

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 907 762**

51 Int. Cl.:

B21C 1/00 (2006.01)

B21C 37/04 (2006.01)

C22F 1/08 (2006.01)

H01B 1/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.05.2019 E 19176465 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.12.2021 EP 3572159**

54 Título: **Procedimientos de formación de alambres ultraconductores**

30 Prioridad:

25.05.2018 US 201862676610 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

26.04.2022

73 Titular/es:

**GENERAL CABLE TECHNOLOGIES
CORPORATION (100.0%)
4 Tesseneer Drive
Highland Heights KY 41076, US**

72 Inventor/es:

**ZHANG, SHENJIA y
RANGANATHAN, SATHISH KUMAR**

74 Agente/Representante:

PONTI & PARTNERS, S.L.P.

ES 2 907 762 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimientos de formación de alambres ultraconductores

5 REFERENCIA CRUZADA A SOLICITUDES RELACIONADAS**CAMPO TÉCNICO**

[0001] La presente descripción se refiere generalmente a alambres ultraconductores.

10

ANTECEDENTES

[0002] Los metales ultraconductores se refieren a aleaciones o compuestos que presentan mayor conductividad eléctrica que el metal puro a partir del cual se forma el metal ultraconductor. Los metales ultraconductores se producen mediante la incorporación de ciertos aditivos altamente conductores en un metal puro para formar una aleación o compuesto con conductividad eléctrica mejorada. Por ejemplo, el cobre ultraconductor puede formarse mediante la incorporación de partículas de nanocarbono altamente conductoras, tales como nanotubos de carbono y/o grafeno, en cobre de alta pureza. Los metales ultraconductores conocidos han requerido la inclusión de grandes cantidades de tales aditivos altamente conductores para incrementar significativamente la conductividad eléctrica del metal puro.

20

[0003] La solicitud de patente PCT n.º de publicación WO2018/064137 describe un procedimiento de formación de un compuesto de metal-grafeno que incluye recubrir componentes metálicos (10) con grafeno (14) para formar componentes metálicos recubiertos de grafeno, combinando una pluralidad de los componentes metálicos recubiertos de grafeno para formar una pieza de trabajo precursora (26), y trabajar la pieza de trabajo precursora (26) en una forma masiva (30) para formar el compuesto de metal-grafeno. Un compuesto de metal-grafeno incluye grafeno (14) en una matriz metálica en la que el grafeno (14) es una capa monoatómica o grafeno multicapa (14) distribuido por toda la matriz metálica y orientado principalmente (pero no exclusivamente) con un plano horizontal a una dirección axial del compuesto de metal-grafeno.

25

[0004] La solicitud de patente de los EE. UU. n.º de publicación US2016/0168693A1 describe un procedimiento de adaptación de una cantidad de grafeno en una estructura eléctricamente conductora, que incluye disponer un material de sustrato en una pluralidad de filamentos y disponer al menos una capa de grafeno recubierta de forma circunferencial en uno o más de los filamentos de la pluralidad de filamentos, siendo la capa de grafeno una capa de grosor monoatómico de átomos de carbono dispuestos en un patrón hexagonal, teniendo el material de sustrato y la al menos una capa de grafeno una dirección axial. Una primera sección transversal tomada a lo largo de la dirección axial del sustrato y la al menos una capa de grafeno incluye una pluralidad de capas del material de sustrato y al menos una capa interna del grafeno dispuesta alternativamente entre la pluralidad de capas del material de sustrato.

30

[0005] El documento US2012/152480A, que se considera el estado de la técnica anterior más parecido, describe un procedimiento de fabricación de un alambre ultraconductor que tiene conductividad mejorada, comprendiendo el procedimiento trefilar en frío un producto de prealambre formado a partir de un metal ultraconductor para formar un alambre trefilado, en el que el metal ultraconductor está formado a partir de un metal puro y un aditivo de nanocarbono, en el que el metal puro es cobre, en el que el alambre ultraconductor presenta una conductividad según el estándar internacional del cobre recocido ("IACS", por sus siglas en inglés) del 100 % o más.

35

[0006] El documento US2014/000932A1 describe un procedimiento de fabricación de un alambre ultraconductor que tiene conductividad mejorada, comprendiendo el procedimiento trefilar un producto de prealambre formado a partir de un metal ultraconductor para formar un alambre trefilado, en el que el metal ultraconductor se forma a partir de un metal puro y un elemento aditivo seleccionado de entre el grupo Ti, Mg, Zr, Nb, Ca, V, Ni, Hf, Fe, Mn y Cr, en el que el metal puro es cobre; y recocer el alambre trefilado para formar un alambre ultraconductor; y en el que el alambre ultraconductor presenta una conductividad según el estándar internacional del cobre recocido ("IACS") del 100 % o más.

