



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 21.12.73 (P. 167565)

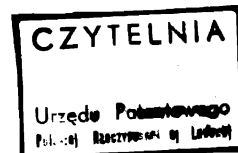
Pierwszeństwo: 21.12.72 Republika Federalna
Niemiec

Zgłoszenie ogłoszono: 01.03.75

Opis patentowy opublikowano: 15.10.1977

MKP
H01m 21/06

Int. Cl.²
H01M 2/08



Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: Telephon und Telegraphen Fabrike Aktiengesellschaft Kapsch und Sohne in Wien,
Wiedeń (Austria)

Sposób i masa uszczelniająca do zabezpieczania grafitowej elektrody w galwanicznym ogniwie

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób zabezpieczania grafitowej elektrody w galwanicznym ogniwie z płaszczem z tworzywa sztucznego, w którym pokrywka posiada twarde kołnierz do wyprowadzenia dodatniej grafitowej elektrody, przy czym w pierścieniowej szczelinie, między kołnierzem pokrywki i elektrodą znajduje się masa uszczelniająca. Przedmiotem wynalazku jest również masa do wykonywania tego sposobu.

Tego rodzaju zabezpieczone wyprowadzenie ogniwa różni się od innej, znanej powszechnie, zwykłej budowy galwanicznych ogniw, otoczonych płaszczem z tworzywa sztucznego, zastosowaniem szczególnej masy uszczelniającej pierścieniową szczelinę między kołnierzem pokrywki i dodatnią elektrodą.

Zwykle dodatnia elektroda zabezpieczona jest tylko impregnacją z olejem czy woskiem, przy czym umiejscowienie elektrody odbywa się jedynie mechanicznie. Jest przy tym konieczne, ażeby średnica otworu kołnierza była mniejsza od przekroju poprzecznego dodatniej grafitowej elektrody tak, że kołnierz nakładany jest na grafitową elektrodę z pewną siłą nacisku.

W praktyce nie udawało się jednak uzyskać całkowicie dokładnego uszczelnienia, a mianowicie z następujących przyczyn:

Po pierwsze, trzeba się z tym liczyć, że powierzchnia grafitowej elektrody nie jest zupełnie gładka. Istnieje zawsze możliwość, że wystąpią odpryski grafitu, przez co wytworzony zostanie kanał do przepływu cieczy elektrolitu nawet przy zachowaniu bardzo silnego osadzenia kołnierza uszczelniającego. Elektroda grafitowa jest z reguły

2

impregnowana olejem lub woskiem, ażeby uniemożliwić przesączenie się cieczy przez pory materiału grafitowego. Odpryski w grafitowej elektrodzie nie mogą być jednak wyrównane przez olejowe lub woskowe impregnowanie.

5 Niezależnie od wad materiałowych i produkcyjnych, powierzchnia zewnętrzna użytej elektrody grafitowej nie jest taka gładka, żeby sama przez silne osadzenie na wcisk w kołnierzu z tworzywa sztucznego nie pozostawiła małych kapilarnych kanalików na grafitowej elektrodzie, przez które te kanalizacje elektrolitu mogłyby się wydostać z wnętrza pojemnika, zwłaszcza kiedy zawilgotnienie dojdzie do jego silnie osadzonej górnej powierzchni. To doprowadza do takiego stanu, że zawilgotnienie występuje już nawet wtedy, gdy napięcie powierzchni górnej roztworu jest wyższe niż napięcie krytyczne na powierzchni górnej osadzonego korpusu.

I w tym przypadku nie zmienia tego impregnowanie grafitowej elektrody olejem czy parafiną.

10 Gdy zdecydujemy się na odpowiednio silne osadzenie kołnierza, na przykład jeżeli średnica otworu kołnierza będzie mniejsza o 0,1-0,2 mm od średnicy przekroju poprzecznego grafitowej elektrody, to wystąpi niebezpieczeństwo w produkcji z dwóch powodów:

20 Do wcisnięcia osłony pokrywowej wierzchołkiem kołnierza uszczelniającego niezbędna jest większa siła nacisku, co z kolei wymaga, aby elektroda posiadała odpowiednią sztywność dodatniego bieguna, szczególnie wówczas, jeżeli nie jest ona osadzona dokładnie w środku otworu osłony pokrywki. Do wyrównania tej mimośrodowości proponowane już było zmniejszenie sztywności na obwo-

dzie pierścieniowej pokrywki, ale prowadziło to często do złamania grafitowej elektrody.

Z drugiej strony, jeżeli grafitowa elektroda wytrzyma występujące naciski, to będą one przeniesione poprzez tę elektrodę do wnętrza ogniwa, ponieważ komora podczas wciskania oparta jest tylko na spodzie pojemnika. Przez to występują lekkie uszkodzenia we wnętrzu obudowy ogniwa.

