

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

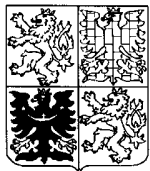
1999 - 1798

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl. ⁷:

C 25 D 11/10

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **21.05.1999**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **04.06.1998**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **1998/090164**

(33) Země priority: **US**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **13.09.2000**
(Věstník č. 9/2000)

(71) Přihlašovatel:

KEMET ELEKTRONICS CORPORATION,
Greenville, SC, US;

(72) Původce:

Melody Brian J., Greer, SC, US;
Kinard John T., Simpsonville, SC, US;
Lessner Philip M., Simpsonville, SC, US;

(74) Zástupce:

Kania František Ing., Mendlovo nám. 1a, Brno, 60300;

(54) Název přihlášky vynálezu:

**Elektrolyt pro anodické okysličování ventilových
kovů a způsob anodického okysličování
ventilových kovů**

(57) Anotace:

Elektrolytický roztok obsahující glycerin a sůl organické kyseliny, který má hodnotu pH menší než 7, je určen pro anodické okysličování kovů, zahrnující vytváření vrstvy na kovu například tantalu, při teplotě 150°C nebo vyšší.

Elektrolyt pro anodické okysličování ventilových kovů a způsob anodického okysličování ventilových kovů

Oblast techniky

Tak zvané ventilové kovy, to jest kovy tvořící přilnavé, elektricky izolující filmy tvořené anodickou oxidací, jako jsou hliník, titan, zirkon, křemík atd., se používají pro nanášení ve formě vrstev už po více než jedno století. Aplikují se v elektrolytických kondenzátorech, usměrňovačích, bleskojistkách a v součástkách, kde anodická vrstva nahrazuje tradiční elektrickou izolaci, jako jsou transformátory, motory, relé atd.

Dosavadní stav techniky

Kladně polarizované typické ventilové kovy, jako je hliník nebo tantal, se ve vhodném, to jest nekorozivním, vodném nebo částečně vodném elektrolytu pokryjí dielektrickou vrstvou stejnoměrné tloušťky. Při konstantní teplotě je tloušťka vrstvy úměrná přiloženému napětí a rychlost vytváření filmu je přímo úměrná proudové hustotě. Tyto vlastnosti podrobně popisuje L. Young v knize „Anodické filmy“ (1961, Academic Press, Londýn).

Tloušťka anodických filmů je navíc při konstantním napětí přímo úměrná absolutní, to jest Kelvinově, teplotě elektrolytu. Pro vrstvy vytvářené na tantalu při teplotách od 0 do 200°C, přiloženém napětí do 500 V a v té době pravděpodobně použitých glykol-borátových elektrolytech, kde tyto elektrolyty vždy obsahují volnou vodu produkovanou esterifikací, která dodává kyslík pro tvorbu vrstvy, tento jev dokázal A. F. Torrisi („Vztah barvy a jistých vlastností anodických tantalových vrstev“, Časopis elektrochemické společnosti, svazek 102, č. 4, duben 1955, str. 176 - 180).

Výše uvedený vztah napětí, teploty, proudové hustoty a tloušťky anodického filmu úspěšně využívají výrobci elektrolytických kondenzátorů při získávání

anodických vrstev různé tloušťky podle požadovaného napětí a kapacity hotového výrobku.

Anodová vrstva pro hliníkové kondenzátory se po leptání, kterým se zvětšuje její povrch, obvykle eloxuje pomalým protahováním přes řadu anodických okysličovacích nádrží. Každá nádrž je postupně více záporně polarizovaná ve srovnání s hliníkovou fólií. Pomalý pohyb fólie nádrží umožňuje vytvoření hraniční tloušťky filmu odpovídající rozdílu napětí mezi fólií a nádržemi s elektrolytem.

Při výrobě tantalových kondenzátorů se používají technické postupy práškové metalurgie, kterými se vytváří cívkové uspořádání kondenzátorů s hustotou podstatně menší než teoretickou a s velkou plochou vnitřního povrchu. Anodická elektrolytická vrstva se tvoří ponořením těla kondenzátoru do elektrolytu a zavedením proudu, obvykle konstantního, na tak dlouhou dobu, až napětí dosáhne požadované hodnoty. Tělesa anod se potom drží při tomto napětí, dokud se v mezerách mezi nimi nevytvoří film stejnoměrné tloušťky.

