

(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>  
C22C 38/00

(11) 공개번호 특2001-0012119  
(43) 공개일자 2001년02월 15일

(21) 출원번호	10-1999-7009908		
(22) 출원일자	1999년 10월 26일		
번역문제출일자	1999년 10월 26일		
(86) 국제출원번호	PCT/US1998/08170	(87) 국제공개번호	WO 1998/49356
(86) 국제출원출원일자	1998년04월23일	(87) 국제공개일자	1998년 11월 05일
(81) 지정국	AP ARIPO특허 : 케냐 레소토 말라위 수단 스와질랜드 우간다 가나 감비아 짐바브웨  EA 유라시아특허 : 아르메니아 아제르바이잔 벨라루스 키르기즈 카자흐 스탄 몰도바 러시아 타지키스탄 투르크메니스탄  EP 유럽특허 : 오스트리아 벨기에 스위스 독일 덴마크 스페인 프랑스 영국 그리스 아일랜드 이탈리아 룩셈부르크 모나코 네덜란드 포르투 갈 스웨덴 핀란드 사이프러스  OA OAPI특허 : 부르키나파소 베냉 중앙아프리카 콩고 코트디부와르 카 메룬 가봉 기네 말리 모리타니 니제르 세네갈 차드 토고  국내특허 : 알바니아 아르메니아 오스트리아 오스트레일리아 아제르바이 잔 보스니아-헤르체고비나 바베이도스 불가리아 브라질 벨라루스 캐나 다 스위스 중국 체코 독일 덴마크 에스토니아 스페인 핀란드 영국 그루지야 헝가리 이스라엘 아이슬란드 일본 케냐 키르기즈 북한 대 한민국 카자흐스탄 세인트루시아 스리랑카 라이베리아 레소토 리투아 니아 룩셈부르크 라트비아 몰도바 마다가스카르 마케도니아 몽고 말 라위 멕시코 노르웨이 뉴질랜드 슬로베니아 슬로바키아 타지키스탄 투르크메니스탄 터키 트리니다드토바고 우크라이나 우간다 미국 우 즈베키스탄 베트남 폴란드 포르투갈 루마니아 러시아 수단 스웨덴 싱가포르 가나 감비아 인도네시아 짐바브웨		
(30) 우선권주장	8/845,736 1997년04월26일 미국(US)		
(71) 출원인	캐보트 코포레이션      마싸 앤 피네간  미합중국 매사추세츠 02210-2019 보스턴 씨포트 레인 투 피페, 제임스, 에이.		
(72) 발명자	미국 19606펜실바니아주리딩네버윙크스트리트903 주성민, 김영		
(74) 대리인	주성민, 김영		

심사청구 : 없음

(54) 발브 금속 조성물 및 방법

요약

본 발명은 발브 금속을 금속 첨가제의 염 용액으로 코팅하고 발브 금속으로부터 산소를 제거하기 위한 산소 게터 및 금속 첨가제를 형성하기 위한 금속 염의 음이온의 존재 하에서 열 처리함으로써 제조되는 제2 금속을 바람직하게는 주변 경계 내에 가지는 와이어, 시트 또는 분말과 같은 발브 금속 물품에 관한 것이다. 탄탈륨 와이어를 위한 바람직한 제2 금속은 니켈이다. 바람직한 산소 게터는 마그네슘이다. 니켈 함유 탄탈륨 와이어는 전해질 커패시터의 제조에서 소결 가압된 탄탈륨 분말 펠릿에 대한 결함을 향상시키는 데 유용하다.

색인어

발브 금속 재료

명세서

배경기술

탄탈륨 및 니오븀과 같은 발브 금속은 전해질 커패시터 내의 애노드 재료 및 특정한 부식성 환경에서의 구조물 재료와 같은 다양한 적용 분야에 대해 상기 금속을 매력적으로 만드는 내 부식성 및 전기 저항과 같은 유용한 성질을 부여하는 안정한 산화물 코팅에 의해 특징지어진다. 산화물 코팅은 발브 금속의 결합, 예를 들어, 가압된 발브 금속 분말을 발브 금속 리이드 와이어 또는 리이드 탭에 결합된 펠릿으로 소결하는 동안에 장애물이 될 수 있다. 더 미세한 발브 금속 분말이 더 높은 전기용량을 성취하는 데 사용되므로, 더 낮은 소결 온도가 소결 온도로의 노출로부터의 표면적의 과도한 손실을 방지하는 데 사용된다.

