C erzeugt. In Gußzinklegierungen mit Bismut, Indium oder Calcium ist der Warmbrüchigkeitsbereich so beschaffen, daß ein Umformen des Metalls bei heißen oder kalten Temperaturen nicht sicher ausgeführt werden kann (z. B. unterhalb 100°C).

[0026] Wir haben festgestellt, daß ein sicheres Umformen von Zink, das mit Bismut, Indium oder Calcium legiert ist, möglich ist, indem sichergestellt wird, daß die Sekundärphasenabscheidungen aufgrund der Gegenwart der Legierungsmetalle zufälliger orientiert und gleichmäßiger innerhalb des massiven Metallkörpers verteilt werden, bevor der Metallkörper einer mechanischen Umformung ausgesetzt wird.

[0027] Dies ist durch Bereitstellen eines Metallkörpers erreicht worden, in dem die Kornmikrostruktur relativ feinkörnig, gleichachsig und nicht säulenförmig ist, im Vergleich zu der groben, säulenförmigen Kornmikrostruktur, die man typischerweise in Gußzinkmetall erhält.

[0028] Indem eine feinere Kornstruktur und folglich eine größere spezifische Korngrenzenoberfläche sichergestellt wird, werden die Sekundärphasenabscheidungen an Korngrenzen homogener innerhalb des massiven Metallkörpers verteilt, der einer Umformung ausgesetzt werden soll. Ferner werden durch Bereitstellen einer zufälliger orientierten Seigerung oder Abscheidung von Sekundärphasen Schwächeebenen reduziert, die zu Sprödigkeit führen können. Infolgedessen erhält man einen weniger spröden und besser umformbaren Metallkörper, der ohne nichtakzeptierbare Reißbildungsgrade zu einer dünnen Folie umgeformt werden kann.

[0029] Das erfindungsgemäße Verfahren bietet daher einen Vorteil in der Korngrößenverfeinerung, um die spezifische Korngrenzenoberfläche zu vergrößern und dadurch die Konzentration dieser Sekundärphasen an Korngrenzen zu verringern. Das Verfahren bietet ferner einen zweiten, dazugehörigen Vorteil bei der isotropen

Umorientierung der Sekundärphasenabscheidungen.

[0030] Nach einer ersten Ausführungsform wird die erforderliche Struktur in einem Gußblock aus Zinklegierung ausgebildet, indem das gegossene geschmolzene Metall während des Erstanens in der Form zur Vibration gebracht wird, so daß in dem erstanenden Metall wachsende Dendrite unterbrochen werden. Durch Unterbrechen des Wachstums dieser Dendrite können die gestörten Dendrite als Keime für ein weiteres Dendritwachstum und gleichzeitig für die Kornkristallisation wirken. Infolgedessen kristallisiert das Metall im Vergleich zu einem herkömmlich gegossenen Block zu einer feineren, mehr gleichachsigen und nicht säulenförmigen Kornmikrostruktur aus. Außerdem ist die Seigerung von Sekundärphasen an Korngrenzen und in interdendritischen Räumen im gesamten Körper des Gußblocks gleichmäßiger verteilt und zufälliger orientiert.

[0031] In einer alternativen ersten Ausführungsform wird anstelle des Gießens der Zinklegierung in Form eines Blocks eine Tafel aus Zinklegierung direkt aus geschmolzener Zinklegierung auf eine flache Formoberfläche gegossen, und die Oberfläche und das Gußmetall werden während des Erstanens des Metalls in Vibration versetzt, so daß das Dendritwachstum durch die Vibrationen gestört wird. Die Tafel kann dann, wenn notwendig, kalandriert oder gewalzt werden, um ihre Dicke auf die gewünschte Foliendicke zu reduzieren.

