

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

H01G 9/042 (2006.01)

H01G 9/052 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03802669.4

[45] 授权公告日 2008 年 11 月 5 日

[11] 授权公告号 CN 100431073C

[22] 申请日 2003.1.21 [21] 申请号 03802669.4

[30] 优先权

[32] 2002.1.24 [33] US [31] 60/351,554

[86] 国际申请 PCT/US2003/001822 2003.1.21

[87] 国际公布 WO2004/003949 英 2004.1.8

[85] 进入国家阶段日期 2004.7.23

[73] 专利权人 H. C. 施塔克公司

地址 美国马萨诸塞州

[72] 发明人 R·马伦 P·库马

[56] 参考文献

US4235629A 1980.11.25

US6269553B1 2001.8.7

审查员 张 颖

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 邹雪梅 赵苏林

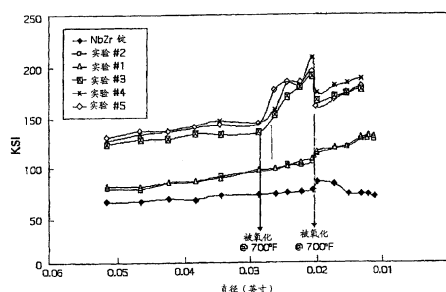
权利要求书 2 页 说明书 8 页 附图 4 页

[54] 发明名称

拉伸强度和硬度改进的电容器级引线

[57] 摘要

一种由粉末冶金制造的至少含有铌和硅的电容器级引线，其中，该铌引线中存在的铌是重量百分比最大的金属。在最终直径下的该铌引线具有可控的拉伸强度，该拉伸强度大于由铌冶金得到的电容器级引线的拉伸强度。而且，该粉末冶金引线的硬度大于由铌冶金得到的电容器级引线的硬度，并且在约 1150℃ 和以上的烧结温度下，其漏电值满足通常适用于电容器级钽、铌或铌-钽引线的标准规格。



1. 一种制造硅掺杂的铌引线的方法，它包括：

(a) 通过以下步骤形成低氧铌粉：氢化铌锭或铌棒并研磨该铌锭或铌棒，从而制造由 Fisher 平均颗粒直径法测得的粒度小于 150 微米的粉末，

(b) 使该粉末脱氢，并且非必要地使该粉末脱氧，从而形成低氧铌粉，

(c) 将该低氧铌粉与硅添加剂粉末混合，并且通过冷等静压将该粉末压成坯条；

(d) 将该坯条热机械加工成棒状，并且

(e) 对该棒进行轧制和冷拉步骤的组合处理，从而形成电容器级硅掺杂的引线。

2. 权利要求 1 的方法，其中硅的加入量小于 600ppm。

3. 权利要求 1 的方法，其中硅的加入量为 150-300ppm。

4. 权利要求 1 的方法，其中对该棒进行一系列的减径和中间退火步骤，包括退火、轧制、退火、减径和拉伸步骤。

5. 权利要求 1 的方法，其中对该棒顺序地进行以下步骤的组合：

(i) 第一退火步骤，(ii) 轧制步骤，(iii) 第二退火步骤，(iv) 减径步骤，和 (v) 拉伸步骤。

6. 权利要求 5 的方法，其中该系列减径和中间退火步骤包括以下顺序步骤的组合：在 1148.89°C-1371.11°C 下退火 0.5-2.0 小时；从 1 英寸-0.25 英寸的直径开始轧制；在 1148.89°C-1371.11°C 下退火 0.5-2.0 小时；直径从 1 英寸减至 0.075 英寸；拉伸至最终直径。

7. 权利要求 1 的方法，其中该引线还含有选自钽、锆、钛及其组合的金属组分。

8. 权利要求 1 的方法，其中该铌粉的氧含量低于 400ppm。

9. 权利要求 1 的方法，其中该引线的拉伸强度大于直接由铌冶金得到的电容器级铌引线和铌-锆合金的拉伸强度。

10. 一种电容器级引线，其拉伸强度大于直接由铌冶金得到的电容器级铌引线和铌-锆合金的拉伸强度，其中该引线由以下方法制造：

(a) 通过以下步骤形成低氧铌粉：氢化铌锭或铌棒并研磨该铌锭或铌棒，从而制造由 Fisher 平均颗粒直径法测得的粒度小于 150 微米

的粉末,

(b) 使该粉末脱氢, 并且非必要地使该粉末脱氧, 从而形成低氧铌粉,

(c) 将该低氧铌粉与硅添加剂粉末混合, 并且通过冷等静压将该粉末压成坯条;

