



УКРАЇНА

(19) UA (11) 84126 (13) C2  
(51) МПК (2006)  
H01G 9/042  
H01G 9/048

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ  
І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІ

## ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(54) ДРІТ КОНДЕНСАТОРНОГО СОРТУ З БІЛЬШ ВИСОКИМИ МІЦНІСТЮ НА РОЗРИВ І ТВЕРДІСТЮ

1

2

(21) 20040806932

(22) 21.01.2003

(24) 25.09.2008

(86) PCT/US2003/001822, 21.01.2003

(31) 60/351,554

(32) 24.01.2002

(33) US

(46) 25.09.2008, Бюл.№ 18, 2008 р.

(72) МАЛЕН РІЧАРД, КУМАР ПРАБХАТ

(73) ЕЙЧ. СІ. СТАРК ІНК.

(56) US 4235629 A, 25.11.1980

GB 2185756 A, 29.07.1987

US 6269536 B1, 07.08.2001

US 6261337 B1, 17.07.2001

US 3295951 A, 03.01.1967

(57) 1. Спосіб виготовлення провідникового дроту з ніобію з добавкою кремнію, який включає:

(а) формування порошку ніобію з низьким вмістом кисню гідруванням зливка ніобію або ніобієвої заготовки і подрібнювання або дроблення зливка або заготовки з одержанням порошку з розмірами частинок, визначених за методом середнього діаметра частинок за Фішером, у межах менш ніж приблизно 150 мікронів;

(б) дегідрування порошку і при необхідності відновлення порошку з одержанням порошку ніобію з низьким вмістом кисню;

(в) змішування порошку ніобію з низьким вмістом кисню з добавкою - порошком кремнію, й ущільнення порошку ізостатичним холодним штампуванням у заготовку;

(г) термомеханічну обробку заготовки у стрижень; і

(д) перетворення стрижня комбінацією стадій прокатки і холодного волочіння з формуванням кремнієвмісного дроту конденсаторного сорту.

2. Спосіб за п. 1, в якому кремній додають у кількості менш ніж приблизно 600 частинок на мільйон.

3. Спосіб за п. 1, в якому кремній додають у кількості в межах від приблизно 150 до приблизно 300 частинок на мільйон.

4. Спосіб за п. 1, в якому стрижень піддають обробці за технологічним режимом обтиску і проміжного відпалу, що включає відпал, прокатку, відпал, обтиск і волочіння.

5. Спосіб за п. 1, в якому стрижень піддають обробці згідно з комбінацією стадій, яка включає (i)

стадію першого відпалу, (ii) стадію прокатки, (iii) стадію другого відпалу, (iv)

стадію обтиску і (v) стадію волочіння.

6. Спосіб за п. 5, в якому технологічний режим обтиску і проміжного відпалу включає комбінацію стадій, яка складається: з відпалу при температурі приблизно 2500 °F протягом 1,5 години; прокатки до діаметра приблизно 0,440 дюйма; відпалу при температурі приблизно 2500 °F протягом 1,5 години; обтиснення до діаметра приблизно 0,1 дюйма; волочіння дроту до діаметра щонайменше приблизно 0,005 дюйма.

7. Спосіб за п. 1, в якому дріт далі містить металевий компонент, вибраний з групи, що складається з танталу, цирконію, титану і їх сумішей.

8. Спосіб за п. 1, в якому порошок ніобію має рівень кисню нижче приблизно 400 частинок на мільйон.

9. Спосіб за п. 1, в якому дріт має міцність на розрив, яка перевищує міцність дроту конденсаторного сорту з ніобію і ніобій-цирконієвих сплавів, одержаних безпосередньо ливарною металургією.

10. Дріт конденсаторного сорту, який має міцність на розрив, що перевищує міцність дроту конденсаторного сорту з ніобію і ніобій-цирконієвих сплавів, одержаних безпосередньо ливарною металургією, причому дріт виготовлений способом, який включає:

(а) формування порошку ніобію з низьким вмістом кисню гідруванням зливка ніобію або ніобієвої заготовки і подрібнювання або дроблення зливка або заготовки з одержанням порошку з розмірами частинок, визначених за методом середнього діаметра частинок за Фішером, у межах менш ніж приблизно 150 мікронів;

(б) дегідрування порошку і при необхідності відновлення порошку з одержанням порошку ніобію з низьким вмістом кисню;

(в) змішування порошку ніобію з низьким вмістом кисню з добавкою - порошком кремнію, й ущільнення порошку ізостатичним холодним штампуванням у заготовку;

(г) термомеханічну обробку заготовки в стрижень; і

(д) перетворення стрижня комбінацією стадій прокатки і холодного волочіння з формуванням кремнієвмісного дроту.

