

4 ABR. 1964

P.- 25.626



PH 18189

295274

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

de

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de N.V. PHILIPS' GLOEILAMPENFABRIEKEN, entidad Holandesa, establecida en Emmasingel 29, Eindhoven, Holanda, por:

"METODO DE FABRICACION DE LAMINAS ELECTRODICAS DE ALUMINIO".

La invención se refiere a un método de fabricación de láminas electródicas de aluminio con una superficie efectiva agrandada para ser usadas en capacitores electrolíticos.

5 Es conocido fabricar láminas de aluminio con una superficie efectiva agrandada mordicando las láminas electrolíticamente. El aumento de la superficie capacitiva resultante puede ascender a un factor de 7 a 25, en dependencia de la tensión de formación.
10 Usualmente la solución electrolítica es una solución



acuosa que contiene cloruro, por ejemplo una solución de cloruro de sodio diluida.

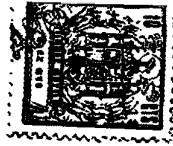
La invención proporciona un método de fabricación de láminas electródicas de aluminio por mordicación electrolítica, en que se obtiene un aumento de la superficie considerablemente mayor con tensiones de formación bajas, que con los métodos conocidos. Además es posible obtener un aumento de la rigidez mecánica de la lámina en comparación con las láminas electrolíticamente mordicadas de la manera conocida. Esto es particularmente importante cuando la lámina es formada de manera continua mediante un proceso mecánico. Con la lámina mordicada de manera conocida, a menudo ocurren perturbaciones dado que la lámina tiene una rigidez mecánica bastante baja y a menudo se quiebra durante la etapa de formación.

El método de acuerdo con la invención se caracteriza porque se agrega a la solución mordicante electrolítica, un anhídrido de ácido crómico, cromato o bicromato, en una cantidad que asciende a al menos 0,1% en peso.

Si la cantidad de anhídrido de ácido de cromo, cromato o bicromato es demasiado grande, por ejemplo si la cantidad en moles excede de aproximadamente una vez y media la cantidad de cloruro en moles, se produce oxidación anódica además de la mordicación, siendo la primera tanto mas predominante cuanto mayor es la cantidad de anhídrido de ácido de cromo, cromato o bicromato.

En otro desarrollo del método de acuerdo con

295274

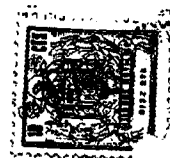


la invención, la mordicación electrolítica es realizada con una carga eléctrica de aproximadamente 2300 a 4500 Coulombs/dm². La superficie correspondiente es la suma de los dos lados de la lámina. Hasta ahora ha sido práctica común con respecto al aumento deseado de la superficie, realizar la etapa de mordicación con una carga eléctrica de aproximadamente 5500 Coulombs/dm². Fué sorprendente encontrar que usando un electrolito que contiene anhídrido de ácido crómico, cromato o bicromato, una reducción de la cantidad de la carga eléctrica por unidad de superficie a 2500-4500 Coulombs/dm² proporcionaba un aumento en la rigidez mecánica de la lámina. El aumento de la superficie, en este caso, es menor que con los valores de Coulomb convencionales más elevados, pero si la concentración del anhídrido de ácido crómico, cromato o bicromato no es elegida demasiado baja, esto es excediendo aproximadamente 0,5% en peso, es sin embargo igual o aún considerablemente mayor que el aumento obtenido con el uso de mordicación con baños electrolíticos conocidos con una carga eléctrica de aproximadamente 5500Coulombs/dm².

La etapa de mordicación puede ser realizada con la ayuda de una corriente continua pulsante o no pulsante; preferentemente es realizada sin embargo, con la ayuda de corriente alterna monofásica rectificada de onda completa.

El mejor resultado es obtenido si se toman medidas para obtener un ataque inicial bastante grande de la lámina. Con un método discontinuo, esto puede

295274



de obtenerse ajustando la corriente de mordicación rápidamente a un valor elevado; con un método mecánico continuo, esto puede obtenerse haciendo pasar la lámina dos veces a través del aparato de mordicación, una vez a una velocidad muy alta y una vez a la velocidad normal que es requerida por la etapa de mordicación propiamente dicho. Un método simple consiste en un pre-tratamiento de la superficie de la lámina, antes de la etapa de mordicación electrolítica, cepillándola mecánicamente.

La temperatura de la etapa de mordicación electrolítica de acuerdo con la invención preferentemente es de 35 a 75°C, particularmente de 50 a 55°C.