(d) 将该坯条热机械加工成棒状, 并且

(e) 对该棒进行轧制和冷拉步骤的组合处理, 从而形成硅掺杂的引线。

11. 权利要求 10 的电容器级引线, 其中硅的加入量小于 600ppm。

12. 权利要求 10 的电容器级引线, 其中硅的加入量为 150ppm-300ppm。

13. 权利要求 10 的电容器级引线, 其中对该棒进行一系列的减径和中间退火步骤, 包括退火、轧制、退火、减径和拉伸步骤。

14. 权利要求 10 的电容器级引线, 其中对该棒进行以下步骤的组合: (i) 第一退火步骤, (ii) 轧制步骤, (iii) 第二退火步骤, (iv) 减径步骤, 和 (v) 拉伸步骤。

15. 权利要求 14 的电容器级引线, 其中该系列减径和中间退火步骤包括以下顺序步骤的组合: 在 1148.89°C-1371.11°C 下退火 0.5-2.0 小时; 从 1 英寸-0.25 英寸的直径开始轧制; 在 1148.89°C-1371.11°C 下退火 0.5-2.0 小时; 直径从 1 英寸减至 0.075 英寸; 拉伸至最终直径。

16. 权利要求 10 的电容器级引线, 其中该引线还含有选自钽、锆、钛及其组合的金属组分。

17. 权利要求 10 的电容器级引线, 其中该铌粉的氧含量低于 400ppm。

18. 权利要求 10 的电容器级引线, 其中该引线在厚度为 0.0465 英寸时具有 76.1KSI 或更高的拉伸强度。

拉伸强度和硬度改进的电容器级引线

发明背景

本发明一般涉及电容器引线，特别是可与钽或铌的阳极压制体结合使用的铌引线。本发明包括铌粉末冶金得到的掺杂有硅的铌引线，该引线优选具有改进的强度和硬度，并且对引线的漏电性能没有很大损害。

利用熔体原料得到的铌和铌合金引线一直被用作电容器引线。在 1150°C 和以上的烧结温度，来源于熔融工艺的纯铌线的漏电值 (electrical leakage) 低。但是，该引线的拉伸强度和硬度有限，这使得很难对其进行加工，由此导致将该引线 with 电容器阳极压制体结合时，和 / 或烧结与该引线连接的压制体或固体电解质热解物的过程中的生产量低。铌合金，比如铌-锆合金比熔融工艺得到的纯铌线的拉伸强度好，并且该合金在 1150°C 以上具有可接受的漏电值。但是，在 1050°C 以上时，锆从该引线中扩散出来，并且污染了阳极，使其作为电容器引线是不能被接受的。

本发明的一个目的是改进电容器级引线的化学、机械、冶金和功能的一致性。

本发明的另一目的是减少烧结和连接问题。

本发明的又一目的是改进铌引线，从而在克服上述缺点的同时，不会明显影响引线和引线-阳极组件的电性能。

发明概述

本发明涉及一种制造电容器级硅掺杂的铌引线的方法，它包括：
(a) 通过以下步骤形成低氧铌粉：氯化铌锭或铌棒并研磨该铌锭或铌棒，从而制造由 Fisher 平均颗粒直径法测得的粒度小于约 150 微米的粉末，(b) 使该粉末脱氢，并且可非必要地使该粉末脱氧以形成低氧铌粉，(c) 使该低氧铌粉与硅添加剂粉末混合，并且通过冷等静压将该粉末压成坯条；(d) 将该坯条热机械加工成棒，并且 (e) 对该棒进行轧制和冷拉步骤的组合处理，以形成硅掺杂的引线。本发明也涉及由该方法制造的产品。

