



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

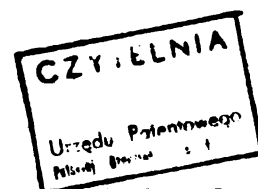
Zgłoszono: 31.10.78 (P. 210621)

Pierwszeństwo: 02.11.77 Stany Zjednoczone
Ameryki

Zgłoszenie ogłoszono: 30.07.79

Opis patentowy opublikowano: 30.06.1984

Int. Cl.⁸ 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. Folia ta wykazuje wysoką pojemność właściwą.

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 izolacją elektryczną, 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 woltów) w przypadku których prąd upływowy w kondensatorze nie ma tak decydującego znaczenia jak przy kondensatorach wysokonapięciowych, stosuje się przeważnie mniej czyste i tańsze stopy aluminiowe jak na przykład

2

stopy AA 1188 (0,06% krzemu, 0,06% żelaza, 0,005% 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 i 0,02% cynku). Otrzymane przez walcowanie na zimno wzmocnienie H 19 stosowany w Stanach Zjedn. Am. skrót dla folii nadzwyczaj twardych lub o twardości sprężynowej (jest dla niniejszego specjalnego zakresu napięciowego korzystniejsze niż obróbka 0 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 zaletę wytrawionej tekstury powierzchniowej można w przypadku kondensatorów niskonapięciowych osiągnąć dzięki temu, że stosowana w przypadku wytwarzania folii kondensatorowych błonka anodowa na ogół nie pokrywa całkowicie tekstury powierzchniowej.

Produkcja kondensatorów jest gałęzią przemysłu związaną z nadzwyczaj wysokimi kosztami i z intensywną konkurencją a 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 zapewnienia tego rodzaju zwiększonej pojemności przy rozsądnie niskiej czystości folii aluminiowych polega na tym, że dodaje się niektóre pierwiastki powodujące zwiększenie pojemności odpowiednich stopów.

Na przykład opis patentowy Stanów Zjedn. Am. 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, bismut lub cynk w ilości 5—200 ppm, co najwyżej 0,5 ppm ołowiu i bismutu oraz co najwyżej 2 ppm wapnia i chromu.

Celem wynalazku jest uzyskanie ze stopowego aluminium folii do kondensatorów elektrolitycznych, które w stanie wzmożonym 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 otrzymanego stopu można byłoby wytwarzać folię, łączącą 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 0,001—0,015% wagowych galu.

Galu służy do podwyższenia pojemności podstawowej struktury aluminium o wysokiej czystości bez obniżenia żądanych właściwości fizycznych folii aluminiowej. Wagiowy udział 0,001—0,015%, dodanego galu jest bardzo mały i może być także wyrażony jako 10—150 ppm. Zawartość galu w folii aluminiowej korzystnie wynosi 0,005—0,01% wagowych.

Oprócz galu mogą znajdować się w składzie folii aluminiowej także inne pierwiastki, należy jednak zwracać uwagę na to, aby ich udział był ograniczony tak, żeby nie została zmniejszona pojemność właściwa folii.

Folię 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 wlewki ze stopu aluminiowego o wyżej omówionym składzie oraz o zawartości 0,001—0,015% wagowych galu, wlewki ten oczyszcza się przez frezowanie aż do zniknięcia wszelkich widocznych zanieczyszczeń, oczyszczony wlewek ujednolica się w ciągu co najmniej 30 minut w temperaturze 455—635°C, ujednolicony wlewek walcuje się na gorąco w temperaturze 230—595°C, zwalcowany na gorąco wlewek chłodzi się z prędkością co najmniej 28°C na godzinę oraz walcuje na zimno z minimalną redukcją 80%, korzystnie do wymiaru końcowego pomiędzy 0,0025 i 0,108 mm.

Stop stosowany w sposobie według wynalazku można odlewać w postaci wlewów według jednego z dowolnych, znanych sposobów. Należy jednak zwracać 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 pod-

czas odlewania. Odlewanie wlewki oczyszcza się (frezuje) starannie aż zostaną usunięte wszystkie widoczne zanieczyszczenia pochodzące z naskórka odlewni.

Oczyszczone wlewki ujednoludnia się korzystnie w ciągu 10 godzin w temperaturze 587—600°C. Hartowanie roz-walcowanych na gorąco korzystnie w temperaturze 510—595°C wlewów przeprowadza się korzystnie wodą. Zastrzeżoną minimalną prędkość ostudzenia wynoszącą 28°C na godzinę można znacznie przewyższać, w szczególności rozwałcowane na gorąco wlewki hartuje się natychmiast lub co najmniej z prędkością 550°C na godzinę. Najmniejsza 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 pomiędzy 0,025 i 0,108 mm,

Odpuszczanie folii zależy od napięcia w kondensatorze, w którym umieszcza się folię. W przypadku kondensatorów niskonapięciowych konieczne jest na ogół mocno 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 odpuszczany 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 błędów. Poprzednio znane metody pomiarowe dla oznaczania pojemności folii ze stopów aluminium dostarczały stęskniewo szerokiej rozmaitości danych pojemnościowych. Dlatego też do oznaczania pojemności zastosowano niżej opisaną metodę pomiaru.

