



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2010년03월12일
(11) 등록번호 10-0947392
(24) 등록일자 2010년03월05일

(51) Int. Cl.

B22F 3/00 (2006.01) B22F 3/20 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2004-7011391

(22) 출원일자 2003년01월21일

심사청구일자 2007년09월07일

(85) 번역문제출일자 2004년07월23일

(65) 공개번호 10-2004-0090982

(43) 공개일자 2004년10월27일

(86) 국제출원번호 PCT/US2003/001822

(87) 국제공개번호 WO 2004/003949

국제공개일자 2004년01월08일

(30) 우선권주장

60/351,554 2002년01월24일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌

GB2185756 A*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

에이치. 씨. 스타아크 아이앤씨

미합중국 02164 매사추세츠, 뉴턴, 인더스트리얼
플레이스, 45

(72) 발명자

말렌리차드

미국 01432-1605 매사추세츠주 에이어 이스트 메
인 스트리트 1

쿠마프라브하트

미국 01701-7656 매사추세츠주 프래밍햄 파인우드
드라이브 31

(74) 대리인

안국찬, 주성민

전체 청구항 수 : 총 7 항

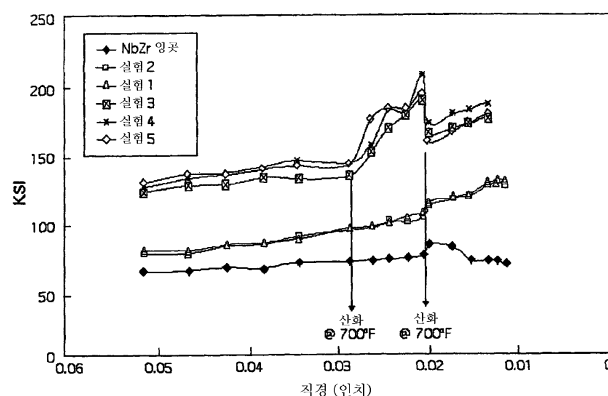
심사관 : 송호근

(54) 증가된 인장 강도 및 경도를 갖는 커패시터 등급 리드와이어

(57) 요약

본 발명은 적어도 니오븀 및 실리콘을 함유하는 분말 야금법으로 제조된 커패시터 등급 와이어에 관한 것이며, 상기 니오븀은 니오븀 와이어에 존재하는 가장 높은 중량 퍼센트의 금속이다. 최종 직경에서 조절된 인장 강도를 갖는 와이어는 잉곳 야금법에 의해 형성된 커패시터 등급 와이어의 강도를 초과한다. 또한, 분말 야금법 와이어 경도는 잉곳 야금법으로 형성된 커패시터 등급 와이어를 초과하며 전기 누설은 약 1150 °C 이상의 소결 온도에서 커패시터 등급 탄탈륨, 니오븀 또는 니오븀-지르코늄 리드 와이어에 보통 적용되는 규격을 만족한다.

대표도



특허청구의 범위

청구항 1

- (a) 니오븀 잉곳 또는 니오븀 바아를 수소화하고 상기 잉곳 또는 바아를 연삭 또는 밀링하여 150 마이크론보다 작은 범위의 피서 평균 입경 입도를 갖는 분말을 제조함으로써 니오븀 분말을 형성하는 단계와,
- (b) (i) 상기 니오븀 분말을 탈수소화하는 단계와,
- (ii) 상기 탈수소화된 니오븀 분말을 탈산소화하여 산소 함량이 낮은 니오븀 분말을 형성하는 단계와,
- (c) 상기 니오븀 분말을 첨가제인 실리콘의 분말과 혼합하고 상기 니오븀 분말과 첨가제인 실리콘 분말의 혼합 분말을 냉간 등압 프레스에 의해 압축하여 바아를 형성하는 단계와,
- (d) 상기 바아를 열기계적으로 처리하여 로드를 형성하는 단계와,
- (e) (i) 1.5 시간 동안 1370 °C(2500 °F)의 온도에서 어닐링하는 단계와, (ii) 1.12 cm(0.440 인치)의 직경으로 압연하는 단계와, (iii) 1.5 시간 동안 1370 °C(2500 °F)의 온도에서 어닐링하는 단계와, (iv) 직경을 0.25 cm(0.1 인치)까지 감소시키는 단계와, (v) 0.01 cm(0.005 인치) 내지 0.25 cm(0.1 인치)의 직경을 갖는 와이어로 인발하는 단계의 순차적 단계들을 상기 로드에서 적용하는 단계를 포함하는 실리콘 도핑 니오븀 로드 와이어의 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 실리콘은 600 ppm보다 작은 양으로 첨가되는 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 실리콘은 150 내지 300 ppm 범위의 양으로 첨가되는 방법.