本发明包括由粉末冶金(P/M)制成的铌引线，它含有少于约 600ppm

的硅添加剂。一般地，硅量范围是约 150ppm-约 600ppm。优选硅量范围是约 150ppm -300ppm。本发明可赋予最终直径时的铌引线可控的更高机械拉伸强度，其拉伸强度大于直接从铌冶金 (I/M) 得到的铌和铌-锆合金的拉伸强度。即使硅以氧化物的形式掺入，源于 P/M 的铌的氧含量也优选低于 400ppm。由 P/M 得到的铌和铌-硅引线的硬度也得到提高，其硬度大于 I/M 铌和铌-锆引线的电容器级引线的硬度，并且在约 1150°C 和以上的烧结温度下，或约 1250°C 和以上的温度下，其漏电值属于现行标准规格范围内。如果是在远低于约 1150°C 或 1250°C 和以上的温度下烧结源于 P/M 的材料和 / 或该材料被连接到在低于约 1150°C 或低于 1250°C 温度烧结的阳极压制体，则该材料的漏电值较高。但是，在约 1150°C 或 1250°C 和以上的温度下，该差别极小。

应理解的是，上述的概括性描述和以下的详细描述仅仅是示范性和解释性的，都是为了进一步解释本发明。

附图简述

图 1 表示极限拉伸强度与本发明所选择的铌和铌合金引线直径的关系曲线，其中，对由粉末冶金得到的本发明引线以及由铌冶金得到的铌和铌合金引线进行了比较；

图 2 表示 DC 漏电值与所选择的铌和铌合金引线的烧结温度的关系曲线，其中，对由粉末冶金得到的本发明引线以及由铌冶金得到的铌和铌合金引线进行了比较；

图 3A-3F 是与阳极压制体连接的电容器引线实例的侧视图和正视图；并且

图 4 表示 DC 漏电值与所选择的铌和铌合金引线的烧结温度的关系曲线，其中，对由粉末冶金得到的本发明引线以及由铌冶金得到的铌和铌合金引线进行了比较。

发明详述

本发明的优选实施方案之一是按照如下步骤制备的硅掺杂的铌引线。通过氧化铌铌或铌棒，并且研磨该铌铌或铌棒以形成小于 150 微米 FAPD (Fisher 平均颗粒直径) 的粉末，脱氢并且脱氧。氧化物的研磨工艺如 Fincham 等的 US3295951 所述，并且脱氧工艺如 Kumar 的专利 US6261337 所述 (脱氢和脱氧结合)，本文参考引用所述专利整

体，并且所述专利与本申请的课题相同，而且 Kumar 是本发明的共同发明人。铌粉中的氧含量优选达到低于 400ppm，优选低于 200ppm。使硅添加剂粉末与该低氧铌粉混合，并且通过冷等静压（可最高达到 60KSI）将其压制，以形成用于挤压或烧结的预制体坯条，优选该坯条具有约 1.3 英寸的直径。将该坯条热机械加工成棒状。接着，典型的是按照以下的一系列减径和中间退火步骤、将该棒轧制（或模压）并且冷拉伸：

在 2500°F 下进行 1.5 小时的退火；

轧制至 0.440 英寸的直径；

在 2500°F 下进行 1.5 小时的退火；

减径至 0.103 英寸的直径；

拉伸至 0.0346 英寸直径的引线；

拉伸至最终直径。

一般来讲，可按照以下的一系列减径和中间退火步骤、将该棒轧制（或模压）并且冷拉伸：

在约 2100°F- 约 2700°F 的温度范围内进行约 0.5-约 2.0 小时的退火；

从约 1 英寸-约 0.25 英寸的直径进行轧制；

在约 2100°F- 约 2700°F 的温度范围内进行约 0.5-约 2.0 小时的退火；

直径从约 1 英寸减至约 0.075 英寸；

拉伸至最终直径。

本发明制造的引线的直径范围是约 0.005 英寸-约 0.1 英寸。本发明的引线可含有其它的成分，比如通常加入到铌金属中的其它金属或成分，如钽、锆、钛或其混合物。这些添加成分的类型和添加量可以与常规铌中所使用的相同，这对于本领域技术人员而言是已知的。下表 1 列出了具体的实验 1-5 中所使用样品的化学组成，所述实验中，由粉末冶金得到的硅掺杂的铌引线直径被减至 0.5 英寸和 0.103 英寸。