(13) C2

(11) 84126

(19) UA

11. Дріт за п. 10, в якому кремній доданий у кількості менш ніж приблизно 600 частинок на мільйон.
12. Дріт за п. 10, в якому кремній доданий у кількості в межах від приблизно 150 до приблизно 300 частинок на мільйон.
13. Дріт за п. 10, в якому стрижень піддають обробці згідно з технологічним режимом обтиснення і проміжного відпалу, що включає відпал, прокатку, відпал, обтиснення і волочіння.
14. Дріт за п. 10, в якому стрижень піддають обробці у відповідності з комбінацією стадій, яка включає (i) стадію першого відпалу, (ii) стадію прокатки, (iii) стадію другого відпалу, (iv) стадію обтиснення і (v) стадію волочіння.
15. Дріт за п. 14, в якому технологічний режим обтиснення і проміжного відпалу включає комбінацію стадій, що складається з (i) відпалу при темпера-

турі приблизно 2500 °F протягом 1,5 години; прокатки до діаметра приблизно 0,440 дюйма; відпалу при температурі приблизно 2500 °F протягом 1,5 години; обтиснення до діаметра приблизно 0,1 дюйма; волочіння дроту до діаметра щонайменше приблизно 0,005 дюйма.

16. Дріт за п. 10, в якому він далі містить металевий компонент, вибраний з групи, що складається з танталу, цирконію, титану і їх сумішей.

17. Дріт за п. 10, в якому порошок ніобію має рівень кисню нижче приблизно 400 частинок на мільйон.

18. Дріт за п. 10, в якому він має міцність на розрив, що перевищує міцність дроту конденсаторного сорту з ніобію і ніобій-цирконієвих сплавів, одержаних безпосередньо ливарною металургією.

Винахід в основному стосується конденсаторних провідникових дротів, зокрема провідникових дротів з ніобію, придатних для використання з пресованими анодами з танталу або ніобію. Винахід включає порошкову металургію ніобію, яка виробляє провідниковий дріт з ніобію з добавкою кремнію, який має більш високу міцність і твердість без істотної зміни номінальної величини витоку заряду дроту.

Відоме застосування провідникового дроту з ніобію і його сплавів, виготовлених з розплавлених вихідних матеріалів, в якості конденсаторного провідникового дроту. Дріт з чистого ніобію, одержаного в процесі плавки, має низький витік заряду при температурі спікання 1150°C і вище. Однак, він має обмежені міцність на розрив і твердість, що створює труднощі при його використанні; це приводить до низької продуктивності при з'єднанні дроту з пресованими конденсаторними анодами і/або в ході спікання пресованого аноду або піролізу твердих електролітів із провідниковими дротами. Ніобієві сплави, такі як ніобій-цирконієві, мають оптимальну міцність на розрив і допустимий витік заряду при температурі вище 1150°C, ніж дріт з чистого ніобію, одержаний у процесі плавлення. Однак, при температурі вище 1050°C з ніобій-цирконієвого дроту дифундує цирконій і забруднює анод, що робить його неприйнятним в якості конденсаторного провідникового дроту.

Об'єктом даного винаходу є поліпшення хімічних, механічних, металургійних і функціональних показників провідникового дроту конденсаторного сорту.

Іншим об'єктом даного винаходу є зменшення проблем спікання і з'єднання.

Ще одним об'єктом даного винаходу є поліпшення характеристик ніобієвого дроту для подолання вищеописаних Недоліків без істотного впливу на електричні властивості дроту і комбінації дріт-анод.