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 와이어는 탄탈륨, 지르코늄, 티타늄 및 이들의 조합으로 구성된 그룹으로부터 선택된 금속 성분을 더 포함하는 방법.

청구항 8

제1항에 있어서, 상기 니오븀 분말은 400 ppm 아래의 산소 농도를 갖는 방법.

청구항 9

제1항에 있어서, 상기 와이어는 잉곳 야금법으로 직접 유도된 니오븀-지르코늄 합금 및 커페시터 등급 니오븀 와이어를 초과하는 인장 강도를 갖는 방법.

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

제1항에 있어서, 상기 니오븀 분말은 200 ppm 아래의 산소 농도를 갖는 방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 일반적으로 커패시터 리드 와이어에 관한 것으로, 특히 탄탈륨 또는 니오븀의 애노드 컴팩트(compact)에 사용 가능한 니오븀 리드 와이어에 관한 것이다. 본 발명은 바람직하게는 와이어의 전기 누설 정격에 대한 상당한 손실없이 개선된 강도 및 경도를 갖는, 니오븀 분말 야금법으로 유도된 실리콘 도핑 니오븀 리드 와이어를 포함한다.

배경기술

[0002] 용융 소스에서 유도된 니오븀 및 니오븀 합금은 커패시터 리드 와이어로서 사용되어 왔다. 용융 처리 기점의 순수 니오븀 와이어는 1150 °C 이상의 소결 온도에서 낮은 전기 누설을 갖는다. 그러나, 이러한 와이어는 인장 강도 및 경도가 제한되는데, 이는 와이어를 가공하기 어렵게 하며, 와이어를 커패시터 애노드 컴팩트에 결합시킬 때 그리고/또는 컴팩트의 소결 중에 또는 리드 와이어가 부착된 고체 전해질의 열분해(prolysis) 중에 생산 수율이 낮아지게 한다. 니오븀-지르코늄 등의 니오븀 합금은 용융 처리 기점의 순수 니오븀 와이어보다 우수한 인장 강도를 가지며 1150 °C 위의 온도에서 만족할 만한 전기 누설을 갖는다. 그러나, 1050 °C 위의 온도에서 지르코늄은 와이어를 벗어나 확산되고 애노드를 오염시켜, 커패시터 리드 와이어로서 만족스럽지 않다.

발명의 상세한 설명

[0003] 본 발명의 목적은 커패시터 등급 리드 와이어의 화학적, 기계적, 야금학적 및 기능적 일관성을 개선하는 것이다.

[0004] 본 발명의 다른 목적은 소결 및 결합 문제를 감소시키는 것이다.

[0005] 본 발명의 또 다른 목적은 와이어 및 와이어-애노드 조립체의 전기 특성에 상당한 영향을 주지않고 전술된 단점

을 극복하도록 니오븀 와이어를 개선하는 것이다.

