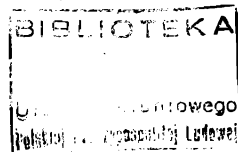


Heng 9/05



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 47320

Kl. 21 g, 10/03
Kl. internat. H 01 g

N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken
Eindhoven, Holandia

Sposób wytwarzania suchych kondensatorów elektrolitycznych z aluminiową anodą oraz suchy kondensator elektrolityczny wykonany tym sposobem

Patent trwa od dnia 6 stycznia 1962 r.

Pierwszeństwo: 9 stycznia 1961 r. (Holandia)

Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania suchych kondensatorów elektrolitycznych, z aluminiową anodą i z suchym elektrolitem ze stałego materiału półprzewodnikowego, a także kondensatorów wykonanych według tego sposobu.

Znany jest sposób wytwarzania suchego kondensatora elektrolitycznego, przy którym anoda z metalu o przewodności jednobiegunowej zostaje zaopatrzona w dielektryczną warstwę tlenku (proces formowania) przez anodowe utlenianie, i otrzymana w ten sposób anoda jest zwilżona roztworem lub zawiesiną soli kwasu zawierającego tlen, przy czym ta sól przemienia się przy ogrzaniu na skutek pirolizy, w półprzewodzący tlenek, po czym zwilżona anoda zostaje ogrzana a proces formowania, zwilżanie i piroliza, są powtarzane co najmniej raz jeszcze, po

czym anoda jest ponownie poddana procesowi formowania a w końcu zostaje zaopatrzona w warstwę przewodzącego materiału oraz w osłonę i w druty przyłączeniowe. W tym znanym sposobie należy anodę zwilżoną roztworem lub zawiesiną soli suszyć powoli, a potem ogrzać do 400°C.

Suchy kondensator elektrolityczny ma wiele zalet w porównaniu ze znanym kondensatorem zawierającym płynny elektrolit. Nie ma niebezpieczeństwa wyschnięcia na skutek zużycia cieczy przez elektrolizę lub przez niedostateczne uszczelnienie, a poza tym suche kondensatory mają bardzo nieznaczną zależność pojemności i kąta stratności od temperatury, jak również niewielką zależność częstotliwości od tych wielkości, przy czym można je stosować aż do bardzo niskich temperatur na przykład -80°C. Sto-

sowany jon metalu występujący w danej soli, który po pirolizie dostarcza półprzewodzącego tlenku, może stanowić nikiel, mangan lub ołów.

W ten sposób nie można jednak otrzymywać nadających się do użytku suchych kondensatorów elektrolitycznych z anodą aluminiową. Jeżeli opisana powyżej obróbka podlegająca zwilżaniu, suszeniu i pirolizacji ma być przeprowadzona z anodą wykonaną z aluminium, tylko jednokrotnie, to otrzymany w ten sposób kondensator ma tak dużą wartość oporności szeregową i tak dużą wartość prądu upływu, że nie nadaje się do użytku. Gdy po tej obróbce anoda zostaje ponownie poddana procesowi formowania, to wartość oporności szeregową jeszcze wzrasta a prąd upływu nie ulega poprawie. Jeżeli powtórzyć zwilżenie, suszenie i pirolizację, to powstaje takie uszkodzenie ukształtowanej powłoki tlenkowej i takie nadgryzienie aluminium, że anoda nie nadaje się już jako część składowa kondensatora, a ponowne formowanie nie poprawia jej stanu.

Wynalazek stwarza sposób wytwarzania suchych kondensatorów elektrolitycznych z anodą aluminiową, mających dopuszczalne w praktyce wartości oporności szeregową i prądu upływu.

Przy tworzeniu wynalazku okazało się, że jest istotnym, aby suszenie anody zwilżonej roztworem lub zawiesiną soli, przeprowadzać w ten sposób, aby piroliza soli nie następowała jednocześnie. Według wynalazku zwilżona anoda jest suszona pierwotnie przy zmniejszonym ciśnieniu wynoszącym maksymalnie około 10 mm słupa rtęci.