Винахід стосується способу виготовлення провідникового дроту конденсаторного сорту з ніобію з добавкою кремнію, який включає: (а) формування порошку ніобію з низьким вмістом кисню гідруванням зливка ніобію або ніобієвої заготовки і подрібнювання або дроблення зливка або заготов-

ки з одержанням порошку з розмірами частинок, визначених за методом середнього діаметра частинок за Фішером, у межах менш ніж приблизно 150 мікрон; (б) дегідрування порошку і при необхідності відновлення порошку з одержанням порошку ніобію з низьким вмістом кисню; (в) змішування порошку ніобію з низьким вмістом кисню з добавкою - порошком кремнію й ущільнення порошку ізостатичним холодним штампуванням у заготовку; (г) термомеханічну обробку заготовки у стрижень; і (д) перетворення стрижня комбінацією стадій прокатки і холодного волочіння з формуванням кремнієвмісного дроту. Винахід також стосується методу проведення такого способу.

Даний винахід включає дріт з ніобію, одержаного порошковою металургією (П/М), який містить добавку кремнію в кількості менш ніж приблизно 600чнм (частинок на міліон). Загалом, кількість кремнію знаходиться в межах від приблизно 150 до приблизно 600чнм. Переважно, кількість кремнію знаходиться в межах від приблизно 150 до 300чнм. Винахід додає регульовану більш високу механічну міцність на розрив дроту з ніобію з діаметром фінішної обробки, що перевершує дріт конденсаторного сорту, сформований з ніобію і ніобій-цирконієвих сплавів, одержаних безпосередньо з металургійних зливків (ливарна металургія Л/М). Також переважно, П/М вихідний матеріал ніобію має вміст кисню нижче 400чнм, навіть коли кремній доданий у формі окису. Крім того, ніобій і ніобій-кремнієвий дріт, одержані П/М, мають твердість, яка перевищує твердість дротів конденсаторного сорту з ніобію і ніобій-цирконієвих сплавів, одержаних Л/М, і витік заряду в межах робочих технічних характеристик при температурі спікання приблизно 1150°C і вище, або приблизно 1250°C і вище. П/М вихідний матеріал, стечений при температурі нижче приблизно 1150°C або 1250°C і вище, і/або приєднаний до пресованого аноду, агломерованого при температурі нижче приблизно 1150°C або нижче 1250°C, буде мати більш високий витік. Але при температурі приблизно 1150°C або 1250°C і вище, розбіжності стають мінімальними.

Цілком очевидно, що і попередній загальний опис і наступний детальний опис приведені як приклад і для пояснення принципів даного винаходу.

Фіг.1 - діаграма залежності міцності на розрив від діаметра дроту з ніобію і його сплаву, згідно із даним винаходом одержаних порошковою металургією, у порівнянні з дротом з ніобію і його сплаву, одержаних ливарною металургією;

Фіг.2 - діаграма залежності електричного витоку постійного струму від температури спікання дроту з ніобію і його сплаву, згідно із даним винаходом одержаних порошковою металургією, у порівнянні з дротом з ніобію і його сплаву, одержаних ливарною металургією;

Фіг.3A-3F - вид збоку і спереду прикладів конденсаторних провідникових дротів, приєднаних до пресованих анодів; і

Фіг.4 - діаграма залежності електричного витоку постійного струму від температури спікання дроту з ніобію і його сплаву, згідно із даним винаходом одержаних порошковою металургією, у порівнянні з дротом з ніобію і його сплаву, одержаних ливарною металургією.

Одним із кращих варіантів винаходу є провідниковий дріт з ніобію з добавкою кремнію, виготовлений в такий спосіб. Порошки ніобію формують гідруванням зливка або заготовки ніобію і подрібнюванням або дробленням зливка або заготовки з одержанням порошку з розмірами частинок у межах менш ніж 150 мікронів (середній діаметр частинок за Фішером), дегідруванням і відновленням. Процес гідрування-подрібнювання, описаний у [документі США 3,295,951 Фінчама й ін.], і відновлення (у комбінації з дегідруючим відновленням), описаний у [документі США 6,261,337 Кумара], включені тут як посилання цілком, обидва зазначених патенти мають загальне з цим описом призначення і пан Кумар є співавтором даного винаходу. Порошок ніобію переважно має рівень кисню нижче 400чнм, ще більш переважно нижче 200чнм. Добавку - порошок кремнію - змішують з порошком ніобію з низьким вмістом кисню, ущільнюють ізостатичним холодним штампуванням (до 60тис.фунтів/дюйм<sup>2</sup>) спочатку в брусок для екструзії або ущільнення заготовки переважно з формуванням заготовки діаметром приблизно 1,3 дюйми.