[0006] 본 발명은 (a) 니오븀 잉곳 또는 니오븀 바아를 수소화하고 상기 잉곳 또는 바아를 연삭 또는 밀링하여 약 150 미크론보다 작은 범위의 피서 평균 입경 입도를 갖는 분말을 제조함으로써 저 산소 니오븀 분말을 형성하는 단계와, (b) 상기 분말을 탈수소화하고, 선택적으로 상기 분말을 탈산소화하고, 저 산소 니오븀 분말을 형성하는 단계와, (c) 상기 저 산소 니오븀 분말을 실리콘 첨가제 분말과 혼합하고 상기 분말을 냉간 등압 프레스(cold isostatic pressing)에 의해 바아로 압축하는 단계와, (d) 상기 바아를 로드로 열기계적으로 처리하는 단계와, (e) 상기 로드와 압연 및 냉간 인발 단계의 조합을 적용시키고, 실리콘 도핑 와이어를 형성하는 단계를 포함하는 커패시터 등급 실리콘 도핑 니오븀 리드 와이어의 제조 방법에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 이러한 공정으로 이루어지는 방법에 관한 것이다.

[0007] 본 발명은 분말 야금법(P/M)으로 제조되며 약 600 ppm보다 작은 양의 실리콘 첨가제를 함유하는 니오븀 와이어를 포함한다. 일반적으로, 실리콘의 양은 약 150 내지 약 600 ppm의 범위이다. 바람직하게는, 실리콘의 양은 약 150 내지 약 300 ppm의 범위이다. 본 발명은 잉곳 야금법(I/M)에서 직접 유도된 니오븀 및 니오븀-지르코늄 합금으로 형성된 커패시터 등급 와이어를 초과하는 조절된 높은 기계적인 인장 강도를 최종 직경의 니오븀 와이어에 부여한다. 바람직하게는, P/M 소스 니오븀는 실리콘이 산화물 형태로 첨가될 때에도 400 ppm 아래의 산소 함량을 갖는다. 또한, P/M으로 유도된 니오븀 및 니오븀-실리콘 와이어는 I/M 니오븀 및 니오븀-지르코늄 와이어의 커패시터 등급 와이어의 경도를 초과하는 증가된 경도를 가지며, 약 1150 °C 또는 약 1250 °C 이상의 소결 온도에서 현재 규격 내에서 전기 누설을 갖는다. 상기 약 1150 °C 또는 1250 °C 이상 보다 충분히 낮은 온도에서 소결되거나 그리고/또는 약 1150 °C 또는 1250 °C 아래에서 소결된 애노드 컴팩트에 부착되면 P/M 소스 재료는 더 높은 누설을 가질 것이다. 그러나, 약 1150 °C 또는 1250 °C 이상에서는 차이가 최소화된다.

[0008] 상기 일반적인 설명 및 이하의 상세한 설명 모두는 예시적이고 설명적인 것이며 이하에 설명된 바와 같이 본 발명의 설명을 추가로 제공하는 것이다.

실시예

[0013] 본 발명의 바람직한 실시예 중 하나는 이하와 같이 제조된 실리콘 도핑 니오븀의 리드 와이어이다. 니오븀 분말은 니오븀의 잉곳 또는 바아를 수소화하고 잉곳 또는 바아를 연삭 또는 밀링하여 150 미크론 FAPD(Fisher Average Particle Diameter; 피서 평균 입경)보다 작은 범위의 크기로 분말을 생성하고, 탈수소화 및 탈산소화하여 형성된다. 전체가 참조로서 본 명세서에 포함된 핀참(Fincham) 등의 미국 특허 제3,295,951호에는 수소화-연삭 처리가 개시되어 있고, 쿠마(Kumar)의 미국 특허 제6,261,337호에는 탈산소화(조합된 탈수소 탈산소화)가 설명되어 있으며, 이들 특허 모두는 본 출원과 공동으로 양도된 것이며 쿠마는 본 발명의 공동 발명자이다. 바람직하게는 니오븀 분말은 400 ppm 아래, 바람직하게는 200 ppm 아래의 산소 농도로 달성된다. 실리콘 첨가제 분말은 저 산소 니오븀 분말과 혼합되어 (60 KSI에 이르는 압력에서) 냉간 등압 프레스에 의해 바람직하게는 약 3.30 cm(1.3 인치) 직경의 바아를 생산하도록 바아를 압축 또는 소결하기 위한 예비성형 빌렛으로 압축된다. 바아는 열기계적으로 처리되어 로드가 된다. 그 다음, 통상 이하와 같은 감소 및 중간 어닐링 스케줄로, 로드는 압연(또는 스웨이징)되고 냉간 인발된다.