Temperatura suszenia nie powinna zbyt przekraczać punktu wrzenia roztworu lub zawiesiny soli dla stosowanego ciśnienia. Przebieg suszenia zachodzi na przykład według krzywej temperatury, która przebiega zawsze kilka stopni poniżej krzywej punktów wrzenia cieczy zwilżającej, jako funkcja czasu przy istniejącym uprzednio ciśnieniu.

Ten przebieg temperatury, przy zastosowaniu ciśnienia poniżej 0,5 mm Hg, leży pomiędzy 50°C a 100°C.

Przy wytwarzaniu znanych mokrych kondensatorów elektrolitycznych z płynnym elektrolitem wychodzi się najczęściej od folii aluminiowej, która często przed tym dla powiększenia czynnej powierzchni zostaje wystawiona, po czym przez proces formowania uzyskuje dielektryczną powłokę tlenkową, a następnie przy dodaniu nośnika do płynnego lub papkowatego elektrolitu zostaje nawinięte razem z folią me-

talową stanowiącą katodę kondensatora i wykonaną najczęściej również z aluminium. Przy wytwarzaniu suchego kondensatora elektrolitycznego według wynalazku można również otrzymać kondensator w kształcie rulonu, przy czym jako materiał wyjściowy stosuje się folię aluminiową wytrawianą lub niewytrawianą, która jest nawijana z inną folią metalową.

Według dalszego przebiegu sposobu według wynalazku wytrawione folie aluminiowe i inna folia metalowa są nawijane razem z materiałem oddzielającym, umieszczonym między nimi a następnie aluminium podlega procesowi formowania, jeżeli dotychczas nie było to przeprowadzone, po czym zwinięty rulon podlega impregnacji w roztworze lub w zawieszynie soli mającej ulec przemianie w półprzewodzący tlenek, a po tym jest suszony w wyżej opisany sposób i dla przemiany soli ulega podgrzaniu. Proces formowania folii, impregnacja, suszenie i ogrzewanie zwiniętego rulonu są przynajmniej raz powtarzane, po czym przeprowadza się powtórne formowanie. Materiał oddzielający służy przy tym przed pirolizą jako nośnik roztworu lub zawiesiny soli mającej podlegać przemianie, a po tym jako nośnik półprzewodzącego tlenku otrzymanego przy pirolizie. Ze względu na temperaturę konieczną do pirolizy materiał oddzielający powinien być odporny na temperaturę. Zgodnie z dalszą treścią wynalazku używa się do tego celu tkaniny szklanej.

Przy innej odmianie sposobu według wynalazku, jak to się zwykle stosuje przy wytwarzaniu kondensatorów elektrolitycznych z anodą tantalową lub z niobu, anodę zwilżoną roztworem lub zawiesiną soli podlegającej pirolizie uzyskuje się w ten sposób, że wokół rdzenia również z aluminium zostaje naprasowany proszek aluminiowy a całość podlega spiekaniu. Taką sprasowaną i spiekana anoda ma porowatą powierzchnię, która w działaniu jest sto razy większa od powierzchni jednolitej anody o tej samej wartości np. z folii niewytrawianej. Anoda spiekana jest szczególnie dogodna do impregnacji roztworem lub cieczą wymienionych soli, przy czym nie trzeba tu stosować specjalnego nośnika. Inna odmiana sposobu według wynalazku polega na tym, że anoda zwilżona roztworem lub zawiesiną soli podlegającej pirolizie, składa się z nośnika na który naniesiona jest warstwa aluminium. W ramach wynalazku właściwy nośnik stanowi trzpień lub drut z aluminium. Stosowana jest również anoda otrzymywana w ten sposób, że aluminium jest natryskiwane na nośnik, przy czym nośnik i urzą-

dzenie natryskujące wykonuje względem siebie liczne obroty wokół nośnika.

Warstwa aluminium jest stosunkowo gruba (np. 0,5 mm) oraz porowata i ma własności podobne do anody prasowanej i spiekanej. Ze względów technologicznych anoda tego rodzaju jest dogodniejsza z powodu prostoty wykonania.