다. 또한, 입자 결합에 만족스러운 입자는 가압된 분말에서 성취되므로, 커패시터의 사용 또는 형성 중에 리이드 와이어 또는 리이드 탭으로부터 소결된 펠릿이 용이하게 제거되도록 하는 더 낮은 소결 온도에서는 연결 결합을 유도하는 입자가 결핍될 수 있다.

#### 〈발명의 요약〉

본 발명은 바람직하게는 밸브 금속 내에서보다 밸브 금속의 주변 부근 또는 주변에서 농도가 더 높은 제2금속을 포함하는 밸브 금속을 제공한다. 이러한 밸브 금속은 예를 들어, 와이어, 호일을 포함하는 시트, 또는 박편상 (flaked), 마디상 (nodular) 또는 각진 (angular) 분말을 포함하는 미립자와 같은 다양한 형태일 수 있다. 이러한 형태에서, 제2금속은 밸브 금속 형태 또는 밸브 금속 물품의 주변에서 밸브 금속에 집중된다. 본 발명에 따른 밸브 금속 와이어는 이러한 와이어와 밸브 금속 분말의 소결된 펠릿 사이의 향상된 결합 강도를 제공하는 전해질 커패시터를 위한 애노드의 형성에 유용하다. 마찬가지로, 본 발명에 따른 밸브 금속 시트는 소결된 밸브 금속 분말 애노드 상에 리이드 탭을 형성하는 데 유용하다.

본 발명은 또한

(a) 밸브 금속 표면을 제2금속을 포함하는 (comprising) 용액으로 코팅하는 단계, 및

(b) 상기 밸브 금속으로부터 산소를 제거하고 밸브 금속의 주변 경계 내에 제2금속을 갖는 밸브 금속을 제공하기에 충분한 온도에서 산소 게터의 존재 하에 밸브 금속 및 코팅을 가열하는 단계를 포함하는, 밸브 금속에 제2금속을 첨가하는 방법을 제공한다. 바람직하게는, 제2금속은 예를 들면 주변 영역과 같은 밸브 금속의 표면 또는 표면 부근에서 제공되어 밸브 금속의 표면 성질을 개선한다.

#### 발명의 상세한 설명

본 명세서에서 사용된 용어 "밸브 금속"은 탄탈륨, 니오븀, 탄탈륨과 니오븀의 합금을 포함하는 밸브 금속의 합금 및 약 1000 ppm 이하의 규소 또는 이트륨 산화물을 갖는 탄탈륨 또는 지르코늄을 갖는 니오븀 등과 같은 그레인 성장 억제제를 포함하는 밸브 금속을 의미한다. 바람직하게는 주변 영역에 집중되는 제2금속과는 달리, 그레인 성장 억제제와 같은 밸브 금속에 대한 다른 첨가제 및 합금 원소는 밸브 금속 전체에 걸쳐 보다 균일하게 분포된다.

본 명세서에서 사용되는 용어 "제2금속"은 밸브 금속 전체에 걸쳐 균일하지 않게 분포되는, 밸브 금속 중의 금속 성분을 의미한다. 유용한 제2금속은 주기율표의 IVB, VB, VIB, VIIB 및 VIII족에서 발견되며, 탄탈륨, 니오븀, 니켈, 티타늄, 지르코늄, 텅스텐 및 철을 포함할 수 있다. 소결된 탄탈륨 분말에 결합 시키고자 하는 탄탈륨 물품을 위한 바람직한 제2금속은 니켈이다.

본 발명 방법에서, 제2금속은 밸브 금속 표면을 제2금속 화합물로 코팅하고, 상기 밸브 금속으로부터 산소를 제거하고 밸브 금속의 주변 영역에 금속을 제공하기에 충분한 온도에서 산소 게터의 존재 하에 코팅된 밸브 금속을 가열함으로써 밸브 금속에 첨가된다. 게터는 또한 코팅 중의 제2금속과 결합된 음이온을 제거하는 데에도 유용해야 한다. 이러한 방법은 특히 제2금속을 갖는 밸브 금속 와이어, 분말 및 시트의 제조에 유용하다.