Заготовку термомеханічною обробкою перетворюють у стрижень. Стрижень потім проковують (або штампують у гарячому вигляді) і піддають холодному волочінню, звичайно з технологічним режимом обтиснення і проміжного відпалу як зазначено нижче:

відпал при 2500°F протягом 1,5 години;

прокатка до 0,440 дюйма за діаметром;

відпал при 2500°F протягом 1,5 години;

обтиснення до 0,103 дюйма за діаметром;

волочіння до 0,0346 дюйма за діаметром дроту;

витягування до фінішного діаметра.

Загалом, стрижень може бути прокатаний (або штампований у гарячому вигляді) і підданий холодному волочінню, як правило, з технологічним режимом обтиснення і проміжного відпалу як зазначено нижче:

відпал при температурі в межах від приблизно 2100°F до приблизно 2700°F

протягом від приблизно 0,5 години до приблизно 2,0 годин;

прокатка до діаметра в межах від приблизно 1 дюйма до приблизно 0,25 дюйма;

відпал при температурі в межах від приблизно 2100°F до приблизно 2700°F

протягом від приблизно 0,5 години до приблизно 2,0 годин;

обтиснення до діаметра в межах від приблизно 1 дюйма до приблизно 0,075 дюйма;

волочіння до фінішного діаметра.

Діаметр дроту, виготовленого згідно з винаходом, може знаходитися в межах від приблизно 0,005 дюйма до приблизно 0,1 дюйма. Дріт, згідно із даним винаходом, може містити інші додаткові компоненти, такі як інші метали, або компоненти, що звичайно додаються до металевого ніобію, такі як тантал, цирконій, титан або їх суміші. Типи і кількості цих додаткових компонентів можуть бути тими ж самими, що і ті, які використовуються зі стандартним ніобієм і добре відомі з рівня техніки. Нижче в Таблиці 1 перераховані хімічні склади випробовуваних зразків, використаних в експериментах 1-5, дроту з ніобію з добавкою кремнію, одержаного порошковою металургією, обтиснутого до діаметра 0,5 дюйма і 0,103 дюйма.

Таблиця 1

PPM		C	O	N	Mg	Al	Si	Ti	Cr	Fe	Ni	Cu	Zr	Mo	Ta	W
Експеримент 1	1/2"	88	646	47	114	20	25	20	108	655	157	10	10	20	1388	200
Експеримент 2	1/2"	90	301	42	106	20	158	20	99	574	133	16	10	20	8374	200
Експеримент 3	1/2"	54	322	60	120	0.5	13	6.1	45	225	44	4	5	1	3000	5
Експеримент 4	1/2"	142	358	60	120	1.1	161	5.3	50	255	53	3.5	5	1	10000	7.1
Експеримент 5	1/2"	58	329	72	95	27	306	5.5	45	230	53	7	5	1	20000	7.5
Експеримент 1	.103"	63	173	31	110	2	23	2	140	500	130	4	5	11	1000	55
Експеримент 2	.103"	71	180	28	105	3	163	2	150	675	150	6.4	5	11	10000	85
Експеримент 3	.103"	57	262	49	85	5.2	12	7.5	65	100	55	1.9	5	1	5000	6.8
Експеримент 4	.103"	79	291	52	100	4.1	162	6.1	63	130	65	2.2	5	1	10000	5.7
Експеримент 5	.103"	61	282	59	60	2.8	294	4.9	63	70	55	1.9	5	1	10000	6.5

Дріт виготовляють із кремнієвих стандартних сумішей, представлених в експериментах 1-5 Таблиці 1, і беруть зразки, виготовлені у відповідності з різними за тривалістю етапами, і випробовують на міцність на розрив і твердість (твердість за шкалою В Роквелла (ТВР)). У тих же самих умовах випробовують ніобій-цирконієвий дріт (прототип), одержаний ливарною металургією.

