



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

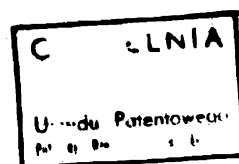
Zgłoszono: 31.10.78 (P. 210622)

Pierwszeństwo: 02.11.77 Stany Zjednoczone
Ameryki

Zgłoszenie ogłoszono: 30.07.79

Opis patentowy opublikowano: 30.06.1984

Int. Cl.³ H01G 9/04
C22C 21/00
C22F 1/04



Twórcy wynalazku: Julius C. Fister, John F. Breedis

Uprawniony z patentu: Schweizerische Aluminium AG, Neuhausen
am Rheinfall (Szwajcaria)

Folia do kondensatorów elektrolitycznych z aluminium stopowego i sposób jej wytwarzania

1

Przedmiotem wynalazku jest folia do kondensatorów elektrolitycznych z aluminium stopowego, zawierającego obok glinu jako towarzyszące pierwiastki główne krzem i żelazo oraz sposób jej wytwarzania.

Producenci kondensatorów elektrolitycznych stosują często folie aluminiowe aby zmniejszyć nie tylko ciężar ale także wymiary zewnętrzne kondensatorów. Pomimo stosunkowo małej objętości w pojemniku kondensatora folie aluminiowe zapewniają dużą powierzchnię. Ten obszar powierzchni folii aluminiowej zazwyczaj zwiększa się, gdy folię wytrawia się chemicznie lub elektrochemicznie, przy czym powstaje tak zwana submikroskopowa tekstura powierzchni. Uzyskany skutek takiego trawienia zwiększony obszar powierzchni, współdziałając z elektryczną izolacją, która wytwarza się dzięki zaraz po trawieniu utworzonej błonce anodowej na powierzchni folii jest odpowiedzialny za wysoką pojemność właściwą na jednostkę powierzchni folii.

Na ogół jako materiał na folię dla takich kondensatorów stosuje się wyłącznie aluminium o wysokiej czystości. Zachowanie się folii podczas trawienia zależy od warunków stawianych przez producentów kondensatorów i określone jest zarówno przez skład stopowy folii jak i przez sposób jej wytwarzania.

Do wyrobu kondensatorów niskonapięciowych (poniżej 100 voltów), w przypadku których prąd upływowy w kondensatorach nie ma tak decydującego znaczenia jak przy kondensatorach wysokonapięciowych, stosuje się przeważnie mniej czyste i tańsze stopy aluminiowe jak na przykład stopy AA 1188 (0,06% krzemu, 0,06% że-

2

laza, 0,0005% miedzi, 0,01% manganu, 0,01% magnezu, 0,03% galu, 0,03% cynku i 0,01% tytanu) lub AA 1193 (0,04% krzemu, 0,04% żelaza, 0,006% miedzi o 0,02% cynku).

Uzyskane przez walcowanie na zimno wzmocnienie H 19 (stosowany w Stanach Zjednoczonych Am. skrót dla folii nadzwyczaj twardych lub o twardości sprężynowej) jest dla niniejszego specjalnego zakresu napięciowego korzystniejsze niż obróbka-O (stosowany w Stanach Zjedn. Am. skrót dla miękkiego półwyrobu ugniatanego). Ta korzyść polega na drobniejszej powierzchniowej teksturze folii, którą można uzyskać dzięki wzmocnieniu przez walcowanie na zimno.

Istotną zaletą wytrawionej tekstury powierzchniowej można w przypadku kondensatorów niskonapięciowych osiągnąć dzięki temu, że stosowana w przypadku wytwarzania folii kondensatorowych błonka anodowa na ogół nie przykrywa całkowicie tekstury powierzchniowej.

Produkcja kondensatorów jest gałęzią przemysłu związaną z nadzwyczaj wysokimi kosztami i z intensywną konkurencją.

Dostawcy metali, mogący dostarczać folie aluminiowe, osiągające najwyższą pojemność przy najmniejszej ilości metalu koniecznej do wytworzenia folii, mają nad konkurentami istotną przewagę w zbycie swych wyrobów. Sposób zapewniania tego rodzaju zwiększonej pojemności przy rozsądnie niskiej czystości folii aluminiowych polega na tym, że dodaje się niektóre pierwiastki powodujące zwiększenie pojemności odpowiednich etapów.