이러한 제2금속 함유 와이어가 펠릿화된 밸브 금속 분말의 소결된 애노드의 제조를 위한 리이드 와이어로서 사용되는 경우, 소결된 분말 및 리이드 와이어 사이의 더 높은 결합 강도가 성취될 수 있다. 이러한 와이어는 예를 들어, 탄탈륨 분말에 대해 1500°C 미만과 같은 낮은 온도, 또는 1200 내지 1400°C의 범위와 같은 더 낮은 온도에서 바람직하게 소결되는 밸브 금속 분말에 유용할 것으로 기대된다.

본 발명에 따른 애노드 리이드 와이어에 대한 애노드 펠릿의 향상된 결합은 서지 전류를 유입하는 애노드의 감수성을 감소 (및 그로 인해 개선)시킬 것으로 기대된다. 이론적으로 제한받기를 원하지는 않지만, 방전된 회로에 초기에 전압이 인가되는 경우 일어나는 바와 같은 서지 전류의 유입은 분말 및 와이어 간의 접촉이 저조하게 성립되고 그로인해 전체 단면적이 작은 경우 탄탈륨 커패시터의 붕괴를 일으킬 수 있다. 저조하게 개발된 결합을 강제로 가로지르는 높은 순간 전류는 결과적으로 높은 전류 밀도 및 와이어-애노드 계면에 대한 옴 가열을 유발한다. 높은 전류 밀도 및 발생한 열은 커패시터의 고장 및 밸브 금속 펠릿의 잠재적인 발화조차 유발할 수 있다. 본 발명에 의해 제공되는 펠릿에 대한 향상된 와이어의 결합은 서지 전류에 의해 유발되는 붕괴의 발생을 감소시킬 것으로 기대된다.

본 발명에 따른 밸브 금속 시트는 또한 높은 전기용량 밸브 금속 분말의 소결된 애노드를 위한 리이드 탭의 제조에 유용할 것으로 기대된다. 그러므로, 본 발명의 바람직한 물품은 예를 들면, 밸브 금속 분말의 소결체에 대한 결합과 같은 표면 성질을 향상시키는 제2금속을 가지는 밸브 금속 와이어 및 시트이다. 이러한 리이드 와이어는 통상적으로 약 100 내지 100 μm 범위의 직경을 가지며, 시트는 예를 들어, 50 μm의 치수로 더 얇을 수 있고, 호일은 더욱더 얇을 수 있다. 본 발명에 따른 제2금속 함유 분말은 밸브 금속 부분의 결합 또는 밸브 금속 분말의 저온 소결 또는 밸브 금속의 주변 영역에 예를 들어 도핑제와 같은 금속 첨가제를 단순히 제공하기 위한 결합체로서 유용할 수 있다.

본 발명에 의해 제공되는 바람직한 와이어 및 시트는 주변 영역의 두께가 제2금속의 밸브 금속으로의 확산 속도에 의존하는, 밸브 금속 물품의 주변 영역에 집중된 제2금속을 가진다. 확산에 영향을 주는 인자는 산소 게터에의 노출과 함께 밸브 금속이 열 처리되는 온도 및 시간 및 코팅 중의 제2금속의 단위 표면적 당 농도를 포함할 것으로 기대된다. 많은 경우에, 제2금속이 집중되는 주변 영역은 밸브 금속의 내부 성질에 영향을 주지 않고 향상된 표면 성질을 제공하기 위해 가능한 한 얇은 것이 바람직하다. 제2금속이 집중된 얇은 주변 영역의 또다른 잇점은 향상된 표면 성질이 이용된 후에, 예를 들어, 제2금속이 있다면 아주 적은 농도의 제2금속을 가진 예를 들어, 와이어의 코어 영역 또는 시트의 중앙과 같은 대부분의 밸브 금속 속으로 제2금속의 확산을 용이하게 하는 열 처리에 의해 제2금속의 농도가 최소의 수준으로 감소될 수 있다는 점이다. 본 발명의 바람직한 면에서, 제2금속이 집중된 주변 영역은 표면으로부터 1 내지 2 μm 이내일 수 있다. 몇몇 적용 분야에서, 주변 영역에서의 제2금속 농도는 약 1 중량% 이하 또는 이상일 수 있다. 물품 중 밸브 금속의 전체 중량을 기준으로 하여, 제2금속의 벌크 농도는 2 내지 2000 ppm일 수 있다. 몇몇 적용 분야에서 제2금속의 벌크 농도는 5 내지 50 ppm일 수 있다. 다른 적용 분야

에서 제2금속의 벌크 농도는 5 내지 50 ppm일 수 있다.