Występują w końcu inne trudności, które zależą od właściwości tworzywa sztucznego. Jeżeli różnica między średnicami będzie wynosić 0,1 – 0,2 mm, aby uzyskać odpowiednie silne osadzenie, to wtedy wystąpią w tworzywie sztucznym, poprzez grafitową elektrodę otoczoną kołnierzem, silnie oddziaływujące siły naprężeń w tworzywie, które są zawsze szkodliwe. Z upływem czasu tworzywo sztuczne poddaje się tym siłom, przy czym uszczelnienie zanika i oprócz tego powstaje niebezpieczeństwo korozji naprężeniowej, co występuje w olbrzymiej ilości gatunków tworzyw sztucznych.

Ażeby usunąć przedstawione powyżej wady (porównaj austriacki opis patentowy nr 62 598) została wprowadzona już w szczelinę pierścieniową, pomiędzy kołnierz pokrywki i elektrodę, warstwa wosku jako masa uszczelniająca.

Przy zastosowaniu takiego uszczelnienia pierścieniowego możliwy jest dobór znacznie mniejszych różnic pomiędzy średnicami przekroju poprzecznego dodatniego biegu na grafitowej elektrodzie i otworu kołnierza o około 0,1 mm.

Osiąga się przy tym, że osłona pokrywki z kołnierzem, może być wcisnięta w płaszczyznę ogniwa tylko przy użyciu niewielkiej siły, przez co wyeliminowane są uszkodzenia galwanicznego ogniwa i pojemnika.

Niespodziewanie dochodziło jednak do sporadycznego wypływania cieczy elektrolitu nawet i przy takiego rodzaju uszczelnieniach galwanicznych ogniw, co początkowo było trudne do ustalenia. Wykryto następnie, że przyczyna tych usterek wynika z różnych właściwości dwóch mas uszczelniających. Początkowo było to niedopatrzeniem, że dla przykładu, podczas krótkiego zwarcia ogniwa, po następującym po tym stopniowym ochłodzeniu pojemnika baterii, w ogniwie mogły wystąpić temperatury między 50 – 100°C. Praktyczne próby wykazały, że w takim przypadku, kiedy wosk użyty jako materiał uszczelniający stał się ciekły, to przez to we wnętrzu ogniwa, w wyniku krótkiego spięcia występujące nadciśnienie wypycha przez szyjkę płynny elektrolit powstałymi, otwartymi, nie uszczelnionymi już kanałami w szyjce.

Prócz tego zostało stwierdzone, że właściwe połączenie wosku z grafitową elektrodą nie daje równocześnie dostatecznego połączenia wosku z kołnierzem pokrywki tak, żeby oprzeć się przed powstającym ciśnieniem gazu we wnętrzu ogniwa.

Przyczyna występującego zjawiska została dlatego wykryta, że przy użyciu krystalicznych środków uszczelniających nie występuje dostateczne zetknięcie powierzchni między środkiem uszczelniającym a tworzywem sztucznym i dlatego nie następuje tu wystarczająca siła połączenia.

Zgodnie z wynalazkiem przewidziane jest, ażeby zakres zmękczenia masy uszczelniającej wykonanej całkowicie lub w przeważającej mierze z niekrystalicznego materiału elastycznego, następował dopiero powyżej temperatury 100°C.

Jako początek zmękczonego odkształcenia, rozumie się przy tym granicę plastyczności określaną znaną metodą pomiaru twardości kulką, względnie określoną normą:

DIN 1995/ U4. Dobór granicznego punktu plastyczności jako punktu wyjściowego następuje dlatego, ponieważ brane pod uwagę materiały, w zasadzie nie mają ustalonego dokładnego zakresu płynności.

5 Szczególna zaleta wynalazku polega na tym, że obecnie nie jest już konieczne wytwarzanie sił nacisku między kołnierzem pokrywki i elektrodą. Średnica grafitowej elektrody może odpowiadać wewnętrznej średnicy pokrywki albo, może być od niej nieco mniejsza.

10 W zasadzie, zgodnie z wynalazkiem mogą być tak dobrane środki uszczelniające, na przykład jednoskładnikowe żywice, które płynne naniesione zostają na powierzchnię dodatniej elektrody i czas ich utwardzania jest tak obliczony, że są płynne podczas nasadzania pojemnika a twardnieją po upływie odpowiedniego czasu lecz zawsze przed ostateczną kontrolą i wysyłką.

Również dwuskładnikowe kleje, przy stosowaniu których łączenie i twardnienie na powierzchni dodatniej elektrody następuje dopiero w miejscu przeznaczenia tak, że podczas nasadzania pojemnika są one płynne a twardnieją w niedługim czasie po dokonaniu tej operacji.