Таблиця 2

	Прототип		Nb П/М		Nb П/М		Nb П/М		Nb П/М		Nb П/М	
	NbZr злив ок		Експ. 1 (25млн <sup>-1</sup> )		Експ. 2 (150млн <sup>-1</sup> )		Експ. 3 (10млн <sup>-1</sup> )		Експ. 4 (150млн <sup>-1</sup> )		Експ. 5 (300млн <sup>-1</sup> )	
Розмір	Твердість	Міцність	Твердість	Міцність	Твердість	Міцність	Твердість	Міцність	Твердість	Міцність	Твердість	Міцність
дюйм	ТВР	тис.фунт/кв.дюйм	ТВР	тис.фунт/кв.дюйм	ТВР	тис.фунт/кв.дюйм	ТВР	тис.фунт/кв.дюйм	ТВР	тис.фунт/кв.дюйм	ТВР	тис.фунт/кв.дюйм
0.6	83.7		73		74.3		75.7		76.5		80.2	
0.42	82.4		74.9		73.2		36.7		39.7		43.1	
0.266	89.8		74.4		71		74.3		76.9		79.1	
0.166	89.1		74.5		76.6		79.9		81		81.1	
0.107	87.7		72		81		82		82.5		84.7	
0.103	79.2		85.6		86.1		84.4		86.4		87.5	
0.0933	68.5	41	80.8	53	76.9	55.6						
0.0645	72.3	47	78.7	57.1	79.5	58.32						
0.0765	71.6	47.2	81.4	59.72	82.7	62.5						
0.0693	72.7	52.8	83.4	62.12	82.4	64.86						
0.0627	75.4	55	82.4	68.3	83.7	69.9						
0.0568	75.4	55.9	85	72.53	84.3	75.1						
0.0514	76.9	62.5	83.7	75.6	85.4	77.7	89	119.88	91.5	122.28	98	125.94
0.0465	77.2	64.4	84	78.1	86.3	78.7	87	124.65	90.5	130.17	96.8	132.48
0.0422	78.3	66.7	85.4	81.28	84.7	82.7	92.5	126.05	91.7	133.49	97.4	132.83
0.0382	79	65.5	86.5	83.5	85.8	84.2	88.3	131.23	93.2	138.43	97.6	137.2
0.0344	85	70.31	88.5	89	85.6	87.7	90	130.57	92.5	143.76	97.5	139.88
0.02878	83.7	71.22	86.5	93.8	87.1	94.6	93	133.74	94.2	142.57	99.6	141.34
0.02634	84.7	72.21	88.5	95.2	88.5	96.3	96.7	150.2	99.7	154.8	99.7	174.64
0.02431	85	72.93	89	101	89.5	99.7	96.4	188.63	98	180.61	98.1	182.2
0.0223	87.3	74.63	89	99.3	89.9	103.3	99.3	178.14	99.4	180.66	100.3	182.4
0.02062	87.6	75.88	90.5	103.4	91.4	106.8	98.8	188.97	100.2	206.86	99.7	192.47
0.01995	87.8	83.56	90.7	112.32	90.7	114.98	99.7	164.45	100.2	172.85	102	158.6
0.0173	85	82.30	90.1	116.8	90.5	117.66	100.5	168.54	101.5	179.12	101.6	166.84
0.01537	86.8	73.36	91	119.56	91.2	121	99.7	172.73	103.6	182.28	102.2	172.94
0.01334	87.8	73.36	90.6	126.95	91	128.43	100	176.76	104.6	187.1	102.2	179.5

Як може бути зазначено з результатів, приведених у Таблиці 2 і на Фіг.1, ніобій-кремнієвий дріт має набагато більш високі міцність на розрив і твердість, ніж ніобій-цирконієвий дріт з діаметром приблизно 0,050 дюйма і менше.

Також проведені іспити на витік заряду (40 вольт при 90%) дроту (комбінацій дріт-анод в умовах іспитів конденсаторів) або анодів з вибраними стандартними сумішами кремнію (Експерименти 1 і 2), результати яких представлені на

Фіг.2. Проведено іспити комбінацій анода з провідниковими дротами, виготовленими при різних температурах спікання. Як може бути зазначено з результатів, представлених у Таблиці 3 і на Фіг.2, ніобій-кремнієвий дріт придатний для використання при температурах спікання 1250°C і вище, але незначно поступається дроту конденсаторного сорту з танталу з робочим показником витоку заряду, що дорівнює 0,6мкА/дюйм<sup>2</sup> при 1250°C.