[0032] Die Zinklegierung wird geschmolzen und, typischerweise bei einer Gießtemperatur von 500°C, in eine Form gegossen, die vorzugsweise auf 200–350°C vorgewärmt wird, zum Beispiel auf 250–300°C. Vibrationen können angewandt werden, indem die Form vorzugsweise vertikal mit einer Amplitude, Frequenz und einer Dauer in Vibration versetzt wird, die so gewählt werden, daß während des Erstanens der Legierung Dendrite in der Legierung unterbrochen bzw. gestört werden, wobei die Vibrationen unmittelbar vor der Abgabe der geschmolzenen Legierung in die Form ausgelöst werden, um die sofortige Unterbrechung bzw. Störung von Dendriten beim ersten Gießen der Legierung sicherzustellen. Zum Anlegen der Vibrationen können geeignete Mittel angewandt werden, zum Beispiel mechanische oder Ultraschalleinrichtungen.

[0033] Geeigneterweise werden Vibrationen mit einer Amplitude von 0,2–0,4 mm und einer Frequenz von 50 Hz während einer Dauer von etwa 10 Sekunden angelegt, in Abhängigkeit von der Blockgröße. Man wird erkennen, daß andere geeignete Kombinationen von Amplituden, Frequenzen und Einwirkungsauern angewandt werden können, vorausgesetzt, daß die Vibrationen während des Erstanens der Legierung das dendritische Wachstum wirksam stören. Wie bevorzugen jedoch eine Vibrationsamplitude von nicht mehr als 0,4 mm, da größere Amplituden gewöhnlich Diskontinuitäten in dem Gußblock oder der Tafel erzeugen. Entsprechend bevorzugen wir Vibrationsfrequenzen von nicht mehr als 300 Hz, um die Wahrscheinlichkeit des Auftretens von Diskontinuitäten zu vermindern. Eine geeignete Vibrationsfrequenz ist 50 Hz, da diese Frequenz ermöglicht, ohne Diskontinuitäten eine zufriedenstellende Kornverfeinerung und Sekundärphasenzerstreuung zu erreichen, und als Netzfrequenz günstig ist. Wir bevorzugen außerdem eine Vibrationsdauer, die so gewählt ist, daß die Vibrationen vor dem vollständigen Erstarren des Blocks aufhören, um die Wahrscheinlichkeit einer Bildung von Diskontinuitäten zu verringern. Geeigneterweise wird als Vibrationsdauer die Hälfte der Zeit gewählt, die ohne Vibration bis zum vollständigen Erstarren benötigt wird.

[0034] In einer zweiten Ausführungsform ist der massive Metallkörper, der einer mechanischen Umformung zur Herstellung einer Folie ausgesetzt werden soll, ein Pulverpreßling aus der Zinklegierung. Der Preßling kann erzeugt werden, indem pulverförmige Zinklegierung so verdichtet wird, daß die Zinklegierungsteilchen einen zusammenhängenden Körper bilden, der anschließend mechanisch zu einer Folie umgeformt werden kann. Der zum Formen des Preßlings angewandte Druck ist vorzugsweise ausreichend, um die Zinklegierungsteilchen an Kontaktpunkten oder Grenzen zwischen benachbarten Teilchen aneinander zu binden, so daß sie eine Festphasenbindung erfahren. Gewöhnlich wird eine Wärmebehandlung des Preßlings während seiner Herstellung unnötig sein. Wenn dies gewünscht wird, kann jedoch der Preßling gesintert werden, bevor er der mechanischen Umformung ausgesetzt wird. In diesem Fall betragen bevorzugte Sintertemperaturen 140 bis 200°C, zum Beispiel etwa 150°C, bei Drücken von 100 bis 200 N/mm².

[0035] In dieser zweiten Ausführungsform wird die Korngröße der Zinklegierung im Preßling hauptsächlich durch die Teilchengröße des Pulvers bestimmt, das zur Herstellung des Preßlings eingesetzt wird. Vorzugsweise wird Pulver mit einer mittleren Teilchengröße im Bereich von 100 bis 500 µm verwendet, stärker bevorzugt von 150 bis 250 µm, und am stärksten bevorzugt von 180 bis 200 µm.