본 발명에 따른 밸브 금속 와이어는 어닐링 되거나 (55,000 - 90,000 psi), 반 경질로 어닐링되지 않거나 (105,000 - 160,000 psi), 또는 경질로 어닐링되지 않을 수 있다 (130,000 - 215,000 psi).

탄탈륨에 대해 유용한 제2금속은 부식에 대해 안정하고 저항성이 있는 니켈이다. 탄탈륨 와이어에 사용되는 니켈의 양은 향상된 성질, 즉 마무리 처리된 애노드의 전기적 성질에 대해 최소한의 악영향을 가지며 소결된 밸브 금속 분말에 대해 향상된 결합을 제공하는 최소한의 양이 바람직할 것이다. 본 발명의 잇점은 열 소결 동안의 예를 들면 니켈과 같은 제2금속의 농도가 주변 영역에서 초기에 보다 높아서 와이어에 대한 분말의 결합을 용이하게 하며, 소결이 계속됨에 따라 제2금속이 표면으로부터 와이어의 중앙으로 확산되어 주변 영역에서 낮은 농도를 제공하여 전해질 커패시터의 전기적 성질에 악영향을 미치지 않는 경향이 있다는 점이다.

본 발명 방법에서 제2금속의 균일한 코팅은 바람직하게는 제2금속의 가용성 염을 포함하는 용액을 사용함으로써 제공된다. 이러한 용액은 밸브 금속의 산소 부동화 표면에 코팅될 수 있다. 금속 용액은 유기 또는 수성 용액으로 적용될 수 있다. 상기 제2금속의 이러한 가용성 염에 대한 유용한 음이온은 염화물, 황산염, 탄산염 및 질산염을 포함한다. 유용한 유기 용매는 아세톤, 자일렌, 메탄올, 아세토니트릴, 메틸렌 클로라이드, N-피롤리돈, 디메틸술폰, 디메틸아세트아미드, 디메틸포름아미드, 메틸 에틸 케톤, 글리콜 에틸에테르 등을 포함한다. 표면 상의 균일한 코팅의 형성 및 유지를 위한 용액은 바람직하게는 결합제, 증점제, 균염제, 계면 활성제 등과 같이 코팅에서 통상적으로 사용되는 보조제를 포함할 수 있다. 유용한 보조 결합제는 프로필렌 카르보네이트, 히드록시프로필 메틸셀룰로오스, 폴리비닐알콜, 폴리비닐부티랄 및 중합 라텍스이며 바람직한 보조 결합제는 프로필렌 카르보네이트이다. 제2금속 및 보조제의 농도는 적용될 수 있고 요구되는 제2금속 농도의 균일한 코팅의 두께에 의존할 것이다. 이러한 용액은 예를 들어, 분무, 솔질, 침지 등과 같은 임의의 공지된 방법에 의해 밸브 금속 상에 도포될 수 있다. 와이어 코팅을 위한 유용한 도포법은 와이어를 용액으로 포화된 다공성 매개체 또는 용액의 조를 통해 추출하는 것을 포함한다. 코팅은 용액을 증발시키고(거나) 예를 들면, 결합 보조제를 결합 또는 가교 결합과 같이 경화시킴으로써 고정된다. 코팅을 와이어 상에 고정시키는 유용한 방법은 코팅된 와이어를 용매 제거에 지원되는 대류 가열 대역을 통해 추출하는 것이다. 유용한 대류 가열 대역은 챔버 내의 와이어의 동작에 대해 가열된 기체 유동이 병류 또는 역류하는 수직 또는 수평의 튜브형 챔버일 수 있다.

