

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 81 20466

(54)

Procédé de jonction de graphite avec du graphite.

(51)

Classification internationale (Int. Cl. ³). C 04 B 37/00; B 32 B 9/04, 31/26; C 04 B 35/54;
H 01 M 4/96 // C 09 J 3/14.

(22)

Date de dépôt..... 30 octobre 1981.

(33) (32) (31)

Priorité revendiquée : *EUA*, 23 mars 1981, n° 246,863.

(41)

Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 38 du 24-9-1982.

(71)

Déposant : Société dite : ENERGY DEVELOPMENT ASSOCIATES, INC., Société organisée
selon les lois de l'Etat de Delaware, résidant aux EUA.

(72)

Invention de : Stephan Schwartz, Olle Ramstrom et Ake Bjareklint.

(73)

Titulaire : *Idem* (71)

(74)

Mandataire : Novapat, cabinet Chereau,
107, bd Pereire, 75017 Paris.

1.

La présente invention concerne la jonction de graphite à du graphite, et plus particulièrement, la jonction ou brasage par résistance d'une pluralité d'éléments en graphite avec un matériau sensible à la chaleur.

5 On utilise du graphite dans de nombreuses industries, en particulier dans les industries chimiques, électriques, métallurgiques, électrochimiques, nucléaires, et dans le domaine des fusées. Dans plusieurs de ces industries, il est souhaitable d'unir du graphite
10 à du graphite. Dans le domaine de l'électrochimie, on utilise beaucoup de graphite comme matériau de constitution des électrodes à cause de ses caractéristiques électriques et thermiques, et du fait qu'il est l'un des matériaux les plus inertes vis-à-vis des réactions chimiques.
15 Dans cette application particulière, il est important d'obtenir une résistance de passage ou de contact de faible valeur entre les éléments en graphite en cours d'union de façon à minimiser les pertes voltaïques.

Une application électrochimique de cette nature
20 est la batterie zinc-chlorure, où du graphite est utilisé à la fois pour constituer l'électrode positive et l'électrode négative. Pendant la charge de la batterie, du zinc métallique est déposé sur l'électrode négative, ou électrode en zinc, et du chlore gazeux est produit à l'électro-

de positive, ou électrode en chlore, à partir d'un électrolyte aqueux en zinc-chlorure. Pendant la décharge de la batterie, les réactions sont inversées et il y a production d'électricité aux bornes de la batterie. L'électrode en zinc est construite à partir de graphite dense ou à grain fin, et l'électrode en chlore à partir d'un graphite poreux, perméable aux liquides.

On fait généralement appel à trois techniques pour procéder à la jonction d'électrodes en graphite ou d'éléments en graphite. On a utilisé des liaisons par boulons, mais cette solution a pour effet de rendre la réalisation plus compliquée, et se traduit par une perte inutile de graphite. Une autre technique a été proposée dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 3.813.301 du 28 mai 1974 ayant pour titre : "Process Of Charging And Discharging A Metal Halogen Cell", que l'on supposera ici connu. Dans ce brevet, on décrit une structure d'électrode bipolaire, où un élément en graphite poreux est collé à un élément en graphite dense avec une colle conductrice "pouvant se carboniser". Cette colle peut être constituée d'un certain nombre de matériaux dont la résine phénol-formaldéhyde, qui par chauffage se transformera au moins en partie en carbone. Les électrodes sont collées ensemble par application du matériau de collage à l'endroit de contact entre les électrodes, et par un chauffage suffisant des électrodes pour carboniser la colle. De préférence le matériau résultant de ce traitement thermique doit contenir autant de carbone que possible pour former un bon contact électrique. Par conséquent, on recommande de mélanger le matériau de collage à du carbone ou du graphite.

La troisième technique de jonction du graphite à du graphite est décrite dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 4.100.332 du 11 juillet 1978 intitulé : "Comb Type Bipolar Electrode Elements And Battery Stacks Thereof" que l'on supposera ici connu. Dans ce brevet, on décrit l'utilisation d'un montage à la presse ou d'un ajustement avec serrage entre les électrodes en graphite et la

paroi en graphite d'une barre omnibus. Par conséquent, les électrodes sont légèrement plus épaisses que les rainures de la barre omnibus, de sorte que, après compression, elles peuvent être maintenues grâce à un ajustement avec serrage. Il est également signalé que les électrodes peuvent être connectées à la barre omnibus par collage, pulvérisation par plasma au point de contact, ou soudage.