[0036] Geeigneterweise weist das Pulver die folgende Teilchengrößenverteilung auf (Anteile in Gew.-%):

0–75 µm	2–20%, vorzugsweise 5–10%
75–150 µm	20–60%, vorzugsweise 25–50%
150–250 µm	25–55%, vorzugsweise 30–45%
250–500 µm	5–35%, vorzugsweise 10–30%

[0037] Zum Beispiel weist ein geeignetes BiInCa-Zink-Legierungspulver die folgende Teilchengrößenverteilung auf:

0–75 µm	7,5%
75–150 µm	27,5%
150–250 µm	40,0%
250–500 µm	25,0%

[0038] Ein geeignetes BiInAl-Zink-Legierungspulver weist zum Beispiel die folgende Teilchengrößenverteilung auf

0–75 µm	7,5%
75–150 µm	45,5%
150–250 µm	35,0%
250–500 µm	12,0%

[0039] Da die Pulverteilchen in dem Preßling statistisch orientiert sind und in jedem Fall die Körner innerhalb jedes Teilchens in allen Orientierungen vorhanden sind, ist die Kornorientierung im gesamten Preßling isotrop. Infolgedessen werden Sekundärphasen, die auf Legierungsmetalle zurückzuführen sind, die an Korngrenzen in den Pulverteilchen abgeschieden werden, auch im Volumen des Preßlings isotrop abgeschieden. Durch Verwendung kleiner Zinklegierungspulverteilchen in dem Preßling ist ferner die Kommikrostruktur im Preßling feinkörnig, gleichachsig und nicht säulenförmig. Daher sind etwaige Sekundärphasenabscheidungen an Korngrenzen gleichmäßig im Körper des Preßlings verteilt.

[0040] Daher wird man einsehen, daß gemäß der vorliegenden Erfindung der Zinklegierungskörper, der zum Formen der Zinklegierungsfolie verwendet wird, im Vergleich zu der nach einem herkömmlichen Verfahren gegossenen Zinklegierung eine feinkörnige, gleichachsige und nicht säulenförmige Kommikrostruktur aufweist.

[0041] Der Begriff "isotrop verteilt", wie er hier gebraucht wird, bedeutet, daß die Verteilung von Sekundärphasen im Zinklegierungskörper gleichmäßiger und die Orientierung der Sekundärphasen zufälliger als die Verteilung und Orientierung von Sekundärphasen in Zinklegierungskörpern der gleichen Zusammensetzung sind, die hauptsächlich aus säulenförmigen Körnern bestehen.

[0042] Wir bevorzugen, daß der Zinklegierungskörper vor dem mechanischen Umformen eine Kornmikrostruktur mit einer mittleren Korngröße von nicht mehr als etwa 0,2 mm, vorzugsweise von weniger als 150 µm, im allgemeinen im Bereich von 1 bis 100 µm, stärker bevorzugt von 3 bis 50 µm, noch stärker bevorzugt von 5 bis 20 µm, und am stärksten bevorzugt von etwa 10 µm erhält. Mit dem Begriff "Korngröße", wie er hier gebraucht wird, ist die mittlere Länge der längsten Abmessung der Körner gemeint. Nach dem Walzen kann man Folien mit einer mittleren Korngröße von nur etwa 1,5 µm erhalten.

[0043] Nach der Herstellung eines Zinklegierungskörpers mit der spezifizierten Mikrostruktur als Block oder Preßling, wie oben beschrieben, wird der Körper dann einer mechanischen Umformung ausgesetzt, um eine Folie der gewünschten Dicke zu formen. Wenn der Körper mit im wesentlichen gleichen Breiten- und Höhenabmessungen geformt wurde, ist es gewöhnlich vorzuziehen, den Körper in eine mehr abgeplattete Form zu bringen, um die weitere Dickenverminderung durch eine Walzvorrichtung zu erleichtern. Ein solches anfängliches Flachdrücken kann zum Beispiel durch Pressen in einer Richtung erfolgen, vorzugsweise durch Warmpressen bei Temperaturen, bei denen eine Rekristallisation der Körner auftreten kann. Um die Wahrscheinlichkeit einer Reißbildung an der Körperkante infolge von Zugspannungen im Randbereich zu vermindern, wird ein solches anfängliches Flachdrücken in Stufen von weniger als 15%, stärker bevorzugt von etwa 10% Dickenverminderung ausgeführt, und der Körper wird während einer Zeitspanne zwischen den Preßstufen auf der Rekristallisationstemperatur gehalten, um eine Rekristallisation von feinen Körnern zu ermöglichen.