[0014] 1.5 시간 동안 1370 °C(2500 °F)에서 어닐링

[0015] 1.12 cm(0.440 인치) 직경으로 압연

[0016] 1.5 시간 동안 1370 °C(2500 °F)에서 어닐링

[0017] 0.26 cm(0.103 인치) 직경으로 감소

[0018] 0.09 cm(0.0346 인치) 직경의 와이어로 인발

[0019] 최종 직경으로 인발

[0020] 일반적으로, 통상 이하와 같은 감소 및 중간 어닐링 스케줄로, 로드는 압연(또는 스웨이징)되고 냉간 인발될 수 있다.

[0021] 약 0.5 시간 내지 약 2.0 시간 범위의 시간 동안 약 1150 °C(2100 °F)내지 약 1480 °C(2700 °F) 온도 범위에서 어닐링

[0022] 약 2.54 cm(1 인치) 내지 약 0.64 cm(0.25 인치) 범위의 직경으로 압연

[0023] 약 0.5 시간 내지 약 2.0 시간 범위의 시간 동안 약 1150 °C(2100 °F) 내지 약 1480 °C(2700 °F) 범위의 온도에서 어닐링

[0024] 약 2.54 cm(1 인치) 내지 약 0.19 cm(0.075 인치) 직경으로 감소

[0025] 최종 직경으로 인발

[0026] 본 발명에 따라 제조된 와이어의 직경은 약 0.01 cm(0.005 인치) 내지 약 0.25 cm(0.1 인치) 범위일 수 있다. 본 발명의 와이어는 탄탈륨, 지르코늄, 티타늄 또는 이들의 혼합물 등의 니오븀 금속에 통상 첨가되는 성분 또는 다른 금속 등의 다른 추가적인 성분을 함유할 수 있다. 이들 추가적인 성분의 형태 및 양은 종래 니오븀에 사용되는 것과 동일 할 수 있고, 본 분야의 당업자에게 공지되어 있다. 이하의 표1은 1.27 cm(0.5 인치) 직경 및 0.26 cm(0.103 인치) 직경으로 감소된 바와 같은 분말 야금 기점의 실리콘 도핑 니오븀 와이어의 특정 실험 1 내지 5에 사용된 시편의 화학 성질을 나열하고 있다.

[0027] [표1]

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

[0028]

[0029] 와이어는 표1의 실험 1 내지 5에 나타난 실리콘 마스터 혼합물로부터 마련되었고, 샘플은 다양한 크기의 마일 표(milestone)에서 취해졌고 인장 강도 및 경도(로크웰 경도 B 스케일, HRB)에 대해 시험되었다. I/M으로 유도된 니오븀-지르코늄 와이어(종래 기술)도 유사하게 시험되었다.

[0030] [표2]

	종래 기술		Nb PM		Nb PM		Nb PM		Nb PM		Nb PM	
	NbZr 양분		실험 1 (25 ppm)		실험 2 (150 ppm)		실험 3 (10 ppm)		실험 4 (150 ppm)		실험 5 (300 ppm)	
크기	경도	인장 강도	경도	인장 강도	경도	인장 강도	경도	인장 강도	경도	인장 강도	경도	인장 강도
In	HRB	KSI	HRB	KSI	HRB	KSI	HRB	KSI	HRB	KSI	HRB	KSI
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						
0.0845	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	76.1	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	168.63	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

[0031]

[0032] 표2 및 도1의 결과로부터 알 수 있는 바와 같이, 니오븀-실리콘 와이어는 약 0.13 cm(0.050 인치) 이하의 직경에서 니오븀-지르코늄 와이어보다 훨씬 큰 인장 강도 및 경도를 가졌다.