40

55 RESUMEN

[0007] Según la invención, un procedimiento de fabricación de un alambre ultraconductor que tiene una conductividad mejorada incluye trefilar en frío un producto de prealambre formado a partir de un metal ultraconductor para formar un alambre trefilado y recocer el alambre trefilado para formar un alambre ultraconductor. El metal ultraconductor se forma a partir de un metal puro y un aditivo de nanocarbono. El metal puro es cobre. El alambre ultraconductor presenta una conductividad según el estándar internacional del cobre recocido ("IACS") del 100 % o más. El alambre ultraconductor comprende del 0,0005 %, en peso, al 0,1 %, en peso, del aditivo de nanocarbono.

45

50

60

65

DESCRIPCIÓN DETALLADA

- [0008]** A diferencia de las aleaciones metálicas convencionales que presentan menor conductividad eléctrica a medida que la pureza del metal desciende, los metales ultraconductores, tales como cobres ultraconductores, presentan mayor conductividad que el metal puro a través de la incorporación de aditivos de nanocarbono. Por ejemplo, el cobre ultraconductor puede presentar una conductividad según el estándar internacional del cobre recocido ("IACS") superior al 100 % a pesar de la menor pureza del cobre que convencionalmente disminuiría la conductividad eléctrica. Como se puede apreciar, el cobre convencional tiene una conductividad de aproximadamente 100 % IACS con cobre ultrapuro que asciende a un IACS de aproximadamente 101 % y aleaciones de cobre que tienen un IACS de menos del 100 % IACS.
- [0009]** Sin embargo, en la práctica ha sido difícil producir cantidades comerciales de metales ultraconductores que sirvan en ciertas aplicaciones, tales como elementos conductores de cables eléctricos. En cambio, la mayoría de los alambres ultraconductores conocidos han presentado conductividad más baja y/o han podido ser producidos solo en cantidades limitadas. Actualmente se ha descubierto que la conductividad de un alambre ultraconductor puede mejorarse mediante el procesamiento adecuado del metal ultraconductor. Ventajosamente, las mejoras en los alambres ultraconductores descritos en esta invención pueden requerir solo trazas de nanocarbono en el metal ultraconductor que limitan el tiempo y la dificultad requeridos para producir el alambre ultraconductor.
- [0010]** Específicamente, se ha descubierto inesperadamente que los metales ultraconductores se pueden procesar para mejorar la conductividad eléctrica a través de las etapas sucesivas de trefilado en frío y recocido. En conjunto, estas etapas pueden mejorar la conductividad del metal ultraconductor cuando se forma un alambre ultraconductor sin requerir procesamiento exótico y sin requerir que el metal ultraconductor incorpore cantidades comercialmente insostenibles del aditivo de nanocarbono.
- [0011]** Se cree que el trefilado en frío puede mejorar la alineación de los aditivos de nanocarbono en el metal ultraconductor y que el recocido puede mejorar la estructura cristalina del metal. Como se puede apreciar, los aditivos de nanocarbono son conductores altamente anisotrópicos, lo que significa que tienen una mayor ampacidad cuando están alineados en el plano que fuera del plano. El trefilado en frío puede alargar el metal ultraconductor y puede alinear los aditivos de nanocarbono longitudinalmente a lo largo de la longitud de un producto de prealambre. El recocido del producto de prealambre puede entonces mejorar la conductividad eléctrica del alambre ultraconductor resultante mediante la recristalización del metal puro y la reparación de cualquier perjuicio causado por el procedimiento de trefilado en frío.
- [0012]** La conductividad eléctrica de un alambre ultraconductor que ha sido sometido a trefilado en frío y recocido según los procedimientos descritos en esta invención puede presentar un aumento del 0,5 % o más en la conductividad IACS, un aumento del 0,75 % o más en la conductividad IACS, un aumento del 1,00 % o más en la conductividad IACS, un aumento del 1,25 % o más en la conductividad IACS o un aumento del 1,50 % o más en la conductividad IACS. La mejora de la conductividad IACS para tal alambre ultraconductor puede ser mayor que las mejoras aditivas de la conductividad IACS de otros alambres que se someten a solo uno de trefilado en frío o recocido.
- [0013]** Generalmente, las etapas de trefilado en frío y recocido se pueden realizar como se conoce en la técnica. Por ejemplo, el trefilado en frío se puede realizar a temperatura ambiente tirando de un producto de prealambre formado a partir de un metal ultraconductor a través de un troquel, o una serie de troqueles secuenciales, para reducir el área circunferencial del producto de prealambre. En determinadas realizaciones, las etapas de trefilado en frío adecuadas pueden reducir el área total de un producto de prealambre en el 30 % o más, el 35 % o más, el 40 % o más, el 45 % o más, o el 50 % o más. Como se puede apreciar, mayores reducciones de área pueden resultar en mayor alineación de los aditivos altamente conductores en la fase metálica.
- [0014]** Del mismo modo, el recocido se puede realizar calentando el alambre trefilado a una temperatura superior a la temperatura de recristalización del metal puro en el metal ultraconductor, manteniendo la temperatura durante un período de tiempo y a continuación enfriando el metal puro. Por ejemplo, cuando el metal ultraconductor es cobre ultraconductor, el recocido se puede realizar a temperaturas de 300 °C a 700 °C y se puede mantener a tales temperaturas durante 1 hora a 5 horas. El enfriamiento se puede realizar permitiendo que el metal puro tratado con calor se enfríe con el tiempo o mediante enfriamiento rápido.
- [0015]** Beneficiosamente, el procedimiento de trefilado en frío y el procedimiento de recocido descritos en esta invención pueden ser adecuados para su uso con cualquier material formado a partir de metales ultraconductores que incorporen aditivos de nanocarbono. En determinadas realizaciones, los metales ultraconductores pueden ser cobre ultraconductor. Como se puede apreciar, el cobre ultraconductor puede reemplazar fácilmente las aplicaciones de cobre tradicionales que ya requieren alta conductividad eléctrica y que se beneficiarían de conductividad eléctrica aún mayor. Por ejemplo, el cobre ultraconductor puede ser útil para formar los elementos conductores de alambre/cable, interconexiones eléctricas y cualquier componente formado de los mismos, tales como accesorios de línea de transmisión por cable, circuitos integrados y similares. El reemplazo del cobre en tales aplicaciones puede permitir la mejora inmediata sin requerir el rediseño de los sistemas. Por ejemplo, las líneas de transmisión de energía formadas a partir de los cobres ultraconductores mejorados descritos en esta invención pueden transmitir una mayor cantidad de energía (ampacidad) que una línea de transmisión de energía similar formada a partir de cobre tradicional.