Po aplikaci vhodných katodových kontaktů vytvoří výše popsané anodové materiály pokryté anodickým filmem kladné desky polarizovaných kondenzátorů, ve kterých anodická vrstva slouží jako dielektrikum. Tyto součástky jsou ve srovnání se statickými kondenzátory charakteristické svou relativně vysokou kapacitou na jednotku objemu a relativně nízkými náklady na jednotku kapacity.

Polarizace těchto součástek se projevuje tak zvaným ventilovým jevem, kdy se při jmenovitém rozsahu napětí blokuje průchod proudu, pokud je ventilový kov polarizován kladně, a proud prochází při záporně polarizovaném ventilovém kovu. Na tomto principu pracovaly staré usměrňovače, které obsahovaly jako ventilový kov hliník nebo tantal.

Modifikace anodické oxidace, jejímž výsledkem jsou anodicky oxidované filmy s vysokou dielektrickou konstantou a malou tloušťkou na volt, je zjevně výhodná a vede k maximální kapacitě na jednotku plochy ventilového kovu při

daném napětí anodizace. C. Crevecoeur a H. J. DeWit v článku „Vliv krystalického oxidu hlinitého na anodické okysličování hliníku (předneseném na shromáždění Elektrochemické společnosti v Seattlu, Washington, 21. - 26. května 1978) uvádějí, že hliník anodizovaný ve velmi zředěném roztoku kyseliny citrónové vytváří "krystalický" anodický oxid tloušťky $8 \cdot 10^{10}$ m na volt, zatímco vrstva vytvořená v tradičních zředěných borátových elektrolytech má tloušťku $11 \cdot 10^{10}$ m na volt. Výsledkem je o 30 % vyšší kapacita vrstev vytvořených v roztoku karboxylové kyseliny.

Na dielektrické vlastnosti, to jest zbytkové napětí a dielektrickou konstantu, anodické vrstvy má značný vliv přítomnost i malého množství uhlíkového materiálu, který se do něho dostal při anodickém okysličování.

V americkém patentu č. 4 159 927 se uvádí, že elektrolyty pro anodické okysličování obsahující kromě roztoku kyseliny borité i malá množství hydroxy karbonových kyselin, to jest kyseliny vinné, kyseliny jablečné, kyseliny citrónové atd., vytvářejí anodický film na hliníku s menším než 1% obsahem uhlíku, ale s podstatně rozdílnými difúzními vlastnostmi, které se v porovnání s tradičními filmy bez obsahu uhlíkatých látek projevují mnohem pomalejší reakcí s vodou na hydratované látky. Ve vodných elektrolytech s malým obsahem hydroxy karbonových kyselin vznikají uhlíkaté látky. To však neplatí pro všechny elektrolyty.

Roztoky kyseliny borité ve formamidu způsobují na hliníku při teplotě 60 - 100°C vznik anodických vrstev s obsahem významného množství začleněných uhlíkatých látek („Vlastnosti a mechanismus tvorby silných eloxových filmů na hliníku způsobené nevodným systémem formamidu kyseliny borité“, S. Tajima, N. Baba a T. Mori, ElectroChemical Acta, 1964, svazek 9, str. 1509 až 1519).

V G. B. 2 168 383A se popisuje proces anodizace využívající aprotické polarizované rozpouštěcí roztoky kyseliny fosforečné nebo rozpustného aminofosfátu probíhající při teplotách nižších, než přibližně 30 °C. U anodických vrstev vytvořených v těchto elektrolytech na titanových ústřížcích byl prokázán

obsah začleněného uhlíkatého materiálu. („Mechanismus anodizace v titanu o vysoké čistotě“, H. W. Rosenberg, M. S. Cooper a Karl Bloss; předneseno na 7. mezinárodní konferenci o titanu „Titanium ‘92“, San Diego, Kalifornie, 1992).