본 발명 방법에서, 제2금속 화합물 코팅이 고정된 후, 밸브 금속 물품은 밸브 금속으로부터 산화물 코팅을 제거하고 밸브 금속에 감소된 제2금속을 제공하기에 충분한 온도에서 산소 게터의 존재 하에 가열된다. 유용한 산소 게터는 밸브 금속보다 더 높은 산소 친화력을 가지는 재료이다. 이러한 산소 게터는 마그네슘, 칼슘, 나트륨, 알루미늄, 탄소, 티타늄 및 지르코늄을 포함한다. 게터는 또한 예를 들면, 제2금속이 티타늄 또는 지르코늄인 경우 제2금속보다 높은 산소 친화력을 가져야 한다. 산소 게터는 또한 제2금속 염으로부터 음이온을 추출하기에 효과적일 수 있다. 마그네슘은 염화 니켈이 제2금속 염을 제공하는 데 사용되는 경우 바람직한 산소 게터이다. 물품이 와이어일 경우, 와이어는 예를 들어 밸브 금속 스폰지와 같은 스폰지 상에 느슨하게 감겨, 스폰지에 감긴 와이어를 게터 물질을 포함하는 기체상에 노출시킬 수 있다. 물품은 바람직하게는 예를 들면, 아르곤 및 마그네슘 증기를 포함하는 기체상과 같은 불활성 기체상 중에서 대기 산소 및 비교적 고농도의 산소 게터의 배기를 가능하게 하는 진공로 중에서 게터 물질에 노출된다. 마그네슘이 산소 게터로서 사용되는 경우, 800°C를 초과하는 온도가 밸브 금속으로부터 표면의 산소를 제거하는 데 유용하다. 밸브 금속으로부터 산소를 제거하는 방법은 본 명세서에서 참고 문헌으로 인용되고 있는 미국 특허 출원 번호 제3,647,420호, 동 제4,722,756호, 동 제4,960,471호 및 동 제5,241,481호에서 발견할 수 있다.

본 발명에 의해 제조되는 밸브 금속 와이어는 전형적으로 산소 게터로 열 처리함에 의해 연질화되고, 이러한 연질화된 와이어의 인장 강도는 종종 전해질 커패시터를 위한 밸브 금속 애노드의 제조에서 리이드 와이어로서 사용되기에 만족스럽지 못하다. 와이어를 경질화하기 위한 열 처리 및 급냉은 상기 처리에서의 산소의 포획 때문에 커패시터의 적용 분야에 사용하기에는 일반적으로 해로울 수 있다. 본 발명의 제2금속 함유 밸브 금속 와이어의 표면 및 주변 영역은 많은 표면 코팅과는 달리 내구성이 있고 커패시터 리이드 적용을 위한 충분한 강도를 제공하도록 와이어를 효과적으로 냉각 가공할 수 있는 감소된 직경으로의 와이어 압신을 견딜 수 있다. 제2금속 염의 코팅이 균일하게 적용되지 않고, 예를 들어 줄무늬가 있고, 결과적으로 얼마간의 주변 영역의 제2금속 농도가 낮은 경우, 압신 다이로부터의 마멸을 최소화하기 위하여 압신하기 전에 산화 코팅을 와이어에 적용하는 것이 유용할 수 있다.

상기의 방법은 또한 예를 들어 1 내지 10  $\mu\text{m}$  칫수를 가지는 분말과 같은 밸브 금속 분말에 제2금속을 제공하도록 변경될 수 있다. 예를 들어, 밸브 금속 분말을 제2금속 염 용액으로 코팅하고, 예를 들어 유동층 내에서 건조시킬 수 있다. 이러한 금속 염 코팅된 밸브 금속 분말을 산소 게터로 처리하여 밸브 금속 분말 내에 제2금속을 형성할 수 있다. 본 발명의 유용한 밸브 금속 분말은 니켈 함유 탄탈륨 분말 및 니오븀 함유 탄탈륨 분말 및 탄탈륨 함유 니오븀 분말일 수 있다. 니켈 함유 탄탈륨 분말이 탄탈륨 부분에 대한 결합제로서 유용할 수 있다. 탄탈륨 함유 니오븀 분말은 니오븀 분말에 향상된 전기적 성질을 제공할 수 있다.

하기의 실시예들은 본 발명의 특정한 면을 설명할 것이다.