[0033] 또한, 전기 누설 시험(90 %에서 40 볼트)이 와이어(커패시터 시험 조건에서의 와이어-애노드 조립체) 또는 선택된 실리콘 마스터 혼합물(실험 1 및 2)을 갖는 애노드에 대해 수행되었고, 결과를 도2에 나타내었다. 시험은

다양한 소결 온도에서 제조된 리드 와이어를 갖는 애노드 조립체에 대해 수행되었다. 이하의 표3 및 도2의 결과로부터 알 수 있는 바와 같이, 니오븀-실리콘 와이어는 1250 °C 이상의, 그러나 이보다 낮지 않은 소결 온도에서의 사용에 만족스러우며, 1250 °C에서 0.6 $\mu\text{A}/\text{in}^2$ 의 현재 탄탈륨 커패시터 등급 와이어 규격 누설에 부합한다.

[표3]

	(@1250°C) 누설 $\mu\text{A}/\text{in}^2$
니오븀 잉곳	0.1
니오븀-지르코늄	0.25
실험 1	0.35
실험 2	0.6
규격	0.6

애노드 컴팩트에 결합된 본 발명의 니오븀-실리콘 커패시터 리드 와이어의 예의 측면도 및 정면도가 도3a 내지 도3f에 도시된다. 도3a 및 도3b는 애노드 컴팩트(12)에 버트 용접된 니오븀-실리콘 커패시터 리드 와이어(10)를 도시한다. 도3c 및 도3d는 컴팩트(12) 내에 길이부(14)가 매립된 니오븀-실리콘 커패시터 리드 와이어(10)를 도시한다. 도3e 및 도3f는 컴팩트(12)의 상부(16)에 리드 와이어(10)를 용접하는 또 다른 부착 기술을 도시한다. 도3a 내지 도3f의 임의의 리드 와이어(10) 및/또는 임의의 이들 도면의 컴팩트(12)는 원형 또는 편평형(리본형) 또는 다른 형상일 수 있다.

또한, 전기 누설 시험(90 %에서 40 볼트)이 와이어(커패시터 시험 조건에서의 와이어-애노드 조립체) 또는 선택된 실리콘 마스터 혼합물(실험 3, 4 및 5)을 갖는 애노드에 대해 수행되었고, 결과를 도4에 나타내었다. 시험은 다양한 소결 온도에서 제조된 리드 와이어를 갖는 애노드 조립체에 대해 수행되었다. 이하의 표4 및 도4의 결과로부터 알 수 있는 바와 같이, 니오븀-실리콘 와이어는 1150 °C 이상의, 그러나 이보다 낮지 않은 소결 온도에서의 사용에 만족스러우며, 1150 °C에서 0.6 $\mu\text{A}/\text{in}^2$ 의 현재 탄탈륨 커패시터 등급 와이어 규격 누설에 부합한다.

[표4]

	(@1150°C) 누설 $\mu\text{A}/\text{in}^2$
니오븀 잉곳	0.1
니오븀-지르코늄	0.25
실험 3	0.09
실험 4	0.118
실험 5	0.103
규격	0.6

본 기술 분야의 당업자에게 모두 잘 공지된 전해질 주입 및 열분해 캐소드 부착 및 패키징의 결과물은 도시의 편리함을 위해 도면에서 생략된다.

본 발명의 다른 실시예들은 본 명세서를 고려하고 본 명세서에 개시된 본 발명을 구현함으로써 본 분야의 당업자에게 명백할 것이다. 본 명세서 및 예들은 예시적인 것으로만 여겨지도록 의도된다.

도면의 간단한 설명

도1은 잉곳 야금법으로 유도된 니오븀 및 니오븀 합금과 비교되는, 분말 야금법으로 유도된 본 발명의 선택된 니오븀 및 니오븀 합금의 와이어 직경의 함수로서의 최대 인장 강도의 차트이다.

