

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 97195826.2

[45]授权公告日 2002年4月10日

[11]授权公告号 CN 1082550C

[22]申请日 1997.4.25 [24]颁证日 2002.4.10

[21]申请号 97195826.2

[30]优先权

[32]1996.4.25 [33]US [31]08/638,922

[86]国际申请 PCT/US97/07009 1997.4.25

[87]国际公布 WO97/40199 英 1997.10.30

[85]进入国家阶段日期 1998.12.24

[73]专利权人 卡伯特公司

地址 美国马萨诸塞州

[72]发明人 维伦·M·帕萨里

巴米迪帕蒂·K·D·P·拉奥

詹姆斯·A·法伊夫 常洪驹

罗杰·W·斯蒂尔 李·M·鲁赫

审查员 王怀东

[74]专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

代理人 巫肖南

权利要求书5页 说明书24页 附图页数14页

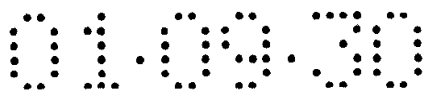
[54]发明名称 制造尺寸分布可控的钽金属粉末的方法
及用该法制成的产物

[57]摘要

将钽粉制成一定尺寸(即粉碎)的方法,该钽粉包含较小颗粒的团块,该方法产生具有被粉碎的团块尺寸分布的钽粉,所述分布中的体积平均直径, $MV(\mu\text{m})$ (如光扫描技术,如 Microtrac 分析测得)与比表面积 $BET(\text{m}^2/\text{g})$ 之积 < 约 25。这些粉末在制成一定尺寸后一般有范围为约 20 - 约 25 的 Scott 堆积密度与 BET 表面积之比。还在所有的生产阶段中,提供了基本上单峰的和狭窄的团块尺寸分布所述生产阶段为制成一定尺寸(即通过粉碎使团块解体),热结团(即热处理)及脱氧。所得的粉末有高的表面积及好的流动性,通过烧制显示出可控的收缩及高孔隙度。还提供了制成一定尺寸的经热处理的钽粉,其团块尺寸中的体积平均直径, MV 与比表面积 BET 之积在约 90 - 250 的范围内。还提供了经脱氧的成一定尺寸的并结团的粉末,其中体积平均直径, MV 与比表面积, BET 之积在约 90 - 约 250 的范围内。

知识产权出版社出版

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4



权 利 要 求 书

1. 一种制备钽粉的方法，包括：

5 在还原步骤和热处理步骤之间，通过粉碎基本部分粉末来把所述基本部分粉末解团聚，所述的解团聚持续到被解团聚的产物的(i)尺寸分布使得以 μm 表示的体积平均直径MV与以 m^2/g 表示的比表面积BET之积小于25时为止；(ii)被粉碎的产物的被粉碎的团块尺寸为 $0.01\text{-}20\ \mu\text{m}$ 时为止；(iii)所述的被粉碎的团块产物尺寸分布的D10值 $< 2.5\ \mu\text{m}$ 时为止。