[0016] Generalmente, los metales ultraconductores adecuados se pueden fabricar a través de cualquier procedimiento conocido que incorpore aditivos de nanocarbono en un metal puro. Como se usa en esta invención, un metal puro significa un metal que tiene una alta pureza tal como 99 % de pureza o más, 99,5 % de pureza o más, 99,9 % de pureza o más, o 99,99 % de pureza o más. Como se puede apreciar, la pureza se puede medir
5 alternativamente usando sistemas de notación alternativos. Por ejemplo, en determinadas realizaciones, los metales adecuados pueden ser 4N o 5N puros, que se refieren a metales que tienen 99,99% y 99,999% de pureza, respectivamente. Como se usa en esta invención, la pureza puede referirse a pureza absoluta o pureza en base a los metales en determinadas realizaciones. La pureza en base a los metales ignora los elementos no metálicos al evaluar la pureza. Como se puede apreciar, cualquier impureza que no sea los aditivos de nanocarbono deseados disminuirá
10 la conductividad eléctrica del metal ultraconductor.

[0017] Los procedimientos conocidos de formación de metales ultraconductores adecuados para los procedimientos y mejoras descritos en esta invención pueden incluir procedimientos de deformación, procedimientos en fase de vapor, procedimientos de solidificación y ensamblaje de compuestos a partir de procedimientos de
15 pulvimetalurgia. En determinadas realizaciones, se pueden usar ventajosamente procedimientos de deposición para formar los metales ultraconductores, ya que tales procedimientos forman grandes cantidades de los metales ultraconductores y pueden formar tales metales ultraconductores con cantidades adecuadas de aditivos de nanocarbono. Generalmente, los procedimientos de deposición descritos en esta invención pueden depositar nanocarbono sobre piezas metálicas que a continuación se procesan juntas para formar una masa mayor de metal
20 ultraconductor.