[0044] Der Körper wird einem Walzvorgang ausgesetzt, um eine Folie der gewünschten Dicke herzustellen. Es können herkömmliche Walzverfahren und -vorrichtungen verwendet werden, die dem Fachmann für die Herstellung von Metallfolie bekannt sind. Die Walzbedingungen können entsprechend der herkömmlichen Praxis variiert werden, vorausgesetzt, daß eine Überschreitung der Warnbrüchigkeitstemperatur der gerade gewalzten Zinklegierung sorgfältig vermieden wird. Bei einem bevorzugten Walzverfahren wird der flachgedrückte Zinklegierungsblock oder Preßling, vorzugsweise bei einer Temperatur von 80 bis 100°C, unter einem Walzpreßdruck warmgewalzt, um in einem ersten Walzdurchgang eine Dickenverminderung von 10 bis 20% zu erfahren. Nach dem ersten Walzdurchgang wird die Legierungstafel vorzugsweise auf einer Temperatur von 80 bis 100°C gehalten, um eine Rekristallisation der Körner zuzulassen. Das Walz- und Rekristallisationsverfahren kann so oft wie erforderlich wiederholt werden, bis die gewünschte Foliendicke erreicht ist.

[0045] Die gewünschte Foliendicke wird durch die Endanwendung der Folie bestimmt. Für die meisten Batterieanwendungen wird bevorzugt, eine Folie mit einer Dicke von nicht mehr als 0,5 mm herzustellen, vorzugsweise im Bereich von 20 bis 250 µm, stärker bevorzugt von 50 bis 200 µm, noch stärker bevorzugt von 80 bis 125 µm und insbesondere von etwa 100 µm.

[0046] Das Verfahren gemäß der vorliegenden Erfindung ermöglicht die Herstellung einer Folie mit einer Di-

cke unter 150 µm, die keine Rißbildung aufweist, außer vielleicht ein leichtes Einreißen an den Rändern der Folie. Folie mit einer Dicke von nur 20 µm ist gemäß der vorliegenden Erfindung erreichbar. Außerdem läßt sich gemäß der vorliegenden Erfindung Folie herstellen, die ohne Rißbildung oder Bruch gebogen werden kann. Es ist Folie herstellbar, die beim Biegen mit Biegeradien von 1 mm oder beispielsweise 0,5 mm, vorzugsweise 0,3 mm und sogar 0,1 mm, nicht reißt oder bricht.

[0047] Man wird erkennen, daß die in dem erfindungsgemäßen Verfahren angewandten praktischen Bedingungen variiert werden können, um Zinklegierungsfolie mit der gewünschten Dicke und Biegetoleranz entsprechend der für die Folie vorgesehenen Endanwendung herzustellen.

[0048] Der Begriff "Zusatzstoff", wie er hier gebraucht wird, bezieht sich auf irgendein Metall oder eine Verbindung, die in dem Zink in einem solchen Anteil enthalten oder vorhanden ist, daß sie für die Zelle oder eine andere Folienanwendung wirksam ist, zum Beispiel ein Metall wie etwa Bismut, Indium, Calcium, Aluminium oder Magnesium. Die Zinklegierung gemäß der vorliegenden Erfindung weist mindestens ein Zusatzmetall auf, das unter Bismut, Indium und Calcium ausgewählt ist. Wahlweise weist die Zinklegierung ferner Aluminium auf. Vorzugsweise ist die Zinklegierung eine Legierung von Zink mit Bismut, Indium und Aluminium, oder eine Legierung von Zink mit Bismut, Indium und Calcium. Besonders bevorzugt ist die Zinklegierung eine Legierung von Zink mit Bismut, Indium und Aluminium. Man wird jedoch einsehen, daß das erfindungsgemäße Verfahren auch auf Legierungen von Zink mit anderen Zusatzmetallen anwendbar ist, zum Beispiel Magnesium, falls solche anderen Zusatzmetalle in auf herkömmliche Weise gegossenem Zink Sprödigkeit verursachen würden.