Otra realización del método de acuerdo con la invención se refiere a un post-tratamiento de la lámina mordicada, que consiste en sumergir la hoja en una solución acuosa de ácido fosfórico a una temperatura de al menos 50°C.

La lámina mordicada de acuerdo con la invención no tiene una apariencia muy atractiva y muestra un color negro. Sin embargo, esta desventaja es completamente obviada por dicho tratamiento con una solución de ácido fosfórico. Además, se ha encontrado que mediante este tratamiento la lámina tiene, luego de la formación, un factor de pérdida menor. La duración de la inmersión depende de la concentración y la temperatura de la solución. Mediante una inmersión de 6,75 minutos en una solución al 1% de ácido fosfórico a 60°C y una inmersión de 4,5 minutos en una solución de ácido fosfórico al 1% a 80°C, los resultados obtenidos son satisfactorios. Debe evitarse un tratamiento excesivamente

295274



largo, dado que de otro modo el aumento de superficie obtenido por el método de acuerdo con la invención es neutralizado parcialmente o aún totalmente.

5 Finalmente debería mencionarse que con mordicación electrolítica continua, por ejemplo en un proceso mecánico, debe tenerse cuidado de mantener la concentración de CrO_3 , dado que durante la reacción de mordicación es reducida la reacción del ácido crómico.

10 Se encontró además que sin la adición de anhídrido de ácido crómico, cromato o bicromato, la mordicación puede ser mantenida constante durante un largo tiempo manteniendo un PH de 3 a 3 1/2 del líquido del baño, por ejemplo mediante la adición de ácido sulfúrico. Así la producción de iones de Cr^{+++} es reducida
15 y por lo tanto es reducida la deposición de hidróxido de cromo lo que resulta en un efecto perjudicial sobre la reacción de mordicación.

La invención será descrita ahora con referencia a unos pocos ejemplos:

20 1.- En un dispositivo de mordicación electrolítica conocido, una cinta de lámina de aluminio con un grosor de 100 μ y un ancho de 238 mm fué anódicamente conectada.

25 El electrolito de mordicación contenía aproximadamente 1% en peso de NaCl en agua y una solución de las cantidades de CrO_3 indicadas en la tabla; la temperatura era de 65 a 58°C. La velocidad de pasaje de la lámina a través del baño era de 12m/hora, lo que correspondía a una cantidad de carga eléctrica de aproximadamente 3000 Coulombs/dm² suministrada a la cinta.
30



La tensión de mordicación efectiva era aproximadamente 12V; se usó una corriente continua intensamente pulsante, con una frecuencia de pulso de 100 c/s. Se cortaron placas redondas con una lengüeta de un diámetro de 50 mm de la cinta, y se formaron en electrolito de glicol a 21 V durante un tiempo tan largo que la corriente de formación alcanzó a 4 mA. Para determinar la resistencia al impacto se cortaron tiras con un ancho de 15 mm de la cinta, y se usó un aparato usualmente utilizado para determinar la resistencia a la tensión y al impacto de los metales. Este aparato proporcionó una indicación de la resistencia al impacto en cm/kg

T A B L A I

contenido de ácido crómico en % en peso	tensión de mordicación (V)	Capacitancia 21 V (μ F)	Resistencia al impacto cm/kg
	15	124	3,55
0,05	15	144	2,80
0,1	15	160	2,60
0,2	15	187	2,30
0,4	14,5	220	2,00
0,8	13,2	281	1,70
1,6	12	288	1,33

Si se realiza la mordicación con el mismo electrolito con 1,6% de CrO_3 , pero a una velocidad de 6,6 m/hora, correspondiente a una carga eléctrica de 5400 Coulombs/dm² y la formación se realiza de la misma manera, se encontró un valor de capacitancia

295274



> 350 μ F. La cinta mordicada, no formada, tenia en este caso una resistencia al impacto no mayor de 0,3 cm/kg.

2.- Trozos de lámina de aluminio fueron anódicamente conectados en una solución de 1% de NaCl con las cantidades de CrO_3 indicadas a continuación y mantenidos entre 67-69°C. en dicho baño durante un tiempo tan largo que se dió la carga eléctrica por unidad de superficie indicada mas adelante. La corriente alterna monofásica, rectificada, de onda completa, con tensión efectiva de aproximadamente 9V, fué conectada cada vez inmediatamente a su valor total. Placas redondas con una lengüeta, con un diámetro de 50 mm. fueron cortadas de la lámina; ellas fueron formadas como en el ejemplo precedente a 21V. Los valores de resistencia al impacto fueron determinados con la ayuda de tiras de un ancho de 15 mm.