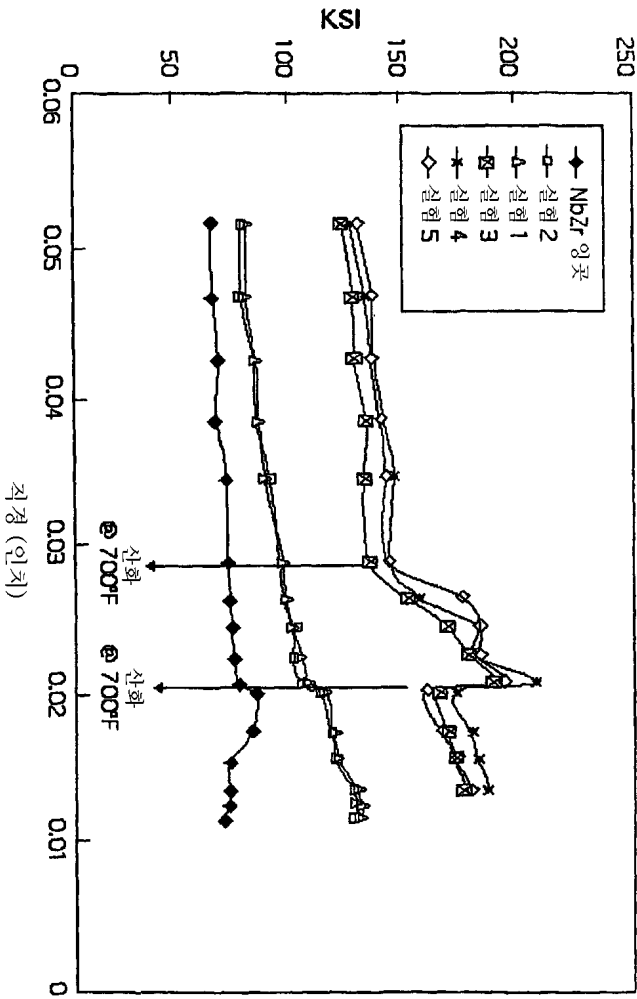
도2는 잉곳 야금법으로 유도된 니오븀 및 니오븀 합금과 비교되는, 분말 야금법으로 유도된 본 발명의 선택된 니오븀 및 니오븀 합금 와이어의 소결 온도의 함수로서의 전기 DC 누설의 차트이다.

도3a 내지 도3f는 애노드 컴팩트에 결합된 커패시터 리드 와이어의 예의 측면도 및 정면도이다.