表1

PPM		C	O	N	Mg	Al	Si	Ti	Cr	Fe	Ni	Cu	Zr	Mo	Ta	W
实验 #1	1/2"	88	646	47	114	20	25	20	108	655	157	10	10	20	1388	200
实验 #2	1/2"	90	301	42	106	20	158	20	99	574	133	16	10	20	8374	200
实验 #3	1/2"	54	322	60	120	0.5	13	6.1	45	225	44	4	5	1	3000	5
实验 #4	1/2"	142	358	60	120	1.1	161	5.3	50	255	53	3.5	5	1	10000	7.1
实验 #5	1/2"	58	329	72	95	2.7	306	5.5	45	230	53	7	5	1	20000	7.5
实验 #1	.103"	63	173	31	110	2	23	2	140	500	130	4	5	11	1000	55
实验 #2	.103"	71	180	28	105	3	163	2	150	675	150	6.4	5	11	10000	85
实验 #3	.103"	57	262	49	85	5.2	12	7.5	65	100	55	1.9	5	1	5000	6.8
实验 #4	.103"	79	291	52	100	4.1	162	6.1	63	130	65	2.2	5	1	10000	5.7
实验 #5	.103"	61	282	59	80	2.8	294	4.9	63	70	55	1.9	5	1	10000	6.5

引线由表 1 的实验 1-5 所给出的含硅总混合物制备, 并且在各种重要尺寸下取样, 测试样品的拉伸强度和硬度 (Rockwell hardness B scale, HRB)。同时也按照相似的方法测试了由 I/M 获得的铌-锆引线 (现有技术)。

由表 2 和图 1 的结果可以看出, 在约 0.050 英寸和更小的直径下, 铌-硅引线的拉伸强度和硬度比铌-锆引线的要高很多。

而且, 对含有所选择的含硅总混合物 (实验 # 1 和 # 2) 的引线 (在电容器测试条件下是引线-阳极组件) 或阳极进行了漏电测试 (在 90 % 时 40V), 结果示于图 2 中。对具有在各种烧结温度下制造的引线的阳极组件进行了所述测试。由表 3 和图 2 的结果可以看出, 在 1250°C 和以上的烧结温度下铌-硅引线的使用是可接受的, 但是低于上述温度时不能被接受, 这与目前的钽电容器级引线的标准规格漏电值即 1250°C 时为 $0.6\mu\text{A}/\text{英寸}^2$ 相一致。

表 3

	(@1250°C) 漏电 $\mu\text{A}/\text{in}^2$
铌铈	0.1
铌-锆	0.25
实验#1	0.35
实验#2	0.6
标准规格	0.6

图 3A-3F 示出了与阳极压制体连接的本发明铌-硅电容器引线实例的侧视图和正视图。图 3A 和 3B 表示与阳极压制体 12 对接焊接的铌-硅电容器引线 10。图 3C 和 3D 表示嵌入压制体 12 中达长度 14 的铌-硅电容器引线 10。图 3E 和 3F 表示另一种将引线 10 焊接于压制体 12 的上部 16 的连接技术。图 3A-3F 的任何一种引线 10 和 / 或任何该构型的压制体 12 可以是圆形或平板 (带型) 或其它形状。

而且, 对含有所选择的含硅总混合物 (实验 # 3, 4 和 5) 的引线 (在电容器测试条件下是引线-阳极组件) 或阳极进行了漏电测试 (在 90 % 时 40V), 结果示于图 4 中。对具有在各种烧结温度下制造的引线的阳极组件进行了所述测试。由表 4 和图 4 的结果可以看出, 在 1150°C 和以上的烧结温度下铌-硅引线的使用是可接受的, 但是低于该温度