L'objet de la présente invention est un procédé nouveau de jonction graphite sur graphite qui se traduit par une résistance de passage ou résistance de contact de faible valeur. Plus particulièrement, le procédé comprend : l'interposition d'un matériau sensible à la chaleur entre les éléments en graphite à réunir, l'application d'une pression pour comprimer les éléments en graphite les uns contre les autres, l'application d'une chaleur suffisante aux éléments en graphite pour fondre le matériau sensible à la chaleur, et l'écoulement d'une certaine durée permettant le refroidissement avant de libérer la pression appliquée. Le matériau sensible à la chaleur peut être constitué de n'importe quel matériau plastique, métallique, ou céramique approprié, ayant généralement un bas point de fusion ou température de transition vitreuse. De préférence, le matériau sensible à la chaleur est constitué d'un matériau thermoplastique, tel que le chlorure de polyvinyle, sous forme de poudre. Le chauffage peut être assuré par n'importe quel moyen approprié, de préférence par brassage par résistance. Une caractéristique importante de la présente invention est que le matériau sensible à la chaleur n'a pas besoin d'être chauffé jusqu'au stade où il risque d'être détruit ou carbonisé. Il a seulement besoin d'être chauffé jusqu'au point où il entre dans la phase liquide de sorte qu'il peut se répandre dans la totalité du joint en cours de formation et dans les pores des surfaces en graphite par capillarité. Comme le graphite est assez stable sur le plan thermique (il se sublime à environ 3600°C), on peut utiliser une grande variété de matériaux comme matériaux de collage sensibles à la chaleur. Cepen-

dant, les matériaux thermoplastiques sont recommandés à cause de leur point de fusion généralement bas et de leur faible coût. On a trouvé que lorsqu'on brase par résistance un matériau thermoplastique sur du graphite, on peut obtenir une résistance de passage, ou résistance de contact, ayant une valeur faible acceptable, de l'ordre de 0,5 milliohms/cm².

La présente invention sera bien comprise lors de la description suivante faite en liaison avec les dessins ci-joints dans lesquels :

La figure 1 est une vue en perspective d'une section d'un empilage de batterie au zinc-chlorure selon la présente invention;

La figure 2 est une vue en perspective d'une paire d'électrodes constituant une partie de l'empilage de batterie de la figure 1;

La figure 3 est une vue de côté en élévation d'une structure d'électrode en chlore de la paire d'électrodes de la figure 2, représentant en particulier la liaison graphite-graphite selon la présente invention; et

La figure 4 est une représentation schématique d'un agencement permettant de braser le graphite par résistance.

En liaison avec la figure 1, une vue en perspective d'une section d'un empilage 10 de batterie zinc-chlore est représentée. L'empilage 10 est constitué d'une pluralité de paires d'électrodes 12 représentées individuellement en figure 2 et d'un châssis en matériau plastique 14. Chaque paire d'électrodes 12 est constituée d'une électrode en zinc 16, d'une structure d'électrode en chlore 18, et d'une barre omnibus 20 reliant l'électrode en zinc à la structure d'électrode en chlore. La structure d'électrode en chlore 18 comprend une paire d'éléments d'électrode en chlore 22 et 24 réunis à un châssis en graphite 26. L'électrode en zinc 16 est de préférence constituée d'un graphite dense ou à grain fin, par exemple des graphites dits ATJ ou EBP de la société dite Union Carbide Corporation. L'élec-

trode en zinc comprend également une partie à queue 28 en saillie sur la partie supérieure de l'électrode de façon à constituer une surface de connexion à la barre omnibus 20.

Les éléments d'électrode en chlore 22 et 24 sont
5 de préférence construits en graphite poreux perméable aux liquides mais imperméable aux gaz, tel que le graphite dit PG-60 de la société Union Carbide Corporation ou le graphite dit 37-G de la société dite Airco Speer. Le châssis en gra-
10 phite 26 est de préférence constitué d'un graphite dense, et sert à séparer les deux éléments d'électrode en chlore et agit en conducteur électrique. Ce châssis en graphite est constitué d'une jambe supérieure 26a et d'une jambe latérale 26b placée à chaque extrémité de la structure
15 d'électrode en chlore. Le châssis en graphite comprend également une partie à queue 29 qui sert à connecter électriquement la structure d'électrode en chlore 18 à la barre omnibus 20.

