

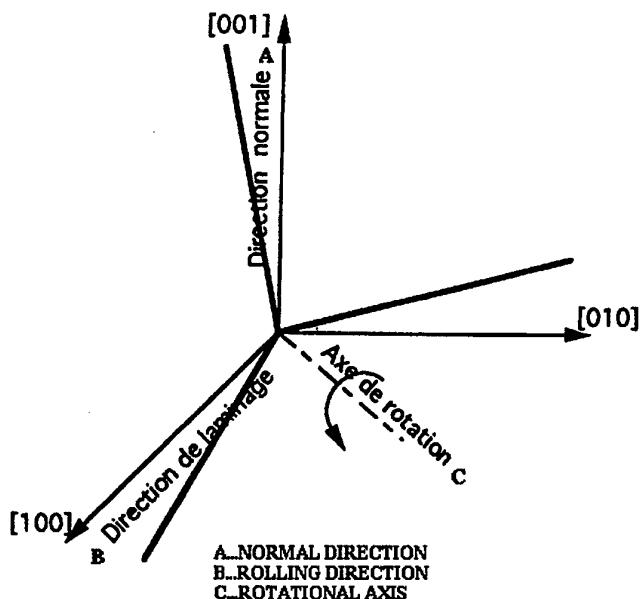


DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIEE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁶ :	A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 95/15573 (43) Date de publication internationale: 8 juin 1995 (08.06.95)
H01G 9/055		
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR94/01383		(81) Etats désignés: CN, JP, KR, brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).
(22) Date de dépôt international: 29 novembre 1994 (29.11.94)		
(30) Données relatives à la priorité: 93/14620 1er décembre 1993 (01.12.93) FR		Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale. Avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si de telles modifications sont reçues.</i>
(71) Déposant: PECHINEY RHENALU [FR/FR]; 6, place de l'Iris, Tour Manhattan - La Défense 2, F-92400 Courbevoie (FR).		
(72) Inventeur: CHENAL, Bruno; La Rivoire, F-38960 St.-Etienne-de-Crossey (FR).		
(74) Mandataire: MOUGEOT, Jean-Claude; Péchiney, 28, rue de Bonnel, F-69433 Lyon Cédex 03 (FR).		

(54) Title: SHEETS FOR HIGH PERFORMANCE CAPACITORS

(54) Titre: FEUILLES POUR CONDENSATEURS A HAUTES PERFORMANCES



(57) Abstract

Refined aluminium sheet for use as an anode in an electrolytic capacitor. According to the invention, the sheet is characterized in that less than 20 % of the grains have an orientation offset by 10 to 20° to the ideal cubic orientation. After etching and forming, the sheet according to the invention results in higher capacity levels than those of the prior art.

(57) Abrégé

L'invention a pour objet une feuille d'aluminium raffiné destinée à servir d'anode dans un condensateur électrolytique. La feuille selon l'invention est caractérisée en ce que moins de 20 % des grains ont une orientation décalée de 10 à 20° par rapport à l'orientation dé idéale. Après etching en formation, la feuille selon l'invention a des performances supérieures à celles des feuilles de l'art antérieur.

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publient des demandes internationales en vertu du PCT.

AT	Autriche	GB	Royaume-Uni	MR	Mauritanie
AU	Australie	GE	Géorgie	MW	Malawi
BB	Barbade	GN	Guinée	NE	Niger
BE	Belgique	GR	Grèce	NL	Pays-Bas
BF	Burkina Faso	HU	Hongrie	NO	Norvège
BG	Bulgarie	IE	Irlande	NZ	Nouvelle-Zélande
BJ	Bénin	IT	Italie	PL	Pologne
BR	Brésil	JP	Japon	PT	Portugal
BY	Bélarus	KE	Kenya	RO	Roumanie
CA	Canada	KG	Kirghizistan	RU	Fédération de Russie
CF	République centrafricaine	KP	République populaire démocratique de Corée	SD	Soudan
CG	Congo	KR	République de Corée	SE	Suède
CH	Suisse	KZ	Kazakhstan	SI	Slovénie
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	SK	Slovaquie
CM	Cameroun	LK	Sri Lanka	SN	Sénégal
CN	Chine	LU	Luxembourg	TD	Tchad
CS	Tchécoslovaquie	LV	Lettonie	TG	Togo
CZ	République tchèque	MC	Monaco	TJ	Tadjikistan
DE	Allemagne	MD	République de Moldova	TT	Trinité-et-Tobago
DK	Danemark	MG	Madagascar	UA	Ukraine
ES	Espagne	ML	Mali	US	Etats-Unis d'Amérique
FI	Finlande	MN	Mongolie	UZ	Ouzbékistan
FR	France			VN	Viet Nam
GA	Gabon				

FEUILLES POUR CONDENSATEURS A HAUTES PERFORMANCES

DOMAINE DE L'INVENTION

L'invention concerne les feuilles d'aluminium raffiné destinées à servir d'anode dans un condensateur électrolytique et plus spécifiquement les feuilles d'aluminium pour anodes de condensateurs électrolytiques moyenne et haute tension.