Na przykład opis patentowy Stanów Zjedn. Am. Płn.

3

nr 3 498 765 omawia 78%-owe zwiększenie pojemności właściwej w porównaniu z aluminium o wysokiej czystości wskutek dodania 70 ppm (części na milion) kadmu do aluminium. Patent ten ujawnia ponadto zwiększenie o 10% pojemności właściwej względem aluminium o wysokiej czystości dzięki dodaniu 60 ppm indy do podstawowej struktury aluminium.

Opis patentowy Stanów Zjedn. Am. Płn. nr 3 578 570 omawia zwiększoną gęstość wytrawionych porów i stąd zwiększoną pojemność wyżarzanej folii aluminiowej, zawierającej jeden lub kilka pierwiastków, takich jak antymon, bar lub cynk w ilości 5—200 ppm, co najwyżej 0,5 ppm ołowiu i bizmutu oraz co najwyżej 2 ppm wapnia i chromu.

Celem wynalazku jest uzyskanie ze stopowego aluminium folii do kondensatorów elektrolitycznych, które w stanie wzmocnionym przez walcowanie na zimno wykazywałyby zwiększoną pojemność właściwą, oraz opracowanie sposobu ich wytwarzania, przy czym zwiększoną pojemność miałyby się uzyskać poprzez dodanie specyficznych pierwiastków do aluminium a z otrzymanych stopów można byłoby wytwarzać folie, łączące żądaną cechę dużej pojemności właściwej i niskich kosztów produkcji.

Cel ten osiąga się za pomocą folii do kondensatorów elektrolitycznych z aluminium stopowego, zawierającego obok glinu jako towarzyszące pierwiastki główne krzem i żelazo, w tym co najwyżej 0,5% wagowych krzemu, co najwyżej 0,5% wagowych żelaza, co najwyżej 0,1% wagowych miedzi, co najwyżej 0,05% wagowych manganu, co najwyżej 0,05% wagowych magnezu, co najwyżej 0,01% wagowych chromu, co najwyżej 0,01% wagowych niklu i co najwyżej 0,01% wagowych cynku, która to folia według wynalazku charakteryzuje się tym, że dodatkowo zawiera 0,005—0,03% wagowych tytanu i 0,001—0,006% wagowych boru.

Dodatek tytanu służy do zwiększenia pojemności właściwej struktury podstawowej aluminium o wysokiej czystości, natomiast dodatek tytanu i boru powoduje nieoczekiwane, synergiczne podwyższenie pojemności właściwej. Wagowy udział tytanu można wyrazić jako 50—300 ppm, zaś udział boru jako 10—60 ppm. Folia aluminiowa zawiera korzystnie 0,01—0,017% wagowych tytanu i 0,003—0,005% wagowych boru.

Obok tytanu albo tytanu i boru mogą znajdować się w składzie folii aluminiowej także inne pierwiastki, należy jednak zwrócić uwagę na to, aby ich udział był ograniczony tak aby nie została zmniejszona pojemność właściwa folii.

Folie według wynalazku można wytwarzać analogicznie do znanych sposobów ze stopu aluminiowego o składzie identycznym jak skład folii.

Korzystny sposób wytwarzania z aluminium stopowego, folii do kondensatorów elektrolitycznych o podwyższonej pojemności właściwej, polega według wynalazku na tym, że odlewa się wlewek ze stopu aluminiowego o wyżej omówionym składzie oraz o zawartości 0,005—0,03% wagowych tytanu i 0,001—0,006% wagowych boru, wlewek ten oczyszcza się przez frezowanie aż do zniknięcia wszelkich widocznych zanieczyszczeń, oczyszczony wlewek ujednoludnia się w ciągu co najmniej 30 minut w temperaturze 455—635°C, ujednoludniony wlewek walcuje się na gorąco w temperaturze 230—595°C, zwalcowany na gorąco wlewek chłodzi się z prędkością co najmniej 28°C na godzinę i walcuje na zimno z minimalną

4

redukcją 80%, korzystnie do wymiaru końcowego pomiędzy 0,0025 i 0,108 mm.