Une description détaillée de la connexion entre la barre omnibus 20 et l'électrode en zinc 16 et la struc-
20 ture d'électrode en chlore 18 est décrite dans la demande de brevet des Etats-Unis d'Amérique ayant pour titre : "A Method Of Joining Metal To Graphite", au nom de la demanderesse et que l'on supposera ici connue. La barre omnibus 20 est de préférence en titane à cause de sa résistance mé-
25 canique, de sa conductibilité électrique, et de sa résistance à la corrosion des produits chimiques rencontrés dans l'environnement d'une batterie zinc-chlorure. Cette barre sert de collecteur de courant et relie les éléments conti-
30 gus de l'empilage 10 pour les mettre électriquement en série. La répartition du courant entre les éléments disposés en parallèle est facilitée par une bande en titane 30, dont la fonction est de relier les barres omnibus ayant la même polarité. A chaque extrémité de l'empilage 10, un jeu de conduits 32 est relié à la queue des éléments extrê-
35 mes. Ces conduits sont reliés à une borne extérieure de batterie située de chaque côté de l'empilage, les bornes étant destinées à être reliées à une source de courant pour

la charge de la batterie, ou à un circuit extérieur pour sa décharge.

Le châssis en matériau plastique 14 est de préférence en résines thermoplastiques, lesquelles résistent
5 aux produits chimiques présents dans l'environnement de la batterie zinc-chlorure; des exemples de résines de cette nature sont le chlorure de polyvinyle dit Boltron (4008-2124) de la société dite General Tire & Rubber Corporation, le produit dit Teflon (éthylène tétrafluoré) de la
10 société dite Dupont, et le produit dit Kynar (fluorure de polyvinylidène) de la société dite Pennwalt. Le châssis 14 sert à aligner et à séparer les paires d'électrodes 12, et constitue un moyen d'acheminement de l'électrolyte vers la structure d'électrode en chlore 18. La structure 18
15 est ouverte à sa partie inférieure entre les éléments d'électrode 22 et 24 de façon à recevoir l'électrolyte, car le châssis en graphite 26 ne comporte pas de jambe inférieure. Ce châssis 26 peut comprendre une ou plusieurs encoches 34 (représentées dans la figure 3) pour permettre
20 l'échappement du gaz pouvant se trouver entre les éléments d'électrode en chlore 22 et 24.

En liaison avec la figure 3, on a représenté dans une vue de côté une structure d'électrode en chlore 18, pour faire ressortir plus particulièrement une liaison
25 graphite sur graphite selon la présente invention. Les éléments d'électrode en chlore 22 et 24 sont réunis, ou liés, aux côtés du châssis en graphite 26 de la manière suivante. Une première couche 36 d'un matériau sensible à la chaleur est interposée entre l'élément d'électrode
30 en chlore 22 et le châssis en graphite 26, et une seconde couche 38 en matériau sensible à la chaleur est interposée entre l'élément d'électrode en chlore 24 et le châssis en graphite 26. L'épaisseur des couches 36 et 38 est exagérée en figure 3 pour rendre la figure plus claire. Une
35 pression est alors appliquée sur les surfaces extérieures des éléments d'électrode en chlore 22 et 24, forçant ces éléments à se rapprocher du châssis en graphite 26. Une

chaleur suffisante est alors appliquée aux éléments d'électrode en chlore de façon à fondre le matériau sensible à la chaleur et à le répandre dans la totalité du joint ainsi formé et dans les pores des surfaces en graphite par capillarité. Ensuite, on laisse s'écouler un certain temps de refroidissement de façon à permettre la solidification du matériau sensible à la chaleur avant de libérer la pression à laquelle sont soumis les éléments d'électrode en chlore 22 et 24.

Comme le graphite est thermiquement assez stable (son point de sublimation est d'environ 3600°C), on peut utiliser une grande variété de matériaux pour constituer le matériau de liaison sensible à la chaleur. L'application particulière et l'environnement chimique envisagés pour la liaison graphite sur graphite seront, en général, les éléments commandant la sélection du matériau sensible à la chaleur. Ce matériau peut être constitué de n'importe quel matériau plastique, métal, céramique ayant de préférence un point de fusion ou une température de transition vitreuse de faible valeur. Comme les matériaux plastiques ont les points de fusion ou températures de transition vitreuse les plus faibles, ce sont les matériaux recommandés, même si leur résistance électrique est élevée. On a trouvé qu'on peut obtenir une résistance de contact, ou de passage, d'une valeur suffisamment faible pour être acceptable lorsqu'on utilise un matériau plastique comme matériau sensible à la chaleur. Par exemple, une résistance de passage de 0,5 milliohms/cm² a été obtenue avec le matériau Kynar utilisé comme matériau sensible à la chaleur. D'autres matériaux plastiques conviennent également, par exemple, le chlorure de polyvinyle Boltron, le teflon, le polypropylène et le polyéthylène, etc.

