

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl. B22F 9/22 (2006.01)	(45) 공고일자 (11) 등록번호 (24) 등록일자	2006년05월26일 10-0583702 2006년05월19일
--	-------------------------------------	--

(21) 출원번호	10-2000-7012285	(65) 공개번호	10-2001-0092260
(22) 출원일자	2000년11월04일	(43) 공개일자	2001년10월24일
번역문 제출일자	2000년11월04일		
(86) 국제출원번호	PCT/US1999/009772	(87) 국제공개번호	WO 2000/67936
국제출원일자	1999년05월05일	국제공개일자	2000년11월16일

(81) 지정국 국내특허 : 알바니아, 아르메니아, 오스트리아, 오스트레일리아, 아제르바이잔, 보스니아 헤르체고비나, 바르바도스, 불가리아, 브라질, 벨라루스, 캐나다, 스위스, 중국, 쿠바, 체코, 독일, 덴마크, 에스토니아, 스페인, 핀란드, 영국, 그루지야, 헝가리, 이스라엘, 아이슬란드, 일본, 케냐, 키르기스스탄, 북한, 대한민국, 카자흐스탄, 세인트루시아, 스리랑카, 리베이라, 레소토, 리투아니아, 룩셈부르크, 라트비아, 몰도바, 마다가스카르, 마케도니아공화국, 몽고, 말라위, 멕시코, 노르웨이, 뉴질랜드, 슬로베니아, 슬로바키아, 타지키스탄, 투르크멘, 터키, 트리니다드토바고, 우크라이나, 우간다, 미국, 우즈베키스탄, 베트남, 폴란드, 포르투갈, 루마니아, 러시아, 수단, 스웨덴, 싱가포르, 짐바브웨, 가나, 감비아, 크로아티아, 인도네시아, 시에라리온, 세르비아 앤 몬테네그로, 인도, 기니 비사우, 사우디아라비아,

AP ARIPO특허 : 케냐, 레소토, 말라위, 수단, 스와질랜드, 우간다, 가나, 감비아, 짐바브웨,

EA 유라시아특허 : 아르메니아, 아제르바이잔, 벨라루스, 키르기스스탄, 카자흐스탄, 몰도바, 러시아, 타지키스탄, 투르크멘,

EP 유럽특허 : 오스트리아, 벨기에, 스위스, 독일, 덴마크, 스페인, 프랑스, 영국, 그리스, 아일랜드, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투갈, 스웨덴, 핀란드, 사이프러스,

OA OAPI특허 : 부르키나파소, 베닌, 중앙아프리카, 콩고, 코트디부아르, 카메룬, 가봉, 기니, 말리, 모리타니, 니제르, 세네갈, 차드, 토고, 기니 비사우,

(30) 우선권주장	09/073,488	1998년05월06일	미국(US)
	198 31 280.6	1998년07월13일	독일(DE)

(73) 특허권자 에이치. 씨. 스타아크 아이앤씨
미합중국 02164 매사추세츠, 뉴턴, 인더스트리얼 플레이스, 45

하.체. 스타르크 게엠베하
독일 데-38642 고스라르 임 슐레에게 78-91

(72) 발명자 쉐크터, 레오니드, 엔.
미국02464매사추세츠뉴턴오크스트리트104173

트립, 테란스, 비.
미국01581매사추세츠웨스트보로우바우만스트리트48

라닌, 레오니드, 엘.

미국02478매사추세츠벨몬트로리머로드24

라이케르트, 칼하인쯔
독일38304볼펜부텔암쉬타트펠트43

토마스, 올리버
독일38667바드하르쯔부르그펠트스트라쎄7

비에레게, 요아힘
독일38642고스라르비르차우스트라쎄24

(74) 대리인 장수길
 김영

심사관 : 이성준

(54) 가스상의 환원제로 산화물을 환원시켜 금속 분말을 제조하는 방법 및 그로부터 제조된 금속 분말

요약

가스상의 환원제, 바람직하게는 알칼리 토금속에 접촉시켜 금속 산화물을 거의 완전한 환원 상태까지 환원시키고, 삼출시킨 다음, 추가의 탈산소 및 응집화 단계를 통해, Ta, Nb, Ti, Mo, W, V, Zr 및 Hf로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 금속과 함께 또는 단독으로 Ta 및(또는) Nb 금속 분말을 미세한 분말 형태로 제조하며, 이러한 방법으로 제조된 분말은 축전기 애노드 형태로 소결할 수 있고 기타 용도로 가공할 수 있다.

대표도

도 1

색인어

Ta, Nb, Ta-Nb 합금, 축전기, 애노드, 가스상 환원제, 알칼리 토금속, 환원, 탄탈륨, 니오븀.

명세서

기술분야

본 발명은 기체 형태의 Mg, Ca 및 기타 원소 및 화합물 환원제와 같은 기체상의 활성 금속으로 해당 금속 산화물을 환원시켜 탄탈륨(tantalum), 니오븀(niobium) 및 기타 금속 분말 및 이들의 합금을 제조하는 것에 관한 것이다.

배경기술

탄탈륨 및 니오븀은 유리 상태(free state)로 분리하기 어려운 금속 군에 속하는 구성원들이며 이는 이들의 화합물, 특히 이들의 일부 산화물들이 안정하기 때문이다. 탄탈륨을 제조하기 위해 개발된 방법들을 고찰해보면 이들 금속의 전형적인 제조 공정의 역사를 설명하는데 도움이 될 것이다. 탄탈륨 금속 분말은 복염(double salt)인 포타슘 헵타플루오로탄탈레이트(K_2TaF_7)를 나트륨으로 환원시키는 방법으로 20세기 초 독일에서 처음으로 상업적인 규모로 제조되었다. 작은 나트륨 조각들을 염을 함유하는 탄탈륨과 혼합하고 강철 튜브내에 넣고 밀봉하였다. 고리형 버너로 상기 튜브의 상부를 가열하고, 점화 후에 환원 반응이 튜브 아래쪽으로 신속하게 진행되었다. 반응 혼합물이 냉각되도록 방치하고 탄탈륨 금속 분말, 미 반응 K_2TaF_7 및 나트륨, 및 환원 반응의 기타 생성물을 포함하는 고체 덩어리를 끌(chisel)을 사용하여 손으로 제거하였

다. 혼합물을 분쇄하고 묽은 산으로 삼출시켜 상기 성분들로부터 탄탈륨을 분리하였다. 이러한 공정은 제어하기 어렵고 위험하며, 조잡하고 오염된 분말을 제조함에도 불구하고 최근 수년간 고순도의 탄탈륨 제조의 주요한 수단이 되는 방법을 지시하였다.

미국에서 탄탈륨 금속의 상업적인 생산은 1930년대에 시작되었다. 탄탈륨 산화물(Ta_2O_5)을 함유하는 K_2TaF_7 의 용융 혼합물을 강철 레토르트(retort) 내에서 $700^\circ C$ 에서 전기분해하였다. 환원이 완결되면 시스템을 냉각시키고 고체 덩어리를 전기분해 셀로부터 제거한 다음 분쇄하고 삼출시켜 기타 반응 생성물로부터 정제된 탄탈륨 분말을 분리하였다. 이러한 수지상 결정(dendritic) 분말은 축전기 적용 분야에 직접 사용하기에 적합하지 않았다.

탄탈륨의 근대적인 제조방법은 1950년대 후반 헬리어 및 마틴(Hellier, E. G. 및 Martin, G. L., 미합중국 특허 제 2950185호, 1960)에 의해 개발되었다. 헬리어 및 마틴의 방법과 이에 뒤이어 기술된 수 백가지 수단 또는 변형 방법들에 따르면, K_2TaF_7 및 회석 염(전형적으로는 NaCl)의 용융 혼합물을 교반 반응기 내에서 용융 나트륨으로 환원시킨다. 이러한 시스템을 사용하여 환원 온도, 반응 속도 및 반응 조성물과 같은 중요한 반응 변수들의 조절이 가능하였다. 지난 수년간 상기 공정은 표면적이 $20,000 \text{ cm}^2/\text{gm}$ 을 초과하는 고품질의 분말을 제조하고 표면적이 $5000-8000 \text{ cm}^2/\text{gm}$ 범위인 물질이 전형적인 것이 되는 정도까지 개량되고 완전화되었다. 상기 제조방법은 여전히 레토르트로부터 고체 반응 생성물을 제거하는 단계, 삼출에 의해 염으로부터 탄탈륨 분말을 분리하는 단계 및 물리적 성질을 개선시키기 위한 응집(agglomeration)과 같은 처리들을 필요로 한다. 또한 대부분의 축전기 등급 탄탈륨 분말은 마그네슘으로 산소를 제거하여 산소 함량을 최소화한다(Albrecht, W. W., Hoppe, H., Papp, V. 및 Wolf, R., 미합중국 특허 제 4537641호, 1985). 1차 입자들을 2차 입자 형태로 예비 응집시킨 가공품 및 정전 용량을 증대시키기 위한 물질(예컨대 P, N, Si 및 C)을 도핑시키는 것 또한 오늘날 공지되어 있다.

나트륨으로 K_2TaF_7 를 환원시키는 방법에 의해 당 산업계에서 고성능의 고품질 탄탈륨 분말을 제조하는 것이 가능케 되어 얼마의 공업화학사전(Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th Edition, Volume A 26, p. 80, 1993)에 따르면 축전기용 탄탈륨의 소비가 이미 매년 약 1000톤의 탄탈륨 세계 생산량의 50% 이상의 수준에 다다른 반면, 비록 니오븀의 원료 물질 기체가 탄탈륨의 그것보다 상당히 광범위하고 분말 제조 및 축전기 제조방법에 관한 대부분의 문헌들이 탄탈륨 뿐 아니라 니오븀을 언급하고 있음에도 불구하고 본질적으로 니오븀은 축전기 제조용으로 사용되지 않았다.

상기 공정을 니오븀에 적용하는데 있어서의 난점들 중 일부는 다음과 같다.

염 용융물 중의 나트륨을 사용하여 포타슘 헵타플루오로탄탈레이트를 환원시키는 헬리어 및 마틴(미국특허 제 2,950,185호) 유형의 제조방법이 포타슘 헵타플루오로니오베이트를 거쳐 고순도의 니오븀 분말을 제조하는 데에 원칙적으로는 이용 가능하나, 실제적으로는 잘 실행되지 않는다. 이는 부분적으로는 해당 헵타플루오로니오베이트 염을 침전시키는 것이 어렵다는 점에, 그리고 부분적으로는 그러한 염들의 반응성 및 부식성이 매우 높아 상기 방법으로 제조되는 니오븀이 매우 순수하지 못한 점에 기인한다. 또한, 니오븀 산화물은 대개 불안정하다(예컨대 N.F. Jackson et al, Electrocomponent Science & Technology, Vol. 1, pp. 27-37 (1974) 참조).

따라서, 니오븀은 축전기 산업 분야에서 주로 품질 요구조건이 낮은 분야에서 매우 적은 정도로만 사용되어왔다.

그러나, 니오븀 산화물의 유전상수는 유사한 탄탈륨 산화물 층의 약 1.5배에 달하며, 따라서 원칙적으로는 니오븀 축전기의 보다 높은 정전용량에 대해 안정성 및 기타 요인들을 고려해야 한다.

K_2TaF_7 /나트륨 환원 방법의 성공에도 불구하고 탄탈륨 그 자체에 관하여는 이 방법에 대해 몇 가지 단점들이 있다.

시스템 중에 내재적인 가변성을 갖기 쉬운 배치(batch) 공정이므로 그 결과 배치마다 일관성을 얻기 어렵다. 포스트(post) 환원 과정(기계적, 습식 정련법적 분리, 여과)은 복잡하고 막대한 인적 및 자본 자원을 필요로 하며 시간이 오래 걸린다. 불소화물 및 염화물을 함유하는 다량의 반응 생성물을 폐기 처리하는 것은 문제가 될 수 있다. 근본적으로 중요한 점은 상기 방법이 성숙한 단계까지 발전하여 제조된 탄탈륨 분말의 성능을 현저히 개선시키는 것에 대한 전망이 제한된다는 점이다.

오랫동안 탄탈륨 및 유사 금속 화합물(Nb-화합물 포함)들을 금속 상태로 환원시키기 위한 별도의 방법을 개발하기 위한 수 많은 시도들이 있었다(Miller, G.L., "Tantalum and Niobium," London, 1959, pp. 188-94; Marden, J.W. and Rich, M.H., U.S. Patent 1,728,941, 1927; 및 Gardner, D., U.S. Patent 2,516,863, 1946; Hurd, U.S. Patent 4,687,632). 이들 중에는 칼슘, 마그네슘 및 알루미늄과 같은 나트륨이외의 활성 금속과 탄탈륨 5산화물 및 탄탈륨 클로라이드와 같은 원

료 물질을 사용한 것이 있었다. 이하의 표 1에 나타난 바와 같이, 음의 깃스 자유에너지 변화는 Ta, Nb 및 기타 금속 산화물들이 마그네슘과의 환원반응에 의해 금속 상태로 변하는 과정이 유리하다는 것을 나타내며, 반응 속도 및 방법은 상업적인 규모에서의 고품질 분말을 제조하기 위한 이러한 접근법을 사용하는 것의 가능 여부를 결정한다. 이 방법들은 고품질의 분말을 제조하지 못하기 때문에 현재까지 이 접근법들 중 어느 것도 의미있는 정도로 상업화되지 못하였다. 명백하게, 과거에 이 접근법들이 실패한 이유는 그 환원반응이 환원제와 금속 산화물을 블렌딩함으로써 수행되기 때문이다. 반응은 용융된 환원제와 접촉한 상태 및 매우 큰 발열반응의 온도를 조절할 수 없는 조건 하에서 일어났다. 따라서, 생성물의 morphology 및 잔류 환원제 금속 함량을 조절할 수 없었다.

[표 1]

금속 산화물의 마그네슘과의 환원반응에 대한 깃스 자유에너지 변화 $MxOy(s) + yMg(g) \rightarrow yMgO(s) + xM(s)$

온도 ℃	깃스 자유 에너지 변화 (Kcal/mole 산화물)					
	Ta ₂ O ₅	Nb ₂ O ₅	TiO ₂	V ₂ O ₃	ZrO ₂	WO ₂
200	-219	-254	-58	-133	-22	-143
400	-215	-249	-56	-130	-21	-141
600	-210	-244	-55	-126	-20	-139
800	-202	-237	-52	-122	-18	-137
1000	-195	-229	-50	-116	-15	-134
1200	-186	-221	-47	-111	-13	-131
1400	-178	-212	-45	-106	-11	-128

탄탈륨 금속의 산소 함량을 줄이거나 산소를 제거하는 데에 마그네슘을 사용하는 것은 잘 알려져있다. 그 방법은 금속 분말과 1 내지 3 퍼센트의 마그네슘을 블렌딩하고 가열하여 환원 과정을 달성하는 것을 포함한다. 마그네슘은 가열 시간 동안 용융상태로 존재한다. 이 경우에 목적은 1000-3000 ppm 산소를 제거하는 것이며 낮은 농도의 MgO만 생성된다. 그러나, 훨씬 많은 양의 탄탈륨 산화물을 환원시키는 경우에는 많은 양의 마그네슘 산화물이 생성된다. 온도가 불량하게 조절되는 조건하에서 마그네슘, 탄탈륨 산화물 및 마그네슘 산화물의 생성 혼합물은 탄탈륨 금속으로부터 분리하기 어려운 탄탈륨-마그네슘-산소 착물을 형성할 수 있다.