Z wody destylowanej sporządzono roztwór trawiący, który zawiera 230 g/l gramów na litr, prz. krystalizowanego NaCl i 8 g/l Na₂SO₄. 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 kąpieli. Każdą próbkę przycięto i odtłuszczono przez przetarcie powierzchni próbki benzenem. Odtłuszczone próbki przemyto metanolem i wysuszono na powietrzu. Następnie w celu oczyszczania 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 tworzyła 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. Próbki po 10 sekundach od chwili zanurzenia do kąpieli 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 HNO₃ (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. Próbki formowano w 30 woltach przy stałym prądzie o natężeniu 1 A.

Formowanie przy napięciu 30 voltów 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 powłoczoną galwanicznie taśmą tak że z próbek pozostała wolna tylko powierzchnia 50×25 mm. Każdą próbkę poddawano pomiarom w litrowej 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 voltach. Pomiar ten wyrażono w sekundach na volt.

Pomiary skorygowano określając pojemność przecwelektrody 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 wstawić w μF a nie w $\mu F/cm^2$. Wartości pojemności koryguje się do wartości pojemności standardowej w odniesieniu do przeciwelektrody, która to wartość wynosi 2600 μF lub 15 $\mu F/cm^2$. Pojemność jakiegokolwiek próbki w serii jest więc wyrażona za pomocą poniższego wzoru 2:

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

w którym symbole oznaczają:

- C_S — pojemność próbki w $\mu F/cm^2$
 C_j — zmierzona pojemność próbki w pozycji i szeregu pomiarowego po poprawce dla efektu przeciwelektrodowego w $\mu F/cm^2$,
 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.

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

Podane niżej przykłady objaśniają bliżej wynalazek.

Przykład I. Do porównawczego stopu aluminium o wysokiej czystości, zawierającego 0,0008% wagowych krzemu, 0,0016% wagowych żelaza, 0,0004% wagowych miedzi, 0,003% wagowych manganu, 0,0002% wagowych magnezu, 0,002% wagowych cynku, 0,0003% wagowych boru i ślad tytanu dodawano gal w ilości 0,005% wagowych lub 0,01% wagowych.

Z obu stopów aluminium zawierających gal jak też ze stopu porównawczego bez galu odlewano wlewki Durville'a o wadze około 2,5 kg.

Z wlewki o wymiarach 100×100×45 mm zfrezowano 1,3 mm powierzchni. Tak oczyszczono wlewki ujednolicono w ciągu 10 godzin w temperaturze 593±6°C. Następnie wlewki walcowano na gorąco w temperaturze około 510°C do wymiaru końcowego 10,8 mm, przy czym po każdym przejściu przeprowadzono wyżarzanie międzyoperacyjne. Rozwalcowane na gorąco wlewki ochłodzono następnie wodą i walcowano na zimno do wymiaru końcowego 0,09 mm. Następnie mierzono pojemność każdej próbki folii i porównywano z pojemnością próbki kontrolnej. Wyniki przedstawiono w podanej niżej tablicy.

Tablica

Wpływ dodatku galu na pojemność folii z aluminium o wysokiej czystości

Dodany pierwiastek	Zanalizowana zawartość (% wag.)	Pojemność ($\mu F/cm^2$)
Żaden (próbka kontrolna)	—	14,2
Ga	0,005	16,2
Ga	0,01	17,1

Dane przedstawione w tablicy wskazują na to, że dodatek galu do stopu na folie aluminiowe o wysokiej czystości, stosowano zazwyczaj do wyrobu kondensatorów o dużej pojemności właściwej silnie zwiększa pojemność tych folii. To powoduje że kondensator z folią według wynalazku wykazuje znacznie zwiększoną sprawność w porównaniu ze znanymi kondensatorami, w których stosuje się zwykłą folię aluminiową o wysokiej czystości.

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, 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 0,001–0,015% wagowych galu.

2. Folia według zastrz. 1, znamienna tym, że zawiera obok aluminium 0,005–0,01% wagowych dodanego galu.

3. Sposób wytwarzania 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, folii do kondensatorów elektrolitycznych o podwyższonej pojemności właściwej, znamienny tym, że odlewa się wlewki ze stopu aluminiowego o zawartości 0,001–0,015% wagowych galu, wlewki ten oczyszcza się przez frezowanie aż do zniknięcia wszelkich widocznych zanieczyszczeń, oczyszczony wlewek ujednolicono się w ciągu co najmniej 30 minut w temperaturze 455–635°C i ujednolicony 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 minimal-

7

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

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

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

6. Sposób według zastrz. 5, **znamienny tym**, że wlewk

8

po każdym przejściu wyżarza się międzyoperacyjnie.

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

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

9. Sposób według zastrz. 5 albo 8, **znamienny tym**, że walcowanie na zimno prowadzi się do wymiaru końcowego pomiędzy 0,025 i 0,108 mm.