10 2. 权利要求1的方法，其中所述的粉碎持续到所述被粉碎团块产物尺寸分布的D90值 $< 50\ \mu\text{m}$ 时为止。

3. 权利要求1的方法，其中所述被粉碎团块尺寸分布的D10值 $< 2.5\ \mu\text{m}$ ，而D90值 $< 50\ \mu\text{m}$ 。

4. 权利要求1的方法，其中所述被粉碎的团块尺寸分布基本上是单峰的。

15 5. 权利要求1的方法，其中所述的尺寸分布具有最大 $10\ \mu\text{m}$ 的中等被碎的团块尺寸。

6. 权利要求1的方法，其中所述的粉碎步骤是通过将所述钽粉中与一种液体混合，然后用高剪切混合设备研磨所述钽粉和液体的混合物而完成的。

20 7. 权利要求6的方法，其中所述液体包括水。

8. 权利要求1的方法，其中所述粉碎步骤用冲击研磨设备完成。

9. 权利要求8的方法，它还包括在所述粉碎步骤之前使所述钽粉与氢反应。

10. 权利要求1的方法，其中所述粉碎步骤用球磨设备完成。

25 11. 权利要求10的方法，它还包括在所述破碎步骤前使所述钽粉与氢反应。

12. 权利要求1的方法，其中所述粉碎步骤用超声研磨设备完成。

13. 权利要求12的方法，它还包括在所述粉碎步骤前使所述钽粉与氢反应。

30 14. 权利要求1的方法，其中通过使钽盐与还原剂反应首先产生钽的基本部分粉末，所述方法还包括，在所述破碎步骤之后，使所被粉碎的粉末

热处理、脱氧、沥滤及干燥的步骤。

15. 权利要求14的方法，其中所述钽盐包括 K_2TaF_7 。

16. 权利要求14的方法，其中所述还原剂选自自由Na、K、Mg、Ca和H组成的物组。

5 17. 权利要求1的方法，它还包括在所述粉碎后热处理所述制成了一定尺寸的钽粉，以形成含有经热处理团块的经过热处理的钽粉。

18. 权利要求17的方法，它还包括在所述热处理步骤后，使所述经热处理的钽粉脱氧，以形成含有经热处理和脱氧的团块的经热处理和脱氧的结块的粉末。

10 19. 权利要求17的方法，其中所述的热处理步骤以 $800^\circ C - 1600^\circ C$ 的温度进行。

20. 权利要求18的方法，它还包括筛分所述的经热处理及脱氧的钽粉，以产生具有基本上单峰的、经热处理和脱氧的团块尺寸分布的钽粉。

15 21. 权利要求20的方法，其中所述的基本上单峰的团块尺寸分布的范围为 $30 - 500 \mu m$ 。

22. 权利要求18的方法，其中所述的经热处理和脱氧的结团粉末的尺寸分布具有 $150 - 250 \mu m$ 的中等团块尺寸。

23. 按权利要求1的方法生产的钽粉。

24. 按权利要求4的方法生产的钽粉。

20 25. 按权利要求12的方法生产的钽粉。

26. 按权利要求20的方法生产的钽粉。

27. 按权利要求1的方法生产的具有粉碎的团块颗粒的经粉碎的基本部分钽粉，其中，在热聚集之前，以 μm 表示的体积平均直径MV与以 m^2/g 表示的比表面积BET的乘积在 < 25 的范围内。

25 28. 权利要求27的经粉碎的钽粉，它具有D10值 $< 2.5 \mu m$ 的经粉碎的团块尺寸分布。

29. 权利要求27的经粉碎的钽粉，它具有D90值 $< 20 \mu m$ 的经粉碎的团块尺寸分布。

30 30. 权利要求27的经粉碎的粉末，它具有D10值 < 2.5 而D90值 $< 20 \mu m$ 的经粉碎的团块尺寸分布。

31. 按权利要求1的方法生产的具有经热处理的团块颗粒的经热处理的



基本部分钽粉，其中该经热处理的团块的以 μm 表示的体积平均直径MV与以 m^2/g 表示的比表面积BET的乘积在90-250的范围内，且 $\text{BET} > 0.7\text{m}^2/\text{g}$ 。

32. 权利要求31的经热处理的钽粉，它具有D10值 < 45 的经热处理的团块尺寸分布。

5 33 权利要求31的经热处理的钽粉，它具有D90值 $< 350\ \mu\text{m}$ 的经热处理的团块尺寸分布。

34. 权利要求31的经热处理的钽粉，它具有D10值 < 45 ，而D90值 < 350 的经热处理的团块尺寸分布。

10 35. 如权利要求31中所述的经热处理和脱氧的的钽粉，其中所述的粉末包括热处理和脱氧团块颗粒。

36. 权利要求35的经热处理和脱氧的钽粉，它具有D10值 < 45 的经热处理和脱氧团块的尺寸分布。

37. 权利要求35的经热处理和脱氧的钽粉，它具有D90值 $< 350\ \mu\text{m}$ 的经热处理和脱氧的团块的尺寸分布。

15 38. 权利要求35的经热处理和脱氧的钽粉，它具有D10值 < 45 而D90值 < 350 的经热处理和脱氧的团块的尺寸分布。

39. 如权利要求27中所述的经粉碎的钽粉末，其中以 g/cm^3 表示的斯科特堆集密度与以 m^2/g 表示的BET的表面积之比在 $(20 - 35) \times 1/0.028$ 的范围内。

20 40. 权利要求27的经粉碎的钽粉，其经热处理和脱氧，形成了其中的以 g/cm^3 表示的斯科特堆集密度与以 m^2/g 表示的BET的表面积之比在 $(38 - 50) \times 1/0.028$ 的范围内且 $\text{BET} > 0.86\text{m}^2/\text{g}$ 的团块颗粒。

25 41. 权利要求27的经粉碎的钽粉，其经热处理和脱氧，形成了其中 $\text{BET} > 0.86\text{m}^2/\text{g}$ 的粉末的以 mg/s 表示的模具填充速率与以 m^2/g 表示的BET表面积之比在66 - 160的范围内的团块颗粒。

42. 权利要求27的经粉碎的钽粉，其经热处理和脱氧，形成其中筛分至+500目后， $\text{BET} > 0.86\text{m}^2/\text{g}$ 的粉末的以 mg/s 表示的模具填充速率与以 m^2/g 表示的BET表面积之比在350 - 700的范围内的团块颗粒。