Ue a spol. později prokázali, že anodická vrstva na anodicky okysličeném hliníku v bezvodém, to jest obsahujícím okolo 0,001 % vody, 4-butyrolaktonu obsahujícím kvartérní amoniové soli vykazuje 10 až 20násobné zlepšení dielektrické konstanty v porovnání s tradičními vodnými anodizačními elektrolyty, viz japonský patent č. 8-134693. Autoři tuto metodu anodického okysličování rozšířili přidáním bezvodých roztoků kvartérních amoniových solí kyslík obsahujících minerálních kyselin v ethylenglykolu a získali podobné, i když méně výrazné, zvýšení dielektrické konstanty anodových filmů na hliníku, viz japonský patent č. 8-134692. Autoři v odborném článku „Anodické okysličování ventilových kovů v bezvodých roztocích elektrolytu“ (Postupy elektrochemické společnosti, svazek 96-18, str. 84 - 95) dále tvrdí, že tuto metodu okysličování rozšířili na titan, zirkon, hafnium, niob a tantal, ale toto tvrzení nedokládají žádnými podpůrnými údaji. Růst anodické vrstvy v elektrolytech Ue a spol. je tradiční, pokud jde o kinetiku okysličování - vrstva narůstá do tloušťky závislé na napětí.

Zvýšení dielektrické konstanty anodických vrstev vznikajících na titanu v roztocích fosforečnanu s nízkým obsahem vody v 4-butyrolaktonu popisuje v příkladu 4 G. B. 2168383A, ve kterém se při 100V vytvořila dielektrická konstanta 8krát vyšší než při tradičně tvořeném oxidu tantalu. Podle dále předložené přílohy v příkladu č. 7 zvyšuje kapacitu anodický oxid titanu vyrobený při 500 V v roztoku fosforečnanu s nízkým obsahem vody s N-metyl-2-pyrrolidonem více než 30krát oproti stejné ploše povrchu tantalu anodicky okysličeného při 500 V v tradičním elektrolytu.

Výše uvedené způsoby anodického okysličování, které zvyšují dielektrickou konstantu anodického oxidu, mají však při výrobním procesu anodického okysličování velké nedostatky a omezení. Kvartérní amoniové soli jsou drahé a

obtížně se získávají. Aminy, jako je pyridin a pikoliny, které tvoří fosfátové soli rozpustné v elektrolytu, mají sklon k toxicitě a velmi nevábny pach. Mnoho nejvhodnějších rozpouštědel, jako jsou 4-butyrolakton, N-alkyl-2-pyrolidony, dimetylformamid, dimetylsulfoxid atd., je toxických, hořlavých, nebo jejich náplň v zařízení pro anodické okysličování narušuje těsnění oběžných čerpadel, atd.

Navíc je ve výrobním prostředí velmi obtížné udržovat elektrolyty založené na polarizovaných rozpouštědlech v nevodných podmínkách. Snížení zlomového napětí anodické vrstvy a účinnosti anodického okysličování u fosfátových roztoků v aprotických rozpouštědlech obsahujících více než 2 % vody popisuje G. B. 2168383A, zatímco Ue a spol. popisuje tři rozdílné činitele tloušťky oxidu na volt s růstem obsahu vody v elektrolytu 0,03 % (výše citovaný článek Postupů elektrochemické společnosti, str. 86).

Účelné jednoduché vytlačení vody ohřátím anodizačních elektrolytů na teploty nad bodem varu vody je neproveditelné vzhledem k nadměrnému odpařování rozpouštědla, zvýšenému nebezpečí požáru, ztrátě těkavých aminů a reakci rozpouštědel s rozpuštěnou látkou. Při vyšších teplotách reaguje 4-butyrolakton s aminy a fosfáty, dimetylsulfoxid se přeměňuje na dimetylsulfid, dimetylsulfon a alkyl amidy reagují s fosfáty a tvoří fosforamidy, atd.

Americký patent č. 5211832 se pokusil snížit obsah vody jednoduchým trikem - využitím metod, rozpouštědel atd. podle G. B. 2168383A a nahrazením kyseliny kyselinou polyfosforečnou, bohužel však bylo zjištěno, že to vede k výrobě anodických filmů oxidu titaničitého s dielektrickou konstantou okolo 20. Podle G. B. 2168383A je tato hodnota několikrát menší než hodnota při použití kyseliny orthofosforečné.

Je žádoucí získat pro anodické okysličování elektrolyt nebo řadu elektrolytů schopných produkovat anodické filmy s vysokou dielektrickou konstantou a malým množstvím kazů. Důležitá je dále tepelná stabilita tak, aby bylo možné

udržovat obsah vody na dostatečně nízké úrovni pomocí samotného ohřevu, to jest bez potřeby působení podtlaku atd.. Je třeba získat bezpečné komponenty s nízkou toxicitou, bez nepříjemného zápachu, s pH blízkým neutrální hodnotě, to jest složení příznivé pro pracovníky, s nízkými pořizovacími náklady pro možnost zavedení hromadné výroby. Žádoucí je také základní stabilita složení elektrolytu po celou dobu životnosti, aby nebylo třeba častého provádění analýz a přidávání komponentů pro zachování jeho složení, a dále jeho relativně nízký odpor, aby se tvořily anodické filmy stejnoměrné tloušťky s proměnným oddělením povrchů anody a katody.