Stop stosowany w sposobie według wynalazku można odlewać w postaci wlewków według jednego z dowolnych, znanych sposobów. Należy jednak zwrócić uwagę na to, żeby do układu stopowego nie dostały się żadne niepożądane pierwiastki jako zanieczyszczenia. Ponadto należy zwrócić uwagę na to, żeby stop był utrzymywany w czystości podczas odlewania. Odlewane wlewki czyści się (frezuje) starannie, aż zostaną usunięte wszystkie widoczne zanieczyszczenia pochodzące z naskórka odlewu.

Oczyszczone wlewki ujednoludnia się korzystnie w ciągu 10 godzin w temperaturze 587—600°C. Hartowanie rozwalcowanych na gorąco korzystnie w temperaturze 510—595°C wlewków przeprowadza się korzystnie wodą. Zastrzeżoną minimalną prędkość ostudzenia rzędu 28°C na godzinę można znacznie przewyższać w szczególności rozwalcowane na gorąco wlewki hartuje się natychmiast lub co najmniej z prędkością 550°C na godzinę.

Najmniejza uzyskana redukcja przy walcowaniu na zimno wynosi przeważnie ponad 80%, zaś minimalna redukcja wynosi przede wszystkim 99%, przy czym korzystny wymiar końcowy leży w granicach od 0,0025 do 0,108 mm.

Odpuszczanie folii zależy od napięcia w kondensatorze w którym umieszcza się folię. W przypadku kondensatorów niskonapięciowych konieczne jest na ogół mocne odpuszczanie folii (drobna struktura wżerów) natomiast kondensatory wysokonapięciowe wymagają przeważnie folii zmniejszonej przez wyżarzanie (gruba struktura wżerów). Stop stosowany w sposobie według wynalazku do wytwarzania folii może w zależności od przewidywanego zastosowania końcowego być odpuszczony różnymi sposobami.

Aby móc oznaczyć rzeczywiste wartości pojemności zarówno dla folii kontrolnych zastosowanych w celu porównawczym jak i dla folii do kondensatorów elektrolitycznych według wynalazku konieczne jest opracowanie odpowiedniej metody pomiaru w celu istotnego zmniejszenia możliwości zrobienia błędu. Poprzednio znane metody pomiarowe dla oznaczania pojemności folii ze stopów aluminium dostarczały stosunkowo szerokiej rozmaitości danych pojemnościowych. Dlatego też do oznaczenia pojemności zastosowano niżej opisaną metodę pomiaru.

Z wody destylowanej sporządzono roztwór trawiący, który zawiera 230 g/l (gramów na liter) przekrystalizowanego NaCl i 8 g/l Na_2SO_4 . Roztwór ten podgrzano do temperatury 95°C w zlewce o pojemności 4 litrów i pozostawiono do odstania w ciągu co najmniej dwóch godzin przed zanurzeniem oczyszczonych próbek do kąpielii. Każdą próbkę przycięto i odtłuszczono przez przetarcie powierzchni próbki benzenem. Odtłuszczone próbki przemyto metanolem i wysuszono na powietrzu. Następnie w celu oczyszczenia próbek zanurzono je w ciągu 80 sekund do ługu sodowego (5 g/l NaOH) o temperaturze 40°C. Później próbki płukano bieżącą wodą destylowaną i zamocowano w maskowanej oprawce do wytrawiania, przez co dla każdej próbki tworzy się powierzchnia katodowa o wymiarach 50×75 mm. Oprawkę, zawierającą po jednej użytej próbce na dany stop zawieszano w zlewce z roztworem trawiącym i podłączono do prądu elektrycznego. Próbkę po 10 sekundach od chwili zanurzenia do kąpeli trawiono w ciągu 203 sekund prądem elektrycznym o natężeniu 14,88 A (amperów). Dalej

próbki usuwano z kąpieli trawiącej, płukano bieżącą wodą destylowaną i zanurzano w ciągu 90 sekund w roztworze HNO_3 (2:1) w temperaturze pokojowej. Następnie płukano je ponownie w bieżącej wodzie destylowanej i suszono w piecu o temperaturze 70°C w ciągu około 10 minut. Wreszcie każdą próbkę przechowywano w eksykatorze aż do chwili zastosowania do formowania.

