

199305

199305



MEMORIA DESCRIPTIVA

PATENTE DE INVENCION.

PAIS : ESPAÑA.

DURACION : 20 AÑOS.

OBJETO : "UN PROCEDIMIENTO DE GRABADO ELECTROLITICO
"DE TANTALIO PARA ELECTRODOS DE CONDENSADOR".

A nombre de : INTERNATIONAL GENERAL ELECTRIC COMPANY, INC.

Residente en: NUEVA YORK, 570 Lexington Avenue.

Nacionalidad: NORTEAMERICANA.

(P. 763 M/F)
(Dkt. 85819)



24 AG 1951

La presente invención se refiere a un procedimiento para grabar electrolíticamente el tantalio destinado a ser usado en los electrodos de los condensadores electrolíticos.

Si se compara con los distintos metales empleados como electrodos en los condensadores, el uso del metal tantalio proporciona un dispositivo provisto de más estables características eléctricas y de mayor duración en comparación con los condensadores análogos hechos de otros metales como, por ejemplo, el aluminio. Siendo un metal caro el tantalio, es importante conseguir un área máxima de superficie por unidad de peso, con el fin de que sea la menor posible la cantidad de metal tantalio por unidad de capacitancia. El grabado aumenta considerablemente el área efectiva de la superficie de los electrodos, aumentando por tanto de manera correspondiente la capacidad eléctrica por unidad de área proyectada de electrodo, o sea el valor capacitivo de un determinado tamaño de electrodo.

Desgraciadamente, sin embargo, el tantalio es un material muy inerte y a consecuencia de ello los métodos conocidos para grabar metales han tenido poco éxito cuando se han aplicado al tantalio, traduciéndose bien en una falta absoluta de grabado o en una acción de pulimentación que, naturalmente, puede reducir de hecho el área efectiva de la superficie original.

Por ejemplo, según un conocido método, el metal que se tiene que grabar es hecho pasar por un baño de grabado con sus superficies mantenidas en íntimo contacto con pantallas de un material metálico inferior, preferiblemente, al metal que hay que grabar en la serie electromotriz. Según este método, el baño de grabado está constituido por una solución acuosa de ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido fluorhídrico, sosa cáustica o similares tal que el anión del electrolito forma compuestos solubles con el metal que se está grabando. Los ensayos realizados con este método demuestran que, al grabarse tantalio, la superficie efectiva podía ser aumentada en su área solamente en un 20%, es decir, en una proporción máxima de grabado de 1.2.

A este propósito, la relación de grabado puede ser definida como la relación entre el área de la superficie efectiva de un condensador electrolítico y el área proyectada, o como la relación entre el área de superficie total después del grabado y el área de la superficie antes del grabado, o como la relación entre la capacitancia grabada y la capacitancia sin grabar. En general, para justificar el coste adicional del procedimiento de grabado debe conseguirse una relación



40 de cuando menos 1.5.

Por consiguiente, constituye un objeto de la presente invención crear un método para el grabado de tantalio gracias al cual puedan conseguirse relaciones de grabado iguales y superiores a 1.5.

45 También constituye un objeto de la presente invención la creación de electrodos de condensador de tantalio grabado cuya relación de grabado sea de por lo menos 1.5.

En el adjunto dibujo, las Figs. 1 y 2 representan un condensador electrolítico de un tipo en el cual pueden usarse los electrodos de la presente invención ; la Fig. 3 es una vista aumentada en sección transversal de una hoja de tantalio sin grabar ; la Fig. 4 es una vista aumentada en sección transversal de una hoja de tantalio grabada por el procedimiento conocido descrito anteriormente, y la Fig. 5 es una vista análoga de una hoja o electrodo de tantalio según la presente invención.

55 Según la presente invención, el material de electrodo de tantalio como ánodo - con acero inoxidable u otro metal adecuado cualquiera como cátodo - es grabado electrolíticamente en un baño o solución electrolítica que comprende un disolvente el cual incluye cuando menos el 6.5% en peso de metanol y vestigios de agua, es decir, de
60 3.000 a 50.000 partes en peso de agua por millón de partes de solución, y una sal inorgánica soluble en metanol disuelta en ella. Preferiblemente, el disolvente consiste enteramente en metanol y vestigios de agua, aunque pueden emplearse en combinación con el metanol otros líquidos orgánicos inertes susceptibles de mezcla con el metanol siempre que el disolvente contenga cuando menos el 6.5% en peso
65 de metanol y vestigios de agua. Ejemplos de tales líquidos orgánicos adicionales están constituidos por etileno-glicol, alcohol etílico, alcohol isopropílico, nitrobenzol, glicerina, dietileno-glicol, éter monoetílico y formamida.