La chaleur servant à fondre le matériau sensible à la chaleur peut être fournie par un moyen classique, par exemple par des plateaux chauffés en contact avec les surfaces extérieures des éléments d'électrode en chlore 22 et 24. Cependant, les techniques de brasage par résistance

sont recommandées, à cause au moins en partie, de la diminution rapide de chaleur se produisant après cessation du passage du courant électrique. Plusieurs techniques de brasage par résistance ont été décrites dans le volume 6 de l'ouvrage intitulé : Welding And Brazing, of the Metals Handbook, Eighth Edition, 1971 de The American Society for Metals, que l'on supposera ici connu. Le brasage par résistance est exécuté normalement avec un équipement classique de soudage par résistance. Cependant, les temps de chauffage et de refroidissement sont généralement plus longs et la force appliquée est plus petite dans le cas du brasage par résistance que dans celui du soudage par résistance par points.

En liaison avec la figure 4, une représentation schématique d'un agencement 40 pour brasage par résistance du graphite est représentée. Interposée entre des éléments en graphite 42 et 44 se trouve une couche 46 d'un matériau sensible à la chaleur. L'épaisseur du matériau 46 est exagérée pour rendre la figure plus claire. L'élément en graphite 44 est placé sur une plaque ou mandrin 48 et une électrode 50 est positionnée sur une surface supérieure extérieure 52 de l'élément 42. Le mandrin 48 et l'électrode 50 sont reliés à un transformateur 54 par l'intermédiaire des conduits électriques 56 et 58. Le transformateur 54 est suffisamment puissant pour produire un courant électrique d'intensité assez élevée pour provoquer la fusion du matériau sensible à la chaleur 46. Le courant électrique circule dans l'électrode 50, l'élément en graphite 42, la couche 46 en matériau sensible à la chaleur, l'élément en graphite 44 et le mandrin 48. La chaleur permettant le brasage par résistance est due à la résistance offerte au passage du courant électrique. La pression requise pour établir un contact électrique à travers le joint est généralement appliquée par l'intermédiaire de l'électrode 50 et du mandrin 48. Cette pression facilite également l'étalement du matériau sensible à la chaleur dans le joint par capillarité, alors que le matériau com-

mence à fondre ou passe par sa température de transition vitreuse.

L'homme de l'art remarquera que divers matériaux en graphite peuvent être unis selon la présente invention. Ainsi, du graphite dense peut être uni à du graphite dense ou à du graphite poreux, et du graphite poreux peut être également uni à du graphite poreux. De plus, des clinquants en huile de graphite, tels que le matériau dit Graphoil de la société dite Union Carbide Corporation, peuvent être unis l'un à l'autre ou à n'importe lequel des autres matériaux en graphite cités ci-dessus.

EXEMPLE

Du graphite dense est uni à du graphite dense de la manière suivante. Deux éléments en graphite de nuance dite ATJ sont pulvérisés avec du sable à grain fin de façon à augmenter l'aire des surfaces à unir. Cependant, on notera que d'autres techniques connues de préparation de surface permettant d'augmenter l'aire d'une surface peuvent être utilisées. Une couche uniforme de poudre Kynar (301) est appliquée à la surface de jonction de l'un des éléments en graphite. La quantité de Kynar utilisée est comprise dans la fourchette 3-8 mg/cm². L'autre élément en graphite est alors placé sur la couche de Kynar. Une pression de 50 bars est alors appliquée aux éléments en graphite pour les comprimer l'un contre l'autre. Une machine de soudage classique (dite Kemppi PHS2) est alors utilisée pour braser par résistance les éléments en graphite, et une surface de brasage de 3 cm² est employée pour chaque brasure par résistance. On fait alors passer un courant électrique de 5000 à 6000 ampères dans les éléments en graphite pendant une durée de 2,5 secondes. La durée du refroidissement est de 20 secondes avant de cesser l'application de la pression.

L'homme de l'art remarquera que divers changements et modifications peuvent être apportés au procédé et à la structure décrite précédemment sans sortir du cadre de la présente invention. Par exemple, la quantité de ma-

tériau sensible à la chaleur, la pression appliquée, la quantité de chaleur, et la durée de refroidissement dépendront du choix et des dimensions des matériaux adoptés.