Příbuzná přihláška č. 08/948783 popisuje použití elektrolytů skládajících se z roztoků dvojsytného fosforečnanu draselného rozpuštěných v glycerinu, s obsahem vody menším než 0,1 hmotnostních procent. Při stálé teplotě těchto elektrolytů nad 150°C se mohou používat při produkování anodicky oxidovaných filmů na ventilových kovech neomezeně rostoucích po přiložení stálého napětí. Tyto elektrolytické roztoky mají pH větší než 7. U roztoků dvojsytného fosforečnanu draselného byla také zjištěna jejich značná stabilita, pokud jde o odolnost proti polymerování glycerinu, navzdory faktu alkalické hodnoty pH těchto roztoků.

U ostatních solí tvořících s glycerinem alkalické roztoky, jako jsou octan draselný, mravenčan draselný, hydrogenuhličitan draselný, hydrogenuhličitan sodný, mravenčan lithný a salicylát sodný, bylo zjištěno, že tvoří glycerinové elektrolyty, které mohou ve výchozím stavu produkovat anodické filmy stejně neomezené tloušťky jako roztok dvojsytného fosforečnanu draselného popsany v příbuzné přihlášce č. 08/948783.

S výjimkou dvojsytného fosforečnanu draselného využití solí tvořících glycerinové alkalické roztoky vede k vytvoření nestabilních roztoků, ve kterých glycerin polymerizuje způsobem popsáným Minerem a Daltonem v A. C. S. monografii (Reinhold Publishing Corp., N. Y., 1953, 366 - 369). Tato

polymerizace znemožňující neomezený nárůst tloušťky anodických vrstev je spojena s růstem viskozity a odporu. Odpor během 2 až 3 dnů vzrůstá třikrát.

Podstata vynálezu

Předmětem vynálezu je elektrolytický roztok s pH menším než 7, obsahující glycerin a organickou sůl, anorganickou sůl nebo směs obojího. Vynález dále řeší elektrolytický roztok s obsahem vody menším než 0,1 hmotnostních procent a roztok připravený smícháním glycerinu a solí nebo jejich kyselých a bazických ionogenů a ohřátý na teplotu nad 150°C.

Vynález je dále zaměřen na způsob anodického okysličování kovu a tvorby povrchové vrstvy v uvedeném elektrolytickém roztoku. Přednostně se týká ventilových kovů, jako je tantal, a vrstva se vytváří při teplotách 150°C a vyšších.

Rozumí se, že jak předchozí obecný, tak následující podrobný popis slouží pouze jako příklad a vysvětlení a neomezují tak prezentovaný vynález.

Příklady provedení vynálezu

Vynález se zabývá tvorbou anodických vrstev vznikajících na ventilových kovech anodickou polarizací v tekutém elektrolytu za podmínek, které při stálém a relativně malém stejnosměrném napětí, to jest napětí menším než 100 V, vedou k tvorbě přilnavých, souvislých, neporózních vrstev. Tento druh anodického okysličování neomezené tloušťky se liší od tradičního anodického okysličování, kde je tloušťka anodických vrstev přímo úměrná přiloženému napětí a absolutní teplotě elektrolytu.

Vynález se týká glycerinových elektrolytů s pH menším než 7 vhodných pro anodické okysličování při teplotách nad 150°C, s neomezeným růstem tloušťky vytvářené vrstvy. Díky nízkému pH nejsou elektrolyty podle vynálezu náchylné k polymerování glycerinu.

Elektrolyty se vyrábějí rozpouštěním soli organické kyseliny solné, anorganické kyselé soli, nebo jejich směsí v glycerinu nebo vyráběním kyselých solí in situ přidáváním kyselých a bazických ionogenních komponentů do glycerinu. Smícháním se rozumí smíchání kyselých solí, smíchání bazických solí, nebo smíchání kyselých a bazických solí. Roztok se ohřál na teplotu kolem 150°C a objem vody se snížil pod 0,1 hmotnostních procent. Elektrolyt se pak může používat k výrobě anodicky okysličených vrstev s neomezeným nárůstem tloušťky.