70 En cuanto a la sal componente del baño es importante el que ella, o la solución resultante de ella, no forme película, es decir que no forme película protectora alguna de óxido u otra sobre el tantalio. Se ha comprobado que los hálidos inorgánicos solubles en metanol, y particularmente los fluóridos, son especialmente adecuados, describiéndose a continuación con referencia a ellos las características específicas de la invención. Ejemplos de fluóridos adecuados están constituidos por el fluoruro de amonio, bifluoruro de amonio, fluoruro de plomo, fluoruro de calcio, fluoruro de sodio, fluoruro
75



de cobre y fluoruro de berilio. Ejemplos de otras sales que han
 80 sido empleadas con buenos resultados están constituidos por los
 cloruros solubles en metanol, los tiocianatos, nitratos y otros,
 como el cloruro de níquel, el tiocianato de amonio, el cloruro de
 litio, el nitrato cúprico, el tiocianato potásico, el bromuro potá-
 85 sico, el yoduro sódico y otros. Sin embargo, se prefiere el fluoru-
 ro amónico o el bifluoruro amónico o una combinación de ambos por
 ser perfectamente solubles en metanol, etileno-glicol, glicerina y
 similares los fluoruros amónicos, proporcionando así soluciones
 electrolíticas de gran conductividad con una baja caída de voltaje
 a través de la celda electrolítica. La tabla siguiente reproduce
 90 los porcentajes en peso de las composiciones de distintos baños
 de fluoruro de amonio que han sido empleados con éxito.

	<u>NH4F</u>	<u>NH4F.HF</u>	<u>Metanol</u>	<u>Etileno-glicol</u>	<u>Alcohol isopropílico</u>
		0.62	99.38		
	1.24		98.76		
95		1.24	98.76		
	0.62	0.62	98.76		
	2.50		97.50		
		2.50	97.50		
	1.25	1.25	97.50		
100	0.77	1.53	57.50	40.2	
		2.3	57.50	40.2	
	1.15	1.15	57.50	40.2	
	0.6	1.2	57.00	41.2	
		2.2	56.70	41.1	
105	1.0	1.0	41.0	57.0	
	2.0		41.0	57.0	
		2.0	41.0	57.0	
	2.05	2.05	40.1	55.8	
	4.1		40.1	55.8	
110		4.1	40.1	55.8	
		4.2	39.2	56.6	
		1.6	32.4	66.0	
	1.3		31.8	66.9	
		1.3	31.8	66.9	
115		4.1	31.3	56.9	7.7
		3.8	24.7	71.5	
		6.1	6.9	87.0	
		6.1	6.7	87.1	
		6.1	6.5	87.4	

120 Cada uno de dichos baños contenía también indicios de agua que
 son indispensables para conseguir una relación de grabado de por lo
 menos 1.5 independientemente de la solubilidad del fluoruro o fluo-
 ruros u otras sales en el componente alcohólico u orgánico del baño.
 Se ha comprobado que la cantidad necesaria de agua es crítica, encon-
 125 trándose su minimum en cuando menos 3.000 partes por millón de partes