30 43. 根据权利要求31所述的经热处理的基本部分钽粉，其中在热团聚之前所述粉末含有具有为单峰的团块尺寸分布的经粉碎的团块颗粒。

44. 权利要求43的适于经热处理而成为成品粉末的经破碎的基本部分钽



粉，其中所述经粉碎的团块具有范围为 $0.01-20\ \mu\text{m}$ 的狭窄的团块尺寸分布。

45. 权利要求44的适于被热处理成成品钽粉的经粉碎的基本部分钽粉，其中所述的经粉碎的团块具有中间的被粉碎的团块尺寸为 $3-5\ \mu\text{m}$ 的被粉碎的团块尺寸分布。

5 46. 权利要求31的用于制造电容器的经热处理的基本部分钽粉，具有(a)基本为单峰的团块尺寸分布，(b)范围为 $30-500\ \mu\text{m}$ 的狭窄的团块尺寸分布，及(c)含有 $150-250\ \mu\text{m}$ 的中间团块尺寸的团块尺寸分布。

10 47. 权利要求27的粉末在具有包含带电极导线的烧制金属阳极的中心电极体的电容器中的用途，其中所述阳极包括由权利要求29的粉末所生产的烧制产物。

48. 权利要求23的粉末在具有包含带电极导线的烧制金属阳极的中心电极体的电容器中的用途，其中所述阳极包括由权利要求25的粉末所生产的烧制产物。

15 49. 权利要求35的粉末在具有包含带电极导线的烧制金属阳极的中心电极体的电容器中的用途，其中所述阳极包括由权利要求35的粉末所生产的烧制产物。

50. 权利要求39的粉末在具有包含带电极导线的烧制金属阳极的中心电极体的电容器中的用途，其中所述阳极包括由权利要求41的粉末所生产的烧制产物。

20 51. 权利要求40的粉末在具有包含带电极导线的烧制金属阳极的中心电极体的电容器中的用途，其中所述阳极包括由权利要求40的粉末所生产的烧制产物。

25 52. 权利要求41的粉末在具有包含带电极导线的烧制金属阳极的中心电极体的电容器中的用途，其中所述阳极包括由权利要求41的粉末所生产的烧制产物。

53. 权利要求42的粉末在具有包含带电极导线的烧制金属阳极的中心电极体的电容器中的用途，其中所述阳极包括由权利要求42的粉末所生产的烧制产物。

30 54. 权利要求1的制备钽粉的方法，其中在还原步骤和热处理步骤之间的所述解团聚步骤是高剪切解团聚步骤，以达到将含有经破碎团块的钽粉制为一定尺寸分布，所述的尺寸分布是以 μm 表示的体积平均直径MV与以

m^2/g 表示的比表面积BET的乘积在最多为25的范围内。

55. 权利要求1的方法，其中所述方法包括还原步骤、水洗步骤、酸浸步骤和干燥步骤，之后是所述的热处理步骤，所述方法还包括在所述的还原步骤和热处理步骤之间的使该中间产物热结团，并将该热结团的中间产物破碎。

56. 权利要求1的方法，其中所述还原包括用还原剂还原钽盐以产生钽粉，所述的还原步骤是接在水洗、酸浸、干燥、所述的热处理步骤、破碎、脱氧、浸取、干燥和筛分钽粉之后，其中在所述热处理步骤之前粉碎来解聚所述的钽粉。

说明书

制造尺寸分布可控的钽金属

粉末的方法及用该法

5

制成的产物

本发明涉及按一定尺寸制造(sizing)钽金属粉的方法及用此方法生产的粉末。本发明尤其是涉及按一定尺寸生产钽粉末的方法，并涉及适用于制造烧结多孔体的钽粉，所述的多孔体，比如，作为电容器电极是有用的。

10

在钽粉的许多用途之中，它一般用于生产电容器电极。

15

钽电容器电极对于使电子电路微型化有很大的作用。这类电容器电极一般是通过将烧结的钽粉与电极导线一起压制，使其密度小于该金属的真密度的一半，从而形成团块，在炉中烧制此团块，结果形成多孔体(即电极)，然后在适宜的电解液中使之经阳极化处理，结果在此烧结体上形成一层连续的介电的氧化物膜。然后用阴极材料浸渍该阳极化的多孔体，将其与阴极导线相连，最后经封装而制成的。

20

粉末的初始颗粒尺寸和烧结后尺寸(烧结体是较小的初始颗粒的集合)及粉末的初始颗粒尺寸分布和烧结体的尺寸分布对于用以制造多孔体的后续烧制过程的效率和(有效性)来说重要因素，而且对于该功能性的产物，如带有该多孔体的电解质电容器的电性能也是重要因素。

25

在试图得到具有合乎要求的、适用于生产电容器电极及类似产品的特性钽金属粉末的过程中，现有技术的粉末受到其生产方法的限制。比如，现在通常用下述两方法中的一种来生产钽粉：机械方法或化学方法。机械方法所包括的步骤为：用电子束熔化钽而形成锭，使该锭氢化，碾压此氢化物，然后脱氢，粉碎和热处理。这种方法一般产生高纯度的粉末，它用于要求高电压和高可靠性的电容器应用场合。但这种机械方法的生产成本很高。此外，用机械方法生产的钽粉的表面积小。

30

其它常用的生产钽粉的方法是化学法。在本技术领域中有若干生产适用于电容器的钽粉的方法。授予 Vartanian 的美国专利 US.4,067,736 和授予 Rerat 的美国专利 US.4,149,876 详细地公开了这种化学的生产方法，它包括 Na 还原 K_2TaF_7 。在授予 Bergman 等人的美国专利 US.4,684,399 和授予 Chang

的美国专利 US.5,234,491 中的背景技术部分也谈到了对这类典型技术的述评。

用化学法生产的钽粉对电容器非常适用，因为其表面积比机械法生产的粉末的表面积大。化学法通常都包括用还原剂还原钽的化合物。典型的还原剂包括 H 和活泼的金属，如 Na、K、Mg 和 Ca。典型的钽的化合物包括，但不限于， K_2TaF_7 、 Na_2TaF_7 、 $TaCl_5$ 、 TaF_5 、及它们的混合物。用得最普遍的化学方法是用液态 Na 还原 K_2TaF_7 。

所得到的化学还原粉末在本文中被称为“基本部分粉末”(basic lot powder)，而且一般包含较小的初始钽粉的团块或集合体。在本文中，这些集合体或团块被称为“基本部分团块”(basic lot agglomerates)。这些基本部分团块中的初始颗粒尺寸一般为约 $0.1-5 \mu m$ 。作为对比例，在图 1 中示出了常规钽粉的基本部分团块的尺寸分布。基本部分粉末中的基本部分团块尺寸分布一般是多分散的，而且大致是双峰的。作为本文的定义，术语“多分散的”指的是数值范围分布很广，而“双峰的”指的是该分布有两个峰值(即有两个不同的，比相邻的值明显地更为突出的值)。

基本部分粉末一般都经热处理，辗压或粉碎及脱氧(如与 Mg 反应)。在本文中，有时将所得的产品称为“经热处理和脱氧的产品”，或“成品粉末”，它一般包含一些可在本文中被称为“经热处理和脱氧的团块”的团块。

这种类型的产物可经压制和烧制以制成多孔体，如电容器的阳极。但用这种经热处理和脱氧的钽粉生产的电容器阳极烧结得不均匀，而且孔隙度是可变的。

上述方法通常用图 15 中的示意性方框图表示。

所得的成品钽粉的表面积对于生产电容器而言，是个重要的因素。钽(比如)电容器的电荷容量(CV)(一般按微法拉-伏特测量)直接与烧制后和阳极化后的阳极总表面积相关。具有大的表面积阳极的电容器是合乎要求的，因为表面积越大则电容器的电荷容量也越大。当然可通过增加每个团块中的粉末数量(克)来达到较大的净表面积。达到这一目的一种方法是通过在烧制前压制数量较大的钽粉来形成多孔团块。但这种方法是有限的，因为对于可被压成给定团块尺寸的粉末量有固有的限度。以高于常规的压缩比压成的团块，由于孔洞的闭合和不均匀，其阳极的孔隙度分布很差。对于使团块阳极和将其浸渍以形成阴极的步骤而言，开放的，均匀的孔隙是

重要的。

作为增加有于生产该团粒的钽粉量的替代方案，一直将研究的目标集中在寻找比表面积较高的钽粉上。通过提高这些粉末的比表面积，而使用数量较小的钽粉，就可得到电容较大的，比表面积较高的阳极。这些较高的电容一般按所产生的团块体积测量(如，CV/cc)。由于采用了表面积较大的钽粉，因而减小了电容器的尺寸，而又达到了相同的电容值。可供选择的是，按给定的电容器尺寸可达到更大的电容值。

尝试了各种将具有合乎要求的、小的初始颗粒尺寸的粉末产量变为最大，从而提高表面积的方法。比如，US.4,149,876(授予 Rerat)就涉及了控制还原过程中钽粉产物的表面积的技术，在上述过程中将液体 Na 加于 K_2TaF_7 和稀释盐的熔池中。

但各种生产表面积增大的粉末的其它的钽粉处理技术仍产生尺寸分布很宽的，而且是多分散成品钽粉。

本发明包括按一定尺寸制造钽粉的方法。该方法包括在热处理之前将具有团块的钽粉粉碎，所述团块包含较小的初始颗粒，如，那些用化学还原而产生的颗粒(如热团块)。

按某一实施方案，本发明的方法产生一种钽粉，它包含较小颗粒的团块，该方法所生产的钽粉具有这样的经粉碎的团块的尺寸分布：其 Volume Mean Diameter(体积平均直径)，MV(以 μm 计，用光扫描技术，如 Microtrac 分析测量)与比表面积 BET(m^2/g)之积 $<$ 约 25。

按本发明的一优选实施方案，将该团粉碎从而产生一种钽粉，其被粉碎的团块尺寸分布在某种范围内。

优选，按本发明生产的产物是这样一种钽粉，它在全部生产阶段，即制成一定尺寸(如通过粉碎而松开)，热结块(即热处理)和脱氧后都具有相对有限的，更好是单峰的团块尺寸分布。这种所得的粉末有高的表面积、高纯度，良好的流动性，而且经过烧制，显示出带有高孔隙度的受控的收缩。

本发明还包括被制成一定尺寸的，经热处理的基本部分的钽金属粉，它具有这样的团块颗粒的尺寸：其中 Volume Mean Diameter, MV(本文中用 μm 表示)与比表面积，BET(本文中用 m^2/g 表示)之积在约 90 - 约 250 的范围内。还提供了经脱氧的，制成一定尺寸和结团的钽粉，其中 Volume Mean Diameter, MV 与比表面积，BET 之积在约 90 - 约 250 的范围内。

本发明还包括用按本发明处理过的粉末制成的经烧制的多孔体，用这种粉末制成的电容器电极及包含这种电极的电容器。这类电极及电容器(但本发明的改进除外)，如示于 US.5,217,526 中，所述电极和电容器是共同工作的，所述专利中的主要公开内容经参考已结合在本文中。在一实施方案中，这类电容器可用按本发明基本上在其任何阶段处理过的基本部分粉末，按作为参考文献和述于上述专利 4 栏，28-50 行的方法，制成。

应理解的是，上述的一般陈述及以下的详细描述都是举例性的，而不是对本发明的限制。

结合附图，通过下文的详细描述将会更好地理解本发明。

10 图 1 展示了通过粉碎本发明的基本部分粉末所得到基本部分团块的狭窄的、大致为单峰的尺寸分布，相比于未经粉碎的基本部分粉末中的，基本部分团块的多分散的和大致为双峰分布。

15 图 2 展示了作为(Vortec)研磨设备转速的函数的，按本发明方法得到的基本部分尺寸分布变化，与未按本发明处理的基本部分团块的多分散分布的对比。

图 3 展示了作为(Vortec)研磨设备转速的函数的，按本发明的方法制成一定尺寸的基本部分粉末的 Scott Bulk Densities(斯科特堆集密度)的变化。

20 图 4 展示了通过使按本发明的方法制成一定尺寸的基本部分粉末热结团及脱氧所得到的成品粉末中的，经热处理和脱氧的团块尺寸分布变化与由未按尺寸制造的，经热结团和脱氧的基本部分粉末制得的成品粉末中的经热处理和脱氧的团块尺寸分布的对比。

图 5 展示了作为热结团温度的函数的，用按本发明方法制成一定尺寸的基本部分粉末生产的成品粉末中团块尺寸分布的变化。

25 图 6 展示了通过使按本发明方法制成一定尺寸的基本部分粉末，在过筛前后，如图 5 所示，于 1250 °C 热结团 30 分钟，然后脱氧而产生的成品粉末中的团块尺寸的变化。

图 7 将按本发明制备成一定尺寸的基本部分粉末中的基本部分团块尺寸分布，在按本发明热结团和脱氧前后进行对比。

30 图 8 展示了用按本发明制成一定尺寸、经热结团和脱氧而产生的阳极的强度分布图。

图 9 展示了按本发明制成一定尺寸，经热结团和脱氧的基本部分粉末

的模具填充率。

图 10 展示了作为已按本发明制成一定尺寸，经热结团和脱氧的基本部分粉末的 BET 表面积函数的 Scott Bulk Densities。

5 图 11 展示了作为已按本发明制成一定尺寸，经热结团及脱氧的基本部分粉末的比电容函数的模具填充率。

图 12 展示了作为用已按本发明制成一定尺寸，经热结团及脱氧的基本部分粉末及用按常规方法制成的粉末制成的阳极的烧结密度函数的体积效率。

10 图 13 展示了与试样 ID * A2-B 相对应的，未制成一定尺寸的基本部分钽粉的扫描电镜显微照片。

图 14 展示了与试样 ID * A2-BD 相对应的，按本发明制成一定尺寸后的基本钽粉的扫描电镜的显微照片。

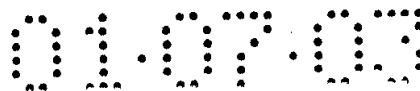
15 图 15 是示意性流程图，它说明生产适用于生产电容器电极及其它制品的高表面积钽粉的常规方法，所述钽粉来自化学还原的钽基本部分粉末，它含有较小钽颗粒的团块。

图 16 是说明本发明的一实施方案的示意性流程图。

下面所讨论的尺寸分布范围被定义为所讨论的具体粉末的 D10-D90 值间的范围，其中 D10 和 D90 值被定义为这样的尺寸值：10 % (体积) 和 90 % (体积) 的颗粒和团块的直径分别为此值。

20 在确定和评价按本发明的方法制成一定尺寸的钽粉的分析性能和物理性能时，采用如下的实验程序。用氮 Brunauer, Emmett, Teller (BET) 方法，用 Quantachrome Monosorb Surface Analyzer Model MS12 进行钽粉的表面积测定。钽粉纯度用色谱仪，用本技术中已知的，对 Fe、Ni、Cr 和 Mo 有 5ppm 的探测精度的方法测定。

25 除试样 ID * A2-BDR 外，本文所讨论的全部颗粒尺寸均按 Microtrac 分析法，用 Leeds & Northrup Microtrac II Model 7998 分析仪，在未用分散剂时测量的。测量程序包括往试样容器中去离子水及取背景读数的步骤。将被测的钽粉加在试样容器中，直至该分析仪的加入量指数窗显示试样浓度为 0.88-0.02(T) 时为止，读取此时的颗粒尺寸读数并立即记录。试样 ID *
30 A2-BDU 的颗粒尺寸分布用上述的 Microtrac 分析仪，用 Leeds & Northrup II Model 7998，但以用超声波分散过的颗粒进行测量。试样 ID * A2-BDR



的颗粒尺寸用 Malvern Instruments Master Sizer X Ver.1.2b 测量。

5 本发明旨在按一定尺寸生产钽粉，所述钽粉中包含产生钽粉的较小颗粒的团块，其团块尺寸分布为体积平均直径乘比表面积之积(MV × BET)在约 90 - 约 250 的范围内。本发明的按一定尺寸制成的钽粉特别适用于作电容器。按本发明制成的一定尺寸的钽粉最好是块团尺寸分布狭窄，更好是单峰分布的钽粉。

10 在本发明的实施方案中，按一定尺寸制造的方法包括取得含钽的基本部分粉末的步骤，该粉末具有基本部分的团块，而在进行任何热处理或烧结作业前的(立即或其它情况)，本方法中任何点上都达到狭窄的团块尺寸分布。这一步骤最好通过将钽的基本部分粉末粉碎以产生一种粉碎状的粉末而完成的，所述的粉碎状粉末中经粉碎的团块尺寸为约 0.01 - 约 20 μm，中等尺寸为 3-5 μm。这些粉碎后的基本部分的团块尺寸可见于图 14，该图是用试样 ID # A2-BD 制成一定尺寸的钽的基本部分粉末的放大 15000 倍的扫描电镜的显微照片。作为对照，图 13 展示了与未按一定尺寸制造的，与试样 15 ID # A2-B 相对应的钽的基本部分粉末的放大 15000 倍的扫描电镜显微照片。从这些显微照片可见：按本发明方法制成一定尺寸的粉末中有小得多的，而且更均匀的团块尺寸，该尺寸中包含数目较少的初始颗粒。

20 图 1 展示了按本发明方法所达到的，窄的和单峰的基本部分团块的尺寸分布，其中用 Waring Model 31BL40 高速实验室搅拌器作高剪切设备以完成湿粉碎。图 2 中展示了用本发明方法所达到的，窄的和单峰的基本部分团块的尺寸分布，其中用 Vortec 冲击研磨设备完成干粉碎。这些分布使得后续粉末热结团(即热处理)及压块的烧制可以受控的方式完成。按本发明，高剪切研磨法是最可取的，因为它们所产生的粉末的尺寸分布是如图 1 所示的狭窄和单峰分布。这些高剪切法用具有高速叶片的设备进行，所述叶片以足以形 25 成机械地和水力学地破坏冶金学结合颗粒的切应力的速度旋转。通常采用的末端速度为约(3000 - 约 4000) × 30.48cm/分(3000 - 约 4000 英尺/分)。虽然不尽人意，但发现本发明的冲击破碎法也是有效的，因为它产生了尺寸分布如图 2 所示的粉末。该分布虽然不是全然单峰的，但仍是狭窄的，从而体现出本文所讨论的附带的好处。

30 图 4 展示了用常规方法生产的成品粉末中的团块尺寸分布(“对比例”曲线)和用按本发明(用高剪切混合器)制成一定尺寸的基本部分的粉末制成

的成品粉末中的团块尺寸分布。常规方法导致多分散的分布，而本发明方法导致狭窄的分布，它具有一个细的“尾巴”，它在全部分布中只占很小的体积%。图7展示了狭窄的，基本团块的尺寸分布，这归因于已按本发明制成一定尺寸的基本部分的粉末；以及狭窄的和单峰的团块尺寸分布，这归因于按本发明制成一定尺寸，热结团及脱氧的基本部分的粉末。

10 如上所述，为达到均匀的烧制和保持最大的表面积，具有狭窄的团块尺寸分布的金属粉末是优选的，单峰的和狭窄的分布最优选。此外，因为电容器制造者将这些粉末压制和烧制成较小的团粒尺寸，所以受控的收缩和孔隙度是重要的。现已发现，按本发明处理的粉末产生了这样的成品粉末：它具有窄的，更优选是狭窄而单峰的尺寸分布，这与具有多分散尺寸分布的常规粉末相比，更有利于控制烧制。单峰的尺寸分布被定义为这样的尺寸分布：它们具有类似于，比如，图4和5中所示的，符合本发明的成品粉末的那些尺寸分布的分布图。

15 因为收缩是颗粒直径的函数，所以颗粒尺寸分布宽的颗粒一般导致阳极收缩量的变化，这又导致很大程度的不均匀性和形成闭合的孔。从理论上讲，因为这种粉末具有狭窄的颗粒尺寸分布，所以均匀的收缩将导致了用这些粉末构成的阳极。因此，与用常规的多分散钽粉所生产的电容器相比，用按本发明制得的粉末所生产的电容器显示出带有高孔隙度的受控的收缩，及均匀的孔隙尺寸分布。

20 本发明的粉碎过程是通过使含有小颗粒的团块的钽粉在湿或干的条件下经受高剪切或冲击应力而完成的。下面的实施例说明本发明的湿和干的两种粉碎方法，虽然优选的欲被制成一定尺寸的金属粉是用化学还原法产生的钽的基本部分的粉末，但用其它方法生产的其它金属粉末也可用本文上述方法制成一定的尺寸是可以想见的。因此，本发明不限于下文设定的特定的实
25 施例，而是可与本领域中普通技术人员公知的其它金属粉一起使用。

欲在以下实施例中制成一定尺寸的钽的基本部分粉末，即按化学还原直接产生的较小颗粒的团块是用上文背景技术部分中所论及的常规钠还原法生产的。这类基本部分团块一般落入两个初始颗粒尺寸范围中，每个范围都具有多分散的，大致为双峰的基本部分团块尺寸分布。制备5种具有高表
30 面积的基本部分粉末(标记是部分A1、A2、A3、A4和A5)，它们的基本部分团块尺寸分布范围为约2 - 约132 μm 。为确定基本部分粉末中的初始

颗粒尺寸的效果，还制备了第 6 种基本部分粉末(标记为 B1)，其基本团块尺寸分布范围为约 5 - 约 95 μm 。这些基本部分粉末的尺寸分布及斯柯特 (Scott) 密度数据被示于表 2 中。

可理解的是，虽然这些颗粒尺寸分布数据和图被示为下限为 1，但本发明无意受此限制。这原因是 Leeds & Northrup Microtrac II Model 7998 不能测出 $< 1 \mu\text{m}$ 的颗粒尺寸。用 Malvern Instruments Master Sizer X Ver 1.2b(能测量低到 0.02 μm) 测定的试样 A2-BDR 作为一个例子被提供，它说明了本发明可达到尺寸范围下限。然后将基本部分的粉碎分成 2 个试样组。再按下述方法粉碎。