ETAT DE LA TECHNIQUE

Les feuilles d'aluminium raffiné destinées à servir d'anode dans un condensateur électrolytique sont obtenues à partir de lingots qui ont une épaisseur de l'ordre de quelques centaines de millimètres. Ces lingots sont successivement laminés à chaud et à froid avec des recuits intermédiaires jusqu'à l'épaisseur finale de l'ordre de 0,1 mm. La bande subit enfin un traitement thermique de recristallisation.

15

Dans une deuxième étape, on procède sur la bande à une gravure électrochimique (etching) destinée à augmenter la surface apparente et à une anodisation destinée à former la couche d'oxyde barrière (formation).

20 Il est connu que la capacité électrique de la bande est d'autant plus élevée que, avant etching et formation, la structure métallurgique comporte un fort pourcentage de grains ayant l'orientation $\langle 001 \rangle$ < 100 > (texture cube, appelée aussi texture en dé).

25 Plusieurs brevets enseignent des procédés (c'est-à-dire des gammes de laminage et traitement thermique) permettant d'augmenter sur la feuille le pourcentage de grains ayant cette orientation, communément appelé pourcentage de texture en dé.

30 Le brevet français FR 2113782 enseigne ainsi un procédé comportant :

1. un laminage à froid avec un taux d'écrouissage (défini comme le rapport de la variation d'épaisseur à l'épaisseur finale) supérieur à 1000 %,
- 5 2. un recuit à une température de 180 à 350°C pendant un temps compris entre un minimum qui varie de 5 secondes pour 350° à 5 heures pour 180°C et un maximum qui varie de 3 minutes pour 350° à 150 heures pour 180°C
- 10 3. un écrouissage (défini comme le rapport de la variation d'épaisseur à l'épaisseur finale) avec un taux de réduction compris entre 5 et 35%.

La demande de brevet japonais JP-60-63360/85 enseigne un procédé caractérisé par un laminage à chaud en deux parties : la première dans la direction perpendiculaire à la direction de coulée du lingot, la deuxième dans la direction de la coulée du lingot.

Les méthodes de mesure utilisées pour déterminer le pourcentage de texture en dé sont basées sur le principe suivant : l'échantillon subit une attaque chimique, un miroir est placé parallèlement à la feuille et on détermine soit à l'oeil soit avec un analyseur d'image le pourcentage de la surface de l'échantillon qui est brillante. Une telle méthode est décrite dans la demande de brevet japonais JP-60 63360/85.

25 Cependant, si l'on sait depuis vingt ans que la texture en dé améliore la capacité, si on a mis au point des procédés qui augmentent le pourcentage de texture en dé, on ne maîtrise pas encore l'ensemble du processus industriel.

30 Les mesures de capacité sur les feuilles industrielles donnent aléatoirement des résultats faibles malgré un pourcentage élevé de texture en dé.

35 D'autre part, quand ils ne sont pas anormalement bas, les résultats de capacité obtenus sur les feuilles industrielles plafonnent au même niveau depuis plusieurs années bloquant tout progrès dans le domaine des condensateurs électrolytiques.

LE PROBLEME POSE

La demanderesse s'est fixée comme objectif de mettre au point une feuille d'aluminium raffiné qui permet d'obtenir, après etching, un niveau de 5 capacité élevé, constant et reproductible.

DESCRIPTION DE L'INVENTION

L'objet de l'invention est une feuille en aluminium raffiné destinée à 10 servir d'anode dans un condensateur électrolytique caractérisé en ce que moins de 20% des grains ont une orientation décalée de 10° à 20° par rapport à l'orientation dé idéale.

Un grain a une orientation dé idéale lorsqu'un plan cristallographique 15 d'indices de Miller (100) est parallèle au plan de la feuille et que sa direction cristallographique d'indices de Miller [010] reste parallèle à la direction de laminage de la feuille.

L'orientation du grain est décalée par rapport à l'orientation dé idéale 20 lorsque le plan cristallographique d'indices de Miller (100) et la direction cristallographique d'indices de Miller [010] ne sont pas tout à fait parallèles respectivement au plan de la feuille et à la direction de laminage. Ce décalage est quantifié par l'angle qui mesure la rotation du réseau cristallin du grain par rapport à l'orientation dé idéale (voir 25 fig. 1).