[0018] Como se puede apreciar, el procedimiento de deposición descrito en esta invención puede modificarse de diversas maneras. Por ejemplo, las piezas metálicas iniciales pueden ser placas metálicas, láminas o cortes transversales de varillas, barras y similares. Generalmente, tales piezas metálicas pueden prepararse a partir de un
25 metal de alta pureza y a continuación limpiarse para eliminar contaminantes, así como cualquier oxidación. Por ejemplo, la inmersión en ácido acético puede eliminar el daño por oxidación del cobre que, de otro modo, disminuiría la conductividad eléctrica del cobre ultraconductor resultante.

[0019] En determinadas realizaciones de los procedimientos de deposición descritos, el grafeno se puede depositar directamente en las superficies de piezas metálicas usando un procedimiento de deposición química en fase vapor ("CVD" por sus siglas en inglés). En tales realizaciones, las piezas metálicas se pueden colocar en una cámara de vacío calentada y a continuación se puede bombear un gas precursor de grafeno adecuado, tal como metano. La descomposición del metano puede formar grafeno. Como se puede apreciar, sin embargo, se puede usar
30 alternativamente otro procedimiento de deposición. Por ejemplo, se pueden usar otros procedimientos de deposición en fase vapor conocidos para depositar grafeno u otros aditivos de nanocarbono tales como nanotubos de carbono. Alternativamente, se pueden usar otros procedimientos de deposición. Por ejemplo, se pueden depositar alternativamente partículas de nanocarbono a partir de una suspensión del aditivo de nanocarbono en un disolvente.

[0020] En la publicación de patente PCT n.º de publicación WO2018/064137 se describen detalles adicionales sobre procedimientos ejemplares de formación de metales ultraconductores que se pueden mejorar mediante los
40 procedimientos descritos en esta invención. Como se puede apreciar, se pueden obtener alternativamente metales ultraconductores en forma fabricada. En tales realizaciones, los procedimientos de trefilado en frío y recocido descritos en esta invención pueden mejorar la conductividad eléctrica.

[0021] En determinadas realizaciones, los metales ultraconductores pueden incluir cualquier aditivo de nanocarbono conocido. Por ejemplo, en determinadas realizaciones, los aditivos de nanocarbono pueden ser nanotubos de carbono o grafeno. Según la invención, los aditivos altamente conductores se incluyen en el metal en cualquier cantidad adecuada incluyendo del 0,0005%, en peso, a 0,1%, en peso. Como se apreciará, los
45 procedimientos descritos en esta invención pueden mejorar la conductividad eléctrica del metal ultraconductor reduciendo la necesidad de incorporar altos niveles de carga (por ejemplo, 10% o más) del aditivo de nanocarbono.
50

EJEMPLOS

[0022] Se produjo un alambre de cobre ultraconductor para evaluar las mejoras de conductividad de los
55 procedimientos de trefilado en frío y recocido descritos en esta invención. El alambre de cobre ultraconductor se formó usando un procedimiento de deposición seguido de extrusión. Específicamente, el alambre de cobre ultraconductor se formó depositando grafeno en cortes transversales de una varilla de cobre de 15,875 mm (0,625 pulgadas) de diámetro formada de cobre de 99,99 % de pureza (cobre UNS 10100). Los cortes transversales, o discos, tenían un espesor de 0,0178 mm (0,00070 pulgadas). Los cortes transversales se limpiaron en un baño de ácido acético durante
60 1 minuto.

[0023] El grafeno se depositó en los cortes transversales usando un procedimiento de deposición química en fase vapor ("CVD"). Para el procedimiento de CVD, los cortes transversales se colocaron en una cámara de vacío que tenía una presión de vacío de 50 mTorr, o menos, y a continuación se purgó con hidrógeno durante 15 minutos a
65 100 cm³/min para purgar cualquier oxígeno restante. La cámara de vacío se calentó a continuación a una temperatura

de 900 °C a 1.100 °C durante un período de 16 a 25 minutos. A continuación, la temperatura se mantuvo otros 15 minutos para garantizar que los cortes transversales alcanzaran la temperatura de equilibrio. A continuación se introdujeron metano y gases portadores inertes a una velocidad de 0,1 L/min durante 5 a 10 minutos para depositar grafeno en las superficies de los cortes transversales.

5

[0024] Se formaron múltiples cortes transversales recubiertos de grafeno en un alambre apilando los cortes transversales recubiertos de grafeno y envolviéndolos en lámina de cobre. La pila envuelta se extruyó a continuación a 700 °C a 800 °C en una atmósfera de nitrógeno inerte usando una presión de 200 MPa (29.000 psi) durante aproximadamente 30 minutos. El alambre extruido tenía un diámetro de 20,523 mm (0,808 pulgadas) y tenía

10

0,000715 %, en peso, de grafeno.