Hodnota pH je pod asi 7, nejlépe však mezi 5 a 6.

Vhodné organické a nebo anorganické kyselé soli obsahují P-toluensulfonát sodný, hydrogensíran draselný a jednosytný vinan draselný.

Jinak vhodné kyselé soli se vytvářejí v místě přidávání kyselých a bazických složek ionogenu. Přírodní sůl ionogenu zabraňuje spotřebování kyselých složek elektrolytu při výrobě esterů s vyloučením vody vyskytující se v kyselých roztocích nad 150°C . V nejlepším případě se organická sůl kombinuje s netěkavou organickou nebo anorganickou kyselinou. Vhodné soli obsahují octan draselný, hydrogenuhličitan sodný a formiát draselný. Vhodné anorganické kyseliny obsahují kyselinu sírovou. Vhodné anorganické kyseliny obsahují P-toluensulfonovou kyselinu a kyselinu vinnou. V nejlepším případě se octan draselný míchá s kyselinou sírovou a vinnou.

Elektrolytický roztok podle vynálezu se může použít k výrobě anodických vrstev na většině typů kovů, včetně tak zvaných ventilových kovů jako jsou hliník, tantal, niob, titan, zirkon, křemík. Nejvíce používaným ventilovým kovem je tantal.

Anodické vrstvy, vytvořené v elektrolytickém roztoku podle vynálezu, se tvoří s konstantním napětím, tloušťka vrstvy bývá přibližně úměrná času působení napětí při konstantní teplotě kolem 150°C . Rychlost tvoření vrstev v těchto roztocích je funkcí na přiloženém napětí a teplotě elektrolytu. Není známo, že by velikost tloušťky filmu vyráběná podle vynálezu byla omezena.

Rychlost růstu vrstvy je závislá na přiloženém napětí a na podmínkách anodického okysličení podle vynálezu. Povrch anod kondenzátorů vyrobených z tantalu práškovou metalurgií je anodicky okysličen při konstantním napětí a stejnosměrném proudu. Vytváří se vnější anodická vrstva, která je mnohem silnější než anodické vrstvy pokrývající vnitřní povrch anody, to jest na vnitřním povrchu anodická vrstva narůstá pomaleji, protože dochází k úbytku napětí v elektrolytu na štěrbinách povrchu anod. Tento rozdíl tloušťky vrstev, kde silnější anodická vrstva pokrývá vnější obal těla anody, lze s výhodou využít pro účely popsané v americkém patentu č. 4 131 520, který je zde začleněn ve formě odkazů, konkrétně jde o výrobu silnějších vrstev, které jsou odolné vůči mechanickému poškození a namáhání elektrickým polem. Přitom se udržuje relativně tenká vnitřní vrstva a tím se maximalizuje kapacita zařízení.

Elektrolytické roztoky podle vynálezu lze aplikovat neomezeně, zahrnují výrobu elektrolytických kondenzátorů, usměrňovačů, bleskojistik a zařízení, v kterých anodické vrstvy nahrazují tradiční elektrickou izolaci, jako jsou speciální transformátory, motory, relé atd. Navíc díky stejnoměrnosti získané vynálezem, je možné elektrolytické roztoky podle vynálezu použít k výrobě lékařských implantátů, kde je požadovaná minimalizace indukovaného proudu. Rychlost růstu vrstvy dosažená vynálezem umožňuje výrobu praktických nelepivých povlaků pro konektory a instalačních látek z ventilových ocelí a slitiny.

Vynález bude dále popsán v odkazech na následující příklady. Vynález se v žádném případě neomezuje na aplikaci těchto příkladů.

Příklady provedení vynálezu

Příklad 1

Příklad porovnává chování kyselé soli a dvojsytného fosforečnanu draselného při anodickém okysličování v glycerinovém elektrolytu. Ukazuje se,

že jejich anodické reakce jsou podobné. Elektrolyt z kyselé soli se připravuje na místě rozpuštěním 5,1 gramů octanu draselného (přibližně 1/20 molu) a 4,9 gramů koncentrované kyseliny sírové (přibližně 1/20 molu) v 280 gramech 99,7% syntetického glycerinu v 250 ml nerezové ocelové kádince. Roztok se ohřál na 190°C. Elektrolyt měl zpočátku podle lakmusového testu pH přibližně rovno 2. Při teplotě 180° – 190°C trvající přes 2 hodiny vystoupí pH na hodnotu přibližně rovnou 4.

