



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 281 032**

51 Int. Cl.:  
**C22C 27/02** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **05003832 .2**

86 Fecha de presentación : **23.02.2005**

87 Número de publicación de la solicitud: **1571228**

87 Fecha de publicación de la solicitud: **07.09.2005**

54 Título: **Alambre de niobio resistente a las altas temperaturas.**

30 Prioridad: **04.03.2004 DE 10 2004 011 214**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**16.09.2007**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**16.09.2007**

73 Titular/es: **W.C. Heraeus GmbH**  
**Heraeusstrasse 12-14**  
**63450 Hanau, DE**

72 Inventor/es: **Spaniol, Bernd**

74 Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 281 032 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

Alambre de niobio resistente a las altas temperaturas.

5 El invento se refiere a un alambre de niobio resistente a las altas temperaturas, a un procedimiento para su producción y a su utilización para la conexión a condensadores de niobio o de óxido de niobio o de tántalo.

10 Para la conexión eléctrica de condensadores de polvos metálicos se utilizan alambres a base de metales refractarios. Mediante el empleo de un polvo de Nb más grueso y por lo tanto más barato, en el caso de la producción de condensadores de Nb se están utilizando entretanto unas temperaturas de sinterización de  $> 1.400^{\circ}\text{C}$ . Por regla general, los alambres de tántalo soportan estas temperaturas más altas. No obstante, el tántalo, en comparación con el niobio, tiene aproximadamente una densidad doble, lo cual conduce a un alto consumo de material. El condensador terminado, cuyo material en polvo se compone en lo esencial de niobio, así como también los materiales de desecho de fabricación de piezas en bruto sinterizadas, no se pueden separar de una manera rentable con respecto del tántalo, con el fin de aportar el niobio nuevamente a un proceso de reciclamiento. Los alambres de niobio resolverían este problema. Además, el precio del tántalo está sometido a fuertes fluctuaciones en el mercado, de manera tal que los costos para el material precursor son difíciles de calcular y de regular. En conjunto, se desea por lo tanto tener a disposición un material sustitutivo de precio barato sobre la base de niobio. A causa del precio estable del niobio como material precursor, se desearía también el empleo de alambres conectadores de niobio en el caso de condensadores de tántalo.

20 Para un Nb no dopado se conocen aplicaciones como material de soldadura para Ta y W a temperaturas hasta de  $1.600^{\circ}\text{C}$  (Werner Espe, Werkstoffkunde der Hochvakuumtechnik. [Ciencia de materiales para la técnica en alto vacío] tomo 1 Metalle und metallisch leitende Werkstoffe [Metales y materiales conductores metálicamente] VEB Dt. Verl. d. Wissenschaften, 1959). En el caso de esta aplicación no se exigen, sin embargo, ni una estabilidad del grano fino ni tampoco una estabilidad frente a la fragilización y a la rotura bajo una "carga de flexión en vaivén".

30 Se recomendaron alambres de niobio también para la conexión de ánodos en polvo. El documento de patente de los EE. UU. US 6.358.625 B1 describe por ejemplo alambres a base de niobio o de tántalo para ánodos, que son tratados con oxígeno de tal manera que se establezca un enriquecimiento junto a la superficie en el orden de magnitud de 35% en átomos en un grosor de aproximadamente 50 nm. Normalmente, los alambres de niobio y de tántalo contienen solo pequeñas cantidades de oxígeno. Para el tántalo se indican unos contenidos de oxígeno de  $50\text{--}600\text{ }\mu\text{g/g}$ . El enriquecimiento en la superficie no repercute sobre las propiedades generales, tales como la conductividad, pero eleva la adhesión. Se indican unas temperaturas de sinterización situadas en torno a  $1.250^{\circ}\text{C}$ . Los alambres de Nb dopados con O, tal como se describen en la solicitud de patente alemana dependiente DE 103.04.756, tienen su límite de empleo en aproximadamente  $1.300^{\circ}\text{C}$ .

40 Por lo tanto, en el aspecto técnico se trata de encontrar un material apropiado sobre la base de niobio, que soporte, sin la formación de granos gruesos, unas temperaturas de empleo situadas por encima de  $1.400^{\circ}\text{C}$ , y que al mismo tiempo presente unas propiedades eléctricas comparables con las del Nb puro. El material, además, no debería fragilizarse ni romperse, con el fin de soportar los procesos de flexión durante la fabricación de los condensadores.

45 Se encontró que, de manera sorprendente, ya unas pequeñas adiciones de fósforo ejercen una considerable influencia sobre la temperatura de recristalización y sobre el comienzo de la formación de granos gruesos así como sobre el progreso de la formación de granos gruesos en el caso del niobio.

Un Nb dopado con P muestra, en el caso de una calcinación a  $1.400^{\circ}\text{C}$  durante 20 min, un tamaño de granos de ASTM 9; un tamaño de granos comparable se consigue, en el caso de un Nb dopado con O, a  $1.200^{\circ}\text{C}$ , y, en el caso de un Nb no dopado, a  $900^{\circ}\text{C}$ . Un apreciable engrosamiento de los granos se inicia en el caso de NbP tan solo a unas temperaturas por encima de  $1.600^{\circ}\text{C}$ .