본 발명의 주요한 목적은 전통적인 이중염 환원방법 및 후속 공정의 문제점들을 하나 이상, 바람직하게는 모두 제거하는 수단을 제공하는, 고성능의 축전기 등급 탄탈륨 및 니오븀 분말을 제조하기 위한 새로운 접근법을 제공하는 것이다.

본 발명의 또 다른 목적은 연속 제조 공정을 가능케하는 것이다.

본 발명의 또 다른 목적은 개선된 금속 형태를 제공하는 것이다.

또 다른 목적은 축전기 등급의 품질 및 morphology를 갖는 니오븀/탄탈륨 합금 분말을 제공하는 것이다.

발명의 상세한 설명

본 발명자들은 피상의 Ta₂O₅ 및 Nb₂O₅와 같은 금속 산화물 및 차(次)산화물을 가스 형태의 마그네슘으로 충분히, 바람직하게는 완전히 환원시키는 경우 선행 기술의 문제점들을 제거할 수 있다는 사실을 발견하였다. 산화물 공급원은 충분히 또는 바람직하게는 완전히 고체 상태이어야 한다. 산화물은 그 덩어리 전체에 걸쳐 가스 상태의 환원제가 잘 접근할 수 있는 다공성 고체의 형태로 제공된다.

본 발명에 따라 효과적으로 단일 또는 다중(함께 생성)으로 제조될 수 있는 금속들은 Ta, Nb, 및 Ta/Nb 합금, 이들 중 임의의 단독의 것 또는 첨가되거나 함께 생성된 Ti, Mo, V, W, Hf 및(또는) Zr을 더 포함한 것들이다. 또한 금속은 제조 과정 동안이나 이후에 혼합 또는 합금화 및(또는) 상기 금속의 유용한 화합물 형태로 제조될 수 있다. 이 금속들의 안정한 산화물 형태 및 불안정한 산화물 형태 각각은 원료로 사용될 수 있다. 금속 합금은 예컨대 산화물의 적절한 전구체를 공침시킴으로써 합금 산화물 전구체로부터 제조할 수 있다.

일부 환원제의 증기압은 다음과 같다.

온도 (°C)	알루미늄 P (기압)
2,000	5.3×10^{-2}
2,100	1.0×10^{-1}
2,200	1.9×10^{-1}
2,300	3.3×10^{-1}
2,400	5.6×10^{-1}
2,500	9.0×10^{-1}
2,600	1.4

온도 (°C)	마그네슘 P (기압)
800	4.7×10^{-2}
850	8.9×10^{-2}
900	1.6×10^{-1}
950	2.7×10^{-1}
1,000	4.8×10^{-1}
1,050	7.2×10^{-1}
1,100	1.1

온도 (°C)	칼슘 P (기압)
1,000	1.7×10^{-2}
1,100	5.1×10^{-2}
1,200	1.3×10^{-1}
1,300	2.9×10^{-1}
1,400	6.0×10^{-1}
1,500	1.1

온도 (°C)	리튬 P (기압)
1,000	5.1×10^{-2}
1,100	1.4×10^{-1}
1,200	3.8×10^{-1}
1,300	7.2×10^{-1}
1,400	1.4

환원 반응의 온도는 사용하는 환원제에 따라 크게 변화한다. (Ta, Nb) 산화물의 환원의 경우 온도 범위는 Mg(가스)를 사용하는 경우 800 - 1,100°C, Al(가스)를 사용하는 경우 1,100 - 1,500°C, Li(가스)를 사용하는 경우 1,000 - 1,400°C이고 Ba(가스)를 사용하는 경우 1,300 - 1,900°C이다.

환원에 의해 제조되는 금속 분말의 물폴로지뿐만 아니라 상이한 물리적 성질들은 효과적인 환원 범위내에서 온도 및 기타 공정 조건들을 변경함으로써 달성할 수 있다.

본 발명의 일 실시 태양은 선택된 금속(들)의 산화물 원료를 금속가의 유리 80-100 중량%에 해당하는 1차 분말 입자로 충분히 환원시키는 첫 번째 단계, 이어서 잔류 환원제 산화물 및 환원 반응의 기타 부산물들로부터 또한 임의로 잔류 응축 환원제로부터 금속을 분리하기 위한 삼출 또는 습식 야금의 기타 단계들, 이어서 첫 번째의 심한 환원 단계에서보다 덜 농축된 반응물 조건(및 더 우수한 환원제 용융 상태의 내구력)하에서의 하나 이상의 탈산소 단계들을 포함하며, 필요한 경우 추가로 분리할 수 있다.

상술한 바와 같이, 이러한 본 발명의 제1 실시 태양에 따라

- (a) 가스가 통과할 수 있는 형태의 금속(들)의 산화물 또는 혼합 산화물을 제공하는 단계,
- (b) 산화물 덩어리 외부 부위에서 가스상의 환원제를 생성시키는 단계 및 승온하에서 상기 산화물 덩어리에 상기 가스를 통과시키는 단계를 포함하고,
- (c) 상기 산화물(들)이 그들의 유리 금속 형태로 실질적으로 완전히 환원되도록 반응물의 선택, 산화물의 다공성, 환원 반응의 온도 및 시간을 선택하며, 반응 중에 형성되는 환원제의 잔류 산화물의 제거가 용이한, 금속 분말을 생산하기 위한 단일 단계의 환원 방법을 제공하며, 이에 의해 금속 또는 합금 분말의 제조에 있어서 용융 상태의 환원제 사용을 실질적으로 피할 수 있는 방법으로 표면적이 큰 유동성 금속 분말이 형성된다.

상기 제1 실시 태양의 환원 과정에 사용되는 바람직한 환원제는 Mg, Ca 및(또는) 이들의 수소화물이다. 특히 바람직한 것은 Mg이다.

Nb 및(또는) Ta 금속의 제조가 바람직하며 이들은 임의로 서로간에 및(또는) Ti, Mo, W, Hf, V 및 Zr로 이루어지는 군으로부터 선택된 합금 성분들과 합금된다.

본 발명의 제2 실시 태양은,

- (a) 가스가 통과할 수 있는 형태의 금속(들)의 산화물 또는 혼합 산화물을 제공하는 단계,
- (b) 산화물(들)의 부분적인 환원을 위한 방식으로 수소 함유 가스를 단독으로 또는 가스 희석제와 함께 승온하에서 상기 산화물 덩어리에 통과시키는 단계,
- (c) 산화물 중에 함유된 산소의 20% 이상을 제거하여 차산화물이 형성되도록 산화물의 다공성, 환원 반응의 온도 및 시간을 선택하는 단계,
- (d) 환원제 금속(들) 및(또는) 1종 이상의 환원제 금속들의 수소화물로 차산화물을 환원시킴으로써 산화물을 금속으로 유리시키는 단계를 포함하는 2-단계 환원 방법을 제공한다.

바람직하게는 환원제 금속들 및(또는) 금속 수소화물들은 가스 형태로 차산화물과 접촉하게 된다.

상기 제2 실시 태양의 두 번째 환원 단계에서의 바람직한 환원제 금속들은 Mg 및(또는) Ca 및(또는) 이들의 수소화물이다. 특히 바람직한 것은 Mg이다.

환원 온도는 바람직하게는 (Mg의 경우) 850℃ 내지 표준 비등점(1150℃) 사이에서 선택된다.

본 발명에 따른 방법은 (두 실시 태양 모두) 축전기 등급의 탄탈륨 및 니오븀 및 탄탈륨 니오븀 합금 분말 및 동등한 순도 및(또는) 몰폴로지를 필요로 하는 Ta/Nb 물질 또는 용도를 제공하기 위해 특별히 개발되었다. 본 발명에 의해 축전기 등급의 니오븀을 이용할 수 있게 됨에 따라 당해 기술분야의 가장 큰 틈이 부분적으로 채워지고, 탄탈륨 기술 분야의 일부분 또한 이에 의해 향상된다. 모든 경우에 있어서, 탄탈륨 및(또는) 니오븀은 탄탈륨/니오븀의 환원반응 제조과정 동안이나 그 이후에 기타 물질들과 합금하거나 컴파운드함으로써 성질을 향상시킬 수 있다. 이러한 분말에 대한 필요조건 중에는 대략적으로 구형인 1차 입자들의 예비 소결된 덩어리 구조가 큰 비표면적을 가질 필요가 있으며, 상기 입자들은 압축 및 소결 후 점차적으로 직경이 좁아지는 다공 채널들이 상호 연결된 시스템을 제공하는 서로 밀착된 다공성 덩어리를 제공하여, 성형 전해질(forming electrolyte) 및 망간 질산염 용액 $[Mn(NO_3)_2]$ 이 각각 애노드화 및 망간화를 위해 쉽게 들어갈 수 있게 한다.

최소한 초기 환원 단계동안 가스 상태의 환원제로 산화물들을 환원시키는 것은 환원 동안의 온도 조절을 용이하게 하여 지나친 예비 소결을 피할 수 있게 한다. 더욱이, 액체 환원제 금속을 사용하는 선행 기술들과 비교할 때 가스상의 환원제 금속을 사용하는 조절된 환원의 경우는 환원제 금속이 환원된 금속의 격자내로 도입됨에 따른 환원된 금속의 오염을 유발하지 않는다. 이러한 오염은 주로 (Nb의 경우) Nb_2O_5 의 NbO_2 로의 초기 환원과정 동안 발생함을 발견하였다. 니오븀 차산화물(NbO_2)은 니오븀 5산화물($NbO_{2.5}$)보다 단지 20% 적은 산소를 포함하고 있기 때문에 이러한 현상은 처음에 놀라운 것으로 보였다. 이러한 효과를 차산화물이 5산화물보다 현저히 더 밀집된 결정 격자를 형성하는 사실로 되돌아가 조사하였

다. $\text{NbO}_{2.5}$ 의 밀도는 4.47 g/cm^3 인 반면, NbO_2 의 밀도는 7.28 g/cm^3 이다. 즉, 밀도는 단지 20%의 산소가 제거됨에 따라 1.6배 증가한다. 니오븀 및 산소의 상이한 원자량을 고려할 때 42%의 부피 감소는 $\text{NbO}_{2.5}$ 로부터 NbO_2 로의 환원과 연관된다. 따라서, 본 출원인들은 본 발명에 따른 효과는 5산화물의 환원과정 동안 산화물과 접촉한 상태의 마그네슘은 격자 내로 상대적으로 쉽게 확산되며, 그곳에서 큰 이동성을 갖는 반면, 차산화물 격자내의 마그네슘의 이동성은 현저히 감소되는 것으로 설명될 수 있다는 점을(이에 의해 본 발명의 범위를 제한함이 없이) 밝힌다. 따라서, 차산화물의 환원 과정동안 마그네슘은 실질적으로 표면에 머무르며 세척 산에 의한 공격이 용이한 상태로 유지된다.

이는 가스상의 마그네슘을 이용하는 조절된 환원의 경우에도 적용된다. 명백하게 이 경우에는 환원반응이 또한 차산화물의 임계적인 초기 환원 과정 동안 오직 산화물의 표면에서 발생하며 환원과정 동안 형성된 마그네슘 산화물은 상기 산화물 또는 차산화물 분말내로 들어가지 않는다. 마그네슘 가스를 이용한 환원 과정 동안의 바람직한 온도 범위는 900 내지 1100°C, 특히 바람직하게는 900 내지 1000°C이다.

예비 소결을 개선시키기 위하여 20% 이상의 산소가 제거된 다음 온도를 1200°C까지 상승시킬 수 있다.

5산화물을 수소로 환원시키면 안정한 소결 브리지를 포함하는 덩어리를 형성함으로써 이미 소결된 차산화물이 생성되며, 이는 축전기 재료로 사용하기에 적합한 구조를 갖는다.

낮은 온도에서는 환원을 위해 보다 긴 시간이 필요하다. 더욱이, 제조되는 금속 분말들의 소결 정도는 환원 온도 및 환원 시간의 선택에 의해 미리 결정할 수 있는 방식으로 조절될 수 있다. 오염을 방지하기 위하여 바람직하게는 폴리브렌 사이트 또는 H_2 에 의해 환원되지 않는 세라믹을 반응기의 내벽에 붙인다.

또한, 환원 시간 및 환원 온도는 5산화물로부터 20% 이상의 산소가 제거되도록 선택되어야 한다. 더 높은 환원도는 해롭지 않다. 그러나, 실시 가능한 시간 한도 및 용인할 수 있는 온도에서 60% 이상의 산소를 제거하는 것은 일반적으로 가능하지 않다.

20% 이상의 환원도에 다다른 이후에는 차산화물이 존재한다. 이 방법의 실시 태양에 따르면 환원 생성물은 바람직하게는 일정시간 동안, 가장 바람직하게는 약 60 내지 360분 동안 1000°C 이상의 온도에서 유지(어닐링)된다. 이에 의해 새로운 밀집된 결정 구조가 형성되고 안정화될 수 있는 것으로 여겨진다. 환원도에 따라 환원 속도가 매우 현저히 감소하므로, 임의로 온도를 약간 감소시키면서 수소 분위기하의 환원 온도에서 차산화물을 가열하기에 충분하다. 전형적으로는 1100 내지 1500°C의 온도범위 내에서 2 내지 6시간의 환원 및 어닐링 시간이면 충분하다. 더욱이, 수소의 환원은 축전기 응용 분야에 중요한 F, Cl 및 C와 같은 불순물들을 10 ppm 이하, 바람직하게는 2 ppm이하로 줄일 수 있는 이점이 있다.

이어서 차산화물을 환원 장치내에서 실온(<100°C)으로 냉각시키고, 차산화물 분말을 환원제 금속 또는 금속 수소화물의 미세 분말과 혼합한 다음 상기 혼합물을 불활성 가스 분위기하에서 2 단계의 환원 온도로 가열한다. 환원제 금속 또는 금속 수소화물들은 바람직하게는 산 토금속 차산화물의 잔류 산소에 대해 화학량론적 양으로, 가장 바람직하게는 화학량론적 양을 약간 초과하는 양으로 사용된다.

특히 바람직한 절차 중 하나는 첫 번째 단계에서 교반층(agitated bed)을 사용하는 것과 환원제 금속 또는 금속 수소화물을 도입함으로써 동일한 반응기 중에서 중간 냉각 없이 두 번째 단계를 실시하는 것으로 이루어진다. 환원제 금속으로서 마그네슘을 사용할 경우 마그네슘은 바람직하게는 마그네슘 가스 형태로 도입되는데 이는 이러한 방식에서 금속 분말을 형성하는 반응이 용이하게 조절될 수 있기 때문이다.

1-단계 또는 2-단계 환원 방법 어느 것을 사용하든 금속으로의 환원반응이 완결된 후 금속을 냉각시키고 이어서 금속 분말을 비활성화시키기 위하여 점차 산소 함량을 증가시키면서 불활성 가스를 반응기를 통과시킨다. 환원제 금속의 산화물들은 산으로 세척함으로써 당 기술분야에 공지된 방법으로 제거한다.

탄탈륨 및 니오븀 5산화물은 바람직하게는 미분화된 분말의 형태로 사용된다. 5산화물 분말의 1차 입자 크기는 원하는 생성 금속 분말의 1차 입자 크기의 약 2 내지 3배에 해당하여야 한다. 바람직하게는 5산화물 입자들은 평균 입자크기가 20 내지 1000 μm , 가장 바람직하게는 50 내지 300 μm 인, 유동이 자유로운 덩어리들로 이루어진다.

가스상의 환원제를 사용하는 니오븀 산화물의 환원은 회전식 가마(rotary kiln), 유동층(fluidized bed), 선반식 가마(rack kiln)와 같은 교반층 또는 고정층내에서, 또는 슬라이딩 배트 가마(sliding batt kiln)내에서 수행할 수 있다. 고정층을 사용

하는 경우 환원제 가스가 층으로 침투할 수 있도록 층 깊이는 5 내지 15 cm를 초과해서는 안된다. 가스가 아래로부터 흐르는 층 패키징을 사용하는 경우 층 깊이를 더 깊게 할 수 있다. 탄탈륨의 경우 바람직한 장비 선택은 도 1 내지 4를 참조하여 이하의 실시예 2 및 실시예 2와 3 사이의 단락에 기재되어 있다.

본 발명에 특히 바람직한 니오븀 분말은 입자 크기가 100 내지 1000 nm인 1차 입자가 응집된 형태로 얻으며, 상기 응집 덩어리는 마스터사이저(Mastersizer; ASTM-B822)로 측정된 D10이 3 내지 80 μm , 특히 바람직하게는 3 내지 7 μm 이고, D50은 20 내지 250 μm , 특히 바람직하게는 70 내지 250 μm , 가장 바람직하게는 130 내지 180 μm 이며 D90은 30 내지 400 μm , 특히 바람직하게는 230 내지 400 μm , 가장 바람직하게는 280 내지 350 μm 인 것에 해당하는 입자 크기 분포를 갖는다. 본 발명에 따른 입자들은 탁월한 유동 특성 및 압축 강도를 나타내며, 이는 축전기를 제조하기 위한 이들의 가공성을 결정한다. 덩어리 입자들은 안정한 소결 브리지를 특징으로 하며 이는 축전기를 형성하는 공정 후 바람직한 다공성을 보장한다.

바람직하게는 본 발명에 따른 니오븀 분말은 표면적 m^2 당 2500 내지 4500 ppm의 산소를 함유하고 그렇지 않은 경우 산소 함량이 낮고, 질소는 10,000 ppm 이하, 탄소는 150 ppm 이하이며 합금 금속의 함량을 고려하지 않은 기타 금속의 최대 함량이 350 ppm이고, 여기에서 금속 함량은 주로 환원제 금속 또는 수소화 촉매 금속의 그것이다. 기타 금속들의 전체 함량은 100 ppm 이하이다. F, Cl, S의 전체 함량은 10 ppm 미만이다.

비활성화시키고 메쉬 크기가 400 μm 인 체를 통과하여 거른 직후, 본 발명에 따른 바람직한 니오븀 분말로부터 축전기를 제조할 수 있다. 1100 $^{\circ}\text{C}$ 에서 3.5 g/cm^3 의 압축 밀도에서 소결하고 40V에서 성형한 후의 이 축전기들의 (인산 중에서 측정된) 비정전용량(specific capacitance)은 80,000 내지 250,000 $\mu\text{FV}/\text{g}$ 이고, 비누전전류 밀도(specific leakage current density)는 2 $\text{nA}/\mu\text{FV}$ 이하이다. 1150 $^{\circ}\text{C}$ 에서 소결하고 40V에서 성형한 후의 비정전용량은 40,000 내지 150,000 $\mu\text{FV}/\text{g}$ 이고, 비누전전류 밀도는 1 $\text{nA}/\mu\text{FV}$ 이하이다. 1250 $^{\circ}\text{C}$ 에서 소결하고 40V에서 성형한 후 얻어진 축전기들의 (인산 중에서 측정된) 비정전용량은 30,000 내지 80,000 $\mu\text{FV}/\text{g}$ 이고, 비누전전류 밀도는 1 $\text{nA}/\mu\text{FV}$ 이하이다.

본 발명에 따른 바람직한 니오븀 분말은 BET 비표면적이 1.5 내지 30 m^2/g , 바람직하게는 2 내지 10 m^2/g 이다.

놀랍게도 순수한 Nb 및 순수한 Ta 분말로부터 제조된 축전기 또는 합금에 대해 단순한 선형 내삽법으로 예상되는 비정전용량보다 상당히 높은 비정전용량을 갖는 축전기를 제조하는 방법으로 Nb/Ta 합금 분말로부터 축전기를 제조할 수 있음을 발견하였다. 표면적이 동일한 소결 Nb-분말 애노드 및 소결 Ta-분말 애노드를 갖는 축전기의 정전용량(μFV)은 거의 동일하다. 그 이유는 절연 니오븀 산화물 층(탄탈륨 산화물의 26에 대비되는 41)의 보다 높은 유전 상수가 애노드화 과정 동안 형성되는 보다 높은 볼트당(애노드화 전위) 산화물층 두께에 의해 보상되기 때문이다. Nb의 볼트당 산화물층 두께는 Ta상에 형성되는 것의 약 2배이다(Ta의 경우 약 1.8 nm/V 이고 Nb의 경우는 약 3.75 nm/V). 본 발명은 Nb 분말 축전기와 Ta 분말 축전기 사이의 선형 내삽으로부터 기대되는 수치보다 약 1.5 내지 1.7 배에 달하는 합금 분말 축전기의 표면-연관 정전용량을 제공할 수 있다. 이는 본 발명의 합금 분말의 애노드화 전위의 볼트당 산화물층 두께가 Ta의 그것에 더 비슷한 반면, 산화물층의 유전상수는 Nb의 그것에 더 비슷한 점을 나타내는 것으로 생각된다. 앞서 언급한 예기치 못한 합금의 높은 정전용량은 순수한 Nb 분말 표면상의 산화물 구조와 대비되는 합금 성분 산화물의 상이한 구조 형태와 연관될 수 있다. 실제로, 예비 측정결과는 Ta 15 원자% -- Nb 85 원자% 합금의 산화물층 성장에 약 2.75 nm/V 임을 나타내었다.

나아가 본 발명은 주로 니오븀으로 이루어지고 Nb 및 Ta의 전체 함량을 기준으로 40 원자% 이하의 탄탈륨을 포함하는 전해질 축전기의 제조에 사용하기 위한 합금 분말을 포함한다. 본 발명에 따른 합금 분말은 부성분인 Ta-성분이 니오븀 금속의 통상적인 불순물 함량보다 더 많은 양으로, 예컨대 0.2 중량%(2000 ppm, Ta 2 원자%에 해당) 이상의 양으로 존재한다는 중요성을 갖는다.

바람직하게는, Ta 함량은 Nb 및 Ta의 전체 함량을 기준으로 탄탈륨 2 원자% 이상, 특히 바람직하게는 탄탈륨 5 원자% 이상, 가장 바람직하게는 탄탈륨 12 원자% 이상이다.

본 발명에 따른 합금 분말 중의 탄탈륨 함량은 바람직하게는 34 원자% 이하이다. 정전용량 증가 효과는 Nb 대 Ta 원자의 비율이 약 3에 이르기까지 점차적으로 증가한다. Nb 및 Ta의 전체 함량을 기준으로 25 원자% Ta 이상에서는 상기 효과가 단지 약간 더 증가할뿐이다.

본 발명에 따른 합금 분말의 BET-표면적과 합금 밀도의 곱은 8 내지 250 (m^2/g) \times (g/cm^3), 특히 바람직하게는 15 내지 80 (m^2/g) \times (g/cm^3)이다. 합금 재료의 밀도는 Nb 및 Ta 각각의 원자 비율에 Nb 및 Ta 각각의 밀도를 곱하여 계산할 수 있다.

합금화의 정전용량 증가 효과는 응집된 구형 입자들의 구조를 갖는 분말들에 한정되지 않는다. 따라서 본 발명에 따른 합금 분말들은 바람직하게는 BET-표면적과 밀도의 곱이 8 내지 45 ($\text{m}^2/\text{g} \times (\text{g}/\text{cm}^3)$)인 응집된 플레이크(flake) 형태의 몰폴로지를 가질 수 있다.

특히 바람직하게는 합금 분말은 BET-표면적과 밀도의 곱이 15 내지 60 ($\text{m}^2/\text{g} \times (\text{g}/\text{cm}^3)$)인, 실질적으로 구형인 1차 입자들의 응집체이다. 1차 합금 분말(입자)들의 평균 직경은 100 내지 1500 nm, 바람직하게는 100 내지 300 nm이다. 평균 직경으로부터의 1차 입자 직경의 편차는 바람직하게는 양 방향으로 인수 2 미만이다.

응집 분말은 니오븀 분말에 대해 상기한 바와 같이 ASTM-B 822(마스터사이저)에 따라 측정된 평균 입자 크기를 가질 수 있다.

특히 바람직하게는 합금 분말들의 스캇(Scott) 밀도 및 합금 밀도의 비율은 1.5 내지 3 ($\text{g}/\text{inch}^3/(\text{g}/\text{cm}^3)$)이다.

탄탈륨 만을 함유하는 전구체 대신 바람직한 금속 분말 합금 중의 Nb 및 Ta의 원자 비율에 가까운 니오븀 및 탄탈륨을 함유하는 합금 전구체를 사용한다면 축전기 등급의 탄탈륨 분말을 제조하기 위한 것으로서 당 기술분야에 공지된 제조방법 중 임의의 것을 사용할 수 있다.

유용한 합금 전구체들은 수용성 Nb 및 Ta 화합물들을 포함하는 수용액으로부터 (Nb, Ta) 화합물을 공침전(coprecipitation)시켜, 예컨대 헵타플루오로 착물의 수용액에 암모니아를 가해 (Nb, Ta)-산수화물(oxyhydrate)을 공침전시키고 이어서 산수화물을 산화물로 하소시켜 얻을 수 있다.

플레이크화 분말들은 고순도의 탄탈륨 및 니오븀 산화물의 블렌드를 전자빔 용융시키고, 용융 주괴(ingot)를 환원시키며, 승온하에서 주괴를 수소화물로 만들고, 부서지기 쉬운 합금을 분쇄하고, 합금 분말을 탈수소화하고 플레이크로 성형함으로써 얻을 수 있다. 상기 플레이크는 이어서 Mg와 같은 환원제 금속의 존재하에서 1100 내지 1400°C로 가열하여 응집시키고 임의로 P 및(또는) N으로 도핑한다. 상기한 바와 같은 "주괴로부터 유래한" 분말의 제조방법은 탄탈륨 플레이크 분말의 경우는 미국특허 제4,740,238호로부터, 니오븀 플레이크 분말의 경우는 국제특허공개 제WO 98/19811호로부터 일반적으로 알려져있다.

응집된 구형 입자들의 몰폴로지를 갖는 특히 바람직한 Nb-Ta-합금 분말들은 본 명세서에 기재된 바와 같은 가스상의 환원제로 환원시킴으로써 혼합 (Nb-Ta)-산화물로부터 제조할 수 있다.

제조된 금속 분말들은 전기 축전기 및 예컨대 혼성 전기-광학적인 초전도체 및 PMN 구조물이나 고온 형태의 금속 및 산화물과 같은 기타 금속 및 세라믹 화합물을 포함하는 기타 용도에 사용하기에 적합하다.

본 발명은 상기 분말들, 상기 분말의 제조방법, 상기 분말들로부터 제조된 특정 파생 제품들 및 상기 파생 제품들의 제조방법들을 포함한다.

축전기 사용은 소결 밀집화를 늦추거나 또는 최종 제품의 정전용량, 누전 및 전위 강하를 개선시키기 위해 시약으로 도핑하는 것과 같은 축전기 제조의 기타 공지된 기술들을 수반할 수 있다.

본 발명은 그 다양한 적용 분야 중 수 개 분야에서 몇가지 뚜렷한 비약적인 발전을 가능케 한다.

첫째, 잘 알려진 컴퓨터/원격통신 등급의 고체 전해질의 소형 축전기(단위 부피당 높은 정전용량 및 안정한 성능 특성을 가짐) 제조를 위한 고성능 탄탈륨 분말을 실질적으로 감소된 비용 및 시간으로 덜 복잡하게 제조할 수 있다.

둘째, 기타 반응성 금속들, 특히 Nb 및 합금들(예컨대 Ta-Nb, Ta-Ti, Nb-Ti)을 비용 절감과 함께 특정 용도에서의 Ta 대용으로 또는 특히 동등한 정전용량 및 고체 전해질을 사용할 때 훨씬 작은 크기로 제조될 수 있는 더욱 우수한 성능을 가진 것으로 고성능 AI 시장의 대용품으로 사용할 수 있다. 상업적인 알루미늄 전해질 축전기는 습식 전해질 시스템을 사용한다.

기타의 목적들, 특징 및 이점들은 첨부한 도면들과 함께 이하의 바람직한 실시 태양들의 상세한 설명으로부터 분명할 것이다.

도면의 간단한 설명

도 1 내지 4는 본 발명의 실시를 위한 처리 시스템을 스케치한 약도이다.

도 5A 내지 12C는 본 발명에 따라 제조된 분말들의 주사 전자 현미경(SEMs) 사진들이며, 본 발명에 따르지 않는 방법으로 제조된 최신식 기술 또는 비교예의 금속 분말들의 일부 SEMs 사진들을 포함한다.

도 13 및 14는 본 발명의 분말 및 유도체들의 다양한 용도를 예시하는 플로우 차트이며,

도 15는 축전기(축전기 용도의 여러가지 형태 중 하나)로서의 용도에 따른 최종 물품을 도식적으로 표현한 것이다.

도 16은 합금 조성과 관련하여 Ta-Nb 합금 분말의 정전용량 및 표면적을 나타낸 도면이다.

실시에

실시에 1 (비교예)

Ta₂O₅ 및 마그네슘의 혼합물을 탄탈륨 트레이에 넣고 탄탈륨 포일(foil)로 덮었다. 마그네슘의 화학양론적 양은 탄탈륨 산화물을 완전히 환원시키는데 필요한 양의 109%였다. 상기 혼합물을 아르곤 분위기하에서 6시간 동안 1000℃로 가열하였다. 혼합물을 상기 환원과정 동안 교반하지 않았다. 냉각 후, 프로그램화된 산소 첨가로 생성물을 부동태화(passivation) 하였다. 상기 환원 공정의 결과물은 잘 부서지지 않는 검은 스폰지 형태의 물질이었다. 상기 생성물을 묽은 무기산(mineral acid)으로 삼출시켜 마그네슘 산화물을 제거하고, 건조시키고 체로 걸렀다. 거친(+40 메쉬) 물질의 수율은 25%로 높았다. +40 및 -40 분류물 각각의 불순물 함량(% 또는 ppm) 및 표면적(SA, cm²/gm)은 아래의 표 1.1에 나타내었다. 마그네슘 및 산소 모두의 함량이 높았다. 거친 물질이 높은 퍼센트로 존재하고 제조된 제품의 질이 낮아 축전기 용도로 사용하기에는 적절치 않다.

[표 1.1]

	O %	N ppm	C ppm	S ppm	Na ppm	K ppm	Mg ppm	SA cm ² /gm
+40 메쉬	7.6	840	21	<5	<1	<10	>7000	17,000
-40 메쉬	4.7	413	57	<5	<5	<10	>7000	35,000

실시에 2

도 1을 참조하여, 탄탈륨 5산화물 200g의 층(3)을 탄탈륨 보트(boat) 내에 포함된 마그네슘 금속 칩들(5) 위에 떠 있는 다공성 탄탈륨 플레이트(4) 상에 두었다. 용기를 탄탈륨 뚜껑으로 덮고 밀봉된 레토르트 내에 넣고 아르곤(Ar)을 노즐(6)을 통해 밀봉된 체적에 통과시켰다. 산화물 층으로부터 완전히 분리된 영역내에 유지되는 고체 마그네슘 칩들의 층(5)을 이용하여 아르곤/마그네슘 가스 분위기에서 6시간 동안 보트를 1000℃로 가열하고 그 온도를 유지하였다. 실온으로 냉각한 다음, 각각 2, 4, 8, 15 인치Hg(분압)의 O₂(g)를 함유하는 아르곤-산소 혼합물을 퍼니스(furnace)내로 도입하여 생성 혼합물을 부동태화(不動態化) 하였다. 각 혼합물을 분말과 30분간 접촉시켰다. 공기와의 마지막 부동태화를 위한 유지 시간(hold time)은 60분이었다.

묽은 황산으로 삼출시킨 다음 고순도의 물로 세척하여 산 잔류물을 제거함으로써 마그네슘 산화물을 탄탈륨 분말로부터 분리하였다. 생성물은 유동이 자유로운 분말이었다. 15 킬로볼트에서 작동된 전자 현미경으로 찍은 각각 15,700, 30,900 및 60,300배 배율의 주사전자현미경(SEMs) 사진인 도 5A, 5B, 및 5C에서 생성물(Ta GR-2D로 표시) 시료들을 나타내었다. 나트륨 환원으로 제조된 탄탈륨 분말의 70,000배 SEMs 사진인 도 5D 및 5E는 비교 목적으로 제시하였다. 도 5A, 5B, 5C의 탄탈륨 분말의 특성은 아래 표 2.1에 나타내었다.

[표 2.1]

포함된 화학 성분들의 함량 (ppm)										표면적 (cm ² /gm)
0	N	C	Cr	Fe	Ni	Na	K	Ca	Si	37,600
12,900	126	75	<5	23	<5	<1	<10	<2	<8	

표면적에 대한 산소 농도 비율은 표면 산소에만 일치하였고, 탄탈륨 산화물이 완전히 환원되었음을 나타낸다.

도 1에 도시된(또한 실시예 2에서 설명한) 반응기의 또 다른 형태의 것들을 도 2 내지 4에 나타내었다. 도 2는 가열기(24)로 둘러싸인 수직 튜브, 금속 산화물의 공급원(25), (아르곤과 혼합된) 환원제(예컨대 Mg) 증기의 공급원(26), 아르곤 출구(26') 및 금속과 환원제의 산화물 콜렉터(28)를 갖는 플래쉬 반응기(20)를 나타낸다. 밸브 V1, V2가 제공된다. 산화물 입자들이 튜브를 통해 떨어지고 플래쉬 환원된다. 도 3은 기울어진 회전 튜브(32), 가열기(34), 산화물 호퍼(35), 가스 공급원(환원제 및 희석제, 예컨대 아르곤), 출구(36, 36') 및 금속과 환원제 산화물 콜렉터(38)를 갖는 회전식 가마를 나타낸다. 도 4는 회전 트레이(43) 및 스플라인(spline)을 낸 패들(43')을 포함하는 레토르트, 가열기(44), 산화물 공급원(45), 가스 공급원 및 출구(46, 46') 및 콜렉터(48)를 갖는 다중 노상 퍼니스(multiple hearth furnace)를 나타낸다. 또한 통상적인 유동층 퍼니스 반응기 자체 또는 콘탑(Contop), KIVCET 유형과 같은 다른 형태의 반응기들을 사용할 수 있다.

실시예 3

실시예 2의 절차에 따라 제조된 표면적이 57,000 cm²/gm인 탄탈륨 분말을 2 W/W% Mg와 혼합하고 아르곤 분위기하에서 2시간 동안 850°C로 가열하여 탈산소시켰다. 이러한 후속 탈산소 단계에서는 환원제 공급원 및 산화물을 분리할 필요가 없다. 탈산소된 분말을 냉각되도록 방치한 다음 부동태화하고, 삼출시키고 건조하였다. 탈산소된(완성된) 분말의 SEM 사진(100,000×)은 도 7A에, 완성된 나트륨 환원 분말의 SEM 사진(70,000×)은 도 7B에 나타내었으며 물질로서의 차이가 명확하다. 적절한 양의 NH₄H₂PO₄를 가해 100 ppm의 P로 도핑한 다음, 5.0g/cc의 프레스 밀도에서 상기 분말을 압축하여 0.14 그램의 펠렛으로 성형하였다. 추가로 탈산소화시킨 분말의 SEM 사진은 도 6에 나타내었다. 상기 펠렛들을 진공에서 20분간 1200°C에서 소결하였다. 펠렛들을 80°C에서 0.1 부피 퍼센트(V/V%) H₃PO₄ 용액 중에서 30 볼트로 애노드화시켰다. 성형 전류 밀도는 100 mA/gm이었고 성형 전압에서의 유지 시간은 2시간이었다. 애노드화된 펠렛의 평균 정전용량은 105,000 μF(V)/gm이고 21V를 5분간 가한 다음 측정된 누전 전류는 0.1 nA/μF(V)이었다.

실시예 4

실시예 2에 기재한 대로 제조된, 표면적이 133,000 cm²/gm이고 벌크 밀도가 27.3 g/m³인 분말을 실시예 3에서와 같이 처리하였다. 완성된 분말의 SEM(56,600×) 사진은 도 7C에 나타내었다. 탈산소된 분말로부터 제조한 펠렛들을 실시예 3의 조건들을 사용하여 16V로 애노드화시켰다. 애노드화시킨 펠렛들의 평균 정전용량은 160,000 μF(V)/gm이었다.

실시예 5

Ta₂O₅ 900 그램을 2시간 동안 900°C에서 가스상 마그네슘으로 환원시켰다. 마그네슘 산화물을 묽은 황산으로 삼출시켜 환원 생성물로부터 제거하였다. 얻은 분말은 표면적이 70,000 cm²/gm이었고, 8 W/W% 마그네슘을 사용하여 2시간 동안 850°C에서 탈산소시켰다. 1.0 W/W% NH₄Cl을 가해 탄탈륨을 질화 처리하였다. 탈산소시킨 분말을 실시예 3에 기재된 바와 같이 처리하였다. P 도핑 레벨은 200 ppm이었다. 상기 분말을 2.0 W/W% Mg를 사용하고 NH₄Cl은 사용하지 않으면서 동일한 시간 및 온도 프로파일을 사용하여 다시 탈산소시켰다. 잔류 마그네슘 및 마그네슘 산화물을 묽은 무기산으로 삼출시켜 제거하였다. 분말의 화학적 성질들은 아래 표 5.1에 나타내었다. 분말의 표면적은 9,000 cm²/gm이었고 유동성이 뛰어났다. 압축된 펠렛들을 20분 동안 1,350°C에서 소결시키고 80°C에서 0.1 V/V% H₃PO₄ 중에서 16V로 애노드화하였다.

애노드화된 펠렛의 정전용량은 27,500 μF(V)/gm이었고 누전 전류는 0.43 nA/μF(V)이었다.

[표 5.1]

화학 성분 (ppm)									
O	N	C	Cr	Fe	Ni	Na	K	Ca	Si
2610	2640	95	8	18	<5	1	<10	<2	41

실시예 6

Ta₂O₅ 500 그램을 6시간 동안 1,000℃에서 가스상 마그네슘으로 환원시켰다. 이렇게 제조된 1차 분말의 성질을 아래 표 6.1에 나타내었다.

[표 6.1]

O, ppm	N, ppm	C, ppm	Na, ppm	K, ppm	SA, cm ² /g
19,000	1693	49	<1	<10	60,600

1차 분말을 2시간 동안 850℃에서 탈산소화시켰다. 4 W/W% Mg 및 1W/W% NH₄Cl을 가했다. MgO를 무기산으로 삼출하였다. 이어서 상기 분말을 동등한 양의 NH₄H₂PO₄를 가하여 200 ppm P로 도핑하였다. 분말을 850℃에서 2시간 동안 두 번째로 탈산소시킨 다음 80% 아르곤 및 20% 질소를 함유하는 가스 혼합물을 가하여 325℃에서 질화 처리하였다. 완성된 분말의 일부 성질들을 아래 표 6.2에 나타내었다.

[표 6.2]

O, ppm	N, ppm	C, ppm	Na, ppm	K, ppm	SA, cm ² /g
6050	3430	54	<1	<10	24,300

5.0 gm/cc의 프레스 밀도에서 분말로부터 펠렛을 제조하였다. 소결 펠렛을 80℃에서 0.1 W/W% H₃PO₄ 용액 중에서 16 볼트로 애노드화시켰다. 소결 온도의 함수로서 정전용량 및 누전 전류를 아래 표 6.3에 나타내었다.

[표 6.3]

소결 온도 (°C)	정전용량 μF(V)/gm	누전 μA/μF(V)
1,200	143,000	0.77
1,250	121,000	0.88
1,300	96,000	1.01

실시예 7 (비교예)

헬리어(Hellier) 및 힐드레쓰 등(Hildreth et al.)의 미국특허 제5,442,978호에 기재된 것과 유사한 교반 반응기 용융염 공정을 사용하여 포타슘 헵타플루오로니오베이트(K_2NbF_7)를 나트륨으로 환원시켰다. 희석 염은 염화나트륨이었고 반응기는 인코넬(Inconel) 합금으로 제조된 것이었다. 묽은 질산(HNO_3)으로 삼출시킨 다음 물로 세척하여 니오븀 금속 분말을 염 매트릭스로부터 분리하였다. 선택한 물리적 및 화학적 성질들을 아래 표 7.1에 나타내었다. 니켈, 철 및 크롬과 같은 금속 성분들의 농도가 매우 높아 이 분말은 축전기 등급의 재료로 사용하기에 부적합하다. K_2NbF_7 의 내재적인 부식성때문에 오염이 유발되었다. 이러한 성질로 인해 나트륨 환원 방법은 축전기 등급의 니오븀 분말을 제조하는데 부적합하게 된다.

[표 7.1]

시료	SA	SBD	FAPD	O (ppm)	Ni	Cr	Fe
1	13820	8.7	1.76	6080	18000	2970	2660
2	11700	9.4	1.48	4930	11300	4790	2060

SBD = 스캇(Scott) 벌크 밀도 (g/in^3), FAPD = 피셔 평균 입자 직경 (μ)

실시예 8

니오븀 5산화물 200 그램을 실시예 2에 기재된 방법으로 환원시켰다. 얻어진 생성물은 유동이 자유로운 흑색 분말이었고 표면적이 $200,800\text{ cm}^2/\text{g}$ 이었다. 부동태화시킨 생성물을 묽은 질산 용액으로 삼출하여 마그네슘 산화물 및 잔류 마그네슘을 제거하고나서 고순도의 물로 세척하여 남은 산을 제거하였다. 이 물질을 10.0 W/W% Mg와 혼합하고 2시간 동안 850°C 에서 탈산소화시켰다. 상기 분말의 물리적 및 화학적 성질들을 아래 표 8.1에 나타내었다. 실시예 3에 기재된 바와 같이 분말을 100 ppm P로 도핑하였다.

[표 8.1]

니오븀 분말의 물리적 및 화학적 성질

화학 성분 (ppm)										표면적 cm^2/g
O	N	C	Cr	Fe	Ni	Na	K	Ca	Si	
13000	620	40	27	45	21	8	1	3	26	40,900

액체 나트륨(실시예 7) 및 마그네슘 가스(실시예 8) 환원으로 제조된 니오븀 분말에 대한 SEM($70,000\times$) 사진들을 각각 도 8A 및 8B에 나타내었다. 큰 것 위에 붙은 만각류(barnacle)처럼 작은 입자들이 무리를 이루는 것은 도 8A보다 8B에서 훨씬 더 뚜렷함을 유의한다. 도 8C, 8D는 각각 나트륨 환원 및 마그네슘 가스 환원으로 제조된 니오븀 분말의 SEMs ($2,000\times$) 사진들이다.

액체 나트륨 환원방법으로 제조된 니오븀 분말은 돌출된 큰($>700\text{ nm}$) 결합($300\text{ nm}+$) 입자 및 생성물에 블록과 같은 형상을 부여하는 면들 및 만각류와 같은 미세 입자 물질(10 nm 단위, 그러나 일부는 75 nm 에 달함)을 갖는 반면, 마그네슘 가스 환원방법으로 제조된 니오븀 분말은 약 400 nm 크기의 기초 입자 및 그 위에 있는 약 20 nm 크기의 수 많은 작은 입자들을 포함하며, 이 작은 입자들 대다수는 100 nm 이하 크기의 덩어리를 이룬다.

실시예 9

0.14 gm 무게의 펠렛을 실시예 8에서 제조한 니오븀 분말로부터 제조하였다. 상기 펠렛들을 80℃에서 0.1 V/V% H₃PO₄ 용액 중에서 애노드화하였다. 전류 밀도는 100 mA/gm이었고 성형 전압에서의 유지 시간은 2시간이었다. 펠렛의 프레스 밀도의 함수로서 전기적 성질들, 성형 전압 및 소결 온도를 아래 표 9.1에 나타내었다.

[표 9.1]

3.0, 3.5(g/cc) 프레스 밀도에서의 니오븀 분말의 전기적 성질(정전용량, 누전)의 요약

소결 온도		정전용량 ($\mu\text{F}(V)/\text{gm}$)		누전 ($\text{nA}/\mu\text{F}(V)$)
	3.0	3.5	3.0	3.5
16V 형성				
1300	29,500	20,000	1.6	4.7
1350	21,000	16,000	0.7	1.5
40V 형성				
1250	53,200	44,500	2.1	4.0
1300	31,000	22,300	1.2	4.7
1350	26,500	20,000	0.7	1.0

실시예 10

니오븀 산화물을 실시예 8에 기재된 바와 같이 가스상 마그네슘으로 환원시켰다. 생성된 분말을 2회 탈산소시켰다. 첫 번째 탈산소과정 동안 2.0 W/W% NH₄Cl을 가하여 분말을 질화 처리하였다. 탈산소 조건은 7.0 W/W% Mg를 사용하고 850℃에서 2시간 처리하는 것이었다. 삼출 및 건조 후, 상기 분말을 200 ppm P로 도핑하였다. 두 번째 탈산소처리는 2.5 W/W% Mg를 사용하여 2시간 동안 850℃에서 수행하였다. 완성된 분말의 표면적은 22,000 cm²/gm이었고 유동성이 우수하였다. 화학적 성질들을 아래 표 10.1에 나타내었다. 100 mA/g의 전류 밀도 및 2시간의 유지 시간을 사용하여 80℃에서 0.1 V/V% H₃PO₄ 용액 중에서 16 볼트로 애노드화하였다. 전기적 성질들을 아래 표 10.2에 나타내었다.

[표 10.1]

화학 성분 (ppm)								
O	N	C	S	Cr	Fe	Ni	Si	Ta
7490	8600	166	9	<20	114	<20	34	<200

[표 10.2]

전기적 성질		
소결 온도 (℃)	정전용량 $\mu\text{F}(V)/\text{gm}$	누전 $\text{nA}/\mu\text{F}(V)$
1,250	68,000	0.24
1,300	34,500	0.14
1,350	11,300	0.32

실시예 11

a) 사용된 Nb₂O₅는 FSSS(Fisher Sub Sieve Sizer)로 측정된 입자 크기가 1.7 μ m이고 아래의 불순물들을 포함한다.

전체(Na, K, Ca, Mg) 11 ppm

전체(Al, Co, Cr, Cu, Fe, Ga,

Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Sn,

Ti, V, W, Zn, Zr) 19 ppm

Ta 8 ppm

Si 7 ppm

C <1 ppm

Cl <3 ppm

F 5 ppm

S <1 ppm

Nb₂O₅를 천천히 흐르는 수소 분위기하에서 슬라이딩 배트 가마를 통과해 몰리브덴 보트내로 통과시키고 3.5 시간 동안 상기 가마의 뜨거운 영역 중에 유지시켰다.

얻어진 차산화물은 NbO₂에 해당하는 조성을 가졌다.

b) 상기 생성물을 미세한 메쉬 망 위에 놓고 그 밑에 차산화물의 산소 함량에 대한 화학양론적 양의 1.1배의 마그네슘을 포함한 도가니를 두었다.

망 및 도가니를 포함하는 상기 장치를 아르곤 보호 가스 하에서 1000 $^{\circ}$ C에서 6시간 동안 처리하였다. 이 과정 동안에, 마그네슘이 증발하여 위에 놓인 차산화물과 반응하였다. 이어서 가마를 냉각시키고(<100 $^{\circ}$ C) 금속 분말의 표면을 부동태화하기 위해 공기를 점차 도입하였다.

마그네슘이 더 이상 여과액에서 검출되지 않을 때까지 생성물을 황산으로 세척하고, 그 다음 중성이 될 때까지 탈이온수로 세척하고 건조시켰다.

니오븀 분말을 분석한 결과 이하의 불순물이 포함되었다.

O 20,000 ppm (3300 ppm/m²)

Mg 200 ppm

Fe 8 ppm

Cr 13 ppm

Ni 3 ppm

Ta 110 ppm

C 19 ppm

N 4150 ppm

마스터사이저로 측정된 입자 크기 분포는 다음과 같다.

D10 4.27 μm

D50 160.90 μm

D90 318.33 μm

1차 입자 크기는 시각적으로 약 500 nm로 측정되었다. 스킷 벌크 밀도는 15.5 g/inch³이었다. BET 비표면적은 6.08 m²/g이었다. 홀 플로우(Hall Flow)로 측정된 유동성은 38초였다.

c) 직경이 3 mm, 길이가 5.66 mm이며, 애노드 하나의 질량이 0.14g이고 압축 밀도가 3.5 g/cm³인 애노드들을 표 11.1에 주어진 온도에서 일정 시간동안 니오븀 와이어 상에 소결시킴으로써 니오븀 분말로부터 제조하였다.

차털론(Chatillon)에 따른 방법으로 측정된 애노드의 압축 강도는 6.37 kg이었다. 애노드들을 표 11.1에 주어진 전압 및 100/150 mA의 전류 밀도에서 0.1 부피%의 H₃PO₄를 함유하는 전해질 중에서 80℃에서 성형하고 축전기의 특성을 측정하였다(표 11.1 참조).

[표 11.1]

시료	소결 온도/시간 ℃/분	소결 밀도 g/cm ³	와이어 인장강도 N	성형 전압 V	정전용량 $\mu\text{FV/g}$	누전 전류 nA/ μFV
a	1250/20	5.1		16	41,126	0.47
b		5		40	41,725	0.7
c		5		70	23,721	2.13
d	1150/20	3.9	35.6	16	111,792	0.77
e		4	35.6	40	147,292	0.43
f	1100/20	3.75	36.6	16	194,087	0.4
g		3.7	36.1	40	194,469	0.36

실시예 12

첫 번째 환원 단계의 온도를 1300℃로 하는 것을 제외하고 실시예 11을 반복하였다.

금속 분말의 성질은 다음과 같다.

마스터사이저 D10 69.67 μm

D50 183.57 μm

D90 294.5 μm

1차 입자 크기(시각적) 300 - 400 nm

BET 비표면적 5 m²/g

자유 유동

압축 강도는 3.5 g/cm³의 압축 밀도에서 13 kg, 3 g/cm³의 압축 밀도에서 8 kg으로 아주 높았다.

1100℃에서 20분간(압축 밀도는 3 g/cm³) 소결하고 40V에서 성형한 다음, 정전용량은 22,498 μFV/g이고 누전 전류는 0.19 nA/μFV로 측정되었다.

실시예 13

본 실시예는 첫 번째 단계에서의 환원 온도가 니오븀 분말의 성질에 미치는 영향을 보여준다.

3가지 배치(batch)의 니오븀 5산화물을 다른 조건들은 모두 동일하게 하고 수소 분위기하에서 4시간 동안 1100℃, 1300℃ 또는 1500℃에서 처리하였다.

이어서 상기 배치들을 Mg 가스(6시간, 1000℃)로 니오븀 금속으로 환원시켰다. 반응 동안에 형성된 MgO를 과량의 Mg와 함께 황산으로 세척하였다. 이하의 성질을 갖는 분말을 얻었다.

반응 온도 1100℃ 1300℃ 1500℃

차산화물:

BET m²/g¹⁾ 1.03 0.49 0.16

홀 유동²⁾ 비유동 48초 내 25g 20초 내 25g

니오븀 금속:

BET m²/g¹⁾ 9.93 7.8 5.23

FSSS μm³⁾ 0.6 0.7 6.8

홀 유동²⁾ 비유동 85초 내 25g 19초 내 25g

SD g/inch⁴⁾ 16.8 16.5 16.8

Mg ppm 240 144 210

O ppm 40,000 28,100 16,600

1) BET 비표면적

2) 유동성

3) Fisher Sub Sieve Sizer로 측정한 입자 크기

4) 벌크 밀도

실시예 14

니오븀 및 탄탈륨 헵타플루오로산화물들의 혼합 수용액에 교반과 함께 암모니아를 가하여 (Nb, Ta)-산수화물을 공침시키고 이어서 상기 산수화물을 산화물로 하소시켜 (Nb_x, Ta_{1-x})₂O₅ 전구체를 제조하였다.

Nb:Ta의 명목상의 조성이 90:10(중량비)인 많은 혼합 산화물 분말들을 폴리브텐 보트에 넣고 천천히 흐르는 수소 분위기 하에서 슬라이딩 배트 가마를 통과시킨 다음 1300℃에서 4시간 동안 상기 가마의 뜨거운 영역에서 유지시켰다. 실온으로 냉각시킨 다음 중량 손실로부터 측정된 조성은 대략 $(\text{Nb}_{0.944}\text{Ta}_{0.054})\text{O}$ 이었다.

상기 차산화물을 미세한 메쉬 망 위에 놓고 그 밑에 차산화물의 산소 함량에 대한 화학양론적 양의 1.2배의 마그네슘이 담긴 도가니를 두었다. 망 및 도가니를 포함하는 상기 장치를 아르곤 보호 가스 하에서 1000℃에서 6시간 동안 처리하였다. 이어서 가마를 100℃ 미만으로 냉각시키고 금속 분말의 표면을 부동태화하기 위해 공기를 점차 도입하였다.

마그네슘이 더 이상 여과액에서 검출되지 않을 때까지 생성물을 황산으로 세척하고, 그 다음 중성이 될 때까지 탈이온수로 세척하고 건조시켰다.

합금 분말을 분석한 결과 탄탈륨 함량은 9.73 중량%이었고 불순물 함량(ppm)은 다음과 같다.

O:20500, Mg:24, C:39, Fe:11, Cr:19, Ni:2, Mo:100.

시각적으로 측정된 1차 입자 크기는 대략 450 nm였다. BET 비표면적은 6.4 m²/g, 스캇 밀도는 15.1 g/in³, 입자 크기 (FSSS)는 0.87 μm였다.

직경이 2.94 mm, 길이가 3.2 mm이며, 압축 밀도가 3.23 g/cm³인 애노드들을 1150℃에서 20분간 니오븀 와이어 상에 소결시킴으로써 합금 분말로부터 제조하였다. 소결 밀도는 3.42 g/cm³였다. 전극들을 최종 전압이 40V가 될 때까지 0.25% H₃PO₄를 함유하는 전해질 중에서 애노드화하였다.

10% H₃PO₄ 수용액을 사용하여 측정된 축전기의 특성은 다음과 같다. 정전용량: 209117 μFV/g, 누전 전류: 0.55 nA/μFg.

실시예 15

Nb:Ta의 명목상 조성비가 75:25(중량비)인 산화물 분말을 사용하여 실시예 14에서와 같이 합금 분말을 제조하였다.

금속 합금 분말을 분석한 결과 탄탈륨 함량은 26.74 중량%이었고 불순물 함량(ppm)은 다음과 같다.

O:15000, Mg:25, C:43, Fe:9, Cr:20, Ni:2, Mo:7, N:247.

시각적으로 측정된 1차 입자 크기는 대략 400 nm였다. BET 비표면적은 3.9 m²/g, 스캇 밀도는 17.86 g/in³, 입자 크기 (FSSS)는 2.95 μm, 홀 유동(Hall Flow)은 27.0초였다.

직경이 2.99 mm, 길이가 3.23 mm이며, 압축 밀도가 3.05 g/cm³인 애노드들을 1150℃에서 20분간 니오븀 와이어 상에 소결시킴으로써 합금 분말로부터 제조하였다. 소결 밀도는 3.43 g/cm³였다. 전극들을 최종 전압이 40V가 될 때까지 0.25% H₃PO₄를 함유하는 전해질 중에서 애노드화하였다.

10% H₃PO₄ 수용액을 사용하여 측정된 축전기의 특성은 다음과 같다. 정전용량: 290173 μFV/g, 누전 전류: 0.44 nA/μFg.

실시예 16

탄탈륨 플루오로 착물 수용액에 암모니아를 가하여 탄탈륨 수산화물을 침전시켰다. 침전된 수산화물을 1100℃에서 4시간 동안 하소시켜 Fisher Sub Sieve Sizer(FSSS)로 측정된 평균 입자 직경이 7.3 μm이고, 벌크 밀도(Scott)가 27.8 g/inch³이며, 비표면적(BET)이 0.36 m²/g이고, 초음파 없이 마스터사이저 S 상의 레이저 회절로 측정된 입자 크기 분포가 D10 = 15.07 μm, D50 = 23.65 μm, D90 = 34.03 μm인 Ta₂O₅ 전구체를 제조하였다.

응집된 구들의 morphology는 도 9A - 9C(SEM 사진)에 나타내었다.

전구체 5산화물 300 g을 스크린 상에 놓고 Mg 124 g(5산화물을 금속으로 환원시키는데 필요한 화학양론적 양의 1.5배)을 도 1에 도시한 레토르트 바닥에 놓았다.

상기 레토르트를 탈기하고, 아르곤을 채우고 12시간 동안 950°C로 가열하였다. 100°C 미만으로 냉각시키고 부동태화한 다음, 생성물을 23 중량%의 황산 및 5.5 중량%의 과산화수소를 함유하는 수용액으로 삼출시키고, 중성이 될 때까지 물로 세척하였다. 생성물을 50°C에서 밤새 건조시키고 체로 걸렀다(<400 nm).

상기 탄탈륨 분말을 분석한 결과는 다음과 같다.

평균 입자 크기(FSSS): 1.21 μm ,

벌크 밀도(Scott): 25.5 g/inch³,

BET 표면적: 2.20 m²/g,

우수한 유동성,

마스터사이즈: D10 = 12.38 μm , D50 = 21.47 μm , D90 = 32.38 μm ,

몰폴로지: 도 10A - 10C(SEM 사진) 참조.

화학 분석:

O:7150 ppm, N:488 ppm, H:195 ppm, C:50 ppm, Si:30 ppm, F:2 ppm, Mg:6 ppm, Na:1 ppm, Fe:3 ppm, Cr:<2 ppm, Ni:<3 ppm

천천히 교반해주면서 상기 분말을 ml당 1 mg의 P를 함유하는 NH₄H₂PO₄ 용액에 담그고, 150 ppm의 P로 도핑하기 위해 50°C에서 밤새도록 건조시킨 다음 체로 걸렀다(< 400 μm).

10분의 유지 시간으로 1260°C에서 소결하여 5.0 g/cm³의 압축 밀도에서 각각 0.047 g의 Ta 분말로부터 축전기 애노드들을 제조하였다.

85°C에서 성형 전해질로 0.1 중량%의 H₃PO₄ 용액을 사용하고 최종 전압이 16V(100분간 유지)가 될 때까지의 성형 전류 밀도는 150 mA/g 이었다.

시험결과:

소결 밀도: 4.6 g/cm³,

정전용량: 100577 $\mu\text{FV/g}$,

누전 전류: 0.73 nA/ μFV .

실시예 17

고순도 광학 등급의 Ta₂O₅를 1700°C에서 4시간 동안, 그리고 그 다음 900°C에서 16시간 동안 하소시켜 더욱 밀집되고 거친 전구체 입자들을 제조하였다. 5산화물 분말의 물리적 성질은 다음과 같다.

평균 입자 크기(FSSS): 20 μm

벌크 밀도(Scott): 39 g/inch³

스크린 분석: 400 - 500 μm 8.7 %

200 - 400 μm 63.6 %

125 - 200 μm 15.0 %

80 - 125 μm 7.2 %

45 - 80 μm 3.8 %

<45 μm 1.7 %

물폴로지는 도 11A-11C(SEM 사진)에 나타내었다.

1000°C에서 6시간 동안인 점을 제외하고 실시예 16에 기재된 바와 같이 산화물 분말을 금속으로 환원시켰다.

삼출 및 P-도핑은 실시예 16에서와 같다.

탄탈륨 분말의 분석 결과는 다음과 같다.

평균 입자 크기(FSSS): 2.8 μm ,

벌크 밀도(Scott): 28.9 g/inch³,

BET 표면적: 2.11 m²/g,

60°각 및 0.1 인치의 개구부를 가진 비진동 깔때기를 통한 유동성: 35초 내 25g,

마스터사이저: D10 = 103.29 μm , D50 = 294.63 μm , D90 = 508.5 μm ,

물폴로지: 도 12A - 12C(SEM 사진) 참조.

화학 분석:

O:7350 ppm, N:207 ppm, H:174 ppm, C:62 ppm, Mg:9 ppm, Fe:5 ppm, Cr:<2 ppm, Ni:<3 ppm, P:150 ppm

축전기 애노드를 실시예 1에서와 같이 제조하고 애노드화하였다.

시험 결과:

소결 밀도: 4.8 g/cm³,

정전용량: 89201 $\mu\text{FV/g}$,

누전 전류: 0.49 nA/ μFV .

두 번째 시리즈의 축전기를 소결 온도를 1310°C까지 올리는 점을 제외하고 같은 방법으로 제조하였다.

시험 결과:

소결 밀도: 5.1 g/cm³,

정전용량: 84201 $\mu\text{F}/\text{g}$,

누전 전류: 0.68 nA/ μF .

실시예 18

각각 약 25 그램인 수 개의 WO_3 , ZrO_2 및 V_2O_5 시료들을 각각 950°C에서 6시간 동안 가스상 마그네슘으로 환원시켰다. 상기 환원 생성물을 묶은 황산으로 삼출시켜 잔류 마그네슘 산화물을 제거하였다. 생성물은 각각의 경우에 흑색의 금속 분말이었다. 텅스텐 및 지르코늄 분말들의 산소 함량은 각각 5.9 및 9.6 W/W% 이었으며 이는 금속 산화물들이 금속 상태로 환원되었음을 나타낸다.

본 발명의 방법은 화학적으로 환원된 고품질의 니오븀 분말을 제조하는 유일한 입증된 방법을 나타내는 것으로 여겨진다. 따라서 본 명세서에 나타난 바와 같이 마그네슘과 같은 가스상 환원제로 금속 산화물을 환원시키는 것은 금속-금속 산화물 축전기 기제로 사용할 수 있는 분말을 제조하는데 특히 적합하다. 비록 본 환원방법이 마그네슘 가스의 공급원과 접촉한 상태에서 층 내의 금속 산화물과 수행되는 것이지만, 상기 환원 반응은 마그네슘 또는 기타 환원제가 가스 상태라면 유동층, 회전식 가마, 플래쉬 반응기, 다중 노상(hearth) 또는 이와 유사한 시스템에서 일어날 수 있다. 또한 본 방법은 가스상의 마그네슘 또는 기타 환원제와의 환원 반응이 음의 깁스 자유에너지 변화를 갖는 다른 금속 산화물 또는 금속 산화물 혼합물들에도 사용할 수 있다.

본 명세서에 기재된 가스상 환원 방법은 몇 가지 이점을 갖는다. 환원 생성물의 처리는 용융 염 시스템 중에서의 K_2TaF_7 의 나트륨 환원과 같은 액상 반응으로 제조되는 탄탈륨 분말의 환원후 마무리보다 훨씬 덜 복잡하고 비용이 덜 든다. 본 발명의 방법에서는 불화물 또는 염화물 잔류물이 생성되지 않는다. 이는 잠재적인 심각한 폐기물 처리문제 또는 값비싼 폐기물 회수 시스템을 설치해야 하는 필요성을 해결한다. 가스상 환원제로 금속 산화물을 환원시키는 방법으로 제조되는 분말은 용융 상태의 염/나트륨 환원 방법으로 제조되는 분말보다 표면적이 훨씬 크다. 본 발명의 신규한 방법은 종래의 방법에 비해 표면적이 아주 큰 분말을 쉽게 제조하며 마그네슘 또는 기타 가스상 환원제로 매우 높은 성능의 축전기 등급 분말을 제조할 가능성이 크다.

또한 본 발명은 축전기 제조에 사용하기 위한 Ta-Nb 합금 분말의 우수성을 처음으로 증명한다.

도 16은 합금 조성과 연관된 분말의 실현 가능한 최대 정전용량($\mu\text{F}/\text{g}$) 및 BET-표면적(m^2/g)을 도시한다. 본 실시예 16에서 측정된 바와 같이 A 및 C는 각각 순수한 Ta, Nb 분말을 나타낸다. B는 국제특허 공개 제WO 98/37249호의 실시예 2, 5 및 7에 개시된 순수한 Ta 분말 축전기의 알려진 최고값을 나타낸다. 선 I은 순수한 Ta 및 Nb 분말 축전기들로부터의 선형 내삽법에 의한 합금 분말 축전기들의 예측가능한 값들을 나타낸다. E는 절연 산화물층이 Ta 분말 축전기에서와 동일한 볼트당 두께를 가지지만 니오븀 산화물의 유전상수는 상이한 상상의 Nb 분말 축전기를 나타낸다. 선 II는 B와 E 사이의 선형 내삽을 나타낸다. D는 본 발명의 실시예 15에 나타난 25 중량% Ta/75 중량% Nb 합금 분말 축전기의 측정치를 나타낸다. 곡선 III은 본 발명에 따른 합금 분말 축전기의 합금 조성에 대한 정전용량의 의존성 평가치를 나타낸다.

도 13은 본 발명의 전해질 축전기 사용을 달성하기 위한 단계들의 블록 다이어그램이다. 상기 단계들은 가스상 환원제로 금속 산화물을 환원시키는 단계, 생성된 금속 덩어리로부터 환원제 산화물을 분리하는 단계, 분말 형태 및(또는) 1차 분말 입자 크기로 분쇄하는 단계, 분류 단계, 임의로 응집된 2차 입자들을 형성하기 위해 예비소결하는 단계(또한 조절된 기계적인 방법 및 본래의 환원 또는 분리 단계들을 조절하는 것도 응집된 덩어리를 형성시키는데 효과적이다), 산소 농도를 감소시키기 위한 탈산소단계, 1차 또는 2차 입자들을 압축 바인더 또는 윤활제의 존재 또는 부재하에 냉평형 압축(cold isostatic pressing)으로 다공성 응집 덩어리로 압축하는 단계, 다공성 애노드 형태(이는 칩과 같은 짧은 길이를 갖는 형태, 실린더형, 또는 슬래브(slab)로 연장시킬 수 있음)로 소결하는 단계, 소결전에 애노드에 박아 넣거나 또는 소결된 애노드 콤팩트에 용접하여 애노드 리드를 부착하는 단계, 유전성 산화층을 형성하기 위한 전기분해 산화로 다공성 애노드내에 노출된 금속 표면을 형성하는 단계, 다공성 덩어리내로 전구체를 스며들게하고 하나 이상의 단계로 열분해하거나 또는 기타 함침 방법으로 고체 전극을 함침시키는 단계, 캐소드를 완성하는 단계, 및 포장단계를 포함한다. 다양한 추가의 클리닝 및 시험 단계들은 나타내지 않았다. 용접점(107)에 의해 애노드에 부착된 Ta 또는 Nb(일반적으로 분말 조성으로 조화시킴)의 촘촘한 리드 선(106)을 포함하는 용기 외피(105) 및 역전극(캐소드)(104)으로 둘러싸이고 고체 전해질에 함침된 다공성 Ta 또는 Nb(또는 Ta-Nb-합금) 애노드(102)의 부분 단면도 형태로 Ta 또는 Nb(또는 Ta-Nb-합금) 축전기(101) 최종 제품(실린더 형태)을 도 15에 도시하였다. 상술한 바와 같이, 공지된 기타 축전기 형태(상이한 형태 요소, 상이한 금속, 상이한 전해질 시스템 애노드 리드 결합 등)들은 본 발명을 통해 실현 가능하다.

도 14는 소결, 고온 평형 압축(hot isostatic pressing; H.I.P.) 또는 소결/H.I.P. 방법에 의한 경화 및(또는) 추가 반응을 위한 슬립(slip), 몰딩(molding) 및 루스 팩(loose pack)으로서의 분말의 용도를 포함하는 본 발명의 일부 용도 및 기타 파생 제품의 제조과정을 일괄적으로 도시한 블록 다이어그램이다. 분말 자체 및(또는) 경화된 분말들은 복합재의 제조, 연소, (반응물로서) 화학 합성 또는 촉매화 반응, 합금(예컨대 철야금) 및 코팅에 사용될 수 있다. 경화된 분말들은 분쇄 제품 및 조립 부품들의 제조에 사용할 수 있다.

몇 가지 예에서 가스 환원으로 제조된 분말들을 사용하여 제조된 최종 제품들은 최신식의(예컨대 환원된) 분말들로 제조된 최신 분말들과 유사하며, 다른 예에서는 본 분말들은 가스상 환원제에 의한 환원으로 제조된 분말들의 독특한 형태로부터 유래하는 특유한 물리적, 화학적 또는 전기적 성질을 갖는 신규한 것이다. 분말 제조로부터 최종 제품 또는 최종 용도에까지 이르는 과정들 또한 분말들 및 그의 제조방법이 변경된 불순물 프로파일 및 몰폴로지를 생성하는 정도까지 변경시킬 수 있다.

분쇄 제품 및 조립 부품 제조는 재용융, 캐스팅, 어닐링, 분산 증강 및 기타 잘 알려진 기술들을 포함할 수 있다. 금속 분말들의 추가 반응을 거쳐 제조된 최종 제품은 고순도의 산화물, 질화물, 규화물 및 강유전체 및 광학 응용분야에 사용되는 복합 세라믹(예컨대 페로브스카이트(perovskite) 구조 PMW 컴파운드)과 같은 또 다른 추가의 유도체들을 포함할 수 있다.

이하의 특허청구범위로부터 균등론을 포함하여 특허법에 의거하여 이해되는 본 특허의 범위내에서 이상과 같은 개시 내용 및 발명의 사상과 일맥 상통하는 기타 실시 태양, 개선, 자세한 내용 및 용도들은 당업자에게 자명하리라는 점은 명백할 것이다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

- (a) 가스가 통과할 수 있는 형태의 금속(들)의 산화물 또는 혼합 산화물들을 제공하는 단계,
- (b) 점차적으로 상기 산화물(들)을 환원시키도록, 가스상의 환원제 및 불활성 희석제 기체의 혼합물을 발생시키는 단계 및 승온하에서 상기 금속(들)의 산화물 또는 혼합 산화물들을 통해 상기 가스 혼합물을 통과시키는 단계를 포함하고,
- (c) 반응물의 선택, 상기 산화물의 다공성, 환원반응의 온도 및 시간을 산화물(들)이 이들의 유리 금속 형태로 완전히 환원 되도록 선택하며, 반응 중에 형성된 환원제의 잔류 산화물은 용이하게 제거가능하고,

이에 의해 1차 금속 분말의 제조시 용융 상태의 환원제 사용을 피하는 방법으로, 표면적이 크고 유동성인 탄탈륨, 니오븀 또는 이들의 조합의 1차 금속 분말을 제조하는 것인,

탄탈륨 및 니오븀으로 이루어진 균으로부터 선택된 축전기 등급 또는 야금 또는 화학 등급의 금속 분말의 제조방법.

청구항 2.

- (a) 가스가 통과할 수 있는 형태의 금속(들)의 산화물 또는 혼합 산화물들을 제공하는 단계,
- (b) 승온하에서 상기 금속(들)의 산화물 또는 혼합 산화물들에 수소 함유 가스를 통과시키는 단계,
- (c) 상기 산화물의 다공성, 환원반응의 온도 및 시간을 상기 산화물 중에 함유된 산소의 20% 이상을 제거하여 차(次)산화물(suboxide)을 형성하도록 선택하는 단계,

(d) 환원제 금속 및 환원제 금속의 수소화물로 이루어진 군으로부터 선택된 환원제로 두 번째 단계에서 상기 차산화물을 더 환원시키는 단계를 포함하고, 이에 의해 상기 산화물을 이들의 유리 금속 형태로 완전히 환원시키는,

탄탈륨 및 니오븀으로 이루어진 군으로부터 선택된 금속 분말의 제조방법.

청구항 3.

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 환원제는 Mg, Ca, Al, Li, Ba, Sr 및 이들의 수소화물로 이루어진 군으로부터 선택된 것인 방법.

청구항 4.

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 금속 또는 합금 분말이 응집된 2차 형태로 가공되는 방법.

청구항 5.

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 금속 분말을 새로이 가스상의 환원제에 노출시켜 추가로 산소를 제거하는 방법.

청구항 6.

제2항에 있어서, 상기 첫 번째 단계에서의 환원 반응을 적어도 고체 물질의 부피가 35 내지 50%만큼 감소될 때까지 수행하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 7.

제2항 또는 제6항에 있어서, 상기 첫 번째 단계에서의 환원 반응을 MeO_x (여기에서 Me는 Ta 또는 Nb이고, x는 1 내지 2의 값임)까지 수행하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 8.

제2항 또는 제6항에 있어서, 상기 첫 번째 단계의 환원 생성물이 추가로 60 내지 360분간 환원 온도에서 유지되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 9.

제2항 또는 제6항에 있어서, Mg, Ca 및 이들의 수소화물 중의 1종 이상을 두 번째 단계에서 환원제로 사용하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 10.

제1항, 제2항 또는 제6항에 있어서, 상기 금속이 탄탈륨을 필수적으로 포함하고 상기 산화물은 탄탈륨 5산화물인 방법.

청구항 11.

제1항, 제2항 또는 제6항에 있어서, 상기 금속이 니오븀을 포함하고 상기 산화물이 니오븀 5산화물 또는 니오븀 차산화물을 포함하는 방법.

청구항 12.

제11항에 있어서, 상기 산화물이 탄탈륨을 금속 전체 함량을 기준으로 50 원자% 이하의 양으로 포함하는 방법.

청구항 13.

삭제

청구항 14.

제1항, 제2항 또는 제6항에 있어서, 상기 산화물은 직경이 100 내지 1000 nm인 1차 산화물 입자들이 응집된 형태로 제공되고 평균 덩어리 크기는 10 내지 1000 μm (Mastersizer D50)인 방법.

청구항 15.

제1항, 제2항 또는 제6항에 있어서, 상기 환원제가 마그네슘인 방법.

청구항 16.

제1항, 제2항 또는 제6항에 있어서, 상기 가스상의 환원제를 상기 산화물 덩어리에 통과시키는 동안의 온도가 0.5TM 이하인 방법(여기에서, TM은 금속 분말의 용점임).

청구항 17.

제16항에 있어서, 상기 온도가 0.4TM 이하인 방법.

청구항 18.

제1항, 제2항 또는 제6항에 있어서, 완성된 분말을 제조하기 위하여 상기 금속 분말을 추가로 탈산소 처리하는 방법.

청구항 19.

제18항에 있어서, 1 이상의 마무리 탈산소 단계들이 상기 환원 반응의 연장으로서 제공되는 방법.

청구항 20.

제19항에 있어서, 상기 마무리 탈산소 단계가 별도의 처리단계인 방법.

청구항 21.

제1항, 제2항 또는 제6항에 있어서, 상기 금속 분말이 응집된 2차 형태로 가공되는 방법.

청구항 22.

제21항에 있어서, 하나의 탈산소 단계를 응집된 2차 형태의 분말에 행하는 방법.

청구항 23.

제1항, 제2항 또는 제6항에 있어서, 상기 금속 분말이 서로 밀착된 다공성 덩어리로 추가로 성형되는 방법.

청구항 24.

입자 크기가 100 내지 1000 nm인 1차 입자들이 응집된 형태의 니오븀 분말(여기에서 마스터사이저(Mastersizer)로 측정된 상기 응집 덩어리의 입자 크기는 D10이 3 내지 80 μm , D50이 20 내지 250 μm 이고 D90이 30 내지 400 μm 임).

청구항 25.

제24항에 있어서, 전체 금속 함량을 기준으로 40 원자% 이하의 Ta 단독, 또는 Ta와 Ti, Mo, W, Hf, V 및 Zr로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 금속의 혼합물을 포함하는 니오븀 분말.

청구항 26.

제25항에 있어서, Ta 단독, 또는 Ta와 Ti, Mo, W, Hf, V 및 Zr로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 금속의 혼합물을 2 원자% 이상 포함하는 니오븀 분말.

청구항 27.

제25항에 있어서, Ta 단독, 또는 Ta와 Ti, Mo, W, Hf, V 및 Zr로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 금속의 혼합물을 3.5 원자% 이상 포함하는 니오븀 분말.

청구항 28.

제25항에 있어서, Ta 단독, 또는 Ta와 Ti, Mo, W, Hf, V 및 Zr로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 금속의 혼합물을 5 원자% 이상 포함하는 니오븀 분말.

청구항 29.

제25항에 있어서, Ta 단독, 또는 Ta와 Ti, Mo, W, Hf, V 및 Zr로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 금속의 혼합물을 10 원자% 이상 포함하는 니오븀 분말.

청구항 30.

제25항 내지 제29항 중 어느 한 항에 있어서, Ta 단독, 또는 Ta와 Ti, Mo, W, Hf, V 및 Zr로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 금속의 혼합물을 34 원자% 이상 포함하는 니오븀 분말.

청구항 31.

제25항 내지 제29항 중 어느 한 항에 있어서, 기타 금속으로 탄탈륨을 포함하는 니오븀 분말.

청구항 32.

제24항 내지 제29항 중 어느 한 항에 있어서, 응집된 형태 중의 구형인 1차 입자들의 직경이 100 내지 1500 nm인 분말.

청구항 33.

제24항 내지 제29항 중 어느 한 항에 있어서, BET-비표면적과 합금 밀도의 곱이 8 내지 250 (m^2/g) \times (g/cm^3)인 분말.

청구항 34.

제24항 내지 제29항 중 어느 한 항에 있어서, 스캇(Scott) 밀도와 합금 밀도의 비가 1.5 내지 2.3 (g/inch^3)/(g/cm^3)인 분말.

청구항 35.

제32항에 있어서, 마스터사이에 따라 측정된 D50 값으로서 응집물 입자 크기가 20 내지 300 μm 인 분말.

청구항 36.

제24항 내지 제29항 중 어느 한 항에 있어서, BET-비표면적 평방미터당 산소 2500 내지 4500 ppm, 질소 10,000 ppm 이하, 탄소 150 ppm 이하, 500 ppm 미만의 전체 불순물 금속을 함유하는 니오븀 분말.

청구항 37.

제24항 내지 제29항 중 어느 한 항에 있어서, 1100 $^{\circ}\text{C}$ 에서 소결하고 40V에서 성형한 후의 축전기 비정전용량(specific capacitor capacitance)이 80,000 내지 250,000 $\mu\text{FV}/\text{g}$ 이고 비누전전류 밀도(specific leakage current density)가 2 nA/ μFV 인 니오븀 분말.

청구항 38.

제24항 내지 제29항 중 어느 한 항에 있어서, 1250 $^{\circ}\text{C}$ 에서 소결하고 40V에서 성형한 후의 축전기 비정전용량이 30,000 내지 80,000 $\mu\text{FV}/\text{g}$ 이고 비누전전류 밀도가 1 nA/ μFV 이하인 니오븀 분말.

청구항 39.

제24항 내지 제29항 중 어느 한 항에 따른 분말을 소결하고 애노드화하여 얻은 축전기 애노드(anode).

청구항 40.

제39항에 따른 애노드를 포함하는 축전기.

청구항 41.

제40항에 있어서, 상기 축전기가 고체 전해질 축전기인 축전기.

청구항 42.

니오븀을 필수적으로 함유하고 Nb 및 Ta의 전체 함량을 기준으로 40 원자% 이하의 탄탈륨을 함유하는, 전해질 축전기의 제조에 사용하기 위한 합금 분말.

청구항 43.

제42항에 있어서, 2 원자% 이상의 탄탈륨을 함유하는 분말.

청구항 44.

제43항에 있어서, 3.5 원자% 이상의 탄탈륨을 함유하는 분말.

청구항 45.

제43항에 있어서, 5 원자% 이상의 탄탈륨을 함유하는 분말.

청구항 46.

제43항에 있어서, 10 원자% 이상의 탄탈륨을 함유하는 분말.

청구항 47.

제42항에 있어서, 12 내지 34 원자%의 탄탈륨을 함유하는 분말.

청구항 48.

제42항 내지 제47항 중 어느 한 항에 있어서, 응집된 플레이크 형태의 상기 분말의 BET 표면적과 합금 밀도의 곱이 8 내지 45 (m^2/g) \times (g/cm^3)인 분말.

청구항 49.

제42항 내지 제47항 중 어느 한 항에 있어서, 응집된 형태 중의 구형인 1차 입자들의 직경이 100 내지 1500 nm이고 BET 표면적과 밀도의 곱이 15 내지 60 (m^2/g) \times (g/cm^3)인 분말.

청구항 50.

삭제

청구항 51.

제42항 내지 제47항 중 어느 한 항에 있어서, 스킷 밀도가 1.5 내지 3 (g/inch^3)/(g/cm^3)인 분말.

청구항 52.

제42항 내지 제47항 중 어느 한 항에 따른 분말을 소결하고 애노드화하여 얻은 축전기 애노드.

청구항 53.

제52항에 따른 애노드를 포함하는 축전기.

청구항 54.

(a) Nb를 함유하고 Nb 및 Ta의 전체 함량을 기준으로 40 원자% 이하의 Ta를 함유하는 전자-빔 용융 합금 주괴(ingot)를 수소화하는 단계,

(b) 상기 수소화 합금 주괴를 분쇄하는 단계, 및

(c) 상기 단계(b)에서 얻은 분쇄 합금을 탈수소화하는 단계, 및

(d) 상기 분쇄 합금을 플레이크(flake)로 성형하는 단계, 및

(e) 환원제로서 알칼리 토금속의 존재하에 800 내지 1150℃에서 상기 플레이크를 응집화하는 단계, 및

(f) 상기 응집된 합금 플레이크를 삼출 및 세척하여 임의의 잔류물 및 환원제의 잔류 생성물을 제거하는 단계를 포함하는,

제48항에 따른 합금 분말의 제조방법.

청구항 55.

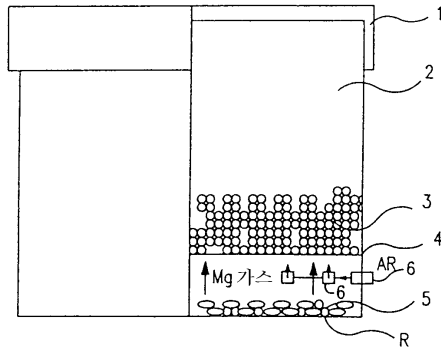
제54항에 있어서, 상기 응집화 과정 동안 상기 합금 분말이 인, 질소 또는 이들의 조합으로 도핑되는 방법.

청구항 56.

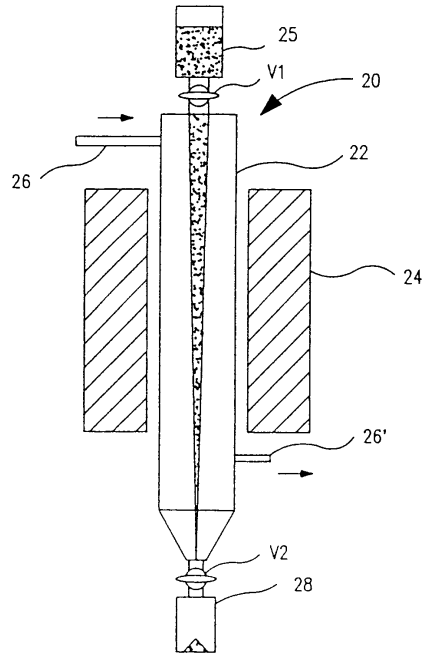
소결 및 성형 후 65,000 ($\mu\text{FV}/\text{g}$)/(m^2/g)의 비정전용량과 분말 BET 표면적의 비율을 달성할 수 있는 니오븀-탄탈륨 합금 분말.