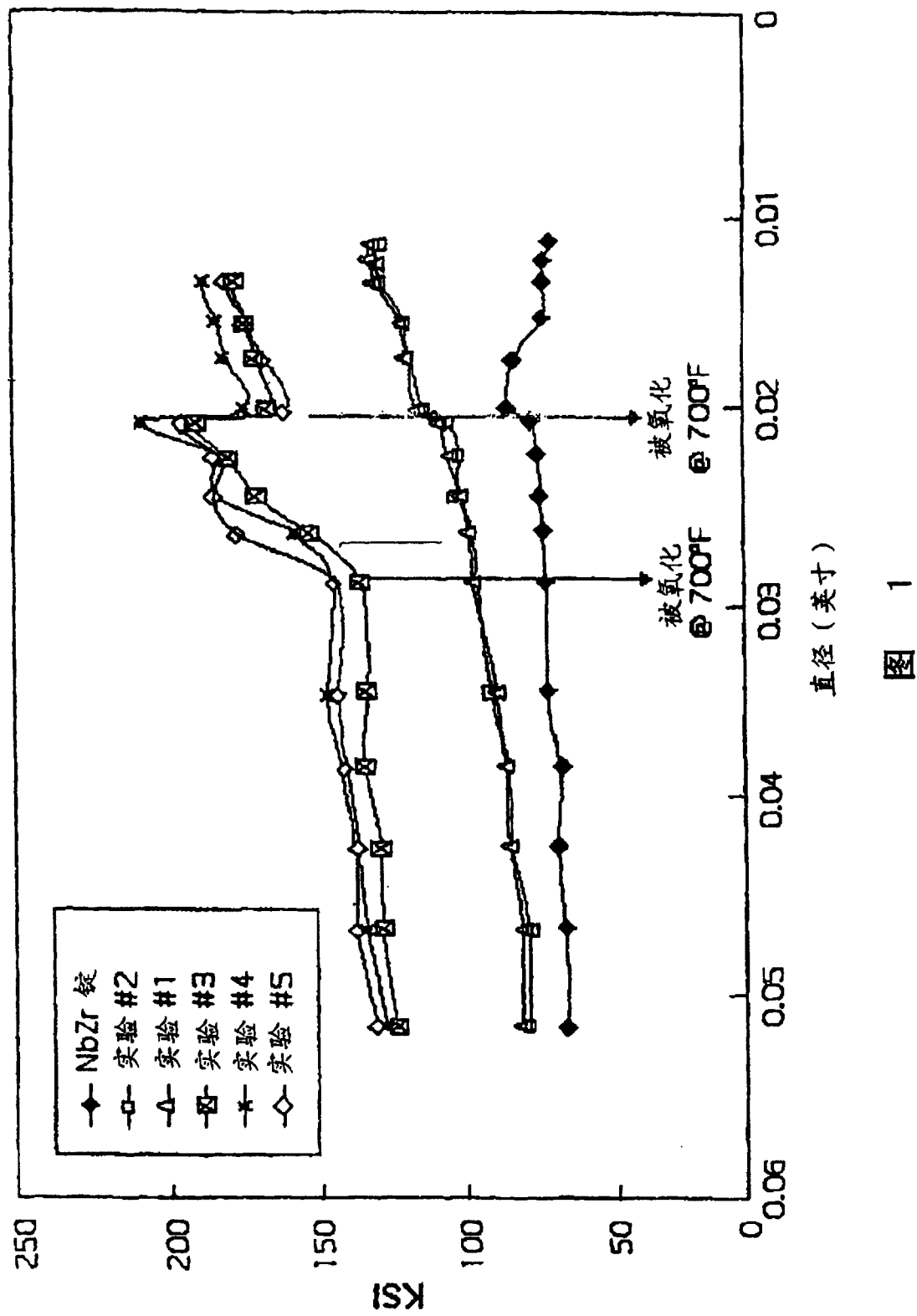
则不能被接受，这与目前的钽电容器级引线的标准规格即 1150°C 时为 $0.6\mu\text{A}/\text{英寸}^2$ 相一致。

表 4

	(@1250°C) 漏电 $\mu\text{A}/\text{in}^2$
铌铎	0.1
铌-锆	0.25
实验#3	0.09
实验#4	0.118
实验#5	0.103
标准规格	0.6