La tabla siguiente indica los valores de capacitancia y resistencia al impacto medidos después de mordicación con una carga eléctrica de 5400 Coulombs / dm^2 y con un baño sin ácido crómico tomado a 100%.

T A B L A II

Energía de mordicación cb/dm^2	Adición de CrO_3 (% en peso)	Capacitancia 21 V (%)	Resistencia al impacto (%)
5400		100	100
5400	0,1	144	79
4500	0,1	121	154
3600	0,1	106	359
3600	-	82	450
3600	0,2	113	
3600	0,4	120	
3600	0,8	124	612



3.- Una lámina mordicada en una solución de aproximadamente 1% de NaCl con una adición de 1,6% en peso de CrO_3 y con una energía de mordicación de 3000 Coulombs/dm², tenía, después de formación a 21V, una capacitancia de 156 μF (para una placa de 20cm² medida sobre ambos lados) y un factor de pérdida tang δ de 14,8%. Después de la mordicación, la lámina fué teñida dándole un color negro.

Cuando la lámina era mantenida durante 6,75 minutos en 1% en peso de H_3PO_4 a 60°C, la lámina tenía una apariencia limpia y no coloreada. Luego de la formación de una placa de 20 cm², se alcanzó una capacitancia de 143,5 μF y un factor de pérdida tang δ de 9,7%.

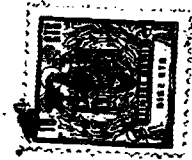
Con un tratamiento a 80°C. durante 4,5 minutos se obtuvo el mismo resultado y se encontró que los valores correspondientes eran 150 μF y 13,9%.

Con un tratamiento de 4,5 minutos en 2% de H_3PO_4 a 60°C., los valores correspondientes eran 134 μF y 3,6%. También en el último caso la lámina obtenida estaba limpia y no coloreada.

4.- En un dispositivo de mordicación electro-lítica conocido se utilizó una cinta de lámina de aluminio anódicamente conectada con un grosor de 80 μ y un ancho de 238 mm.

El electrolito de mordicación estaba formado por una solución acuosa de 0,7% en peso de NaCl, 1,6% en peso de CrO_3 y 1% en volumen de ácido sulfúrico y se usó cada vez a uno de los valores de temperatura mencionados mas adelante. La velocidad de pa-

295274



saje de la lámina a través del baño era 15 m/hora, lo que corresponde a una carga eléctrica por dm^2 de aproximadamente 2.500 Coulombs suministrada a la cinta. La tensión de mordicación efectiva era aproximadamente 8 a 15 V de acuerdo con la temperatura del electrolito de mordicación, esto es 15 V a 35°C y 8 V a 75°C . Se usó una corriente continua fuertemente pulsante con una frecuencia de pulsos de 100 c/s. La formación fué realizada con la ayuda de placas de las dimensiones indicadas en el Ejemplo 1 de la manera descrita en dicho Ejemplo. En la Tabla se indica la capacitancia medida en las placas de acuerdo con la temperatura del baño de mordicación.

T A B L A III

Temperatura del baño en grados centígrados	Capacitancia en μF
35	227
40	252
45	261
50	277
55	260
60	248
65	246
70	233
75	214

295274



La presente solicitud que corresponde a la presentada en Holanda con fecha 16 de enero de 1.963 bajo el N° 287.841 se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

N O T A

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de la presente solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

1.- Método de fabricación de láminas electrónicas de aluminio con una superficie efectiva aumentada, para ser usadas en capacitores electrolíticos, mediante mordicación electrolítica, caracterizado porque a la solución electrolítica mordicante, se agrega anhídrido de ácido crómico cromato o bicromato, en una cantidad que asciende a al menos 0,1% en peso.

2.- Método de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque la cantidad de carga eléctrica suministrada está comprendida entre 2500 y 4500 Coulombs por dm^2 .

3.- Método de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque la etapa de mordicación es realizada a una temperatura comprendida entre 35 y 75°C, preferentemente entre 50 y 55°C.

4.- Método de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque la lámina electrolíticamente mordicada es tratada posteriormente en una solución

295274



acuosa de ácido fosfórico y a una temperatura de al menos 50°C.

5.- Método de fabricación de láminas electrónicas de aluminio.

5

Tal y como se ha descrito en la memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

La presente memoria consta de once hojas escritas a máquina por una sola cara.

10

Madrid,

4 ABR 1964

P.A.

Alberto de Alencar
Por Poder

295274

MCC. *AM. Am*