50 A  $1.600^{\circ}\text{C}$  se consiguen todavía unos tamaños de granos de ASTM 5.

55 Con el material conforme al invento se establece una posibilidad universal de empleo de alambres de Nb en el caso de condensadores de Nb. Puesto que el material tampoco hasta  $1.600^{\circ}\text{C}$  muestra todavía ninguna formación masiva de granos gruesos y no se fragiliza, existe además la posibilidad de su empleo en el caso de condensadores de Ta. Esto es interesante, especialmente en los casos de los tipos más pequeños, puesto que allí los costos de los alambres de Ta contribuyen considerablemente a los costos totales.

60 El dopaje del niobio se efectúa p. ej. durante

- la fusión con rayos electrónicos mediante la adición de P o de aleaciones precursoras que contienen P, o
- la fusión en arco eléctrico mediante la adición de P o de aleaciones precursoras que contienen P, o
- 65 - la producción de bloques sinterizados a partir de un polvo de Nb mediante la adición de P o de aleaciones precursoras que contienen P, o
- la producción de bloques sinterizados a partir de un polvo de Nb ya dopado con P.

## ES 2 281 032 T3

La resultante aleación que contiene P se puede elaborar a la temperatura ambiente para formar un alambre con unos diámetros de 0,15 a 0,4 mm. Los alambres se utilizan preferiblemente como alambres conectadores en condensadores de niobio o de óxido de niobio o de tántalo. Tales condensadores se producen a partir de un polvo metálico. Después de la sinterización (en común con el alambre) el metal es "formado", es decir oxidado anódicamente, junto a la superficie, de tal manera que se forma una capa extremadamente delgada de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> o respectivamente de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> como dieléctrico.

El siguiente Ejemplo explica el invento con mayor detalle, sin limitarlo

Un bloque fundido de niobio es dopado con P mediante adición homogénea de una aleación precursora que contiene aproximadamente 10% de P, por fusión con rayos electrónicos. Resulta una aleación de niobio con unos contenidos de P de 100 a 2.000 µg/g. La aleación de niobio, así producida, es estirada a la temperatura ambiente para dar unos alambres en el intervalo de diámetros de 0,15 a 0,4 mm.

Mediante ensayos de calcinación, que simulan el proceso propiamente dicho de sinterización en el caso de la producción de condensadores, se puede comprobar la idoneidad para altas temperaturas de esta aleación. Como muestras comparativas sirven Nb ("patrón de Nb") y Nb con 3.000 µg/g de O ("NbO").

Los resultados están recopilados en la siguiente tabla:

| Calidad de Nb | Temperatura de calcinación: | Tamaño resultante de granos según ASTM | Número de flexiones en vaivén |
|---------------|-----------------------------|----------------------------------------|-------------------------------|
| Patrón de Nb  | 900°C                       | 7                                      | >10                           |
| Patrón de Nb  | 1.000°C                     | 4                                      | 5                             |
| NbO           | 900°C                       | 12                                     | >10                           |
| NbO           | 1.200°C                     | 7                                      | 8                             |
| NbO           | 1.300°C                     | 4                                      | 2                             |
| NbP           | 900°C                       | Estructura de deformación              | no determinado                |
| NbP           | 1.200°C                     | 9                                      | >40                           |
| NbP           | 1.300°C                     | 9                                      | >40                           |
| NbP           | 1.400°C                     | 9                                      | >40                           |
| NbP           | 1.500°C                     | 8                                      | >40                           |
| NbP           | 1.600°C                     | 7                                      | >20                           |
| NbP           | 1.700°C                     | 4                                      | >20                           |
| NbP           | 1.800°C                     |                                        | 15                            |
| NbP           | 1.900°C                     |                                        | 12                            |
| NbP           | 2.000°C                     |                                        | 12                            |

## ES 2 281 032 T3

Los ensayos muestran una estabilidad de los granos hasta aproximadamente 1.500°C, a partir de 1.600°C comienza un aumento de tamaño de los granos. Las propiedades mecánicas (número de flexiones) son suficientes, después de una sinterización a 1.600°C, como para garantizar una elaboración sin problemas en el caso de la producción de condensadores.

Las Figuras 1 y 2 muestran las propiedades mecánicas, resistencia y alargamiento, el tamaño de granos (según ASTM) y el número de flexiones del niobio dopado con P conforme al invento, como un alambre con un diámetro de 0,24 mm después de una sinterización durante 20 minutos a diferentes temperaturas. Con este alambre de ejemplo, el contenido de P está situado en 350  $\mu\text{g/g}$ .

(Rm = resistencia a la tracción; Rp0,2 = límite de alargamiento de 0,2%;

Al254 = alargamiento de rotura referido a una longitud inicial de 254 mm).

REIVINDICACIONES

1. Alambre de niobio resistente a las altas temperaturas, **caracterizado** porque está enriquecido con fósforo, siendo el contenido de fósforo de 50 a aproximadamente 2.000  $\mu\text{g/g}$ .