Próbki pocięto do przewidzianej wielkości i wraz z dwoma blachami katodowymi z aluminium umieszczono w roztworze winianu amonowego (30 g/l) o pH 5,5 znajdującym się w zlewce o pojemności 1 litra. Probki formowano przy 30 woltach oraz stałym prądzie o natężeniu 1 A. Formowanie przy napięciu 30 woltów kontynuowano dopóki natężenie prądu nie spadło do wartości 30 mA (miliamperów). Następnie wszystkie próbki usunięto z roztworu formującego, przepłukano w wodzie destylowanej i w ciągu około 10 minut suszono w piecu w temperaturze 70°C .

Następnie przygotowano próbki do pomiarów przy czym przednią i tylną stronę każdej próbki przykryto powleczoną galwanicznie taśmą tak, że z próbek pozostała wolna tylko powierzchnia 50×25 mm. Każdą próbkę poddawano pomiarom w literowej zlewce z roztworem winianu amonowego (30 g/l) o pH 5,5–5,8. Przeciwelektrodę w zlewce stanowiła blacha w kształcie walca ze stopu aluminium AA 1199 (0,006% krzemu, 0,006% żelaza, 0,006% miedzi, 0,006% magnezu i 0,006% cynku) przy czym ta blacha o kształcie walca była dopasowana do wewnętrznej średnicy zlewki. Po pomiarze każdą próbkę płukano w destylowanej wodzie i suszono. Powierzchnię próbki mierzono nanosząc krzywą napięcia (czas na papier rejestrujący i przeprowadzając pomiar wzrostu krzywej formowania napięcia) czas przy 30 woltach. Pomiar ten wyrażono w sekundach na wolt.

Pomiary skorygowano, określając pojemność przeciwelektrody według następującego wzoru 1:

$$C_C = \frac{C_{12} \cdot C_T \cdot (2 - f)^2}{C_{12} \cdot (2 - f)^2 - C_T \cdot (1 - f)}$$

w którym symbole oznaczają:

C_C — pojemność przeciwelektrody w μF (mikrofaradach)

C_{12} — wartość pojemności pomiędzy pojemnością próbek (C_1 , C_2) i pojemnością przeciwelektrody,

C_T — łączna pojemność z poszczególnych pojemności próbek ($C_1 + C_2$) oraz

f = różnica pojemności pomiędzy próbkami, podzielona przez pojemność jednej próbki.

Należy zwrócić uwagę, że wartości pojemności we wzorze 1 należy wstawiać w μF a nie w $\mu\text{F}/\text{cm}^2$. Wartości pojemności koryguje się do wartości pojemności standardowej w odniesieniu do przeciwelektrody, która to wartość wynosi $2600 \mu\text{F}$ lub $15 \mu\text{F}/\text{cm}^2$. Pojemność jakiegokolwiek próbki w serii jest więc wyrażona za pomocą poniższego wzoru 2:

$$C_S = \frac{15C_i}{C_i - \left(\frac{C_1 - C_n}{n - 1} \right) \cdot (i - 1)}$$

w którym symbole oznaczają:

C_S — pojemność próbki w $\mu\text{F}/\text{cm}^2$,

C_j — zmierzona pojemność próbki w pozycji i szeregu pomiarowego po poprawce dla efektu przeciwelektrodowego w dF/cm^2 ,

C_1 — wartość zmierzona dla pierwszej próbki,

C_n — wartość zmierzona dla ostatniej próbki,

i — numer oddzielnej próbki w osobnej pozycji (pozycja i) w szeregu oraz

n — numer ostatniej próbki w szeregu.

Jeśli $i=n$, oznacza to, że zmierzono ostatnią próbkę.

Podane niżej przykłady objaśniają bliżej wynalazek.

Przykład I. Do porównawczego stopu aluminium zawierającego 0,0008% krzemu, 0,0016% żelaza, 0,0004% miedzi, 0,0003% manganu, 0,0002% magnezu, 0,002% cynku, 0,0003% boru i ślad tytanu dodawano różne ilości stopu tytanu z borem oraz stopu przejściowego tytanu i/boru. Dodawanie tych pierwiastków tzn. tytanu i/lub boru do porównawczego stopu aluminium o wysokiej czystości przeprowadzono tak, że uzyskano przedstawione w tablicy 1 składy stopów. Podczas dodawania tytanu i boru stosowano stop przejściowy z pięcioma częściami tytanu na jedną część boru. Z każdego stopu odlewano wlewki Durville'a o wadze około 2,5 kg a do celów porównawczych odlewano także wlewki ze stopu bez dodanego tytanu i/lub boru.