L'orientation individuelle des grains à la surface de la feuille pour 30 condensateur peut être mesurée dans un microscope électronique à balayage à l'aide de la technique EBSD (Electron Back Scattering Diffraction). Sur chaque grain analysé se forme un réseau de lignes de Kikuchi par interaction du faisceau d'électrons primaires avec l'échantillon. Ce réseau est caractéristique de l'orientation cristallographique du grain. Il est possible avec cette technique de mesurer précisément ($\pm 1^\circ$) 35 l'orientation d'un grand nombre de grains. Pour des raisons statistiques, il est souhaitable d'analyser au minimum 250 grains.

L'observation de nombreux échantillons de la production habituelle a montré qu'il y a très peu de grains décalés de 20° à 40°. Au-delà de 40° de décalage, le grain a conservé une orientation de déformation de type laminage. En dessous de 10°, les rotations se produisent autour de 5 directions aléatoires, alors qu'au-delà de 10°, elles s'exercent systématiquement autour d'axes proches de la direction de laminage ou de la direction transverse.

Il a été également constaté que de nombreux grains qui, avec les mesures optiques conventionnelles de la texture en dé, auraient été comptés comme 10 ayant l'orientation dé, étaient en réalité décalés de 10 à 20° par rapport à l'orientation dé idéale.

Les très nombreux essais réalisés par la demanderesse (voir Exemple 1) ont montré que la présence de grains décalés de 10° à 20° par rapport à 15 l'orientation dé était beaucoup plus néfaste pour obtenir une bonne capacité que ne le laissait supposer leur faible décalage. Les essais ont également montré que la relation entre diminution de la capacité et pourcentage de grains décalés n'était pas linéaire. La capacité diminue beaucoup plus rapidement au-delà de 20% de grains décalés.

20

Ni la si grande influence du pourcentage des grains décalés de 10° à 20° ni la non linéarité de l'effet n'ont pu être expliqués.

FIGURE

25

La figure 1 représente schématiquement la rotation d'un grain par rapport à l'orientation dé idéale.

EXEMPLE

30

Des échantillons (500 mm x 1000 mm) de feuille d'aluminium raffiné d'épaisseur 100 µm et de pureté 99,99 % ont été préparés dans les conditions suivantes :

35 4 échantillons A1 à A4 ont été prélevés sur quatre bobines différentes issues de la production habituelle. Ces bobines avaient été laminées dans les conditions de l'art antérieur :

- laminage froid avec un taux d'écrouissage (défini comme le rapport de la variation d'épaisseur à l'épaisseur finale) de 1500 %
 - recuit de 2 heures à 200°C
 - écrouissage de 25%
- 5 - recuit de recristallisation de 10 heures à 580°C.

4 autres échantillons B1 à B4 ont été prélevés dans quatre bobines différentes, laminées avec un mode opératoire particulier :

- le laminage à chaud était ajusté de manière à diminuer les germes de recristallisation qui donneraient des grains d'orientation dé décalés (en agissant sur la température de déformation et sur les attentes entre passes de laminage)
- les deux séquences de laminage à froid étaient réalisées dans des conditions particulières de traction-retenue
- 15 - les autres étapes de la gamme étaient conformes à la gamme de référence.

Des prélèvements des 8 échantillons ont été immersés pendant 30 secondes à 30°C dans une solution $\text{HCl}/\text{HNO}_3/\text{HF}$ dans le rapport 3/3/1 diluée avec 30% d'eau. On a déterminé sur chacun d'entre eux le pourcentage de texture en dé suivant la méthode habituelle du miroir.

Des prélèvements des 8 échantillons ont été examinés ensuite suivant la technique ESBD. On a déterminé sur chacun d'entre eux la distribution des désorientations par rapport à l'orientation dé et en particulier le pourcentage de grains décalés de 10° à 20° par rapport à l'orientation dé idéale.

Enfin, les 8 échantillons ont subi le même test de capacité qui a été effectué de la manière suivante :

Chaque feuille a été immergée dans une solution aqueuse contenant 5% d'acide chlorhydrique HCl et 9% de chlorure d'aluminium $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ à la température de 85°C. L'etching a été appliqué directement par un courant continu ayant une densité de courant de 10 A/dm^2 pendant 800 sec. La formation de l'oxyde a été ensuite réalisée à 400 V dans une solution aqueuse à 7% d'acide borique H_3BO_3 et d'ammoniaque NH_4OH à 90°C.

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le Tableau I.