电解质浸渍产物以及热解阴极的连接和包装是本领域技术人员所熟知的，为了便于解释，图中没有示出这些内容。

本领域技术人员通过思考本发明所公开的说明书和实践，很容易得出本发明的其它实施方式，即本发明的说明书以及实施例仅仅是示范性的。



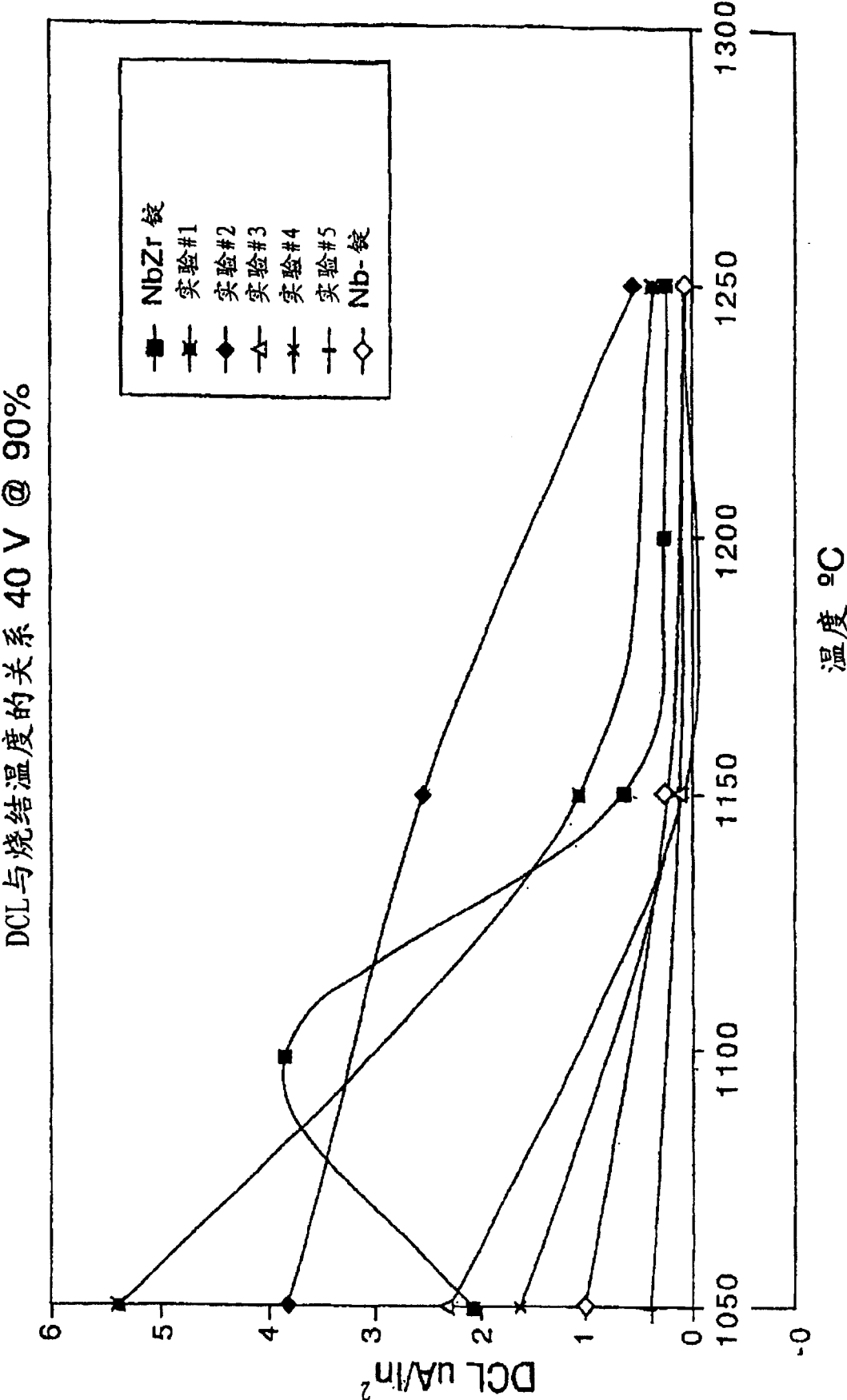


图 2