2. Procedimiento para la producción de un alambre de niobio enriquecido con fósforo, muy resistente a las altas temperaturas, **caracterizado** porque

a) el niobio es dopado mediando adición de P o de aleaciones precursoras que contienen P, por fusión con rayos electrónicos o en arco eléctrico o por sinterización con P, o porque

b) un polvo de Nb ya dopado con P es sinterizado,

y porque a partir del material obtenido se estira un alambre, cuyo contenido de fósforo es de 50 a 2.000  $\mu\text{g/g}$ .

3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2, teniendo el alambre estirado un diámetro de 0,2 a 0,4 mm.

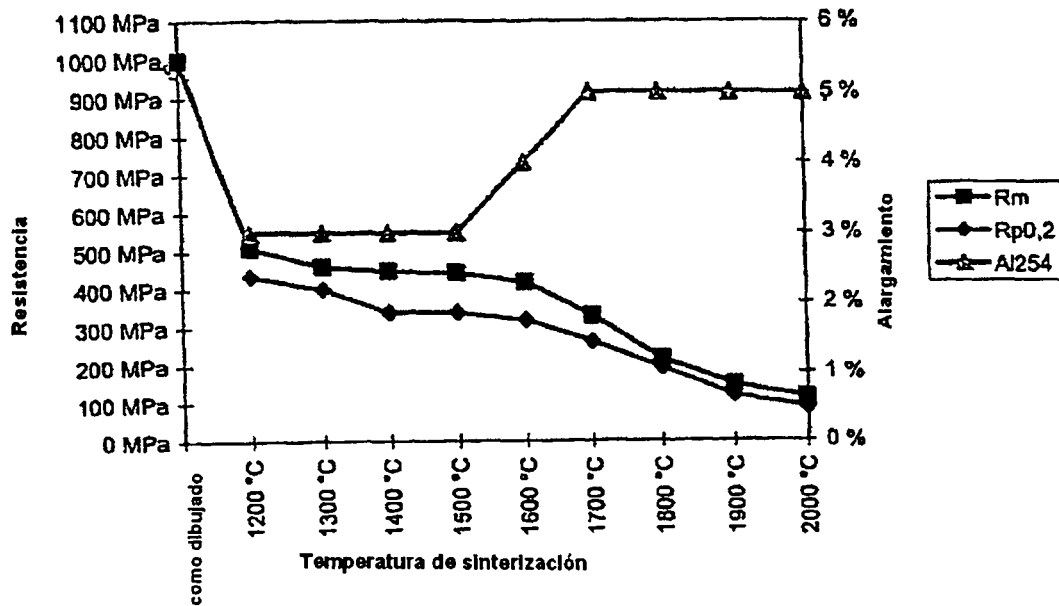
4. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2, efectuándose el estiramiento del alambre a la temperatura ambiente.

5. Utilización de un alambre de niobio enriquecido con fósforo de acuerdo con la reivindicación 1, como alambre conector de condensadores de niobio o de óxido de niobio o de tántalo.

## Nb dopado con P

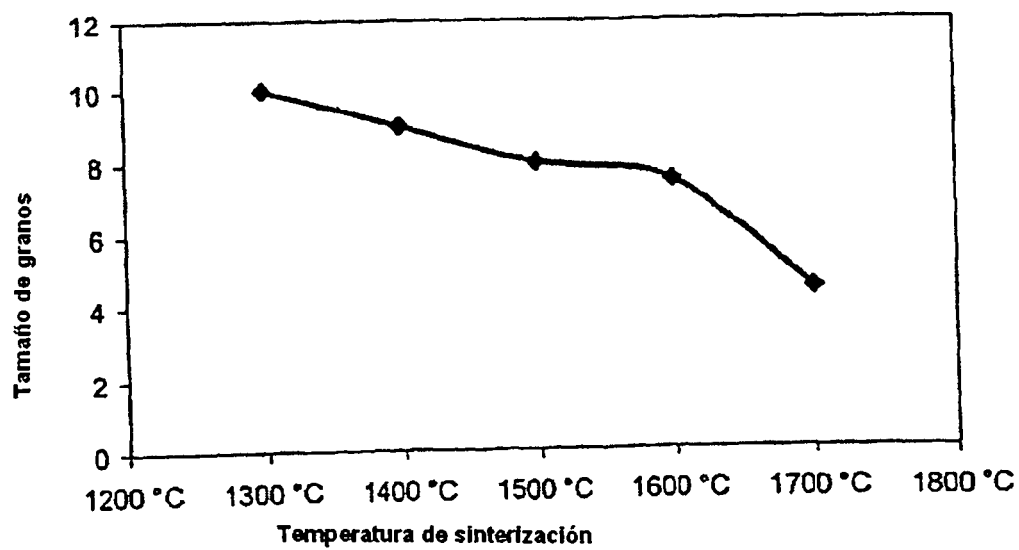
### Propiedades mecánicas

- después de haber sinterizado durante 20 minutos a diferentes temperaturas



### Tamaño de granos:

- después de haber sinterizado durante 20 minutos a diferentes temperaturas



**Número de flexiones:**

- después de haber sinterizado durante 20 minutos a diferentes temperaturas
- flexión por ambas caras