## 실시예

### <실시예 1>

32.4 g의 염화 니켈 육수화물을 메탄올 200 ml에 용해시키고 염화 니켈/메탄올 용액을, 아세톤을 PAC 폴리머 (PAC Polymers; 미국 펜실바니아주 알렌타운 소재)에서 구입한 QPAC-40-M 프로필렌 카르보네이트의 20 중량% 용액에 첨가함으로써 제조한 아세톤 중의 프로필렌 카르보네이트의 5 중량% 용액 800 ml에 서서히 첨가함으로써 0.8 중량%의 니켈 코팅 용액을 제조하였다. 와이어를 8.0 중량%의 니켈 용액으로 포화된 스폰지를 통과시킨 후 용매를 증발시키는 따뜻한 공기의 병류 스트림이 있는 일정 길이의 인코빌 튜브를 통과시킴으로써 직경 약 710  $\mu\text{m}$ 의 탄탈륨 와이어를 코팅하였다. 코팅이 건조된 와이어를 탄탈륨 스

플 상에 느슨하게 감고 일정량의 마그네슘 분말을 진공 오븐 속에서 탄탈륨 캐니스터 상에 놓았다. 일정량의 마그네슘 분말은 탄탈륨 (와이어, 스펀 및 캐니스터)으로부터의 표면 산소 및 코팅으로부터의 염화물 이온을 제거하기에 충분하였다. 노에서 공기를 배기하였으며 저압 (약 13 Pa)의 아르곤으로 대치하였다. 온도를 2 시간 동안 925°C로 상승시켜 증발된 마그네슘이 코팅된 와이어의 표면적과 접촉하도록 하였다. 오븐을 냉각한 후, 공기를 오븐으로 도입하고, 와이어를 꺼내고 약 20%의 질산 및 2%의 플루오르화수소산의 혼합 산 조에서 세척하여 잔량의 마그네슘, 산화 마그네슘 및 염화 마그네슘을 제거하였다. 와이어를 열 처리하여 연질화하였는데, 530 MPa (77,000psi)의 인장강도를 나타내었다. 와이어의 벌크 분석은 전체적인 니켈 함량이 45 ppm임을 보여주었다. 와이어가 니켈 코팅을 가지지 않아도, 니켈의 양은 319 옹스트롬 두께의 니켈 표면 코팅의 양과 동일할 것이다. 1.5 내지 2  $\mu\text{m}$  깊이까지의 와이어 표면의 SEM 분석은 니켈 및 탄탈륨의 존재를 나타내었다. 와이어를 재스풀하고 240  $\mu\text{m}$ 의 직경으로 압신하여 1190 MPa (173,000 psi)의 인장 강도를 가지는 가공 경질화 와이어를 제공하였다. 압신 와이어 표면의 SEM 분석은 니켈 및 탄탈륨의 존재를 나타내었다. X-선 분석에 의한 와이어 표면의 표면 매핑은 탄탈륨 및 니켈의 균일한 분포를 나타내었다. 처리된 압신 와이어의 코일 세그먼트를 전해질 커패시터의 제조에서 가압된 탄탈륨 분말의 소결된 펠릿을 양극화하는 데 사용된 것과 유사한 조건 하에서 양극화하였다. 전기 전류를 0.13 중량%의 인산 중에 침지된 압신 와이어의 코일 세그먼트에 인가하는 경우, 산 중의 포말이 산화 층의 형성을 방지하는 와이어 표면 상의 산화 탄탈륨을 통한 단락을 나타내었다. 와이어의 다른 코일 세그먼트를 30 분 동안 1300°C로 가열하여 탄탈륨 분말의 가압된 펠릿을 위한 소결 조건을 모사하였다. 열 처리된 와이어를 30 분 동안 0.13 중량%의 인산 중 93°C에서 200 볼트의 최종 전압까지 상승하는 (최종 전압은 5.5 분동안 유지됨) 일정한 전류로 양극화하였다. 양극화된 와이어의 세그먼트를 0.1%의 인산 중 25°C에서 2 분 동안 180 볼트를 적용하며 침지시켰는데, 양극화된 와이어 세그먼트에 대한 직류 누전은 0.25 내지 1  $\text{mA}/\text{cm}^2$  (약 1.5 내지 7  $\text{mA}/\text{in}^2$ )이었다. 기준 탄탈륨 와이어 (제2금속이 없는)의 직류 누전은 약 0.04  $\text{mA}/\text{cm}^2$ 이었다.