[0049] Die gemäß der vorliegenden Erfindung eingesetzte Zinklegierung kann ferner geringe Anteile von Verunreinigungen wie z. B. Hg, Pb, Fe, Cd, Cu, Ni, Cr, Sn, V, Al, As, Sb, Mo, Ge und ZnO aufweisen, soweit diese nicht mit dem erfindungsgemäßen Verfahren unverträglich sind. Vorzugsweise ist die Zinklegierung jedoch quecksilberfrei. Außerdem bevorzugen wir, daß die Zinklegierung bleifrei ist. Mit "frei von (Metall M)" ist gemeint, daß die Zinklegierung kein zugesetztes Metall M enthält, wobei es sich versteht, daß Spurenverunreinigungen vorhanden sein könnten.

[0050] Vorzugsweise weist die Zinklegierung weniger als 500 ppm jedes Zusatzmetalls auf, vorzugsweise 50 bis 500 ppm, stärker bevorzugt 80 bis 300 ppm, und besonders bevorzugt etwa 100 bis etwa 250 ppm jedes Zusatzmetalls. Der Gesamtanteil der Zusatzmetalle sollte vorzugsweise nicht höher sein als 1500 ppm, stärker bevorzugt 1000 ppm, noch stärker bevorzugt 700 ppm und am stärksten bevorzugt 500 ppm.

[0051] In einer bevorzugten Ausführungsform besteht die Legierung aus Bi (10–500 ppm), In (10–500 ppm), Al (10–500 ppm) und im übrigen aus Zn und Spurenverunreinigungen, stärker bevorzugt aus Bi (50–250 ppm), In (100–300 ppm), Al (50–250 ppm) und im übrigen aus Zn und Spurenverunreinigungen, und am stärksten bevorzugt aus Bi (75–150 ppm), In (150–250 ppm), Al (75–150 ppm) und im übrigen aus Zn und Spurenverunreinigungen.

[0052] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform besteht die Legierung aus Bi (10–500 ppm), In (10–500 ppm), Ca (10–500 ppm) und im übrigen aus Zn und Spurenverunreinigungen, stärker bevorzugt aus Bi (150–350 ppm), In (150–350 ppm), Ca (75–250 ppm) und im übrigen aus Zn und Spurenverunreinigungen, und am stärksten bevorzugt aus Bi (200–300 ppm), In (200–300 ppm), Ca (125–200 ppm) und im übrigen aus Zn und Spurenverunreinigungen.

[0053] Die vorliegende Erfindung kann durch Bezugnahme auf die folgenden, nicht einschränkenden Beispiele näher erläutert werden:

BEISPIELE

BEISPIEL 1

[0054] Folien wurden aus Pulverpreßlingen von mit Bi, In und Ca legiertem Zn (Bi = 250 ppm; In = 250 ppm; Ca = 150 ppm) sowie von mit Bi, In und Al legiertem Zn (Bi = 100 ppm; In = 200 ppm; Al = 100 ppm) hergestellt. Das BiInCa-Zink-Legierungspulver hatte die folgende Teilchengrößenverteilung: 0–75 µm – 7,5%; 75–150 µm – 27,5%; 150–250 µm – 40,0%; 250–500 µm – 25,0%. Das BiInAl-Zink-Legierungspulver hatte die folgende Teilchengrößenverteilung: 0–75 µm – 7,5%; 75–150 µm – 45,5%; 150–250 µm – 35,0%; 250–500 µm – 12,0%. 5 g Zinklegierungspulver wurden kalt unter einem Druck von 115 Nmm⁻² verdichtet, um einen zylinderförmigen Preßlingskörper von etwa 13 mm Durchmesser und 5 mm Dicke zu formen. Der ungesinterte Preßling wurde bei 80–100°C warm gepreßt, um eine Scheibe von annähernd 1,5 mm Dicke zu formen. Die Scheibe wurde fortschreitend in Stufen von 10–20% Dickenverminderung gewalzt, mit dazwischenliegenden Wärmerekristallisationsbehandlungen bei 80–100°C von 5 min Dauer, um eine Folie mit einer Dicke von 100 µm zu formen.