Wynalazek zostanie opisany na podstawie przykładu. Poddane procesowi formowania taśmy z folii aluminiowej o wymiarach 46×10 mm i grubości około 80μ są przyspawane do aluminiowego drutu doprowadzającego prąd, przy czym każda z nich jest zwijana z nieformowaną folią elektrodową, mającą drut doprowadzający prąd, oraz z położoną między nimi taśmą z tkaniny szklanej, tworząc w ten sposób zwoje kondensatora. Te zwoje są impregnowane w próżni roztworem azotanu manganu. $[Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O]$ we własnej wodzie krystalicznej. Po tym suszy się impregnowane zwoje przy ciśnieniu 0,2 mm Hg i temperaturze, która początkowo wynosi $50^\circ C$ i powoli wzrasta do $100^\circ C$ przy czym należy uważać, aby ciecz nie przekroczyła punktu wrzenia. Gdy w ten sposób zwoje zostaną zupełnie wysuszone i wszystka woda krystaliczna zostanie usunięta, są one następnie podgrzane do temperatury 250 do $300^\circ C$. Otrzymane w ten sposób kondensatory mają pojemność około $23 \mu F$, oporność szeregową około 100 omów i prąd upływu (przy około 6 V) około $50 \mu A$. Po powtórzeniu tej obróbki pojemność wzrasta do $27 \mu F$, oporność szeregową wynosi około 10 omów, a prąd upływu około $200 \mu A$. Po tym zwój kondensatora jest formowany dodatkowo przez 24 godziny przy napięciu 6,4 V. Pojemność zwoju wynosi po tym $25 \mu F$, oporność szeregową 10 omów a prąd upływu wynosi $27 \mu A$.

Przy zwykłych mokrych kondensatorach elektrolitycznych z płynnym elektrolitem przeciętny prąd upływu wynosi również około $20 \mu A$. Otrzymany w ten sposób zwój zostaje wsunięty do rury aluminiowej i zalany roztopionym woskiem.

Jeżeli zwój kondensatora jest wykonany w ten sam sposób, ale suszenie i impregnowanie go zachodzi przy ciśnieniu atmosferycznym, to otrzymane wartości pojemności, oporności szeregowej i prądu upływu wynoszą kolejno $15 \mu F$, 260Ω i $700 \mu A$, o ile impregnowanie, suszenie i piroliza były przeprowadzane jednorazowo. Gdy po tym przeprowadza się dodatkowe formowanie przez 24 godziny, to wartości te wynoszą odpowiednio $5 \mu F$, 1000Ω i $700 \mu A$. Jeżeli po tym obróbka jako całość zostanie powtórzona, to okaże się, że zwój został silnie nadgryziony. Po-

miar ujawnia bardzo wysoką wartość pojemności co wskazuje na zniszczenie dielektrycznej warstwy tlenku.