Elektrolyt byl použit k anodickému okysličení vrstvy tantalového štítu při 30 voltech. Po 45 minutách při teplotě 180 – 190°C bylo zjištěno, že tloušťka je stejná jako tloušťka oxidu vzniklého při 75 voltech a teplotě 85°C. Štítek byl vrácen do elektrolytu a pokračovalo okysličování s neomezeným nárůstem tloušťky při zvyšování proudu (z 1 miliampéru na 10,7 miliampér) po celkovou dobu 2 hodin 23 minut při teplotě 175° – 180°C.

Po přidání přibližně 0,2 hmotnostních procent vody se okamžitě snížil proud z 10,7 na méně než 4,0 miliampéry.

Příklad 2

Tento příklad ukazuje, že elektrolyt z kyselé soli v příkladě 1 nepolymerizuje glycerin a že probíhá anodické okysličování s neomezeným nárůstem tloušťky. Elektrolyt byl v příkladě 1 udržován při teplotě 150°C ± 15°C tři dny. Elektrolyt se potom používal k anodickému okysličení tantalového štítu při 30 voltech a teplotě 151°C - 152°C. Po 2 hodinách byla tloušťka oxidační vrstvy stejná jako vrstvy vyráběné konvenčními metodami anodického okysličování při 95 – 100 voltech a při teplotě 85°C.

Příklad 3

Tento příklad ilustruje neomezený nárůst tloušťky nekorodující vrstvy na hliníkovém štítu ponořeném v elektrolytu kyseliny vinné.

Čas (minuty)	Proud (mA)
5	0,61
10	0,55
15	0,59
30	0,74
45	0,72
60	0,75
90	0,82
100	0,89

U elektrolytu v **příkladě 1** byla při teplotě $170^{\circ} - 180^{\circ}\text{C}$ zjištěna důlková koroze na hliníkových štítcích. Elektrolyt kyseliny vinné (s ohledem na korozi je známé to, že víno je mnohem méně agresivní vůči hliníku než sulfáty) byl připraven rozpuštěním 5 gramů octanu draselného (přibližně 1/20 molu) a 7,5 gramech kyseliny vinné (přibližně 1/20 molu) v 275 gramech glycerinu v 250 ml nerezové ocelové kádince. Roztok se ohřál na 190°C . Zpočátku měl podle lakmusového testu pH přibližně rovno 3. Elektrolyt se udržoval přes noc při teplotě 150°C a hodnota pH dosáhla přibližně 6.

Elektrolyt se používal k anodickému okysličení hliníkového štítku 25,4 mm x 76,2 mm, (B 99,9%) při 30 voltech o teplotě $174^{\circ}\text{C} - 182^{\circ}\text{C}$. Výše uvedené hodnoty proudu ukazují, že bylo prokázáno anodické okysličení s neomezeným růstem tloušťky vrstvy, u kterých byla zjištěna jeho průhlednost a neporéznost (nekorodovaný).

Příklad 4

Tento příklad ilustruje nutnost přítomnosti ionogenu v glycerinovém elektrolytu. Tantalový štítek se ponořil v 250 ml nerezové ocelové kádince do

glycerinu. Tantalový štítek byl kladně zmagnetizován. Při teplotě $180^{\circ}\text{C} \pm 15^{\circ}\text{C}$ bylo přiložené napětí 30 voltů po dobu 1,5 hodiny, potom ještě při $150^{\circ} - 160^{\circ}\text{C}$ na dalších 18 hodin a 10 minut. Bylo zjištěno, že tantalový štítek nebyl anodicky okysličen, kromě projevů koroze na hranách.

Příklad 5

Tento příklad ilustruje neomezený růst tloušťky vrstvy u jiného glycerinového elektrolytu a kyselé soli. Elektrolyt se připravoval rozpuštěním 1 gramu P-toluensulfonátu sodného v 285 gramech glycerinu. Roztok elektrolytu měl podle lakmusového testu pH přibližně rovno 5. Odpor při 1 kHz byl 2040 ohmů/cm při 160°C . Elektrolyt byl použit k anodickému okysličení vrstvy tantalového štítku při 30 voltech. Po 20 minutách bylo zjištěno, že tloušťka je stejná jako při konvenčním oxidačním okysličení při 105-110 voltech a teplotě 85°C .