[0055] Die erhaltenen Folien aus BiInCa-Zink-Legierung und BiInAl-Zink-Legierung waren rißfrei, außer einer leichten Rißbildung an den Rändern. Beide Folien konnten mindestens bis zu einem Biegeradius von 1 mm ohne Rißbildung oder Bruch gebogen werden.

BEISPIEL 2

[0056] Aus Gußblöcken von mit Bi, U und Ca legiertem Zn (Bi = 250 ppm; In = 250 ppm; Ca = 150 ppm) und von mit Bi, In und Al legiertem Zn (Bi = 100 ppm; In = 200 ppm; Al = 100 ppm) wurden Folien auf die folgende Weise hergestellt:

Zn-Legierung wurde geschmolzen und bei einer Gießtemperatur von 500°C in eine Form gegossen, die auf 350°C vorgewärmt war. Die Form wurde mit einer Amplitude von 0,4 mm und einer Frequenz von 50 Hz während einer Dauer von 10 Sekunden mechanisch in Vibration versetzt. Die Vibrationen wurden unmittelbar vor der Abgabe der geschmolzenen Zn-Legierung in die Form ausgelöst, um die sofortige Störung der Dendriten beim ersten Gießen der Zinklegierung sicherzustellen. Die Zn-Legierung erstarrte zu einem Block von etwa 30 mm Breite × 50 mm Länge × 6 mm Dicke.

[0057] Es zeigte sich, daß die Blöcke eine gleichachsige Kornmikrostruktur mit einer mittleren Korngröße von etwa 0,2 mm aufwiesen. Sekundärphasen waren isotrop an Korngrenzen verteilt.

[0058] Die Blöcke wurden fortschreitend in Stufen von 10–20% Dickenverminderung gewalzt, mit dazwischenliegenden Wärmerekristallisationsbehandlungen bei 80–100°C während einer Dauer von 5 min, um eine Folie mit einer Dicke von 120 µm zu formen. Folie von nur 20 µm Dicke wurde geformt, indem die 120 µm dicke Folie zu einer vierschichtigen Folie zusammengefoldet, die geschichtete Folie auf 80 µm Dicke gewalzt und zu einer einschichtigen Folie von 20 µm Dicke entfaltet wurde.

[0059] Die erhaltenen Folien aus BiInCa-Zink-Legierung und BiInAl-Zink-Legierung waren rißfrei, außer einer leichten Rißbildung an den Rändern. Beide Folien konnten mindestens bis zu einem Biegeradius von 1 mm ohne Rißbildung oder Bruch gebogen werden. Tatsächlich rissen die Folien selbst dann nicht, wenn sie einem 180-Grad-Biegeversuch (mit scharfen Falten) unterzogen wurden.

BEISPIEL 3 (VERGLEICHBSBEISPIEL)

[0060] Gußblöcke wurden aus mit Bi, In und Ca legiertem Zn (Bi = 250 ppm; In = 250 ppm; Ca = 150 ppm) und aus mit Bi, In und Al legiertem Zn (Bi = 100 ppm; In = 200 ppm; Al = 100 ppm) wie folgt hergestellt:

Zn-Legierung wurde geschmolzen und bei einer Gießtemperatur von 500°C ohne Vibration in eine Form gegossen, die auf 20°C vorgewärmt war, und dann zum Abkühlen zu einem Feststoff stehen gelassen.

[0061] Die Zn-Legierung erstarrte zu einem Block von etwa 30 mm Breite × 50 mm Länge × 6 mm Dicke.