Z wlewki o wymiarach $100 \times 100 \times 45$ mm zfrezowano 1,3 mm powierzchni. Wlewki uwolniono tak z naskórka odlewu ujednolodniono w ciągu 10 godzin w temperaturze $593 \pm 6^\circ\text{C}$. Następnie w temperaturze 510°C wlewki walcowano na gorąco do wymiaru końcowego 10,8 mm przy czym po każdym przejściu przeprowadzano wyżarzanie międzyoperacyjne. Rozwalcowane na gorąco wlewki ochładzano następnie wodą i walcowano na zimno do wymiaru końcowego 0,009 mm. Następnie mierzono pojemność każdej próbki folii i porównywano z pojemnością próbki kontrolnej. Wyniki przedstawiono w tablicy 1.

Tablica 1

Wpływ dodatku tytanu i/lub boru na pojemność folii z aluminium o wysokiej czystości

	(Dodany (e) pierwiastek (ki) (% wagowe))	Analizowana zawartość (% wagowe)	Pojemność ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)
	1	2	3
40	żaden (próbka kontrolna)	0,0003% B	14,1
45	Ti (0,0015)	0,0017	15,9
	(0,015)	0,014	16,5
	B (0,003)	0,0025	13,4
	(0,015)	0,0068	12,9
50	Ti (0,015) + B (0,003)	0,013 Ti + 0,001 B	17,4

Dane przedstawione w tablicy 1 wskazują na to, że dodatek samego tytanu podwyższa pojemność folii ze stopu aluminium natomiast dodanie samego boru lekko obniża pojemność folii. Jest rzeczą ważną wskazać na to, że najznaczniejsze zwiększenie pojemności stwierdzono wtedy, gdy dodawano wspólnie tytan i bor. Można łatwo spostrzec, że poprzez dodatek tytanu i boru można uzyskać działanie synergistyczne, chociaż należałoby oczekiwać, że dodatek boru wpłynie niekorzystnie na osiągnięcie za pomocą tytanu zwiększenie pojemności.

Przykład II. Wytworzono wlewki o składzie stopu podanym w tablicy i poddano je takiej obróbce, jak opisana w przykładzie I. Wynikowe wartości pojemności zestawiono w tablicy 2.

Tablica 2

Wpływ dodatku tytanu i/lub boru na pojemność folii aluminiowych o wysokiej czystości

Znak stopu	Zanalizowany skład (% wagowe)				Dodany (e) pierwiastek (ki)	Pojemność ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)
	Si	Fe	B	Ti		
37-1	0,033	0,03	0,0014	0 0042	—	11,1
37-2	0,036	0,032	0,004	0,015	0,015 Ti+0,003 B	14,3
41-1-A	0,045	0,036	0,038	0,032	0,03 Ti+0,006 B	10,6
41-1-B	0,044	0,038	0,0068	0,046	0,045 Ti+0,009 B	10,0
37-3	0,016	0,033	0,0011	0,00165	—	16,8
37-4	0,0175	0,035	0,0043	0,014	0,015 Ti+0,003 B	17,8
47-1	0,023	0,04	<0,001	0,0084	0,0084 Ti+0,0017 B	17,5
47-2	0,022	0,042	<0,001	0,0096	0,0084 Ti	16,3
47-3	0,023	0,042	<0,001	<0,002	0,003 B	15,9
41-2-A	0,078*)	0,045	0,005	0,026	0,03 Ti+0,006 B	7,4
41-2-B	0,06*)	0,043	0,008	0,04	0,045 Ti+0,009 B	9,9

*) Wartość niepewna dla Si wskutek uszkodzenia instrumentu pomiarowego

Wyniki z tablicy 2 wskazują, że synergistyczne działanie tytanu i boru na folię kondensatorową wydaje się być największe przy zawartości tytanu 0,014—0,015% i zawartości boru 0,004%. Jeżeli zawartość tytanu i boru zostanie znacznie podniesiona ponad tę wartość to wtedy uzyskuje się spadek pojemności folii. Wyniki te pokazują także, że synergistyczne działanie tytanu i boru, które w poprzednim przykładzie I stwierdzono w przypadku aluminium o wysokiej czystości, można zaobserwować również w przypadku zastosowanego w przykładzie II stopu AA 1193.