La présente invention n'est pas limitée aux exemples de réalisation qui viennent d'être décrits, elle est au contraire susceptible de modifications et de variantes qui apparaîtront à l'homme de l'art.

REVENDEICATIONS

1 - Procédé de jonction d'une pluralité d'éléments en graphite offrant une résistance de passage de faible valeur, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes
5 suivantes :

(a) l'interposition d'une couche de matériau sensible à la chaleur entre les éléments en graphite;

(b) l'application d'une pression prédéterminée aux éléments en graphite, les comprimant l'un contre l'autre;
10

(c) l'application d'une chaleur suffisante aux éléments en graphite de façon à fondre la couche de matériau sensible à la chaleur;

(d) l'écoulement d'une durée prédéterminée de refroidissement après fusion de la couche en matériau sensible à la chaleur; et
15

(e) la libération de l'application de la pression aux éléments en graphite.

2 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le matériau sensible à la chaleur est un matériau plastique.
20

3 - Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que le matériau plastique est un matériau thermoplastique.

4 - Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que le matériau thermoplastique se présente sous la forme d'une poudre.
25

5 - Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que la quantité prédéterminée de poudre thermoplastique est suffisante pour recouvrir uniformément une surface de jonction entre les éléments en graphite.
30

6 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'application de chaleur est assurée par brasage par résistance.

7 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la durée de refroidissement est suffisante pour permettre la solidification de matériau sensible à la
35

chaleur.

8 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le matériau sensible à la chaleur est un métal.

5 9 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le matériau sensible à la chaleur est une céramique ayant une température de transition vitreuse de faible valeur.

10 10 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que les éléments en graphite sont fabriqués à partir de graphite dense.

11 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'un des éléments en graphite est fabriqué à partir de graphite poreux.

15 12 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que les éléments en graphite se présentent généralement sous la forme de plaques.

20 13 - Procédé selon la revendication 12, caractérisé en ce que la surface de jonction ne constitue qu'une partie des plaques.

14 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il comprend en outre l'étape de sablage des éléments en graphite avant l'application du matériau sensible à la chaleur.

25 15 - Procédé de jonction d'une pluralité de plaques en graphite à un châssis en graphite interposé entre les plaques de façon à former une structure d'électrode ayant une résistance de passage de faible valeur, chaque plaque en graphite ayant une partie constituant une surface de jonction et une surface extérieure opposée, et le
30 châssis en graphite ayant des premier et second côtés opposés d'appariage, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :

35 (a) l'application d'une première couche d'un matériau sensible à la chaleur à la partie constituant une surface de jonction d'une première plaque en graphite;

(b) le positionnement du premier côté d'apparia-

ge du châssis en graphite de façon qu'il repose sur la première couche de matériau sensible dans la partie constituant une surface de jonction de la première plaque en graphite;

5 (c) l'application d'une seconde couche de matériau sensible à la chaleur sur le second côté d'appariage du châssis en graphite;

(d) le positionnement de la partie constituant une surface de jonction d'une seconde plaque en graphite
10 de façon qu'elle repose sur la seconde couche de matériau sensible à la chaleur dans le second côté d'appariage du châssis en graphite;

(e) l'application d'une pression prédéterminée aux surfaces extérieures des plaques en graphite, comprenant ensemble les parties constituant une surface de jonction et les côtés d'appariage des plaques de graphite;

(f) l'application d'une chaleur suffisante aux éléments en graphite pour fondre les couches de matériau sensible à la chaleur;

20 (g) l'écoulement d'une durée prédéterminée de refroidissement après fusion des couches en matériau sensible à la chaleur; et

(h) la libération de la pression appliquée à la structure d'électrode.

25 16 - Procédé de brasage par résistance d'une pluralité d'éléments en graphite, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :

(a) l'application d'une quantité prédéterminée de matériau sensible à la chaleur à un premier élément en
30 graphite;

(b) le positionnement d'un second élément en graphite de façon qu'il repose sur la couche de matériau sensible à la chaleur;

(c) l'application d'une pression prédéterminée
35 aux éléments en graphite les comprimant l'un contre l'autre;

(d) le passage d'un courant électrique d'une cer-

taine intensité dans le premier élément en graphite, la couche en matériau sensible à la chaleur, et le second élément en graphite de façon à fondre le matériau sensible à la chaleur;

5 (e) l'écoulement d'une certaine durée de refroidissement après la fusion du matériau sensible à la chaleur; et

(f) la libération de la pression appliquée aux éléments en graphite.