24 Ago. 1958

130 en peso de solución y su máximo en las cantidades preferidas que
 varían según la sal empleada y el espesor o calibre del electrodo
 que se graba. Cuando se emplean fluoruros, el agua está presente en
 cantidades comprendidas entre aproximadamente 3.000 partes y aproxi-
 135 madamente 14.000 partes en peso por millón de partes de la solución
 "ppm.", con un mínimo preferido de por lo menos 3.500 partes por
 millón. Para una hoja de .0125 mm. preferimos de 3.500 a 4.500 ppm
 en las soluciones de fluoruro, mientras que para hojas de mayor es-
 140 pesor, como por ejemplo de .0375 mm., el contenido de agua preferi-
 do es de 7.000 a 9.000 ppm. Como la rapidez de grabado aumenta al
 aumentar el contenido del agua en una determinada solución de fluo-
 ruro, y como un electrodo de un determinado calibre sería naturalmen-
 te atravesado y la relación de grabado reducida por tanto más rápida-
 mente que en el caso de un electrodo de mayor calibre en igualdad
 140 de condiciones de corriente y de tiempo, resultará evidente que, en
 general, dentro de definidos límites críticos será admisible una
 cantidad de agua tanto mayor cuanto más grueso sea el electrodo.
 Mientras que el contenido de agua es importante para obtener el gra-
 bado deseado, su presencia o ausencia o una variación del contenido
 145 de agua no cambia prácticamente la conductividad específica de un
 baño determinado.

Como ejemplo específico de la manera en que la relación de gra-
 bado es afectada por el contenido de agua de los electrolitos dare-
 mos el siguiente : muestras de electrodos de tantalio de un espesor
 150 de .04 mm. de misma área fueron sumergidas como ánodo en soluciones
 electrolíticas de fluoruro amónico y bifluoruro amónico en alcohol
 metílico absoluto que no diferían entre ellas sino por su contenido
 de agua. Las muestras en cada solución fueron sometidas a una co-
 rriente de 0.2 amperios equivalente a una densidad de corriente de
 155 4.650 amperios por cm² durante un período de diez minutos. Las va-
 rriaciones de la relación de grabado al variar el contenido de agua
 de las soluciones están indicadas a continuación :

	<u>Agua</u> <u>PPM</u>	<u>Relación</u> <u>de Grabado</u>
160	2.000	1.1
	5.000	1.68
	8.000	3.3
	11.000	2.4
	14.000	1.83
165	17.000	1.49

El efecto de todo contenido particular de agua variará hasta

24 AGO. 195



cierto punto al variar la densidad de la corriente, pero, hablando en general, puede conseguirse una relación de grabado satisfactoria según la presente invención empleando una densidad de corriente comprendida entre .775 y 7.750 amperios por cm², con un valor preferido de 1.550 a 3.100 amperios por cm² para el contenido óptimo de agua.

Con ciertas soluciones, se han obtenido relaciones de grabado de 6.5 o más. Una de tales soluciones contenía, en peso, el 58% de metanol, el 39.8% de etileno-glicol y el 2.2% de bifluoruro amónico, más aproximadamente 4.200 ppm de agua a 20-25° C. Esta solución proporcionó una relación de grabado de 6.65.

Como era de prever, un aumento de la temperatura de la solución de grabado se traduce en un más activo grabado. Generalmente, sin embargo, el procedimiento de grabado puede ser aplicado satisfactoriamente dentro de un alcance total de 20-65° C., con límites preferidos, dentro de este alcance total, que dependen del voltaje de formación considerado para crear la película dieléctrica en la superficie del electrodo después del grabado. Por ejemplo, cuando se considera un bajo voltaje de formación, se prefiere una temperatura de grabado de 20-35° C., mientras que para elevados voltajes de formación se prefiere un alcance de temperatura de 35 a 50° C. Como también era de prever, el grado de grabado variará con el tiempo total de tratamiento, mientras que el voltaje requerido variará con la conductividad o resistividad específica de la solución de grabado y la distancia entre el ánodo y el cátodo.

Como se dijo anteriormente, el fluoruro o los fluoruros amónicos pueden ser sustituidos por otros fluoruros solubles en las mezclas disolventes constituidas esencialmente por metanol y un indicio de agua. Por ejemplo, se han conseguido relaciones de grabado superiores a 1.5 sustituyendo los fluoruros amónicos con otros fluoruros inorgánicos solubles, como por ejemplo fluoruro sódico, fluoruro de plomo, fluoruro cálcico, fluoruro cúprico y fluoruro de berilio. Específicamente, usando como disolvente metanol más aproximadamente 3.000 a 5.000 partes por millón de agua, se obtuvo de una solución saturada de fluoruro cúprico una relación de grabado de 2.16, de una solución de 7% de fluoruro de berilio una relación de grabado de 2.84 y de una solución de 1.24% de fluoruro de sodio una relación de grabado de 2.25. Soluciones similares de 0.84% de bifluoruro de plomo y 9.25% de fluoruro de calcio proporcionaron también relaciones de grabado



24 JUL 1951

superiores a 1.5, siendo la relación del fluoruro cálcico de aproximadamente 2.26.