도면

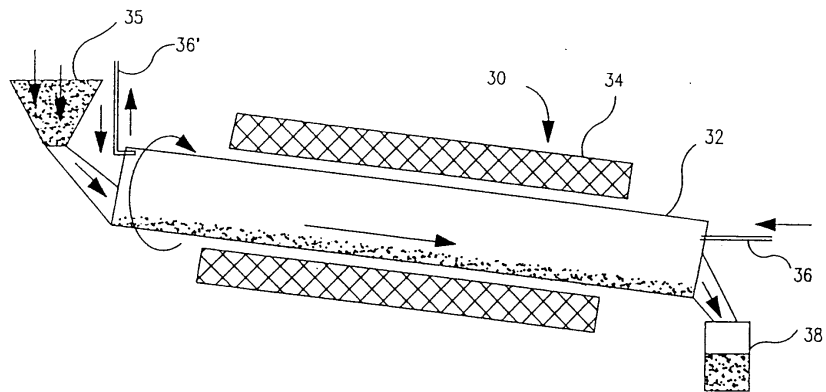
도면1



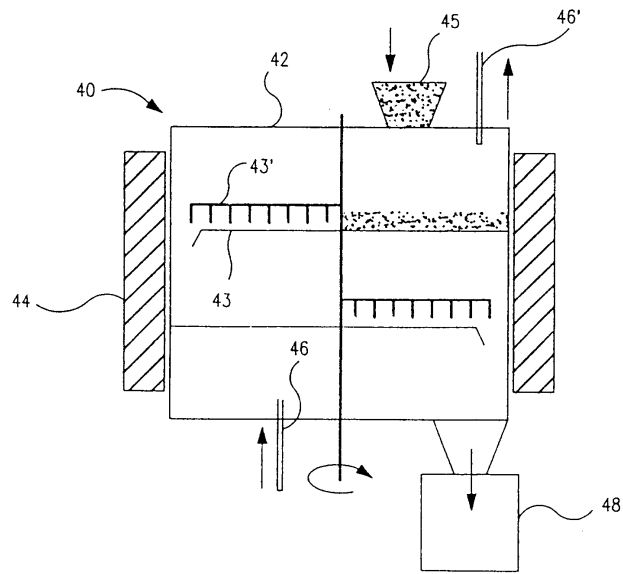
도면2



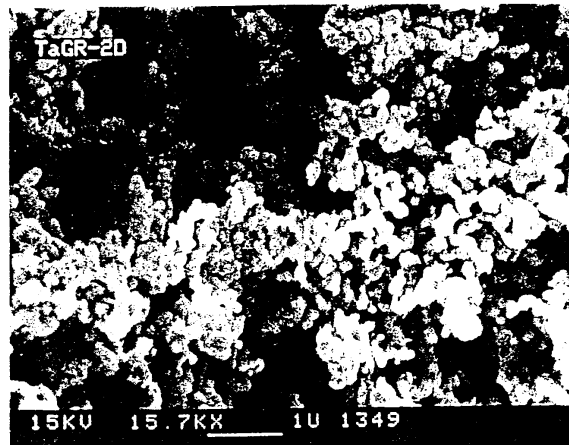
도면3



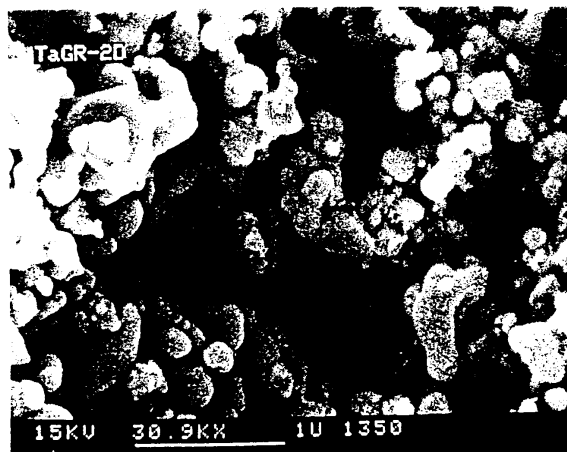
도면4



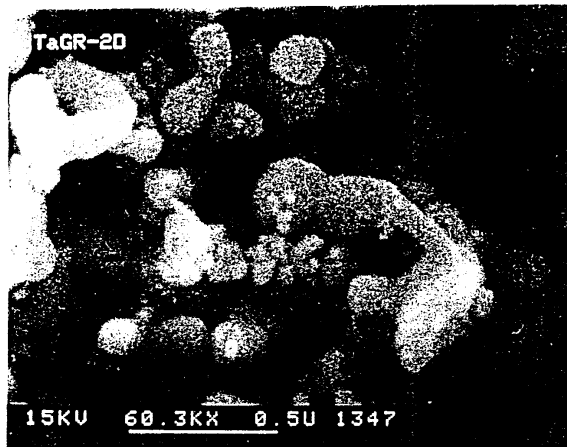
도면5A



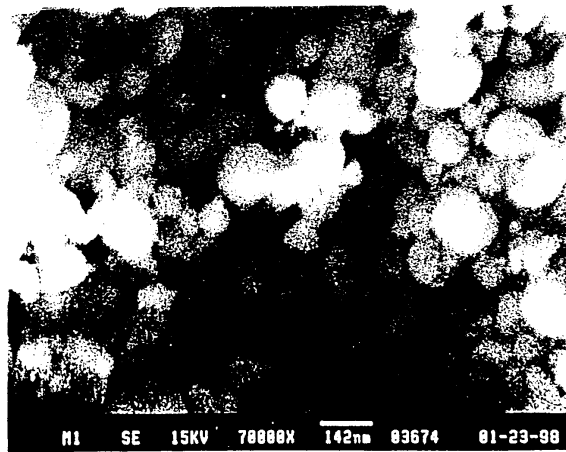
도면5B



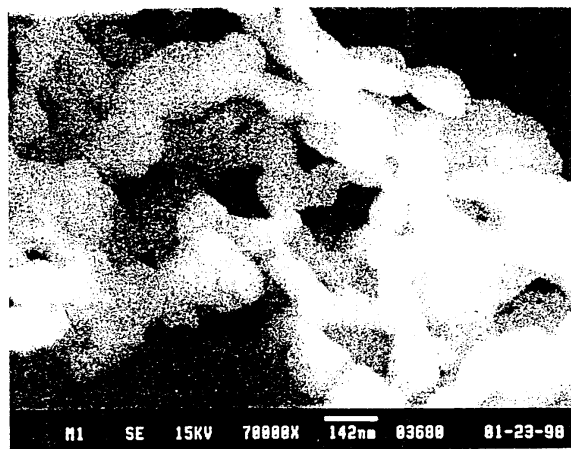
도면5C



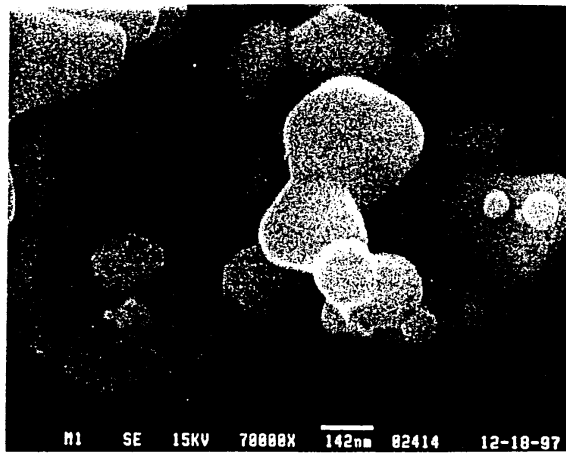
도면5D



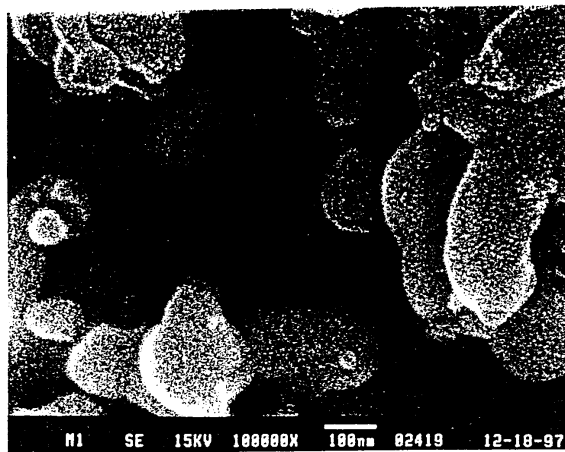
도면5E



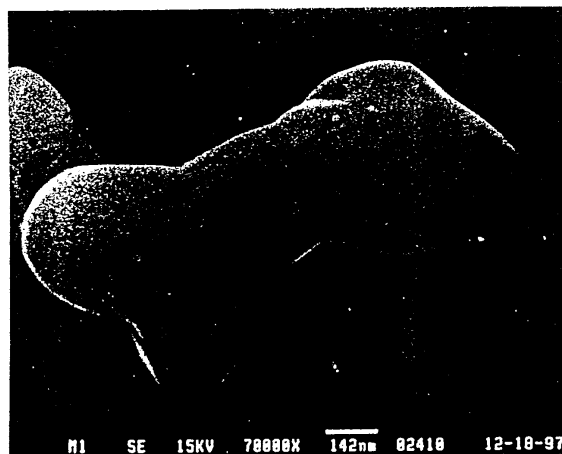
도면6



도면7A



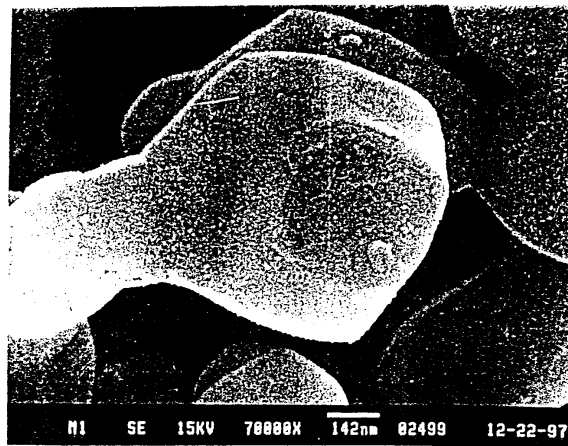
도면7B



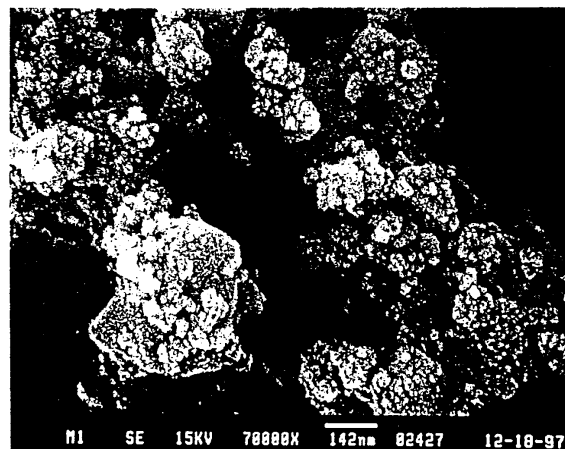
도면7C



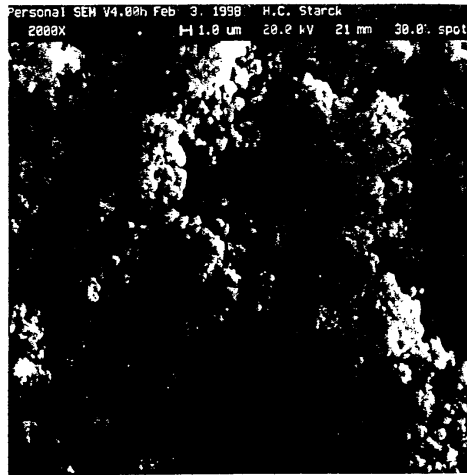
도면8A



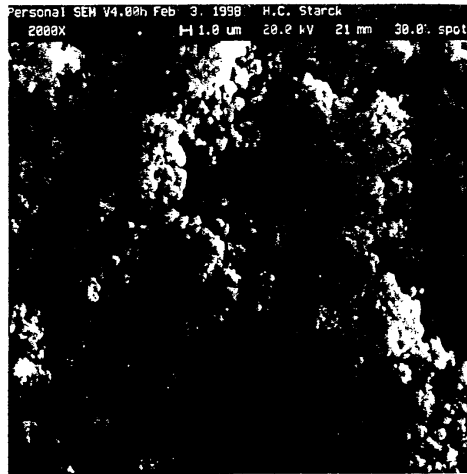
도면8B



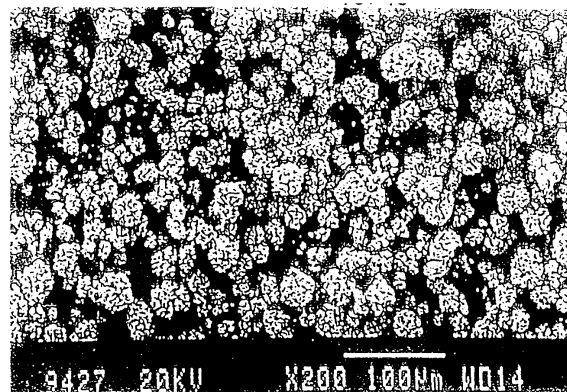
도면8C



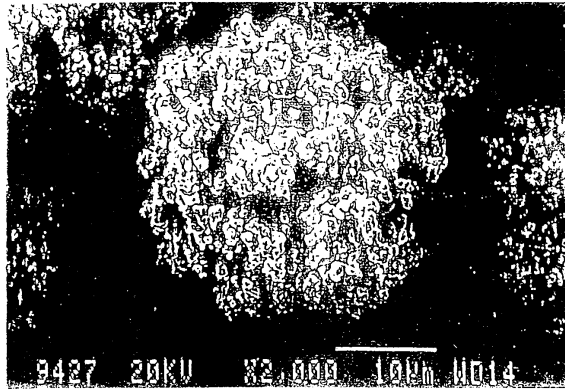
도면8D



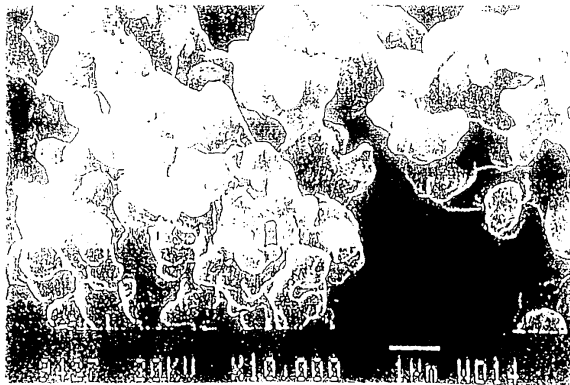
도면9A



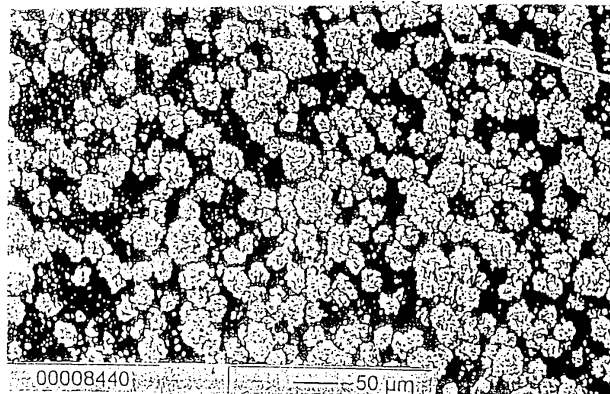
도면9B



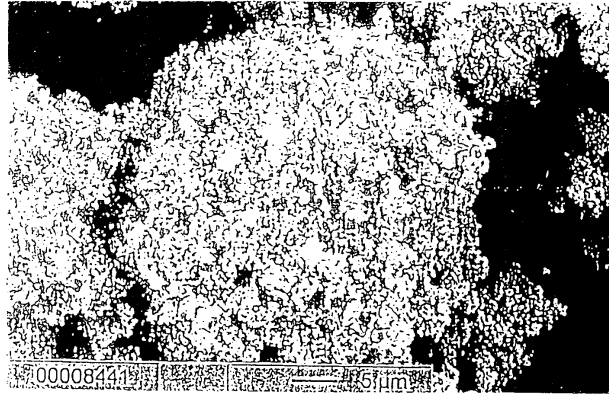
도면9C



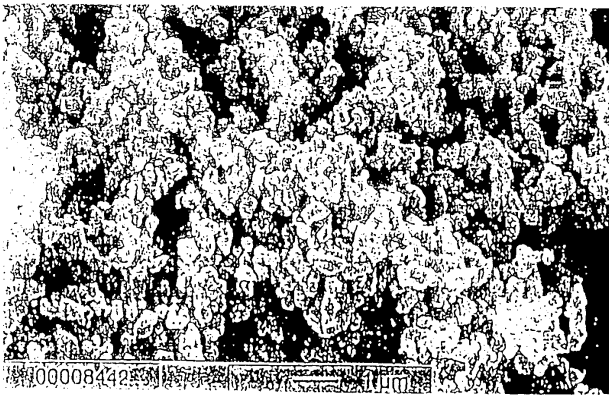
도면10A



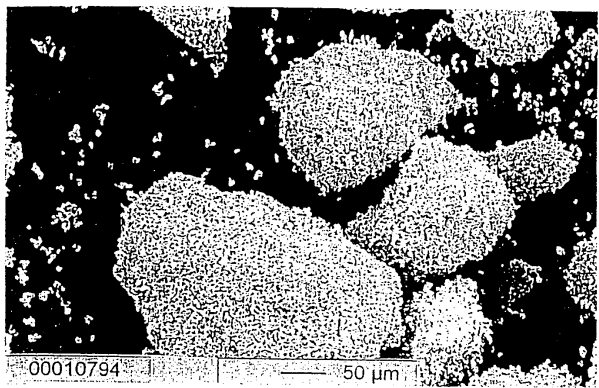
도면10B



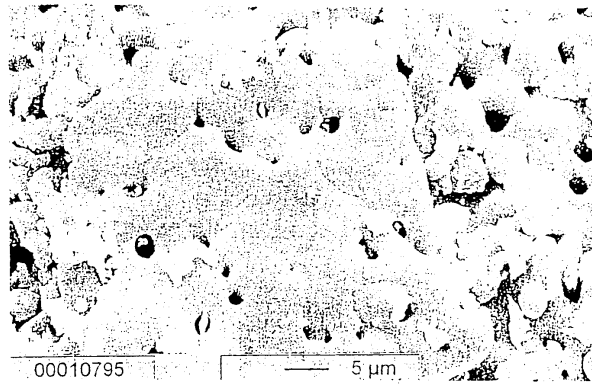
도면10C



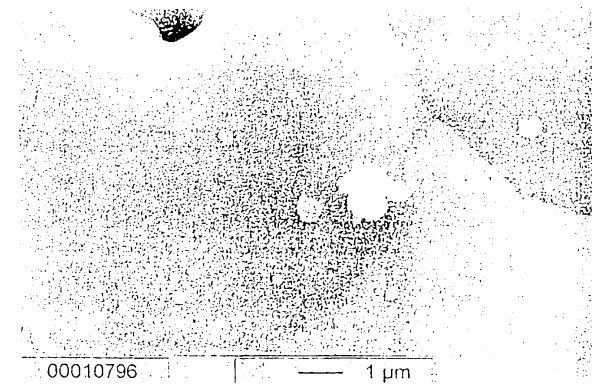
도면11A



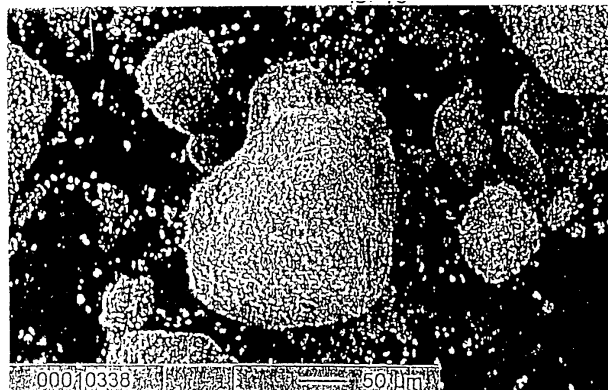
도면11B



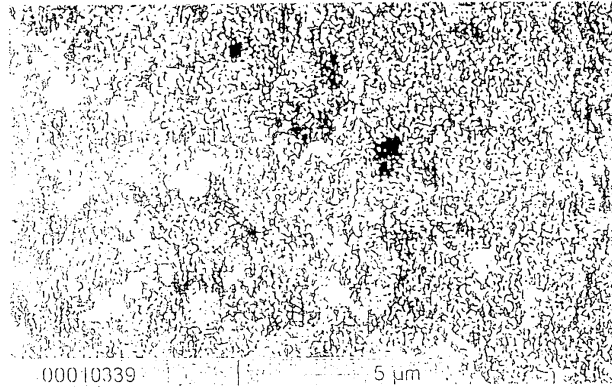
도면11C



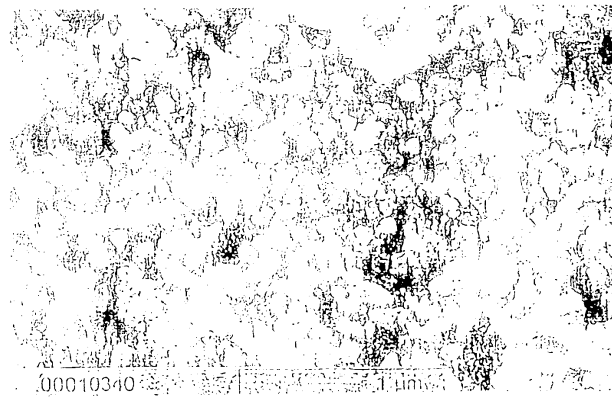
도면12A



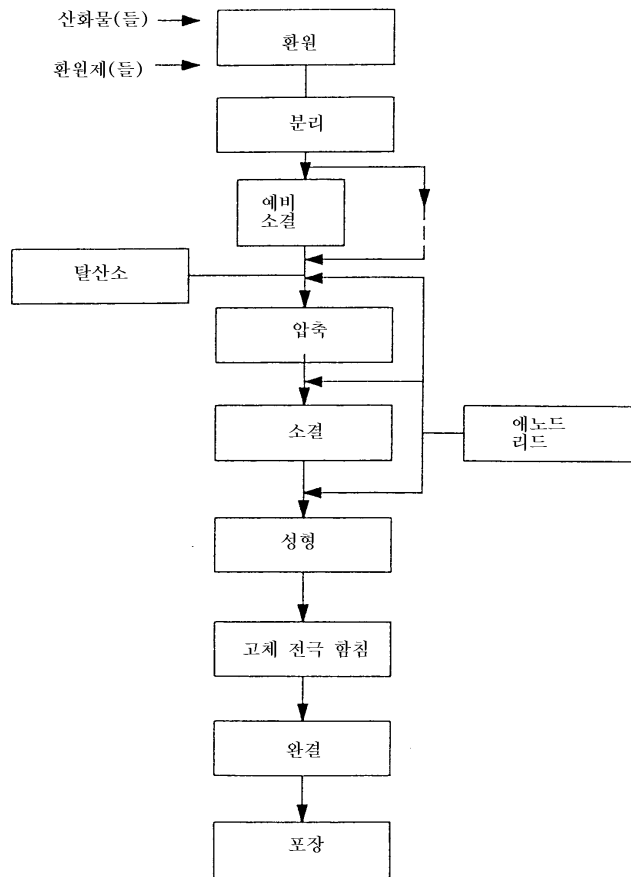
도면12B



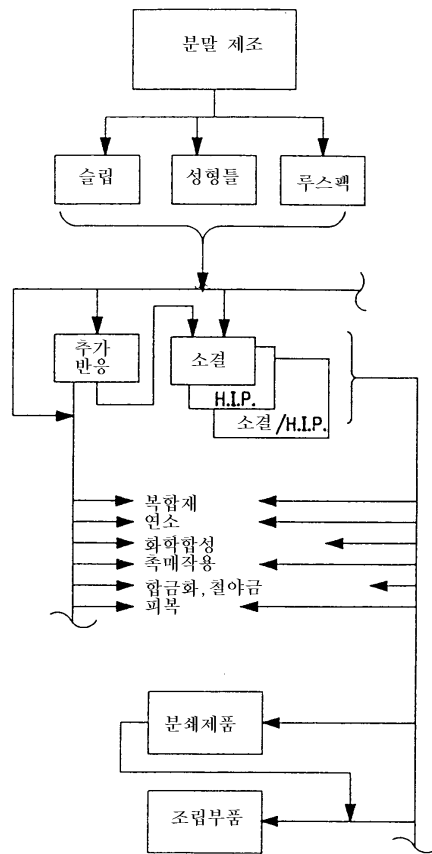
도면12C



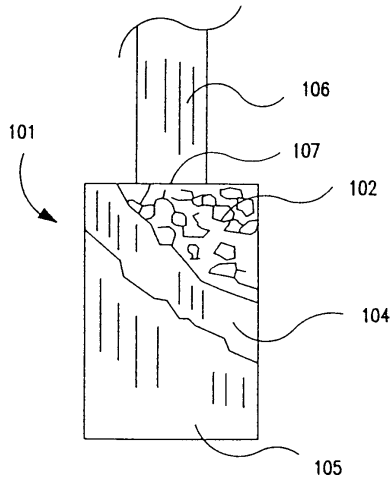
도면13



도면14



도면15



도면16

