

(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁶

B22F 9/18

B22F 1/00

(45) 공고일자 1997년02월11일

(11) 공고번호 97-001559

(21) 출원번호

특1989-0008614

(65) 공개번호

특1991-0000276

(22) 출원일자

1989년06월22일

(43) 공개일자

1991년01월29일

(30) 우선권주장

P3820960.8 1988년06월22일 독일(DE)

헤르만 씨. 스타르크 베를린 지엠비에치 앤드 캄파니 케이지 게르하

르트 빈터, 디터 보르만

독일연방공화국 데 1000 베를린 18 에쉐날레 36

(73) 특허권자

독일연방공화국 데 1000 베를린 18 에쉐날레 36

(72) 발명자

디터 베렌스

(74) 대리인

이병호, 최달용

심사관 : 소현영 (책자공보 제4812호)(54) 미립 고순도 토산금속분말, 이의 제조방법, 이를 포함하는 소결전극 및 전해질 축전기**요약**

내용 없음.

영세서

[발명의 명칭]

미립 고순도 토산금속분말, 이의 제조방법, 이를 포함하는 소결전극 및 전해질 축전기

[도면의 간단한 설명]

본 발명은 소결 압분체(sintered compact)를 제조하기 위한 분말 야금학적 용도의 응집물로 이루어진 토산(earth acid)금속 분말, 이의 제조방법 및 이의 용도에 관한 것이다.

DE-A 제3706853호에서는 특히 칼륨 헵타플루오르 탄탈레이트를 600°C 이상의 온도에서 불활성 염용융물에 도입시키고, 토산금속은 금속열적으로 토산금속의 할라이드 착화합물을 반응에 포함된 염이 용융 형태로 존재하는 온도에서 알칼리 또는 알칼리 토금속으로 환원시켜 수득하는 방법에 대해서 기술하고 있다.

DE-A 제3706853호에 따르면, 발열 환원 반응은 반응 혼합물을 700°C 이상으로 가열시킨다. 그후, 이 반응은 850°C에서 추가로 4.5시간동안 유지시키고, 염 용융물은 탄탈 침전물과 함께 교반시킨다.

이러한 특허 명세서의 한 특정 실시예에서 알칼리 금속과 탄탈염의 첨가는 수개의 개별 단계에 걸쳐 수행되고, 최종 온도는 730°C에서 유지된다.

이러한 공정에서, 탄탈염 및 환원 금속은 일반적으로 반응기에 소량씩 연속적으로 도입시켜, 성분의 발열 반응도중의 주요 온도조건을 조절한다.

당해 기술 분야의 현행 방법에 통상적인 한 특징은 일반적으로 출발물질이 고도의 발열 반응을 방지하기 위해서, 대부분 불활성 희석염을 함유하는 염 용융물이라는 점인데, 이때 탄탈염(칼륨 헵타플루오르탄탈레이트)은 환원 금속이 도입되기 전에 항상 용융형태로 존재한다.

모든 경우에, 반응 온도는 600°C 이상이고, 교반된 염용융물은 항상 반응물이 완전히 반응되도록 하는 특정 시간 동안 승온에서 유지시킨다. 그러나, 반응 혼합물의 최대 온도가 가능한한 낮게 유지되어야 하는 또 다른 필요조건에도 불구하고, 생성된 최종생성물을 항상 염용융물이 냉각된 후 금속분말이 불균일하게 분포되며, 세척되기 전에 항상 파쇄 및 분쇄시켜 크기를 감소시켜야 하는 고형 알칼리염 덩어리 형태의 압분체 물질로 이루어진다.

따라서, 뱀브 금속 분말을 제조하기 위한 당해 기술 분야의 현행 방법은 특히 본 발명에 의해서 제기된 문제점과 관련하여 특히 중요한 하기의 여러 단점을 갖는다.

성분들(불활성 염 및 토산금속 착염)의 융합은 내열성 및 내부식성 반응기 물질을 필요로 하는 온도들을 요구한다. 용융물의 교반은 자연적으로 도가니 벽재의 마모, 및 형성된 탄탈 분말과 반응기 벽사이의 접촉을 유발시켜, 도가니 재로부터의 유해한 금속성 불순물을 생성물증에 야기시킨다. 또한, 금속 분말 입자는 열 및 기계적 수행(상기 수행)에 의해서 교반된 염용융물내에 압분(compact)되어, 바람직하지 못한 표면 손실을 가져온다.

염용융물이 기계적으로 제거되지 않는 당해 기술 분야의 현행 방법은 반응물이 불완전하게 반응한다는 단점이 있으므로, 고온에서 과량의 환원제 또는 상응하는 긴 체류 시간을 필요로 한다.

따라서, 상당히 순수한 토산금속 분말은 이의 제조를 위해서, 예를 들어 반응기 내부로의 특정 금속

쉬이트 유입관의 사용을 통한 고가의 처리 비용을 필요로 한다. 그러나, 이들 유입관은 제한된 유효 수명을 가지고, 또한 매우 고가이다.

반응물을 초기 연소에 의해서 페이스트형 혼합물 형태로 반응시키고, 교반하지 않으면서 비교적 고온에서 유지시켜야 하는, 동일하게 공지된, 예를들어 DE-C 제2517180호에 따른 페이스트 방법은 반응 혼합물을 가열시킬 경우, 포함된 염의 융합에 의해 수반되는 자발적인 과열을 유발시킨다. 반응 역학은 통제할 수 없다. 상기 기술된 바와같이, 뜨거운 염용융물중에 조분말의 체류 시간이 긴 경우 이는 또한 공기 투과 방법(Fisher Sub-Sieve Sizer, ASTM B330/82)에 의해 측정된 평균 입자 크기가, 모든 경우에 있어서 $1\mu\text{m}$ 을 초과하는 조악한 탄탈 분말을 생성시킨다.

따라서, 본 발명의 목적은 축전기 전용 분야에 공지된 방법에 의해 제조된 금속 분말의 단점없이 평균 입자 크기가 비교적 작은 고순도 토산금속 분말을 제공하는 것이다.

이제 이들 필요조건이 평균 입자 크기가 $2.0\mu\text{m}$ 이하, 바람직하게는 $1.7\mu\text{m}$ 이하이고, 1차 개별입자의 평균 입자 크기가 $0.7\mu\text{m}$ 이하(Fisher Sub-Sieve Sizer를 사용하여 측정)인 입자로 이루어짐을 특징으로 하는 응집물 형태의 토산금속 분말에 의해 확실하게 충족됨이 밝혀졌다.

본 발명의 토산금속 분말은 알칼리/토산 이중 할라이드 또는 토산 할라이드와 알칼리 금속을 선행 기술에서 필요로 하는 염용융물의 부재하에 반응시킴을 특징으로 하는 방법에 의해 제조된다. 따라서, 염용융물 방법의 사용에 의한 단점이 본 발명에서 해소된다. 본 발명은 이들 토산금속 분말에 관한 것이다.

이들은 이의 화학적 순도, 이의 작은 입자 크기, 이의 넓은 비표면 및 분말 야금학적 처리 도중의 매우 우수한 이의 유동거동에 의해 특징지워진다.

한 바람직한 양태에 있어서, 응집물의 100%가 $250\mu\text{m}$ 에쉬 체를 통과한다.

본 발명에 따르는 토산금속 분말은 바람직하게는 총 알칼리 함량이 30ppm 이하이고 칼륨 함량은 10ppm을 초과하지 않는다. 또한, 이들의 철, 크롬 및 니켈 함량은 30ppm 이하이고 어떤 경우에도 크롬 및 니켈 함량은 5ppm을 초과하지 않는다. 특히 바람직한 토산금속은 탄탈이다.

본 발명에 따르는 토산금속 분말은 토산금속 염으로부터 통상적으로 사용되는 공지된 알칼리-야금학적 환원방법 중의 하나에 의해서 토산류 염과 환원 금속과의 발열 반응도중 반응 온도를 반응에 포함된 염의 용융상이 반응물중에 생성되지 않도록 유지시킴으로써 수득할 수 있음이 밝혀졌다.

따라서, 본 발명은 또한 알칼리/토산 이중 할라이드 및/또는 토산 할라이드와 알칼리 금속을, 임의로 알칼리 할라이드 형태의 불활성 염을 첨가하면서, 반응 혼합물이 용융물로 존재하지 않도록 반응을 수행함을 특징으로 하여 반응시켜 본 발명에 따르는 토산금속 분말을 제조하는 방법에 관한 것이다.

본 발명에 따르는 방법의 바람직한 양태에 있어서, 탄탈 및/또는 니오브염을 사용하고, 반응은 600°C 이하, 바람직하게는 400내지 600°C 의 온도에서 수행한다.

탄탈 염이 알칼리 헤파플루오로탄탈레이트이고, 니오브염은 알칼리 헤파플루오로니오베이트이며, 환원 금속은 액상 알칼리 금속일 경우에 특히 좋은 결과가 수득된다.

비-용융 반응 혼합물은 바람직하게는 액상 알칼리 금속에 의한 토산금속 염의 환원반응 도중에 교반시켜, 반응물이 균일하고 완전하게 반응하도록 한다.

본 발명에 따르는 방법의 특히 바람직한 한 양태에 있어서, 탄탈염은 칼륨 헤파플루오로탄탈레이트이고, 환원 금속은 액상 나트륨이다. 그러나, 유리하게는 탄탈 염으로서 나트륨 헤파플루오로탄탈레이트를 사용할 수도 있다.

교반도중 1차 금속 입자에 대한 직접적인 기계적 작용은, 이의 형성 과정에 있어서, 1차 금속 입자가 고형 알칼리 할라이드에 봉입되어 고형의 보호성 알칼리염 외벽에 의해 둘러싸인다는 사실에 의해 방지된다. 놀랍게도, 냉각된 반응 매스는 또한 취성의 과립상이고, 자유 유동 조밀도를 가지며, 이는 당해 반응 매스가 유리된 물질로서 통상의 세척 공정에 도입될 수 있도록 한다.

조생성물을 공지된 방법에 의해서 세척하여 수반된 알칼리 할라이드를 저거한 후, 매우 미세하고, 표면이 상당히 큰 토산금속 분말이 수득된다. 세척한 후, 조금씩 분말을 산화성 산처리를 수행하여 수-불용성 불순물을 용출시킨다. 그후, 용출 공정으로부터 수득된 금속 분말을 온화하게 열적 후처리, 예를들어 응집물을 탈산화시킨다(참조예 : DE-C 제3130392호).

세척 후에 수득된 토산금속 분말은 평균 입자 크기(FSSS에 의해 측정)가 $0.7\mu\text{m}$ 미만이다.

본 발명에 따른 미세한 고순도의 토산금속 분말을 사용하면, 요구조건이 시판되는 토산금속 분말에 의해 지금까지 충족되지 않았던 적용 분야에 있어서 여러 이점을 제공하게 된다.

분말-야금학적 방법에 의해 생성된 미분 복합제 및 유사 합금은 매우 미세하고 순수한 출발물질을 필요로 한다. 분원에서 금속형의 니오브-함유 초전도체가 언급된다.

극소전자 성분의 표면 금속화를 위한 목적 물질의 제조에 있어서, 순도는 매우 엄격한 요구조건을 충족시켜야 하는데, 이는 본 발명에 따르는 토산금속 분말에 의해 충족된다.

그러나, 또한 고순도의 미세한 토산금속 분말이 반제품의 용융-또는 소결-야금학적 제조(예 : 와이어, 쉬이트 및 호일)에 필요하다.

그러나, 전해질 축전기, 특히 탄탈 축전기의 제조에 있어서, 특정의 가능한 적용이 특히 중요하다.

따라서, 본 발명은 또한 전해질 축전기를 제조하기 위한 본 발명에 따른 토산금속 분말의 용도에 관

한 것이다.

본 발명은 하기 실시예에 의해서 예시된다. 그러나, 선택된 실시예가 공정의 다른 가능성을 제한하는 것으로 간주되어서는 안된다.

[실시예 1]

실제로 화학양론적 양의 활성화된(발산된) K_2TaF_7 와 20% 과량의 환원 금속 및 나트륨 금속을 상기 DE-C 제2517180호(실시예 1)에서 사용된 종류의 압출 혼합기내에서 혼합하고, 생성된 혼합물을 1kg 씩 도가니에 도입시키고 이를 불활성 대기하에 순환 콘베이어 벨트상의 전기-가열된 가열대로 서서히 이동시킨다. 300°C 내지 500°C로 상승되는 습운 프로필을 갖도록 가열대를 조정한다. 가열대를 통해 천천히 통과하는 동안, 반응물을 용융 상태로 투입되는 반응혼합물 부재하에 서로 서서히 반응시킨다. 적외선 센서에 의해 측정한 결과 반응 매스의 최대 표면 온도는 약 580°C이다. 재순환로(recirculation furnace)의 냉각대를 통해 통과시킨 후, 알칼리염 및 탄탈 금속의 스폰지형 집성물을 수득하고, 이를 파쇄하여 부을 수 있는 밀도가 되도록 용이하게 전환시킬 수 있다. 염-함유 조성물을 반복해서 수세척하고, 세척수의 전도율이 감소된 후 묽은 황상 및 소량의 과산화수소로 후정제시킨다.

[실시예 2]

실시예 1의 실험을, 불활성염(NaCl)중 25%의 K_2TaF_7 를 첨가하여 수행하며 이는 실질적으로 DE-C 제2517180호의 실시예 1의 출발조건에 상응한다. 환원 공정의 역학에 대한 불활성 염의 효과는 반응이 개시된 후에 반응 매스에 대해 측정된 표면 온도가 530°C 이하로만 상승되는 사실로 반영됨이 밝혀졌다. 이 정도로, 불활성 염은 본 발명에 의해서 제기된 문제성의 용액에 대해 유리한 반응-지연 효과를 갖는다. 조 반응 생성물의 양은 실시예 1에서와 비슷하고, 동일한 방법으로 후속 처리된다.

[실시예 3]

나트륨 금속 377g을 외부가열 시스템, 및 교반기용 구멍(openings), 환원 금속, 탄탈염 도입용 구멍 및 불활성 기체의 위한 퍼이징용 구멍이 있는 가열밀봉성 커버가 장치된 원통형의 스테인레스스틸 반응기에 용융형태로 도입시키고, 기체 대기(아르곤)중에 350°C로 가열시킨다. K_2TaF_7 1253g을 교반시키면서 레토르트 내부의 최대 반응 온도가 500°C를 넘지 않도록 하는 방법으로 계속해서 금속 용융물에 도입시킨다. 탄탈염을 첨가한 후, 30분 동안 후-반응시켜 알칼리 금속의 반응이 완결되게 한다. 도가니가 실온으로 냉각된 후, 과립상의 자유-유동 생성물을 소량의 황산을 함유하는 물에 도입시킨 후, 중성 반응을 보일때까지 증류수로 세척한다. 최종적으로, 촉촉한 금속 분말을 에서 진공건조 캐비넷내에서 건조시킨다.

[실시예 4]

실시예 3에서 사용된 레토르트를 사용하여 이러한 동일하게 공지된 방법에 의해서 실험을 수행한다. 그러나 이 경우에 있어서, 환원 반응은 피이크 온도가 660°C로 제한된다. 발산된 K_2TaF_7 (참조 : 실시예 1) 1500g 및 NaCl 750g를 레토르트에 도입시키고, 혼합물을 400°C로 교반시키면서 온화한 아르곤 스트립 중에서 서서히 가열한다. 액상 나트륨을 레토르트에 소량(제한되지는 않음)씩 도입시키며, 이 단계는 레토르트내의 온도가 각각의 분획에 의해 100°C 이하로만 상승되어 온도가 약 500°C를 초과하지 않도록 수행한다. 가열 쟈켓을 온도 하강시키면서, 레토르트를 가끔 차가운 에어 팬(air fan)으로 냉각시킨다.

액상 나트륨 450g을 도입시킨 후, 20분간 교반시키면서 500°C에서 반응을 완결시키고 반응물을 냉각시킨다. 자유-유동 생성물을 기계적으로 보조하지 않으면서 레토르트로부터 진탕시키고, 상기 세척 공정을 수행한다.

[실시예 5]

실시예 1의 실험을 Na_2TaF_7 및 불활성 염(NaCl)중 25%의 Na_2TaF_7 를 사용하여 수행하며 이는 DE-C 제2517180호의 실시예 1의 출발 조건에 상응한다.

실시예 2에서와 같이, 불활성 염은 환원 공정의 역학에 영향을 준다. 이 경우에, 반응 개시후 반응 매스의 최대 표면 온도가 550°C로 얻어진다.

실시예 2에서와 같이, 불활성 염은 반응 온도를 감소시킨다. 조 반응 생성물은 실시예 2의 조 반응 생성물에 비해 약간 더 고형인 구조를 가지며, 동일한 방법으로 후속 처리할 수 있다.

비교실시예

비교하기 위해서, 본 출원인에 의해 현재 고용량의 Ta 분말 PL-22000으로 시판되는 종류의, 축전기 적용 분야에 사용되는 현행기술의 탄탈 금속 분말이 사용된다.

최종 생성물의 물질 특성

[표 1]**처리되지 않은 비교 생성물의 시험결과(1차 생성물)**

생성물	실시예 번호1	실시예 번호2	실시예 번호3	실시예 번호4	실시예 번호5
평균입자크기 (FSSS) (μm)	0.7	0.5	0.3	0.4	0.6
걸보기 밀도 (Scott)	13.5	11.6	10.1	10.8	12.1
BET 표면 (m^2/g)	1.75	2.20	3.50	2.75	1.85

[표 2]**마그네슘을 첨가하면서 800°C에서 불활성 기체 대기중에 친화되는 조분말(탈산화된 용접물)에 대한 검사**

생성물	실시예 번호 1	실시예 번호 2	실시예 번호 3	실시예 번호 4	실시예 번호 5	비교 실시예
평균입자크기 (FSSS) (μm)	1.6	1.3	1.0	1.2	1.5	1.2
걸보기 밀도 (Scott) (g/in^3)	20.8	18.6	18.0	19.2	19.2	20.5
BET 표면 (m^2/g)	0.75	0.83	1.05	0.96	0.78	0.65
유동거동*	(+)	(+)	(+)	(+)	(+)	(-)

* 유동거동은 ASTM B213-77에 따라서 언급된다: 탄탈 분말의 50g 샘플을 한정된 출구가 한정된 원주형 금속 깔때기를 통해 유동시킨다. 결과를 유동시간(초)으로 나타낸다. 이 경우에, 유동거동은, 샘플이 0.1in 입구를 통해 방해받지 않고 자유유동하는가를 평가한다. (+)=자유-유동 : (-)=비유동성

[표 3]

화학적 분석

생성물	실시예 번호 1	실시예 번호 2	실시예 번호 3	실시예 번호 4	실시예 번호 5	비교 실시예
산소 (%)	0.19	0.22	0.25	0.24	0.20	0.25
질소 (%)	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
수소 (ppm)	<50	<50	<50	<50	<50	<50
탄소 (ppm)	30	36	41	33	35	70
칼륨 (ppm)	3	5	7	6	<3	210
나트륨 (ppm)	18	21	18	22	25	125
철 (ppm)	<5	8	12	13	<5	40
크롬 (ppm)	<3	<3	<3	<3	<3	<3
니켈 (ppm)	<3	<3	<3	<3	<3	<3
마그네슘 (ppm)	<5	<5	<5	<5	<5	50

[표 4]

생성물	실시예 번호 1	실시예 번호 2	실시예 번호 3	실시예 번호 4	실시예 번호 5	비교 실시예
소결 밀도 (g/cm^3)	5.3	5.4	5.5	5.3	5.3	5.1
측정용량 수득량 :						
비전하량 (mC/g)	25.5	28.5	30.0	28.5	26.0	22.5
용적비전하량 (mC/mL)	135	154	165	151	138	115
고유 누설 전류 ($\mu A/g$)	2.1	2.8	3.6	2.8	2.3	5.1
상대 누설 전류 (mA/mC)	0.08	0.1	0.12	0.1	0.090	0.22
파괴 전압 (V)	150	130	130	130	145	120

전기 시험 결과 : 변수: 압분체 밀도 : $5.0g/cm^3$, 양극 중량 : 0.2g, 소결 : $1500^{\circ}C$, 20분, 형성 : 70V, $60^{\circ}C$ 에서 $70mA/g$

(57) 청구의 범위

청구항 1

소결 압분체(sintered compact)를 제조하기 위한 분말 야금학적 용도의 응집물로 이루어지고, 피셔서브-시브사이저(Fisher Sub-Sieve Sizer)에 의해 측정된 응집물의 평균 입자 크기가 $2.0\mu m$ 이하이고, 응집물은 평균 입자 크기가 $0.7\mu m$ 이하인 1차 개별 응집 입자로 이루어지고, 전체 알칼리 함량이 30ppm 이하이고 칼륨 함량이 10ppm을 초과하지 않으며 철, 크롬 및 니켈의 전체 함량이 30ppm 이하이고 크롬 및 니켈의 함량이 어떠한 경우에도 5ppm을 초과하지 않음을 특징으로 하는 미립 고순도

토산금속 분말.

청구항 2

제1항에 있어서, 응집물의 100%가 $250\mu\text{m}$ 에서의 체를 통과하는 토산금속 분말.

청구항 3

제1항에 있어서, 토산금속이 탄탈인 토산금속 분말.

청구항 4

제3항에 있어서, 1500°C 에서 20분간 소결시에 비전하량이 25mC/g 이상이며, 용적-관련 전하량이 120mC/cm^3 이상인 토산금속 분말.

청구항 5

제3항에 있어서, BET 방법에 의해 측정된 1차 탄탈 분말의 비표면적이 $1.5\text{m}^2/\text{g}$ 이상인 토산금속 분말.

청구항 6

알칼리/토산 이종 할라이드 또는 토산 할라이드와 알칼리금 속의 반응을 600°C 이하의 온도에서 염용융물의 부재하에 수행함을 특징으로 하여, 제1항에서 청구된 미립 고순도 토산금속 분말을 제조하는 방법.

청구항 7

제6항에 있어서, 할라이드가 탄탈 또는 니오브를 함유하는 방법.

청구항 8

제7항에 있어서, 할라이드가 알칼리 헵타플루오로 탄탈레이트 또는 알칼리 헵타플루오로니오베이트이고, 반응하는 알칼리 금속이 액상 알칼리 금속인 방법.

청구항 9

제6항에 있어서, 반응이 불활 성 알칼리 금속 할라이드의 존재하에 수행되는 방법.

청구항 10

제6항에 있어서, 할라이드가 칼륨 헵타플루오로 탄탈레이트이고, 반응하는 알칼리 금속이 액상 나트륨인 방법.

청구항 11

제6항에 있어서, 할라이드가 나트륨 헵타플루오로 탄탈레이트이고, 반응하는 알칼리금속이 액상 나트륨인 방법.

청구항 12

1500°C 에서 20분간 소결된 후의 비전하량은 25mC/g 이상이고 용적-관련 전하량은 120mC/cm^3 이상인, 제1항에서 청구된 미립 고순도 토산금속 분말의 소결 전극.

청구항 13

제12항에 있어서, 양극인 소결 전극.

청구항 14

제1항에서 청구된 미립 고순도 토산금속 분말을 함유하는 전해질 축전기.

청구항 15

제14항에 있어서, 토산금속이 탄탈인 전해질 축전기.