[0025] La Tabla 1 representa las propiedades eléctricas del alambre de cobre ultraconductor tal como se procesó mediante el uso de los procedimientos descritos en esta invención. El Ejemplo 1 es un alambre tal como se extruyó formado de un metal ultraconductor. El Ejemplo 2 se formó trefilando en frío el alambre del Ejemplo 1 hasta un diámetro de 1,702 mm (0,0670 pulgadas). El Ejemplo 3 es el alambre del Ejemplo 2 después del recocido a 430 °C durante 2 horas. El Ejemplo 4 es el alambre del Ejemplo 1 después del recocido a 430 °C durante 2 horas. El Ejemplo 4 no fue trefilado en frío. La conductividad IACS se midió a 20 °C.

15

TABLA 1

	Condición	Diámetro (pulgadas)	Conductividad (% IACS)
Ejemplo 1	Tal como se extruyó	0,0808"	99,6 %
Ejemplo 2	Trefilado en frío	0,0670"	99,3 %
Ejemplo 3	Trefilado en frío + recocido a 430 °C durante 2 horas	0,0670"	100,5 %
Ejemplo 4	Recocido a 430 °C durante 2 horas	0,0808"	99,8 %

20

[0026] Como se representa en la Tabla 1, el alambre para el Ejemplo 3 presenta una conductividad IACS de 100,5 % mientras que cada uno de los alambres para los Ejemplos 1, 2 y 4 presenta una conductividad IACS inferior al 100 %. Ni la etapa de trefilado en frío ni el recocido por sí solos aumentaron significativamente la conductividad eléctrica del alambre extruido, a diferencia del procesamiento doble de la Prueba 3, que mejoró en gran medida la conductividad del alambre.

25

[0027] La descripción anterior de realizaciones y ejemplos se ha presentado con fines descriptivos. No pretende ser exhaustiva o limitante a las formas descritas. Son posibles numerosas modificaciones a la luz de las enseñanzas anteriores, sin apartarse del alcance de las reivindicaciones adjuntas. Algunas de esas modificaciones han sido discutidas y otras serán entendidas por los expertos en la materia. Las realizaciones se eligieron y describieron para

30

ilustrar los conocimientos habituales en la materia.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de fabricación de un alambre ultraconductor que tiene conductividad mejorada, comprendiendo el procedimiento:
- 5 trefilar en frío un producto de prealambre formado a partir de un metal ultraconductor para formar un alambre trefilado, en el que el metal ultraconductor está formado a partir de un metal puro y un aditivo de nanocarbono, en el que el metal puro es cobre; y
- 10 recocer el alambre trefilado para formar un alambre ultraconductor; y
- en el que el alambre ultraconductor presenta una conductividad según el estándar internacional del cobre recocido ("IACS", por sus siglas en inglés) del 100 % o más, en el que el alambre ultraconductor comprende del 0,0005 %, en peso, al 0,1 %, en peso, del aditivo de nanocarbono.
- 15 2. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la etapa de trefilado en frío reduce el área de la sección transversal del producto de prealambre el 25 % o más.
3. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el aditivo de nanocarbono comprende un nanotubo de carbono, grafeno o una combinación de los mismos.
- 20 4. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la etapa de recocido comprende calentar el alambre trefilado a una temperatura de 300 °C a 700 °C durante 2 horas o más.
5. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el cobre comprende una
- 25 pureza absoluta del 99,99 % o más.
6. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el alambre ultraconductor presenta una conductividad según el estándar internacional del cobre recocido ("IACS") del 100,5 % o más.
- 30 7. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el alambre ultraconductor tiene un diámetro de 0,254 mm a 5,08 mm.
8. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el metal ultraconductor se forma a partir de un procedimiento de deposición, un procedimiento de deformación, un procedimiento en fase vapor,
- 35 un procedimiento de solidificación o un procedimiento de pulvimetalurgia.
9. El procedimiento de la reivindicación 8, en el que el metal ultraconductor se forma a partir de un procedimiento de deposición química en fase vapor.
- 40 10. El procedimiento de la reivindicación 9, en el que el producto de prealambre se forma apilando una pluralidad de piezas metálicas ultraconductoras formadas a partir del procedimiento de deposición química en fase vapor.