[0062] Es zeigte sich, daß die Blöcke eine säulenförmige Kornmikrostruktur mit Korngrößen von etwa 3 mm aufwiesen. Sekundärphasen wurden in parallelen Ebenen innerhalb von Körnern an Interdendritgrenzen beobachtet. Die Mikrostruktur war nur das nachfolgende Walzen unbefriedigend.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer Folie aus einer Legierung von Zink mit mindestens einem Zusatzstoff, der Sprödigkeit in Zink hervorruft, wobei das Verfahren aufweist:

Gießen eines Blocks oder einer Tafel aus der Legierung und Einwirkenlassen einer Vibration auf die Legierung während des Gießens, so daß das dendritische Wachstum während der Erstarrung unterbrochen wird, wodurch Dendriten unterbrochen werden und als Keime für ein gleichachsiges Kornwachstum wirken, oder Formen eines Pulverpreßlings aus der Legierung durch Pressen eines Pulvers aus der Legierung, so daß die Pulverteilchen miteinander zu einem zusammenhängenden Körper verbunden werden, wodurch die gegossene oder aus Pulver gepreßte Legierung eine feinkörnige, gleichachsige, nicht säulenförmige Kornmikrostruktur aufweist, in der Sekundärphasen, die das Zusatzmetall aufweisen, isotrop im gesamten Block, der gesamten Tafel oder im gesamten Preßling verteilt sind, und

Walzen des Blocks, der Tafel oder des Preßlings zu einer Folie.

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei der Zusatzstoff ein Metall ist, das unter Bismut, Indium und Calcium ausgewählt ist, wahlweise zusammen mit Aluminium.

3. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei die feinkörnige Mikrostruktur eine mittlere Korngröße im Bereich von 5 bis 20 µm aufweist.

4. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei die Zinklegierung Bismut, Indium und Aluminium aufweist.

5. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei die Zinklegierung 50 bis 500 ppm Zusatzmetall aufweist.

6. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei die Zinklegierung quecksilberfrei ist.
7. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei die Zinklegierung bleifrei ist.
8. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei die Legierung auf eine Foliendicke von 20 bis 250 μm gewalzt wird.
9. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, das ferner das Biegen der Folie mit einem Biegeradius von 0,1 bis 1 mm aufweist.
10. Folie aus einer Legierung von Zink mit mindestens einem Zusatzmetall, das unter Bismut, Indium und Calcium ausgewählt ist, wahlweise zusammen mit Aluminium, wobei die Legierung eine feinkörnige, gleichachsige, nicht säulenförmige Kornmikrostruktur aufweist, in der Sekundärphasen, die das Zusatzmetall aufweisen, isotrop verteilt sind, herstellbar durch Gießen eines Blocks oder einer Tafel aus der Legierung und Einwirkenlassen einer Vibration auf die Legierung während des Gießens, so daß das dendritische Wachstum während der Erstarrung unterbrochen wird, wodurch Dendriten unterbrochen werden und als Keime für ein gleichachsiges Kornwachstum wirken, oder Formen eines Pulverpreßlings aus der Legierung durch Pressen eines Pulvers aus der Legierung, so daß die Pulverteilchen miteinander zu einem zusammenhängenden Körper verbunden werden, so daß die gegossene oder aus Pulver gepreßte Legierung eine feinkörnige, gleichachsige, nicht säulenförmige Kornmikrostruktur aufweist, in der Sekundärphasen, die das Zusatzmetall aufweisen, isotrop im gesamten Block, der gesamten Tafel oder im gesamten Preßling verteilt sind, und Walzen des Blocks, der Tafel oder des Preßlings zu einer Folie.
11. Folie nach Anspruch 10, wobei die Folie eine feinkörnige Mikrostruktur mit einer mittleren Korngröße im Bereich von 1,5 bis 20 μm aufweist.
12. Folie nach Anspruch 10 oder 11, wobei die Folie eine Dicke von 20 bis 250 μm aufweist.
13. Folie nach einem der Ansprüche 10 bis 12, wobei die Folie mit einem Biegeradius von 0,1 bis 1 mm gebogen wird.
14. Elektrochemische Zelle mit einer Elektrode, die aus einer Folie nach einem der Ansprüche 10 bis 13 geformt ist.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen