

Systemy aktywacji baterii termicznej

Activation systems of the thermal battery

Bogdan Czajka¹⁾, Sławomir Styczyński¹⁾, Krystyna Pruchniak¹⁾, Stanisław Tabat¹⁾,
Ryszard Szlarka¹⁾, Monika Pokora¹⁾, Leszek Wachowski²⁾

1) Instytut Metali Nieżelaznych Oddział w Poznaniu, ul. Forteczna 12, 61-362 Poznań, PL

2) Uniwersytet im. A. Mickiewicza, Wydział Chemii, ul. Umultowska 89b, 61-614 Poznań, PL

Streszczenie: Baterie rezerwowe aktywowane termicznie ze względu na gabaryty wymagają innego niż amunicja artyleryjska mechanizmu uruchamiania. W pracy przedstawiono trzy sposoby zapalania mieszaniny pirotechnicznej zawartej wewnątrz baterii tj. zapłonika udarowego, zapłonika elektrycznego (główki zapalczej) i zapłonika piezoelektrycznego. Przeprowadzone badania eksperymentalne wykazały dużą niezawodność działania dwóch pierwszych z wymienionych mechanizmów uruchamiających rozpatrywany typ baterii.

Abstract: Thermal batteries require due to their size other than artillery ammunition activation mechanism. There are three ways to inflammation pyrotechnic mixture that is contained inside battery: mechanical igniter, electric igniter and piezoelectric igniter. The conducted experimental work has shown high reliability of the first two mentioned actuators thermal batteries.

Słowa kluczowe: baterie termicznie, zapłonnik mechaniczny, zapłonnik elektryczny, zapłonnik piezoelektryczny
Keywords: thermal battery, electrical match, igniter, squib, piezoelectric igniter

1. Wstęp

Bateriami rezerwowymi określa się takie ich typy, które mają zmagazynowaną energię, wyzwalaną pod wpływem zewnętrznego bodźca. Uruchomienie baterii może nastąpić w wyniku: wprowadzenia do jej wnętrza elektrolitu i zalania zestawu elektrod wraz z separatorem, wprowadzenia substancji czynnej tj. jednej z elektrod lub ogrzanie baterii zawierającej stałe sole nieprzewodzące prądu w temperaturze przechowywania, które z chwilą stopienia zaczynają przewodzić prąd elektryczny. Baterie rezerwowe znajdują zastosowanie w: zapalnikach zbliżeniowych, amunicji artyleryjskiej, pociskach kierowanych, raketach, minach, radiosondach, torpedach oraz w specjalnych urządzeniach elektronicznych. Spośród chemicznych źródeł prądu baterie aktywowane termicznie zazwyczaj stosowane są do zasilania urządzeń specjalnych o przeznaczeniu militarnym.

Spośród wyróżniających je właściwości na uwagę zasługuje ich:

- niezawodność i odporność na długotrwałe przechowywanie w stanie nieaktywnym przez okres od 10 do 25 lat,
- wysoka odporność na niekorzystne warunki klimatyczne przechowywania,
- bezobsługowość,
- brak samowyladowania,
- hermetyczna obudowa, brak emisji substancji chemicznych z wnętrza baterii do jej otoczenia oraz ochrona substancji aktywnych wewnątrz baterii przed oddziaływaniem atmosfery,
- szeroki zakres temperatury przechowywania i pracy ($-55^{\circ}\text{C} \div +75^{\circ}\text{C}$),
- aktywacja, która następuje w momencie użycia,
- wysoka odporność mechaniczna w czasie magazynowania i efektywnej pracy baterii,
- możliwość dostosowania gabarytów i charakterystyki elektrycznej do wymagań odbiorcy.

Niezaprzeczną wadą rozpatrywanych baterii termicznych jest ich stosunkowo wysoki koszt wytwarzania i brak możliwości przzerwania generowania energii elektrycznej po jej aktywacji. Bateria termiczna dostarcza użytecznej energii elektrycznej dopiero po jej ogrzaniu do temperatury wyższej od 300°C . Jednym z najistotniejszych parametrów technicznych baterii jest czas jej aktywacji, mierzony od momentu dostarczenia impulsu mechanicznego, elektrycznego lub świetlnego (aktywacja promieniem lasera stosowana sporadycznie,

najczęściej w zastosowaniach kosmicznych) elementom baterii do chwili uzyskania użytecznej energii elektrycznej o określonym napięciu i natężeniu.

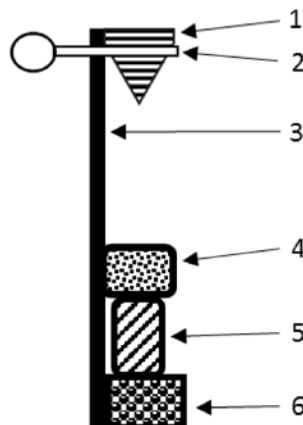
Aktywacji baterii dokonuje się przy pomocy zapłonika, który może być, urządzeniem mechanicznym umieszczonym na zewnątrz baterii. Innym rozwiązaniem jest użycie zapłonika elektrycznego (główki zapalczącej) montowanego wewnątrz baterii, a aktywowanego impulsem elektrycznym przekazanym z zewnętrznego źródła prądu elektrycznego. Podobnym rozwiązaniem do wyżej wspomnianych jest wprowadzenie do wnętrza baterii zapłonika bezwładnościowego. Z chwilą nadania baterii przyspieszenia układ mechaniczny zwalnia iglicę, która uderzając w spłonkę dostarcza odpowiedniej energii materiałom pirotechnicznym umieszczonym wewnątrz obudowy, aby aktywować baterię (rys. 1). Ponadto istnieje możliwość zastosowania układu mechanicznego, który ściskając element piezoelektryczny generuje prąd elektryczny aktywujący bardzo czułą na ten impuls główkę zapalczą. Przekazując energię cieplną materiałom pirotechnicznym umieszczonym we wnętrzu baterii powoduje jej aktywację.

W prezentowanej pracy omówiono układy uruchamiające modelowe baterie rezerwowe aktywowane termicznie poświęcając szczególną uwagę mechanizmowi bezwładnościowemu, w którym do aktywacji zastosowano element piezoelektryczny.

1.1. Mechanizm aktywujący – mechaniczny

Zapalniki mechaniczne w zależności od czasu ich zadziałania dzieli się na: zapalniki o działaniu natychmiastowym, bezwładnościowe ze zwłoką oraz wielonastawne.

W przypadku pocisków artyleryjskich i nabojów granatnikowych klasyczny sposób ich uruchamiania, oparty jest na użyciu zapłonników mechanicznych montowanych w ich wnętrzu. Rys.1 przedstawia schemat ideowy zapalnika mechanicznego ze zwłoką, w którym iglica umieszczona jest w przewodnicy zamontowanej równoległe do podłużnej osi pocisku. W stanie nieuzbrojonym iglica zajmuje górne położenie w stosunku do spłonki. Poddanie jej działaniu siły w momencie wystrzału powoduje jej uderzenie w spłonkę aktywującą, opóźniacz, a następnie spłonkę inicjującą detonację materiału wybuchowego [1]. W rozpatrywanych w pracy bateriach termicznych nie ma potrzeby wprowadzania opóźniacza.



Rys. 1. Schemat ideowy zapalnika mechanicznego: 1 – iglica; 2 – blokada iglicy; 3 – przewodnica; 4 – spłonka; 5 – opóźniacz; 6 – spłonka inicjująca

W niektórych modelach baterii aktywowanych termicznie mechanizm je uruchamiający umieszczony jest na zewnątrz, zaś spłonka znajduje się w ich obudowie. Iglica uderzając w spłonkę aktywuje baterię. Wśród zapłonników mechanicznych wyróżnia się też grupę aktywowaną za pomocą iglicy zwalnianej przez operatora zestawu raketowego.

W przypadku baterii termicznych montowanych na pokładzie rakiety, ich przyspieszenie w początkowej fazie lotu jest znacznie mniejsze niż w amunicji artyleryjskiej i z tego względu ten sposób aktywacji nie jest stosowany. Znane są też rozwiązania, w których układ mechaniczny aktywujący baterię uruchamiany jest przez zapłonnik elektryczny.

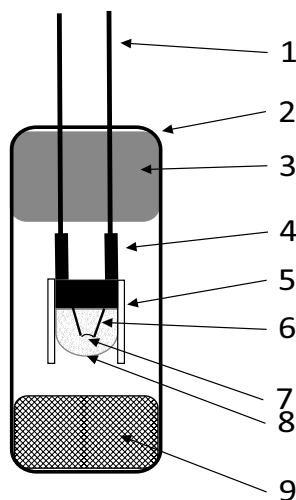
1.2. Mechanizm aktywujący – elektryczny

W zależności od czasu zadziałania wyróżniamy zapalniki elektryczne o działaniu ze zwłoką oraz działaniu natychmiastowym. Te ostatnie znajdują zastosowanie w amunicji artyleryjskiej, silnikach raketowych oraz bateriach termicznych zasilających urządzenia elektroniczne w raketach.

Stosowana mieszanina pirotechniczna, stanowiąca źródło ciepła w baterii, może być aktywowana w wyniku działania:

- iskry przeskakującej pomiędzy elektrodami przy odpowiednio dobranej różnicy potencjałów;
- rezystora jakim jest mieszanina pirotechniczna, która po ogrzaniu przepływającym prądem elektrycznym ulega zapłonowi;
- elektrycznych zapłonników mostkowych, w których zapalenie mieszaniny pirotechnicznej powoduje rozżarzony drucik oporowy tworzący mostek.

Masa pirotechniczna główki zapalającej to zazwyczaj mieszanina wybuchowa składająca się z tiocyjanianu ołowiu(II) $[Pb(SCN)_2]$ i chloranu(VII) potasu ($KClO_4$) w wodnym roztworze specjalnego lepiszcza. Zapłonnik mostkowy są bardzo wrażliwe na słabe prądy (do rozżarzenia drucika oporowego potrzebne jest napięcie prądu od 0,5 V do 2,0 V), i stąd też stosuje się je tylko w warunkach wykluczających istnienie prądów indukcyjnych lub błędzących.



Rys. 2. Schemat zapalnika elektrycznego: 1 – izolowane miedziane przewody; 2 – obudowa zapalnika; 3 – korek uszczelniający; 4 – spinka główki zapalczej; 5 – osłona główki zapalczej; 6 – bieguny główki zapalczej; 7 – mostek oporowy; 8 – mieszanina pirotechniczna główki zapalczej; 9 – wtórny materiał wybuchowy

Na rys. 2 przedstawiono schemat ideowy zapalnika elektrycznego. Składa się on z zapłonnika elektrycznego (główki zapalczej) i spłonki pobudzającej zwanej ładunkiem wtórnym, połączonych ze sobą w jednej metalowej lub tworzywowej tulejce.

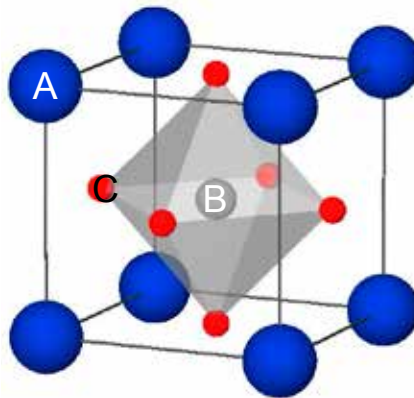
W zapalnikach elektrycznych używanych w ministerstwie wojskowym stosuje się wyłącznie zapłonnik mostkowy oporowy. Składają się one z cienkiego drucika oporowego o długości od 1 mm do 3 mm i średnicy 0,03 mm. Poniżej przykładowo podano charakterystykę takiego zapłonnika elektrycznego:

- rezystancja mostka oporowego ($1,7 \div 2,2$) Ω ,
- rezystencja zapłonika (mostek oporowy oraz przewody doprowadzające o długości do 1,5 m) przyjmowana do obliczeń 2,5 Ω ,
- impuls zapłonu ($0,8 \div 3$) mWs,
- minimalne natężenie prądu stałego do odpalenia pojedynczego zapłonika 0,5 A – prąd bezpieczny 0,2 A,
- bezpieczne natężenie prądu stałego przyrządów kontrolno-pomiarowych 0,05 A.

W bateriach rezerwowych aktywowanych termicznie stosuje się w większości przypadków zapłoniki elektryczne, zwłaszcza, gdy bateria umieszczona jest w rakiecie. Uruchomienie silnika rakiety oraz baterii termicznej zasilającej jej obwody elektryczne (np. układ sterowania, zapalnik zbliżeniowy, układ naprowadzania) następuje z tego samego zewnętrznego źródła prądu elektrycznego.

1.3. Mechanizm aktywujący – piezoelektryczny

Zjawisko piezoelektryczne proste polega na generowaniu w kryształach lub polikrystalicznej substancji ceramicznej różnicy potencjałów w przypadku poddania ich deformacji mechanicznej wzdłuż jednej osi współrzędnych. Rysunek 3 przedstawia idealną strukturę elementarnej komórki perowskitu wykazującą piezoelektryczne właściwości.



Rys. 3. Idealna struktura perowskitu: **A** = Ca^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Pb^{2+} ; **B** = Ti^{4+} , Zr^{4+} ; **C** = tlen

Urządzenia stosowane do generowania iskry elektrycznej w wyniku udarowego obciążenia kryształów o strukturze perowskitu zwane są potocznie iskrownikami piezoelektrycznymi. Obejmują one zakres od iskrowników małej mocy np. w małych urządzeniach używanych w życiu codziennym: w zapalarkach do gazu, zapalniczkach itp. do takich, w których generowane jest napięcie rzędu setek kV i natężenie prądu rzędu wielu setek kA [2].

W komercyjnych urządzeniach materiałem piezoelektrycznym jest polikrystaliczna ceramika tytanianu baru BaTiO_3 , który charakteryzuje się właściwościami ferromagnetycznymi z temperaturą Curie wynoszącą ($120 \div 130$) $^\circ\text{C}$, lub tytanian ołowiu PbTiO_3 charakteryzujący się efektem ferroelektrycznym w temperaturze niższej niż 490°C . Przemiana ferroelektryczna tego materiału wywołuje odkształcenie prowadzące do pęknięcia monokryształu, które można ograniczyć wprowadzając domieszki, takie jak: Ca, Sr, Ba, Sn i W. Przykładem innego układu jest roztwór stały PbZrO_3 i PbTiO_3 o wzorze $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ (cyrkonian ołowiu/tytanian ołowiu) typ PZT-5A1 lub PZT 5H2 (wersja wysokotemperaturowa). Niekiedy do tego stałego roztworu wprowadza się takie domieszki jak: SrO, BaO, CaO, Nb_2O_5 , La_2O_3 , Sb_2O_3 , HfO_2 , Cr_2O_3 celem modyfikacji właściwości piezoelektryka. Związki typu $\text{Pb}_x\text{Ca}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (tlenek ołowiu i niobu domieszkowany wapniem) charakteryzuje się także właściwościami piezoelektrycznymi.

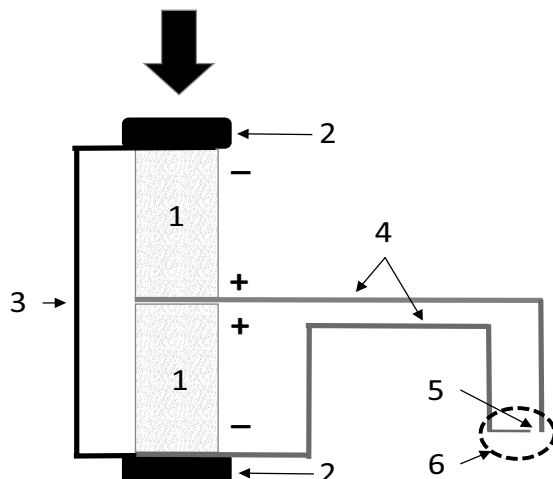
Metody syntezy i krystalizacji piezoelektrycznej ceramiki opisano w pracach [3 - 6]. Niska wytrzymałość mechaniczna (kruchość) stanowi główną wadę piezoelektrycznych materiałów ceramicznych. Właściwości tej nie wykazują niektóre polimery tworzące grupę piezoelektryków organicznych. Zjawisko to dotyczy materiałów

polimerowych np. poliamidu (PA11), polipropylenu (PP), polistyrenu (PS), polimetakrylanu metylu (PMMA). Folia poddana naprężeniu ($30 \div 120$) N/cm² w czasie 0,5 s wykazywała napięcie od 22 V do 30 V [7]. Stwierdzono, że najkorzystniejszy efekt piezoelektryczny występuje w przypadku polifluorku winylidenu (PVDF) lub jego kopolimerów z trój- lub tetrafluoroetylenem (TrFE, TeFE) [8]. Polimery organiczne charakteryzują się mniejszą stabilnością w czasie i tracą właściwości piezoelektryczne [9], stąd też materiały ceramiczne łączy się z polimerem. Piezoelektryczną ceramikę w postaci monokrystalicznych włókien o przekroju około ($0,18 \times 0,35$) mm laminuje się żywicą poliepoksydową, co pozwala na uzyskanie cienkiego i giętkiego arkusza ceramiczno-polimerowego [10]. Można go przygotować m. in. przez sporządzenie sproszkowanej zawiesiny ceramiki ferroelektrycznej (70%mas.) w roztworze poliuretanu w dimetyloformamidzie, a następnie jej naniesienie na wysoko rezystywną folię polimerową. Po odparowaniu dimetyloformamidu i wysuszeniu uzyskuje się laminat, który następnie poddaje się polaryzacji [11, 12].

2. Baterie rezerwowe aktywowane termicznie

Działanie zapalnika piezoelektrycznego – zapalnika kontaktowego oparte jest na wykorzystaniu zjawiska piezoelektrycznego. Zapalnik zawiera dużą liczbę płytek piezoelektrycznych, których jednoimienne polaryzujące się powierzchnie podłączone są równoległe do odbiornika prądu. Z chwilą uderzenia np. pocisku w przeszkodę następuje ściśnięcie płytek, co prowadzi do ich polaryzacji, a następnie przepływu prądu elektrycznego w obwodzie. Wytworzony w ten sposób prąd elektryczny powoduje zapalenie zapalnika elektrycznego, co inicjuje wybuch ładunku bojowego. Zapalniki te charakteryzują się bardzo dużą szybkością działania i znajdują zastosowanie w nowszych rozwiązaniach pocisków i granatów, zwłaszcza w pociskach kumulacyjnych.

W przypadku zastosowania baterii aktywowanych termicznie w amunicji funkcjonalnej wykorzystuje się zapalniki bezwładnościowe zawierające: układ mechaniczny–słonka lub układ elektryczny–ceramika piezoelektryczna. W przypadku tego ostatniego rozwiązania energia kinetyczna w formie dużego przeciążenia i/lub rotacji zostaje przekazana elementowi mechanicznemu, który odkształcając piezoelektryczny kryształ powoduje wytworzenie różnicy potencjałów.

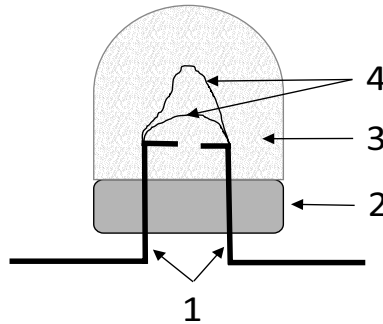


Rys. 4. Schemat ideowy zapalnika piezoelektrycznego. 1 – piezoelektryk; 2 – kowadełko; 3 – miedziany przewód; 4 – ołwiany przewód; 5 – ołowiane elektrody; 6 – mieszanka pirotechniczna

Wytworzony prąd elektryczny przekazywany jest do zapalnika elektrycznego (główki zapalczącej), w którym iskra elektryczna powoduje zapłon mieszanki pirotechnicznej. Energia uruchomionego zapalnika aktywuje układ przenoszący energię do wnętrza baterii powodując jej uruchomienie [13, 14]. Na rysunku 4 przedstawiono schemat takiego piezoelektrycznego zapalnika.

Zazwyczaj w rozwiązaniach praktycznych przewody znajdujące się w główce zapalczącej oraz łączące piezoelektryczną ceramikę z główką zapalczą wykonane są ze stopu ołowiu i zatopione w żywicy (silikonowej, epoksydowej, polifenyleno-siarczkowej, fenolowej lub poliamidowej), aby niezależnie od oddziaływań mechanicznych utrzymać ściśle określoną odległość między przewodami [15-17].

W praktyce stosowane są dwa rozwiązania dotyczące elementu pirotechnicznego. W pierwszym przeskok iskry zachodzi między biegunami znajdującymi się w kapsułce zawierającej czułą mieszaninę pirotechniczną (rys. 4) w drugim zaś bieguny mogą być dodatkowo połączone dwoma cienkimi drutami oporowymi umożliwiającymi przepływ niewielkich ładunków bez możliwości aktywacji baterii [18] (zob. rys. 5).



Rys. 5. Schemat zapłonika elektrycznego: 1 – ołowiane przewody; 2 – podstawa główki zapalczącej; 3 – mieszanina pirotechniczna; 4 – cienkie druty oporowe

W rozwiązaniu opatentowanym przez koncern Matsushita Electric w zapłonniku zastosowano dwa rodzaje mieszanin pirotechnicznych. Jedną bardzo czułą na ładunki elektryczne, która otacza bezpośrednio bieguny wykonane z ołowiu i drugą charakteryzującą się większą energią aktywacji i przekazującą energię elementom pirotechnicznym wewnątrz baterii [19]. Bardzo często czułą mieszaninę zapalającą, mającą bezpośredni kontakt z drutami generującymi iskrę elektryczną tworzy mieszanina stechiometryczna cyrkonu (średnica ziaren mniejsza niż 3 μm) i chromianu baru. W niektórych przypadkach wprowadza się dodatkowo nieorganiczne włókna [20].

Mechanizm uruchamiający baterię termiczną przedstawiono w patentach [21, 22]. Początkowo układ aktywujący, którego zasadę działania przedstawiono poniżej znalazł zastosowanie w amunicji. Z chwili uderzenia pocisku w twarde podłoże następuje przemieszczenie metalowego elementu (tłoczka, kowadełka) w kierunku elementu piezoelektrycznego po uprzednim zmiążdżeniu metalowej podkładki. Podkładka ta zabezpiecza zapalnik przed uruchomieniem w przypadku poddania pocisku uderom lub wibracjom np. w czasie transportu. Z kolei tłoczek wywiera nacisk na element piezoelektryczny, który generuje energię elektryczną aktywującą spłonkę [21].

W innym rozwiązaniu tłoczek zostaje uruchomiony po uzyskaniu przez zapalnik nie tylko dużego liniowego przyspieszenia ale jednocześnie osiowego obrotu, co prowadzi do odblokowania mechanizmu zabezpieczającego przed niepożądaną aktywacją. Podstawową trudność stanowi tutaj niezawodność działania układu: piezoelektryczna ceramika–zapłonnik [22]. Zmiany konstrukcyjne, a zwłaszcza dobór odpowiednich odległości końcówek ołowianych elektrod od siebie okazały się być decydującym czynnikiem określającym niezawodność tego systemu uruchamiania baterii [23].

Z przeglądu literatury patentowej wynika, że jedynie kilka zagranicznych firm zastrzegło sobie wyłączność swojego wzoru w Polsce np. NEXTER [21].

W ofercie Bydgoskich Zakładów Elektromechanicznych BELMA S.A. znajduje się zintegrowany zapalnik piezoelektryczny przeznaczony do jednogłowicowych i tandemowych pocisków kumulacyjnych oraz granatników RPG-7. Zapalnik ten charakteryzuje się masą 160 g i wymiarami: średnica 32 mm i wysokość 66 mm. Ze względu na wykazywane wymiary nie nadaje się on do stosowania w bateriach termicznych. Z kolei firma DEZAMET S.A. wytwarza szereg zapalników mechanicznych i mechaniczno–elektrycznych używanych w amunicji, granatach i bombach lotniczych.

Prowadzone w ubiegłych latach w IMN-CLAiO prace badawcze dotyczące sposobu aktywacji baterii termicznych zakończyły się wprowadzeniem do praktycznego stosowania spłonki udarowej ZZP lub ZZP-M umieszczonej w obudowie baterii, uruchamianej zewnętrznym mechanizmem. W tabeli 1 przedstawiono wyniki przeprowadzonych 210 prób z których wszystkie zakończyły się skuteczną aktywacją baterii termicznej. Użytkownicy baterii rezerwowych aktywowanych termicznie wytwarzanych w IMN-CLAiO nie mają zastrzeżeń do niezawodności ich działania.

Ponadto od kilku lat w IMN-CLAiO prowadzone są prace nad elektrycznym sposobem uruchamiania baterii rezerwowej aktywowanej termicznie wykorzystując spłonkę elektryczną (główka zapalczą o symbolu 0,5MCU 0,2A). W tabeli 1 przedstawiono wyniki aktywacji baterii termicznych przy pomocy zapłonika elektrycznego. Z 270 przeprowadzonych prób zaledwie w jednym przypadku obserwowano niecałkowitą aktywację baterii. Przeprowadzona analiza wnętrza tej baterii po jej aktywacji wykazała, że jakkolwiek skuteczne było przeniesienie energii od główki zapalczącej do lontu to przyczyna jej niecałkowitej aktywacji wynikała z przerwania lontu zawierającej materiał pirotechniczny, który zapala tabletki mieszaniny grzewczej oddzielające poszczególne ogniwa.

Tab. 1. Podstawowe właściwości baterii rezerwowych aktywowanych termicznie w zależności od mechanizmu aktywującego

Mechanizm aktywujący	Zakres temperatury pracy, °C	Czas aktywacji, s	Okres przechowywania, rok	Liczba prób/próby nieudane
Mechaniczny	-50 ÷ +50	1 ÷ 1,3	15	210/0
Elektryczny	-35 ÷ +50	0,7 ÷ 0,9	13	270/1*
Piezoelektryczny	-50 ÷ +50	0,15 ÷ 0,5	15	

* – niecałkowita aktywacja baterii termicznej.

Dalsze prace badawcze dotyczące zapłonika uruchamiającego baterię rezerwową aktywowaną termicznie koncentrują się obecnie nad opracowaniem odpowiedniego układu piezoelektrycznego.

Podziękowanie

Praca finansowana przez Instytut Metali Nieżelaznych w 2014 r.