210 Como se ha indicado anteriormente, las sales solubles en alcohol distintas de los fluoruros pueden ser empleadas con buenos resultados para grabar tantalio con una relación de grabado de por lo menos 1.5 siempre que la solución de grabado contenga la cantidad de agua adecuada. En muchos casos, las cantidades preferidas y mínimas del agua necesaria para conseguir la relación de grabado deseada aumentan considerablemente cuando se substituyen los fluoruros con
215 dichas otras sales, como resulta de los ejemplos siguientes.

Se hizo una solución de 1:1 en volumen de metanol y etileno-glicol con 10 gramos por litro de cloruro de litio, añadiéndosele varias cantidades de agua. La composición en peso de la solución base era :

220	Metanol	41.4 %
	Etileno-glicol	47.6 %
	Cloruro de litio	1.0 %.

Las adiciones de agua a la solución anterior surtieron el efecto siguiente sobre la relación de grabado :

225	<u>Agua añadida (PPM)</u>	<u>Relación de grabado</u>
	0	1.1
	2.000	1.3
	6.000	2.16
	10.000	2.32

230 Otra solución del 40.9% de metanol (en peso), 57.1% de etileno-glicol y 2.0% de tiocianato amónico (NH4CNS) dió los resultados siguientes al efectuarse las adiciones de agua :

235	<u>Agua añadida (PPM)</u>	<u>Relación de grabado</u>
	0	1.15
	2.000	1.16
	4.000	1.35
	6.000	1.71
	8.000	1.66

240 Una solución de 50 gramos de NiCl₂.6H₂O en 1 litro de metanol, cuya composición en peso es 94% de alcohol metílico y 6% de sal. El efecto de las adiciones de agua sobre la relación de grabado de esta solución, que contenía ya el agua de hidratación (aproximadamente 22.000 ppm) se indica a continuación :

245	<u>Agua añadida (PPM)</u>	<u>Relación de grabado</u>
	0	1.26
	2.350	3.51
	4.700	3.58
	7.050	3.95

24 AGO



250	9.400	3.66
	11.750	3.87
	14.100	3.96
	16.450	2.98
	18.800	2.46

255 Se ensayó una solución consistente en el 4.5% en peso de nitrato cúprico y el resto (95.5%) de metanol para comprobar los efectos de las adiciones de agua, obteniéndose los resultados siguientes :

	<u>Agua añadida (PPM)</u>	<u>Relación de grabado</u>
	0	1.90
	2.200	1.78
260	4.400	1.54
	6.600	1.04
	8.800	1.04

265 También en este ensayo había una considerable cantidad de agua de hidratación en la solución preparada, de modo que el curso de la relación de grabado al realizarse ulteriores adiciones de agua va constantemente hacia abajo.

270 Se preparó otra solución consistente en el 96% en peso de metanol y el resto (4%) de cloruro cálcico anhidro. Se indica a continuación la variación de la relación de grabado al variar el contenido de agua :

	<u>Agua añadida (PPM)</u>	<u>Relación de grabado</u>
	0	1.25
	2.000	1.21
	4.000	1.26
275	6.000	1.38
	10.000	1.69
	14.000	2.58
	18.000	2.28
	22.000	4.10
280	26.000	3.39
	30.000	3.63

285 Se ensayó una solución del 96% en peso de metanol y 4% de tiocianato potásico obteniéndose los resultados indicados a continuación :

	<u>Agua añadida (PPM)</u>	<u>Relación de grabado</u>
	0	1.0
	4.000	1.18
	8.000	1.36
290	12.000	1.67

290 También se ensayaron soluciones de hidróxido potásico, fosfato potásico bibásico, acetato de magnesio, sulfhidrato de sodio y sulfato cúprico en metanol, pero no dieron buenos resultados bien por una incipiente formación de película bien por la producción de reac-



ciones secundarias incontrolables.