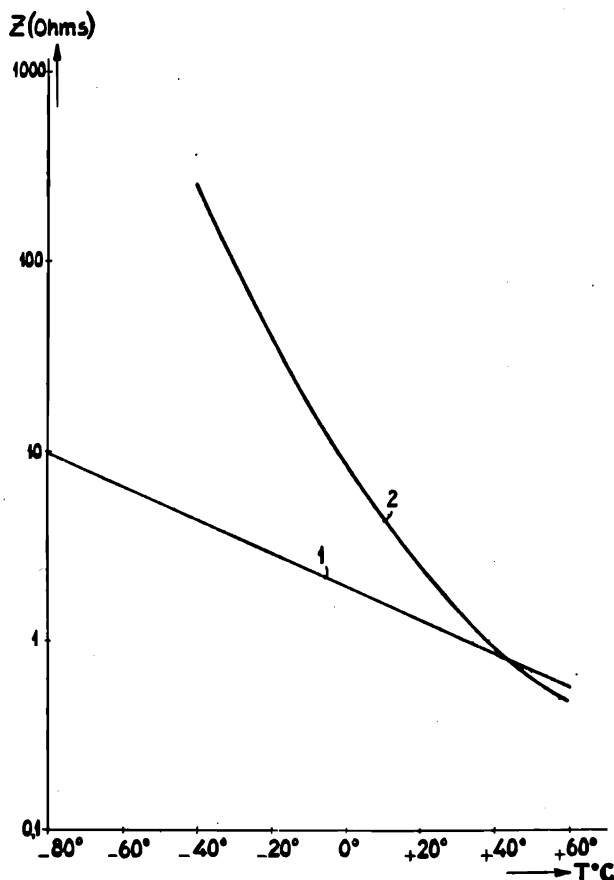
Na rysunku jest przedstawiony graficznie przebieg oporności pozornej (Z) w omach przy 100 kHz, jako funkcja temperatury (T) w stopniach Celsjusza w granicach od $-80^\circ C$ do $+60^\circ C$. Krzywa 1 odnosi się do opisanego suchego kondensatora elektrolitycznego, krzywa 2 — do zwykłego mokrego kondensatora elektrolitycznego, wykonanego z folii elektrodowej o takich samych wymiarach i zawierającego stosowany zwykle płynny elektrolit.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania suchych kondensatorów elektrolitycznych z aluminiową anodą, przy których anoda przez odpowiednie formowanie zostaje zaopatrzona w dielektryczną warstwę tlenku, a następnie zwilżona roztworem lub zawiesiną soli kwasu zawierającego tlen, która to sól przy ogrzaniu przemienia się na skutek pirolizy w półprzewodzący tlenek, po czym zwilżona anoda jest suszona i podgrzana do temperatury, przy której następuje piroliza, przy czym formowanie, zwilżenie i piroliza są powtarzane co najmniej raz jeszcze a anoda jest dodatkowo formowana i podlega dalszej obróbce w znany sposób, znamieny tym, że aluminiowa anoda suszy się w pomieszczeniu, w którym ciśnienie nie przekracza 10 mm słupa rtęci aż do całkowitego usunięcia wody krystalicznej.
2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że suszenie zachodzi według przebiegu krzywej temperatury, która zawsze jest o kilka stopni niższa od przebiegu krzywej punktów wrzenia cieczy zwilżającej w funkcji czasu przy założonym ciśnieniu.
3. Sposób według zastrz. 1 lub 2, znamieny tym, że anoda poddana procesowi formowania i zwilżona roztworem lub zawiesiną soli mającej ulec przemianie na skutek pirolizy, jest utworzona przez prasowanie i spiekanie proszku aluminiowego.
4. Sposób według zastrz. 1 lub 2, znamieny tym, że anoda poddana procesowi formowania i zwilżona roztworem lub zawiesiną soli mającej ulec przemianie na skutek pirolizy, jest wykonana z nośnika z naniesionym na niego aluminium.

5. Sposób według zastrz. 6, znamienny tym, że nośnik jest wykonany w postaci trzpienia lub drutu aluminiowego.
6. Sposób według zastrz. 7, znamienny tym, że aluminium jest natryskiwane na nośnik, przy czym nośnik i urządzenie natryskujące obraca się względem siebie z taką szybkością, aby warstwa aluminium posiadała dostatecznie jednolitą grubość.
7. Suchy kondensator elektrolityczny wykonany sposobem według zastrz. 1—8, składający się z formowanej folii aluminiowej, która jest
- zwijana z drugą folią metalową razem z umieszczonym między nimi materiałem oddzielającym, znamienny tym, że materiał oddzielający jest nośnikiem półprzewodzącego tlenku otrzymywanego przez pirolizę odpowiedniej soli kwasu zawierającego tlen.
8. Suchy kondensator elektrolityczny według zastrz. 9, znamienny tym, że materiałem oddzielającym jest szklana tkanina.

N. V. Philips'
Gloeilampenfabrieken
Zastępca: mgr Józef Kamiński
rzecznik patentowy



BIBLIOTEKA

Urząd Patentowy
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

ZG „Ruch” W-wa, zam. 693-85 nakład 100 egz.