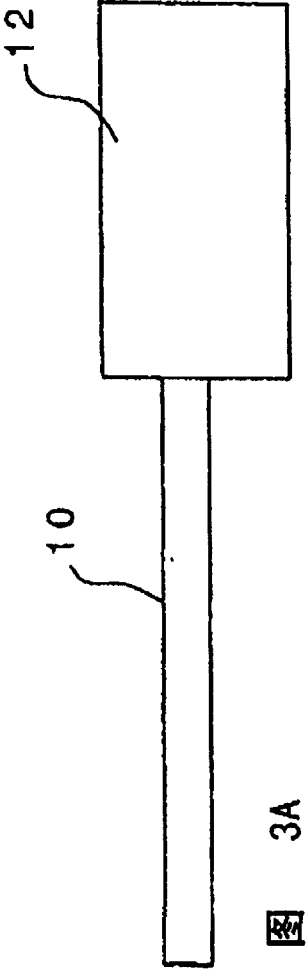


图 3A

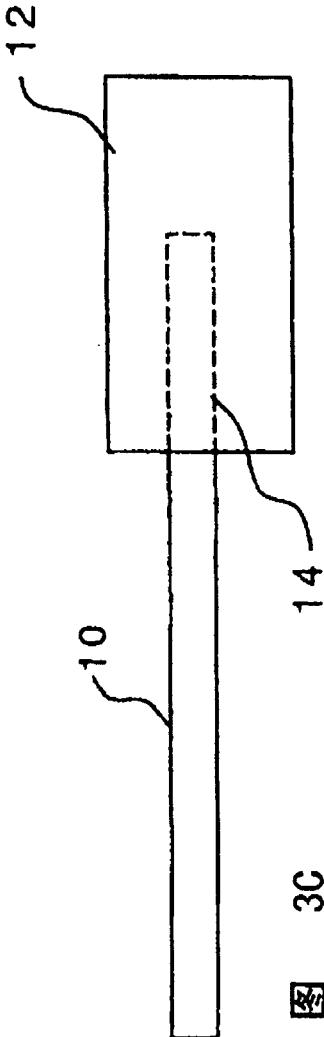


图 3C

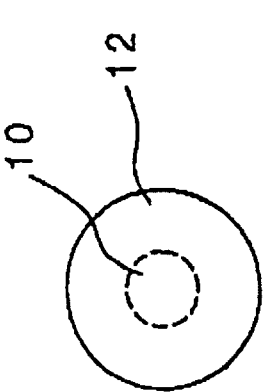


图 3B

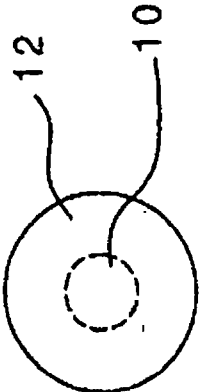