10 17 - Structure composite, caractérisée en ce qu'elle comprend une pluralité d'éléments en graphite liés ensemble par une couche de matériau sensible à la chaleur interposée entre les éléments en graphite, le matériau sensible à la chaleur ayant été porté à l'état de fu-
15 sion et lié aux éléments en graphite par capillarité.

PL.UNIQUE

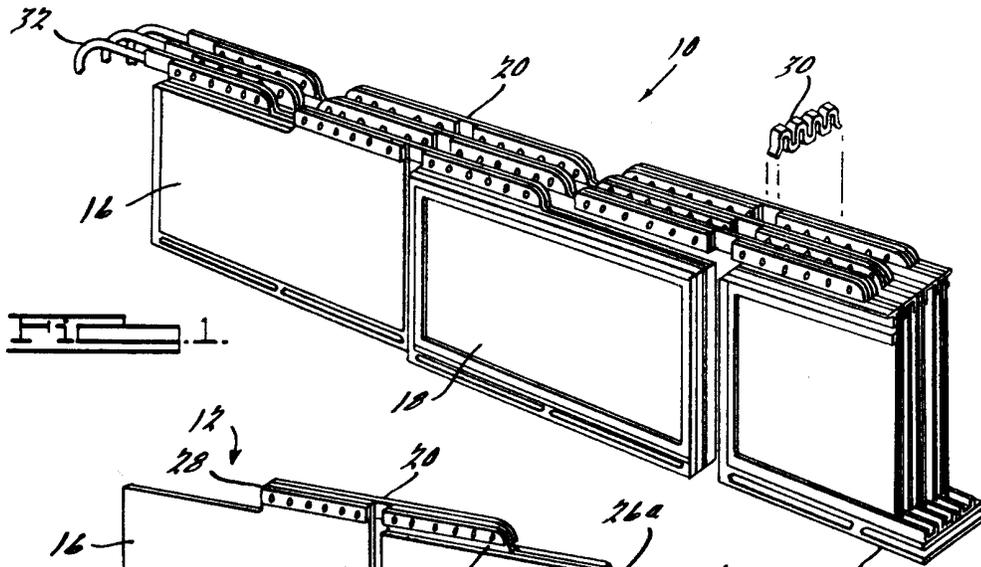


FIG. 1.

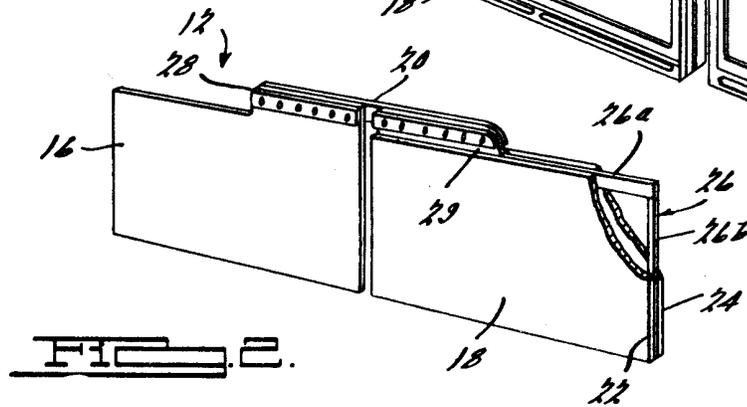


FIG. 2.

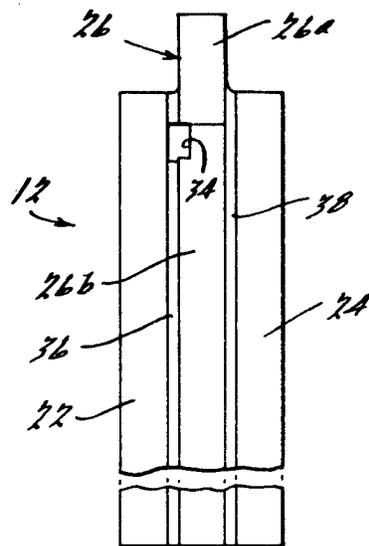


FIG. 3.

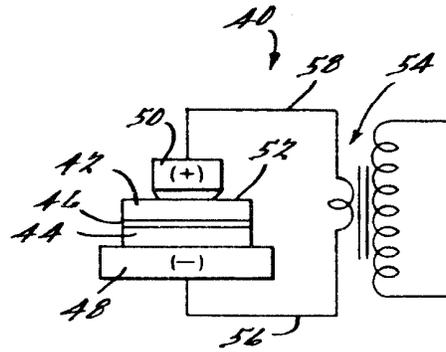


FIG. 4.