Příklad 6

Tento příklad ilustruje stabilitu roztoků kyselých solí v glycerinu s ohledem na odolnost vůči polymerizaci glycerinu. Elektrolyt v příkladě 5 se skladoval 9 dní při teplotě $160^{\circ}\text{C} \pm 10^{\circ}\text{C}$. Elektrolyt byl potom použit k anodickému okysličení tantalového štítku při 30 voltech a teplotě 154°C . Po 30 minutách bylo zjištěno, že tloušťka je stejná (na tloušťku vrstvy se usuzuje srovnáváním stupnice barev oxidů při okysličování vzorků anod při různých napětích a teplotě 85°C) jako při výrobě využívající konvenční anodické okysličování při 60-65 voltech a 85°C . Očekávané napětí při 154°C pro konvenční anodické okysličování je dáno následujícím vzorcem:

$$V_2 = V_1 (T_2 / T_1) = (30) (427/358) = 36 \text{ voltů}$$

kde: $V_1 = 30 \text{ voltů}$

$V_2 = \text{očekávané napětí}$

$$T_1 = 358^{\circ}\text{C} \ (85^{\circ}\text{C})$$

$$T_2 = 427^{\circ}\text{C} \ (154^{\circ}\text{C})$$

Takže sledovaná tloušťka při 60 – 65 voltech je mnohem větší než tloušťka očekávaná při 36 voltech konvenčního anodického okysličování. To ukazuje na zvýrazněný jev neomezeného nárůstu tloušťky.

Po dalších dvou dnech skladování při 135°C se zjistilo, že elektrolyt měřený lakmusovým papírkem má pH přibližně rovné 5 a odpor při 1 kHz byl 2040 ohmů/cm při 160°C . Tyto vlastnosti jsou skutečně totožné s vlastnostmi nově připraveného elektrolytu.

Příklad 7

Tento příklad ukazuje, že odpor roztoků kyselých solí může být snížen na vhodnou úroveň pro komerční použití zvýšením koncentrace soli.

P- toluenový sulfonát sodný v 285 g glycerinu	Odpor při 1 Khz (ohm-cm/ 160°C)
1	2040
1	420
10	250

Odborníkovi v oboru je jasné, že složení a způsoby podle vynálezu je možné různě modifikovat a upravovat bez odchýlení se od podstaty a rámce vynálezu. Takže se předpokládá, že vynález zahrnuje modifikace a obměny za předpokladu, že tyto spadají do rozsahu připojených nároků a jejich ekvivalentů.

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Elektrolytický roztok obsahující glycerin a přinejmenším jednu kyselou organickou sůl, anorganickou sůl nebo jejich směs, s hodnotu pH menší než 7.
2. Elektrolytický roztok podle nároku 1, vyznačující se tím, že se vyrábí rozpuštěním kyselé soli v glycerinu a ohřátím roztoku na teplotu nad 150°C.
3. Elektrolytický roztok podle nároku 2, vyznačující se tím, že kyselou solí je P-toluensulfonát.
4. Elektrolytický roztok podle nároku 1, vyznačující se tím, že je vyrobený přidáním kyselých a bazických ionogenních složek do glycerinu a ohřátím roztoku na teplotu nad 150°C.
5. Elektrolytický roztok podle nároku 4, vyznačující se tím, že obsahuje octan draselný a kyselinu sírovou nebo vinnou.
6. Elektrolytický roztok podle nároku 1, vyznačující se tím, že má objem vody menší než 0,1 hmotnostního procenta.
7. Elektrolytický roztok podle nároku 1 s hodnotou pH mezi 5 a 6.
8. Způsob anodického okysličování kovů zahrnující tvorbu vrstvy na kovu v roztoku elektrolytu podle nároku 1.
9. Způsob podle nároku 8, vyznačující se tím, že kovem je ventilový kov.

13.07.99
- 15.

10. Způsob podle nároku 9, vyznačující se tím, že kovem je tantal.
11. Způsob podle nároku 8 vyznačující se tím, že zahrnuje navíc vytváření další vrstvy při teplotě 150°C nebo vyšší.

•
•
•
•

•
•
•
•