图 3D

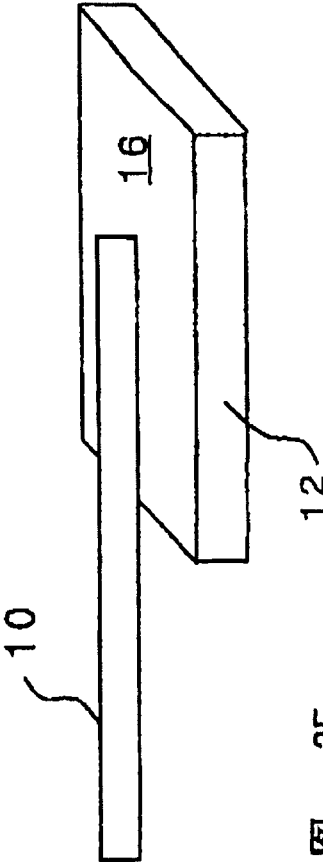


图 3E

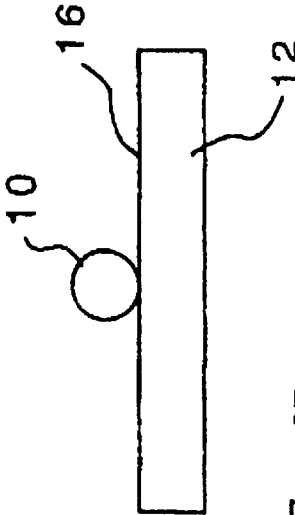


图 3F

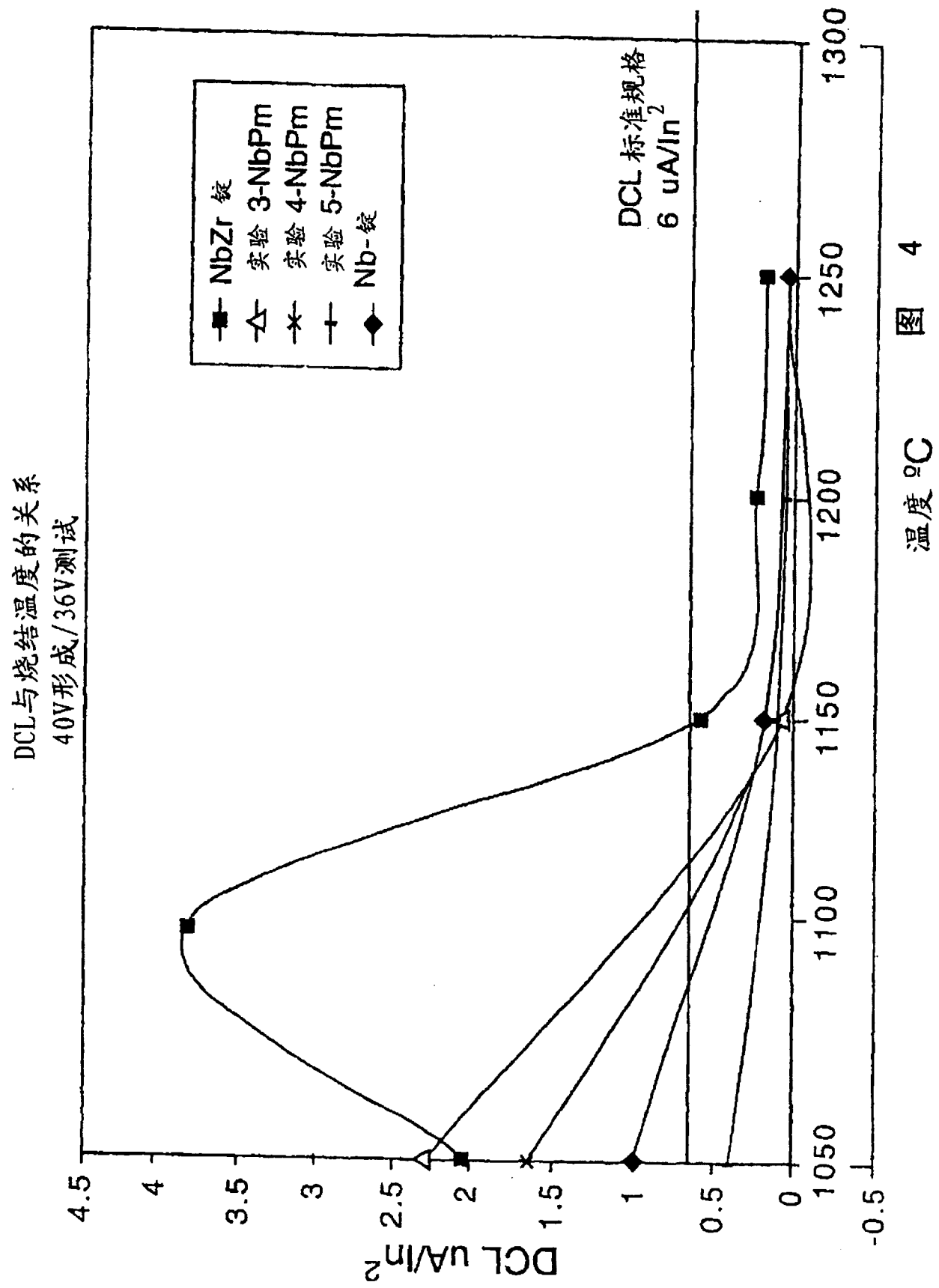


图 4