On constate en particulier que les échantillons A1 A3 A4 tout en ayant un pourcentage de texture en dé (mesuré par la technique optique conventionnelle) correct présentent une capacité moindre que celles des échantillons B. Ce défaut de capacité est dû à la fraction volumique élevée (supérieure à 20%) des grains d'orientation décalés de 10° à 20° par rapport à l'orientation dé idéale.

10

TABLEAU I

	% texture en dé (mesure conventionnelle)	% grains décalés de 10 20° (mesure EBSD)	Capacité en mF/cm ²
15	A1	90	22
	A2	75	30
	A3	93	23
	A4	92	30
20	B1	90	15
	B2	92	10
	B3	85	5
	B4	96	10

REVENDICATION

1. Feuille d'aluminium raffiné destinée à servir d'anode dans un condensateur électrolytique caractérisée en ce que moins de 20% des grains ont une orientation décalée de 10° à 20° par rapport à l'orientation dé idéale.

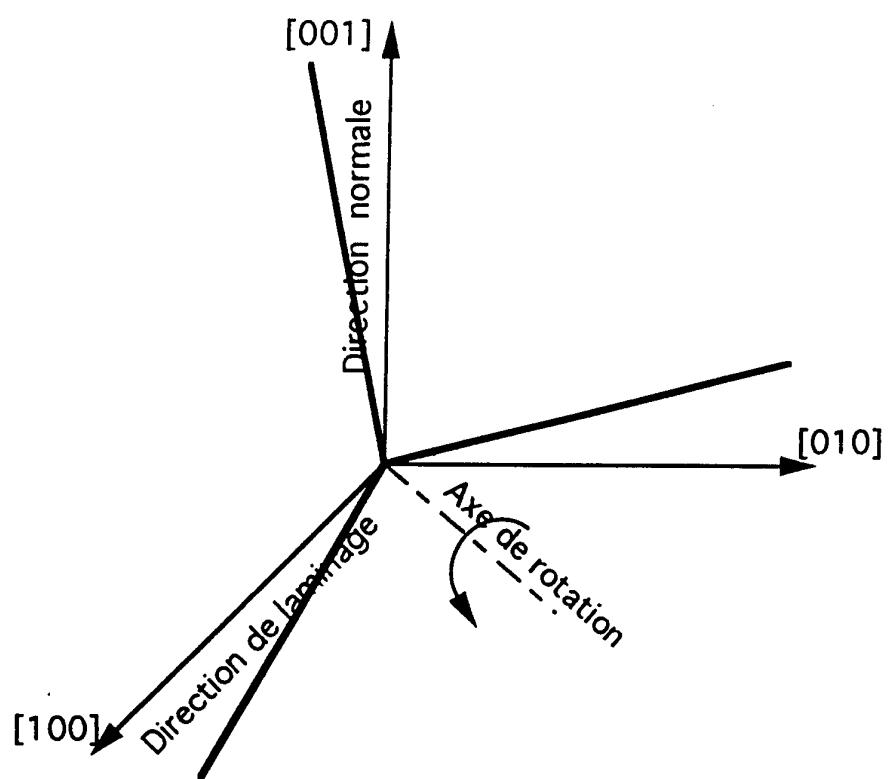


FIGURE 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/RR 94/01383

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 H01G9/055

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 H01G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>DATABASE WPI Section Ch, Week 9240, Derwent Publications Ltd., London, GB; Class L03, AN 92-326897 & JP,A,4 231 440 (FURUKAWA ALUMINIUM) 20 August 1992 see abstract</p> <p>---</p>	1
A	<p>DATABASE WPI Section Ch, Week 8521, Derwent Publications Ltd., London, GB; Class L03, AN 85-125427 & JP,A,60 063 359 (TOYO ALUMINIUM KK) 11 April 1985 see abstract</p> <p>-----</p>	1

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

2

Date of the actual completion of the international search 3 April 1995	Date of mailing of the international search report 07.04.95
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Goossens, A

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No

PCT/RK 94/01383

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 6 H01G9/055

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 6 H01G

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 9240, Derwent Publications Ltd., London, GB; Class L03, AN 92-326897 & JP,A,4 231 440 (FURUKAWA ALUMINIUM) 20 Août 1992 voir abrégé --- DATABASE WPI Section Ch, Week 8521, Derwent Publications Ltd., London, GB; Class L03, AN 85-125427 & JP,A,60 063 359 (TOYO ALUMINIUM KK) 11 Avril 1985 voir abrégé -----	1
A		1



Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents



Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité où cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- "&" document qui fait partie de la même famille de brevets

2

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée 3 Avril 1995	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 07.04.95
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+ 31-70) 340-3016	Fonctionnaire autorisé Goossens, A