25 Przede wszystkim wypróbowane zostały do tego celu polimery izobutyleny a w szczególności polimery propyleny. Przede wszystkim dlatego, ponieważ pożądane są właściwości absorpcyjne branych pod uwagę termoplastów ataktycznego polipropylenu i materiału pokrywki.

Trudności wynikające z dozowania przerabianego ataktycznego polipropylenu jako środka uszczelniającego w opisanym zastosowaniu mogą być usunięte przez dodanie 5 – 30% odpowiednio rozdrobnionego wosku.

30 Korzyści wymienionego środka uszczelniającego wynikają szczególnie z technicznych przyczyn. Należy przy tym uwzględnić, że dla nanoszenia substancji uszczelniającej jest do dyspozycji czas określony wielkością rzędu tylko jednej sekundy albo mniej. Prócz tego, przez naniesienie materiału uszczelniającego, pojemnik, ani urządzenie produkcyjne nie mogą być zabrudzone, nawet przez materiały oczyszczające.

40 Przede wszystkim jednak konieczne jest, ażeby po zaprzestaniu toku produkcji i ponownym jej rozruchu, na przykład po nocy wolnej od pracy, nie były konieczne obszerne prace czyszczenia urządzeń produkcyjnych, aby ewentualnie usunąć z tych urządzeń zaschnięty materiał uszczelniający i doprowadzić je do używalności. Ataktyczny polipropylen sam spełnia właściwie swoje przeznaczenie uszczelnienia, tylko przy temperaturze do 100°C, jednak w tym krótkim, przeznaczonym do tego czasie, jest trudno nanieść go na powierzchnię grafitowej elektrody.

45 Przez dodanie odpowiedniej procentowej ilości rozdrobnionego wosku jest jednak możliwe osiągnięcie tego, że po pierwsze temperatura zmękczenia będzie utrzymywać się jeszcze powyżej 100°C, przez co stanie się możliwe dokładniejsze uszczelnienie a po drugie, masa uszczelniająca może być łatwiej nakładana.

Wynalazek zostanie bliżej określony w przykładzie wykonania na podstawie rysunku.

Cynkowy pojemnik 6 baterii, w który wprowadzona jest grafitowa elektroda 3, zamknięty jest zastygniętą masą 7.

65 Dla zabezpieczenia wypływu elektrolitu, cynkowy pojemnik 6 jest otoczony płaszczem 1 z tworzywa sztucznego i zgrzany z pokrywką 2 również z tworzywa sztucznego.

Grafitowa elektroda 3, zaopatrzona w metalowy element zestykowy 4, posiada w stosunku do średnicy otworu pokrywki 2 niewielki luz, wielkości około 0,1 mm w przelotowym przejściu przez pokrywkę 2. Ustawianie w środku pokrywki 2 grafitowej elektrody 3, osiąga się dzięki temu, że pokrywkę stanowi masa 8 o zmniejszonej sztywności, uformowana w kształcie pierścienia.

Przed włożeniem ogniwa do płaszcza z tworzywa sztucznego 1, względnie przed nasadzeniem pokrywki 2 na wystającą z elektrolizera część grafitowej elektrody 3, zostaje naniesiony nie krystaliczny materiał otrzymanej masy uszczelniającej tak, że przy nasadzaniu rozłoży się on równomiernie na całej uszczelniającej powierzchni 5 między grafitową 3 i pokrywką 2.

Po nasadzeniu pokrywki 2 zamontowuje się metalowy element zestykowy 4 na grafitową elektrodę 3.

Szczególnie korzystne okazało się nanoszenie masy uszczelniającej w kształcie wąskiego pierścienia, który siłą nacisku przy nasadzaniu pokrywki, zostaje rozprowadzony na całej powierzchni uszczelniającej.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób zabezpieczenia grafitowej elektrody w galwanicznym ogniwie z płaszczem z tworzywa sztucznego, w którym pokrywka posiada twardy kołnierz do wyprowadzenia dodatknej grafitowej elektrody o przekroju kołowym, **znamienny tym**, że w pierścieniową szczelinę znajdującą się pomiędzy kołnierzem pokrywki i elektrodą wprowadza się masę uszczelniającą lub masę tę nanosi się na powierzchnię grafitowej elektrody, stykającą się z jej obudową, przy czym masa ta jest wytworzona całkowicie lub w przeważającej części z plastycznych elastomerów, której to masy zmękczenie następuje dopiero w temperaturze powyżej 100°C.

2. Masa uszczelniająca do zabezpieczenia grafitowej elektrody w galwanicznym ogniwie, **znamienna tym**, że składa się przeważnie w całości z aktywnego polipropylenu.

3. Masa uszczelniająca według zastrz. 2 **znamienna tym**, że oprócz aktywnego polipropylenu zawiera 5 – 30% mikrokryształów wosku.