Таблиця 3

	(@1250°C) витік заряду, мкА/дюйм <sup>2</sup>
Зливков ніобію	0,1
ніобій-цирконій	0,25
Експеримент 1	0,35
Експеримент 2	0,6
дані для танталу	0,6

На Фіг.3А-3F показані вид збоку і спереду прикладів ніобій-кремнієвих конденсаторних провідникових дрітів, згідно із даним винаходом, з'єднаних з пресованими анодами. Фіг.3А і 3В ілюструють ніобій-кремнієвий конденсаторний провідниковий дріт 10, приварений впритул до пресованого анода 12. Фіг.3С і 3D ілюструють ніобій-кремнієвий конденсаторний провідниковий дріт 10, закладений на довжину 14 всередину пресованого аноду 12. Фіг.3Е і 3F ілюструють ще один спосіб з'єднання зварюванням провідникового дроту 10 до верхньої частини 16 пресованого аноду 12. Провідниковий дріт. 10 на будь-якій з Фіг.3А-3F і/або пресований анод 12 на будь-якій з цих фігур можуть бути круглими або плоскими (у формі стрічки) або інших форм.

Крім того, проведені іспити на витік заряду (40 вольт при 90%) дроту (комбінацій дріт-анод в умовах іспитів конденсаторів) або анодів з вибраними стандартними сумішами кремнію (Експерименти 3, 4 і 5), результати яких представлені

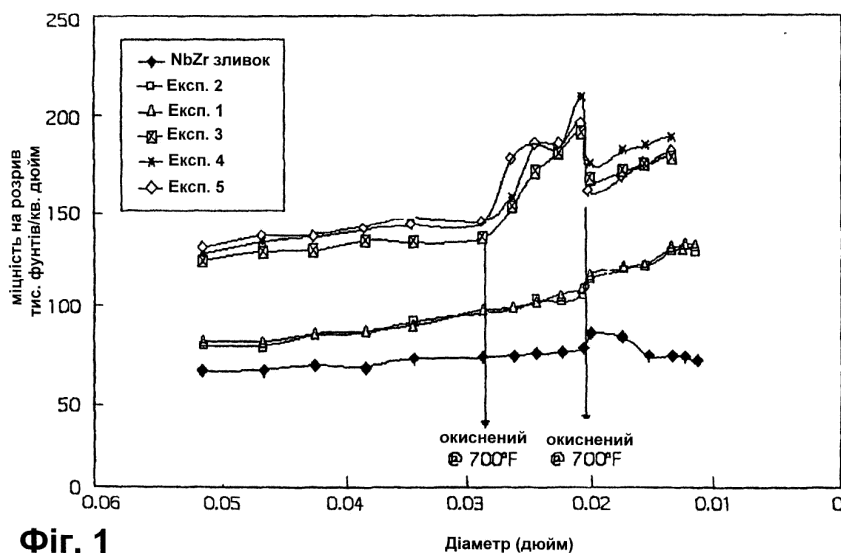
на Фіг.4. Іспити проводилися для комбінацій анода з провідниковими дротами, виготовленими при різних температурах спікання. Як може бути зазначено з результатів, представлених у Таблиці 4 і на Фіг.4, ніобій-кремнієвий дріт придатний для використання при температурі спікання 1150°C і вище, але незначно поступається танталовому дроту конденсаторного сорту з робочим показником витоку заряду, що дорівнює 0,6мкА/дюйм<sup>2</sup> при 1150°C.