295

Es evidente que la conductividad de la solución de grabado y por tanto el tiempo necesario para un determinado grado de grabado variará de acuerdo con la cantidad de una determinada sal soluble contenida en la solución. La presente invención no se limita a concentración determinada alguna siempre que esté presente una cantidad de sal suficiente para producir una celda conductiva o, en otras palabras, suficiente para hacer pasar corriente de la densidad mínima necesaria para efectuar el grabado en un determinado tiempo de tratamiento. La cantidad máxima de sal que puede ser usada es la que produce una solución saturada de la misma, y con tales soluciones se obtiene en un espacio mínimo de tiempo un determinado grado de grabado.

300

305

Los resultados de la presente invención están perfectamente ilustrados por la comparación de las Figs. 3-5 del dibujo. La Fig. 3 representa una sección transversal fotomicrográfica de un electrodo de tantalio de .025 mm antes del grabado ; la Fig. 4 representa una sección transversal fotomicrográfica, vista con el mismo aumento, de un electrodo de tantalio de mismo espesor grabado según el procedimiento conocido, mencionado anteriormente, que implica la combinación de una acción química y galvánica y la presencia de un electrolito de ácidos clorhídrico, fluorhídrico o sulfúrico, mientras que la Fig. 5 representa una sección transversal fotomicrográfica de una hoja de tantalio de mismo espesor grabada según el método de nuestra invención. Se observará que, en el caso de la muestra de la Fig. 4, el grado de penetración es apenas perceptible en comparación con la muestra sin grabar de la Fig. 3, mientras que el grado de penetración del grabado, en el caso de la Fig. 5, es de aspecto claramente diferenciable tanto de la muestra sin grabar de la Fig. 3 como de la muestra, grabada por el antiguo procedimiento, de la Fig. 4. Esta clara diferencia de estructura física entre nuestro producto de tantalio grabado y el producto de la Fig. 4 es realizada ulteriormente por las mediciones de capacitancia realizadas en los dos productos, las cuales demuestran que la muestra de la Fig. 4 posee una relación de grabado de 1.04, mientras que la muestra de la Fig. 5 posee una correspondiente relación de grabado de 2.80.

310

315

320

325

330

En la Fig. 1 se ha representado un condensador del tipo electrolítico en el cual los números 10 y 11 indican tiras de electrodo de tantalio grabadas según la invención, mientras que los números 12,

24 AGO



335 13, 14 y 15 indican tiras separadoras, dispuestas alternadas, de papel u otro material aislante poroso arrollados todos formando un compacto rollo 16 apto para ser impregnado de un adecuado electro-
lito antes o después de su colocación en una envoltura o recipien-
te, como es sabido en la especialidad. Unas tiras terminales o de derivación 17 y 18 de polaridad opuesta están sujetas respectivamen-
te en contacto con los electrodos 10 y 11, sirviendo de bornes. La
340 Fig. 2 representa el cuerpo enrollado 16 del condensador dispuesto en una caja 19 con los bornes 17 y 18 que atraviesan respectivamente unos elementos 20 y 21 de material aislante que sirven para cerrar los extremos opuestos de la caja 19.

345 La relación de grabado indicada de hasta 6.5 no constituye necesariamente un valor máximo, sabiéndose por el contrario que con una elección óptima de las relaciones entre la sal y los disolventes mencionados, las densidades de corriente y similares, puede aumentarse más todavía dicha relación.

NOTA

350 Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta Patente de Invención en España, por veinte años, son los siguientes :

355 1º. Un procedimiento de grabado electrolítico de tantalio para electrodos de condensador, caracterizado por hacer de ánodo el tantalio en una solución electrolítica constituida por (a) un disolvente que contiene por lo menos el 6.5% en peso de metanol, (b) indicios de agua y (c) una sal inorgánica soluble en metanol disuelta en éste, preferiblemente un fluoruro amónico, estando presente la sal en una
360 cantidad suficiente para permitir el paso de la corriente entre el cátodo y el ánodo.

2º. Procedimiento según la reivindicación 1), caracterizado por ser de 3.000 a 50.000 ppm la cantidad de agua, y preferiblemente de 3.500 a 14.000 ppm, dependiendo el máximo del espesor de la hoja que se quiere grabar.

365 3º. Procedimiento según las reivindicaciones 1) o 2), caracterizado por contener el disolvente, además de metanol, un disolvente orgánico susceptible de ser mezclado con metanol, y preferiblemente un alcohol secundario.