#### <실시예 2>

니켈 염 용액을 수직으로 매달린 와이어에 스펀지에 의해서 적용하는 것을 제외하고는 실시예 1의 방식으로 니켈 함유 탄탈륨 와이어를 제조하였다. 와이어를 250  $\mu\text{m}$ 의 직경으로 압신함으로써 가공 경질화하고 전해질 커패시터를 위한 소결된 탄탈륨 분말 애노드에서 리이드 와이어로서 사용하였다. 탄탈륨 분말을 와이어의 말단 둘레의 주형 내에서 가압하고 가압된 탄탈륨 분말이 있는 와이어를 동일한 제조 조건하에서 소결시켰다. 리이드 와이어에 결합되는 분말의 질을 소결된 펠릿으로부터 와이어를 끌어당김으로써 시험하였다. 본 발명에 따른 니켈을 포함하는 리이드 와이어는 표준 탄탈륨 와이어가 사용될 경우에 요구되는 힘보다 50% 더 큰 힘을 사용하여 소결된 펠릿으로부터 끌어내었다.

### (57) 청구의 범위

#### 청구항 1

밸브 금속의 표면 또는 표면 부근에서 농도가 보다 높은 제2금속을 포함하는 밸브 금속.

#### 청구항 2

제1항에 있어서, 밸브 금속의 전체 양에 대한 상기 제2금속의 전체 양의 비가 5 내지 2000 ppm인 밸브 금속.

#### 청구항 3

제1항에 따른 금속 밸브를 포함하는 물품.

#### 청구항 4

제3항에 있어서, 상기 밸브 금속이 탄탈륨, 니오븀 또는 그들의 합금이고, 제2금속이 탄탈륨, 니오븀, 니켈, 티타늄, 지르코늄, 텅스텐 및 철로 이루어진 군으로부터 선택되는 물품.

#### 청구항 5

제4항에 있어서, 상기 제2금속이 상기 밸브 금속과 합금이 되는 물품.

#### 청구항 6

제1항에 있어서, 와이어, 시트 또는 분말을 포함하는 물품.

#### 청구항 7

와이어의 주변 부분에 니켈을 포함하는 탄탈륨 와이어.

#### 청구항 8

제7항에 있어서, 탄탈륨의 벌크 양에 대한 니켈 양의 비가 5 내지 200 ppm인 와이어.

#### 청구항 9

제8항에 있어서, 상기 비가 5 내지 50 ppm인 와이어.

#### 청구항 10

120,000 psi (830 MPa)를 초과하는 극한 인장 강도를 가지는 제7항에 따른 경질화된 탄탈륨 와이어.

**청구항 11**

약 55,000 내지 약 90,000 psi의 인장 강도를 가지는 제7항에 따른 탄탈륨 와이어.

**청구항 12**

약 105,000 내지 약 160,000 psi의 인장 강도를 가지는 제7항에 따른 탄탈륨 와이어.

**청구항 13**

약 130,000 내지 약 215,000 psi의 인장 강도를 가지는 제7항에 따른 탄탈륨 와이어.

**청구항 14**

(a) 밸브 금속 표면을 제2금속 용액으로 코팅하고,

(b) 밸브 금속으로부터 산소를 제거하고 밸브 금속의 주변 영역에 제2금속을 갖는 밸브 금속을 제공하기에 충분한 온도에서 산소 게터의 존재 하에 밸브 금속 및 코팅을 가열하는 것을 포함하는, 밸브 금속에 제2금속을 첨가하는 방법.

**청구항 15**

제14항에 있어서, 상기 코팅은 용매 중의 상기 제2금속의 염 용액을 상기 밸브 금속 표면에 첨가하고 용매를 증발시키는 것을 포함하는 방법.

**청구항 16**

제14항에 있어서, 상기 밸브 금속이 탄탈륨 또는 니오븀 또는 그들의 합금이고, 상기 제2금속이 탄탈륨, 니오븀, 니켈, 티타늄, 지르코늄, 텅스텐 및 철로 이루어진 군으로부터 선택되는 방법.

**청구항 17**

제14항에 있어서, 제2금속을 포함하는 밸브 금속을 산 용액으로 처리하여 잔량의 산소 게터 및 상기 게터와 산소의 반응 생성물 및 상기 염의 음이온을 제거하는 것을 더 포함하는 방법.

**청구항 18**

제14항에 있어서, 상기 밸브 금속이 와이어를 더 작은 직경으로 압신함으로써 가공 경질화된 와이어 형태인 방법.

**청구항 19**

제14항에 있어서, 상기 제2금속이 밸브 금속과 합금이 되는 방법.