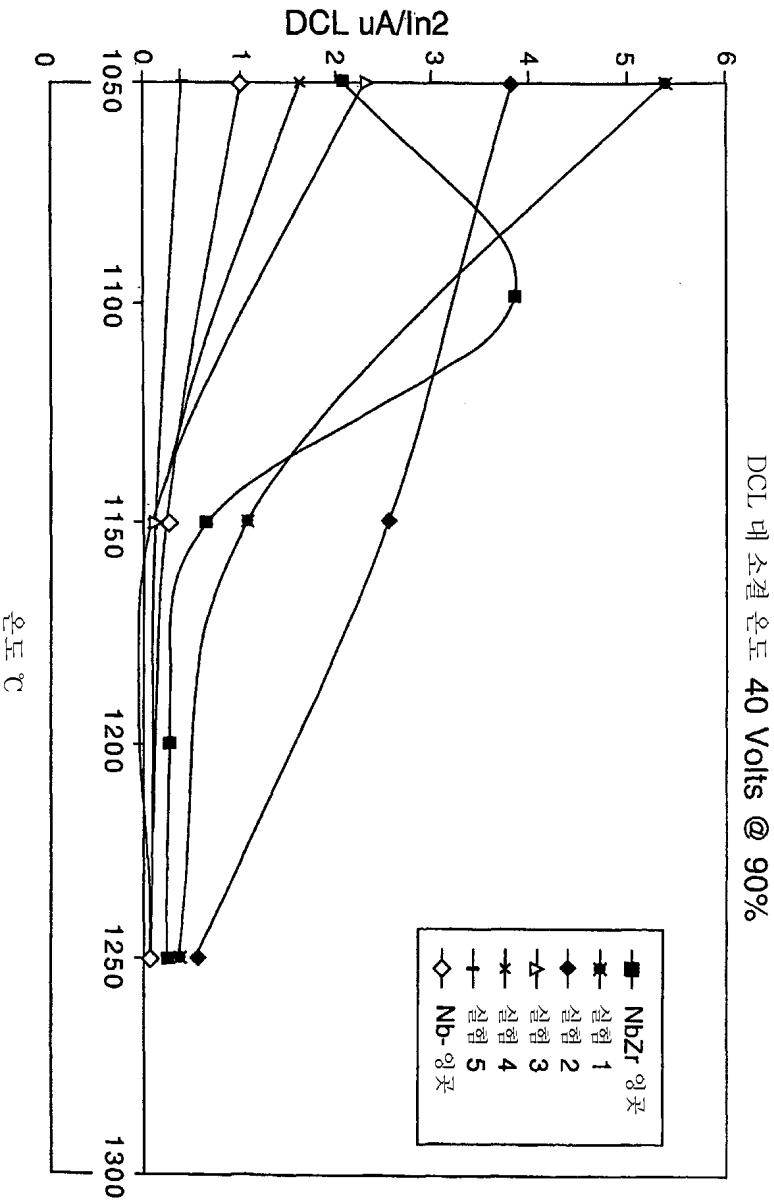
도4는 잉곳 야금법으로 유도된 니오븀 및 니오븀 합금과 비교되는, 분말 야금법으로 유도된 본 발명의 선택된 니오븀 및 니오븀 합금의 소결 온도의 함수로서의 전기 DC 누설의 차트이다.

도면

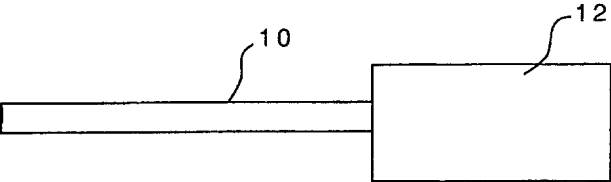
도면1



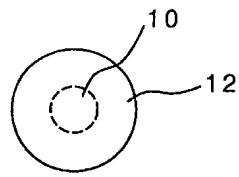
도면2



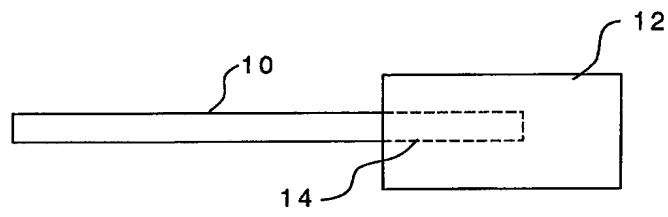
도면3a



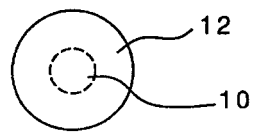
도면3b



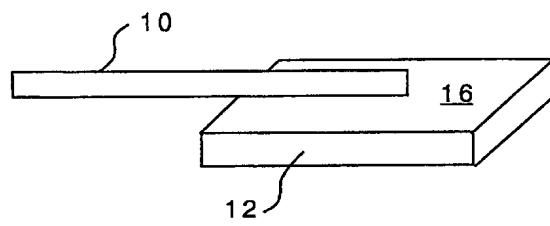
도면3c



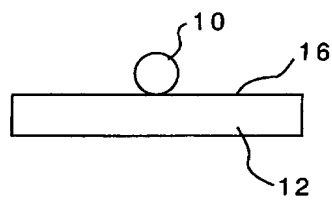
도면3d



도면3e



도면3f



도면4