Z przykładów tych można przekonać się, że tytan lub połączenie tytanu i boru podwyższa pojemność folii ze stopu aluminiowego oraz umożliwia zastąpienie drogich folii kondensatorowych z aluminium o wysokiej czystości tańszymi stopami aluminiowymi. Należy przy tym ponownie podkreślić, że kompozycja tytanu i boru wywiera nieoczekiwany i synergistyczny wpływ na pojemność folii na bazie stopów aluminiowych, do których dodano tę kompozycję.

Zastrzeżenia patentowe

1. Folia do kondensatorów elektrolitycznych z aluminium stopowego, zawierającego obok glinu jako towarzyszące pierwiastki główne krzem i żelazo, w tym co najwyżej 0,5% wagowych krzemu, co najwyżej 0,5% wagowych żelaza, co najwyżej 0,1% wagowych miedzi, co najwyżej 0,05% wagowych manganu, co najwyżej 0,05% wagowych magnezu, co najwyżej 0,01% wagowych chromu, co najwyżej 0,01% wagowych niklu i co najwyżej 0,01% wagowych cynku, **znamienna tym**, że dodatkowo zawiera 0,005—0,03% wagowych tytanu i 0,001—0,006% wagowych boru.

2. Folia według zastrz. 1, **znamienna tym**, że zawiera 0,01—0,017% wagowych tytanu i 0,003—0,005% wagowych boru.

3. Sposób wytwarzania z aluminium stopowego, zawierającego obok glinu jako pierwiastki główne krzem

i żelazo, w tym co najwyżej 0,5% wagowych krzemu, co najwyżej 0,5% wagowych żelaza, co najwyżej 0,1% wagowych miedzi, co najwyżej 0,05% wagowych manganu, co najwyżej 0,05% wagowych magnezu, co najwyżej 0,01% wagowych chromu, co najwyżej 0,01% wagowych niklu i co najwyżej 0,01% wagowych cynku, folii do kondensatorów elektrolitycznych o podwyższonej pojemności właściwej przy wzmocnieniu osiągniętym poprzez walcowanie na zimno, **znamienny tym**, że odlewa się wlewki z wyżej omówionego stopu aluminiowego o zawartości 0,005—0,03% wagowych tytanu i 0,001—0,006% wagowych boru, wlewki ten oczyszcza się przez frezowanie aż do zniknięcia wszelkich widocznych zanieczyszczeń, oczyszczony wlewek ujednarodnia się w ciągu co najmniej 30 minut w temperaturze 455—635°C, ujednarodniony wlewek walcuje się na gorąco w temperaturze 230—595°C, zwałcowany na gorąco wlewek chłodzi się z prędkością co najmniej 28°C na godzinę i walcuje na zimno z minimalną redukcją 80%, korzystnie do wymiaru końcowego pomiędzy 0,0025 i 0,108 mm.

4. Sposób według zastrz. 3, **znamienny tym**, że wlewek ujednarodnia się w ciągu około 10 godzin w temperaturze 587—600°C.

5. Sposób według zastrz. 3 albo 4, **znamienny tym**, że ujednarodniony wlewek walcuje się na gorąco w temperaturze 510—595°C.

6. Sposób według zastrz. 5, **znamienny tym**, że wlewek po każdym przejściu wyżarza się międzyoperacyjnie.

7. Sposób według zastrz. 3 albo 5, **znamienny tym**, że zwałcowany na gorąco wlewek studzi się wodą korzystnie z prędkością co najmniej 550°C na godzinę.

8. Sposób według zastrz. 3, **znamienny tym**, że walcowanie na zimno prowadzi się z minimalną redukcją 99%.

9. Sposób według zastrz. 3 albo 8, **znamienny tym**, że walcowanie na zimno prowadzi się do wymiaru końcowego pomiędzy 0,025 i 0,108 mm.