Таблиця 4

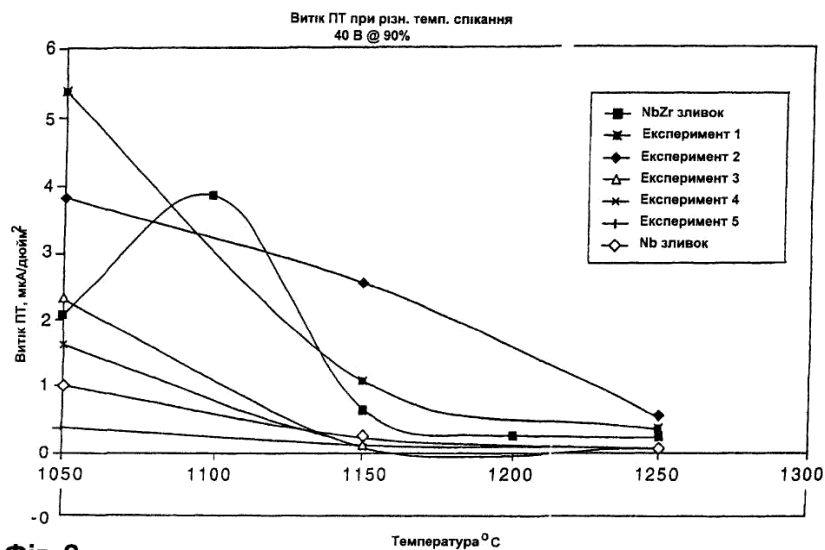
	(@1150°C) витік заряду, мкА/дюйм <sup>2</sup>
зливков ніобію	0,1
Ніобій-цирконій	0,25
Експеримент 3	0,09
Експеримент 4	0,118
Експеримент 5	0,103
дані для танталу	0,6

Об'єкти електролітичного просочення і піролітичного катодного з'єднання й упакування добре відомі фахівцям у даній галузі техніки й опущені на фігурах для зручності ілюстрації.

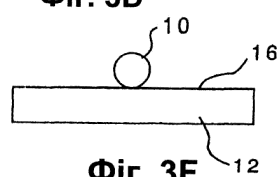
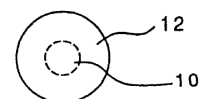
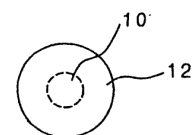
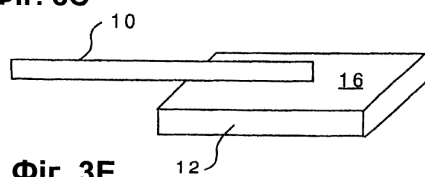
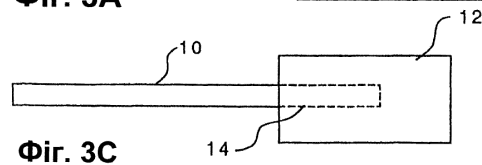
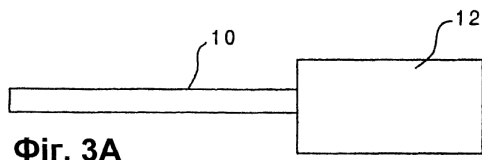
Інші варіанти виконання даного винаходу будуть очевидні для фахівців з розгляду технічних умов і застосування винаходу, розкритого тут. Також очевидно, що характеристики і приклади приведені тільки як ілюстрації.



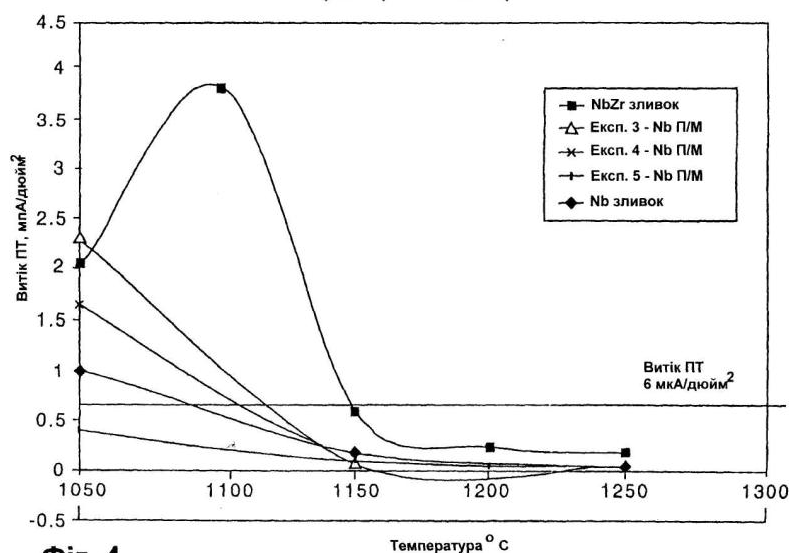
Фіг. 1



Фіг. 2



Витік ПТ при різн. темп. спікання  
зраз. напр. 40 В / тест. напр. 36 В



Фіг. 4