Literatura

- [1] Bazela R., Legieć J., Kupidura L., Magier M., Pielach T., *Zapalnik denno-ciśnieniowy do nabojów granatnikowych*. Wzór użytkowy W 229605, 2010. Wzór użytkowy PL 66422, 2010, WITU.
- [2] Pampuch R., Błażewicz S., Górny, *Materiały ceramiczne dla elektroniki*. Wydawnictwa AGH, Kraków 1993.
- [3] Riman R.E., Suchanek W.L., Lencka M.M., *Hydrothermal crystallization of ceramics*. Ann. Chim. Sci. Mat., **27**(6), 15-36, 2002.
- [4] Kaszuwara W., *Ceramiczne materiały piezoelektryczne*. Inżynieria Materiałowa, **2**, 65-67, 2004.
- [5] Mitsuyoshi Matsushita, *Piezoelectric single crystal ingolt, producing method therefor and piezoelectric single crystal device*. Patent US 8119024, 2012.
- [6] Nakamura Y., Murashima Y., Yosumi M., Komaki K., *Process for fabricating piezoelectric element*. Patent US 2010/0125988, 2010.
- [7] Dzwonkowski J., Klimiec E., Królikowski B., Zaraska W., *Folia polimerowa o właściwościach piezoelektrycznych*. Patent P-399828, 2012.
- [8] Wang T.T., Stirling N.J., *Production of piezoelectric PVDF films*. Patent US 4241128, 1980.
- [9] Tanimoto K., Yoshida M., Ni S., *Production of piezoelectric PVDF films*. Zgłoszenie patentowe US 20140084204, 1979.

- [10] Żyłka P., *Kompozytowe wielowarstwowe przetworniki elektromechaniczne MFC pobudzone wysokonapięciowo*. Przegląd elektrotechniczny, **84**(10), 28-35, 2008.
- [11] Gąsiorek M., Jerzyniak S., *Sposób wytwarzania materiałów elektretowo-piezoelektrycznych*. Patent PL164504, 1990.
- [12] Gąsiorek M., Jerzyniak S., *Sposób wytwarzania materiałów elektretowo-piezoelektrycznych*. Patent PL178558, 1995.
- [13] Mitsuhiro N., Yasuhiro N., Kazuya O., Tetsuji H., Teruo Y., *Thermal battery with piezoelectric ignition plug*. Patent japoński JPH 05135782, 1993.
- [14] Tomoya W., Keizo O., Kazuma T., Kazuhiro N., Teruo Y., *Thermal battery*. Patent japoński JP 2004220930, 2004.
- [15] Mitsuhiro N., Tetsuji H., Yasuhiro K., *Thermal battery having piezoelectric spark plug*. Patent japoński JHP 0945342, 1997.
- [16] Teruo Y., Tetsuji H., Mitsuhiro N., Kazuhiro K., *Thermal battery having piezoelectric ignitor*. Patent japoński JPH07296823, 1995.
- [17] Tomoya W., Mitsuhiro N., Yosuhiko N., Tetsuji H., *Thermal battery*. Patent japoński JP2001 266936, 2001.
- [18] Takayuki U., Kazuhiro K., Kazuma T., Akira T., *Igniter plug for thermal battery*. Patent japoński JP 20070226864, 2007.
- [19] Tomoya W., Tetsuji H., Yasuhiro N., *Thermal battery*. Patent japoński JP 2003092116, 2003.
- [20] Hirotsuke Y., Kazunori H., *Thermal battery equipped with piezoelectric starting equipment*. Patent japoński JPS6445063, 1989.
- [21] Cotet S., Desgland L., Eches N., *Zapalnik uderzeniowy z generatorem piezoelektrycznym*. (patent Fr) PL/EP 1878995, 2007.
- [22] Masaari D., Kazuyuki K., Kiyohiko M., Mitsuhiro N., *Thermal battery activating device for artillery shell*. Patent japoński JPH06194100, 1994.
- [23] Mitsuhiro N., Kazuhiro K., Tetsuji H., Teruo Y., *Thermal battery provided with piezoelectric ignition device*. Patent japoński JPH07282820, 1995.