4º. Procedimiento según las reivindicaciones 1) a 3), caracteri-



24 AGO.

370

zado por ser de por lo menos 1.5 la relación de grabado de los electrodos de tantalio así obtenidos.

5º. Procedimiento según las reivindicaciones 1) a 4), caracterizado por ser igual a 6.5 veces el área de la superficie sin grabar el área de la superficie grabada del tantalio grabado por dicho procedimiento.

375

6º. "UN PROCEDIMIENTO DE GRABADO ELECTROLÍTICO DE TANTALIO PARA ELECTRODOS DE CONDENSADOR", todo tal y conforme se describe en la presente Memoria descriptiva, que consta de 379 líneas, y a título de ejemplo se representa en el adjunto dibujo.

Madrid, 24 de agosto de 1951.

INTERNATIONAL GENERAL ELECTRIC COMPANY, INC.

P.A.

199305

24 AGO.



Fig. 2.

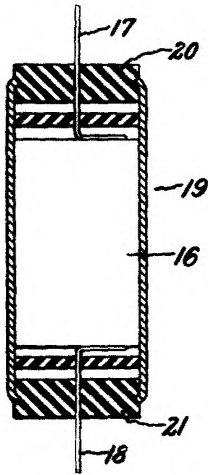
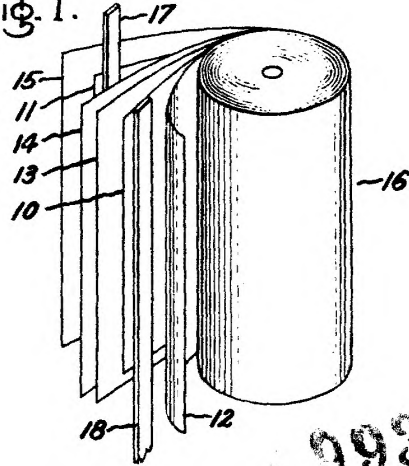


Fig. 1.



199305

Fig. 3.

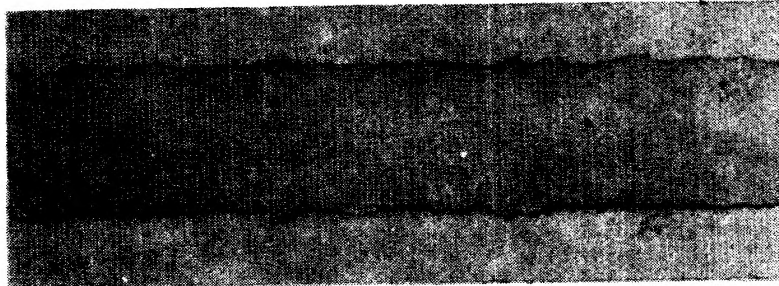


Fig. 4.

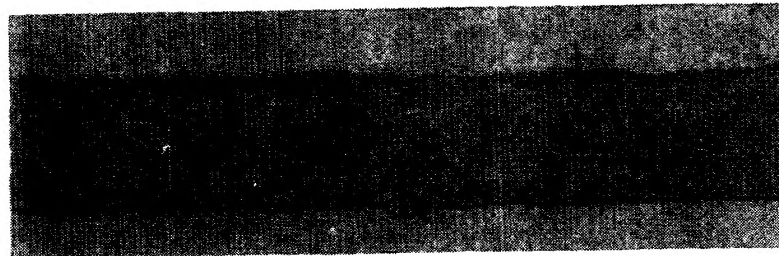
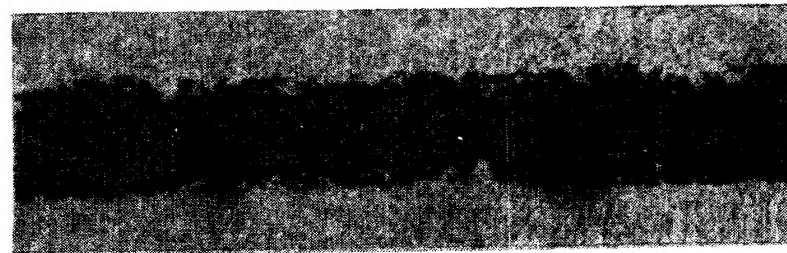


Fig. 5.



ESCALA VARIABLE

Madrid, 24 de agosto de 1.951.