10 1. 湿粉碎法

A) 用 Waring laboratory Blender 进行的湿粉碎

将各 100g 的基本粉末 A3 和 A4 试样分别与 500ml 冷的(即室温)去离子水混合，然后在 Waring Model 31BL40 高速实验室混合机中粉碎。以设定为 20000rpm 的最高转速粉碎该粉末与水的混合物达 10 分钟。重复这一过程，直至产生 22.7kg(50 磅)制成了一定尺寸的粉末为止。将所得的经剪切的粉末过滤、酸沥滤、冲洗、干燥，再分成数个试样，它们随后以不同的热结团温度经受热处理。对于取自 A3 组(试样 ID # A3-BD)的试样所用的热处理周期为 1200 $^{\circ}\text{C}$ ，60 分(试样 ID # A3-BDH1)；1250 $^{\circ}\text{C}$ ，60 分(试样 ID # A3-BDH2)和 1350 $^{\circ}\text{C}$ ，60 分(试样 ID # A3-BDH3)。取自 A4 组(试样 ID # A4-BD)的试样经如下的热处理：1230 $^{\circ}\text{C}$ ，60 分(试样 ID # A4-BDH1)。热处理前、后基本部分粉末的性能列于表 2 中，而推导出来的参数列于表 3 中。

B) 用 Ross laboratory High-Shear Model 100 LC Mixer 进行的湿粉碎

将 2500ml 冷的去离子水置于 1 升的不锈钢烧杯中。再将此不锈钢烧杯置于水浴中并置于转速设定为 500rpm 的 Ross LC 混合器的转子之下。将各 1000g 的基本部分粉末 A1 和 B1 缓慢地加于此去离子水中，同时以 500rpm 的转速混合。将此混合器转速升至最高设定值(10000rpm)，然后混合总共约 60 分的时间。持续加水以保持冷浴。然后过滤此粉末，用酸的混合物(如稀释的王水)沥滤以去除任何杂质，然后干燥。

然后将所得的经剪切的粉末分成各种试样，它们将在不同的热结团温度下经受热处理。对取自 B1 组的试样(试样 ID # B1-BD)所用的热处理周期为：1400 $^{\circ}\text{C}$ ，30 分(试样 ID # B1-BDH3)和 1500 $^{\circ}\text{C}$ ，30 分(试样 ID # B1-BDH4)。

取自 A1 组的试样(试样 ID # A1-BD)经 1200 °C、30 分的热处理(试样 ID # A1-BDH1)。热处理前、后的基本部分粉末的性能列于表 2，而推导出的参数列于表 3。

5 C) 用 Commercial Grade Ross Model 105ME High Shear Mixer 进行的湿粉碎

将 10 加仑去离子水置于转速设定为 500rpm 的 Ross 105/混合器的转子下的容器中。将 22.7kg(50 磅)基本部分粉末 A2 缓慢地加于该去离子水中，同时以最高速度混合(约 3000rpm，这相当于 $3500 \times 30.48\text{cm/分}$ (3500 英尺/分)的尾端速度)。总共持续约 90 分的混合，此时将水滗去，并过滤此粉末。10 然后用酸的混合物洗涤此粉末以去除任何杂质。

然后过滤所得的经剪切的粉末，使之干燥再将其分成将以不同的热结团温度进行热处理的试样。对取自 A2 组(试样 ID # A2-BD)的试样所用的热处理周期为 1250 °C、30 分(试样 ID # A2-BDH1)和 1350 °C、30 分(试样 ID # A2-BDH2)。基本组粉末的热处理前后的性能列于表 2，而推导出的参数列于表 3 中。对于基本部分粉末 A2 而言，试样 ID # A2-BD 的颗粒尺寸分布用标准的 Microtrac 分析测量，它测量穿过粉末在水中的悬浮液的激光的散射。

D) 湿基本部分粉末的球磨

在 1 加仑的球磨机中，一半装入直径 1.27cm(1/2 英寸)的不锈钢球。然后加入 600ml 水和 285g 基本部分粉末。该球磨机转动 16 小时，然后将所得的钽粉洗涤和过滤。

II. 干粉碎法

获得一种经水洗、酸沥滤和干燥的，按常规钠还原法制得的基本部分粉末 A5。选择具有高氢浓度(虽然低 H 浓度的粉末也能用，但最好是约 1500ppm)的粉末，以便使之易碎。这种基本部分粉末原料的数据示于下面的表 1 中。25 在一 M1 磨机中按单道 Vortec 磨制法碾磨该基本部分粉末，而产物收集在旋风分离回收系统中。将 2.25kg(5 磅)的 A5 组基本部分粉末各以如下选定的速度处理：5000、7500、10000、15000、及 20000rpm。

Vortec 磨制的试样的 Scott 密度、氧含量、D10、D50、D90 及 Volume Mean Diameter(MV, 体积平均直径)数据列于下面的表 1 中。

30

表 1

ID	RPM	Scott g/cm ³	D10 μ m	D50 μ m	D90 μ m	MV μ m
----	-----	-------------------------	---------	---------	---------	--------

		(× 1/0.028)				
A5-B	原料基本部分	15.2	3.03	20.95	81.29	32.31
A5-	5000	18.8	2.13	6.56	37.21	13.21
BD1						
A5-	7500	22.7	2.02	4.96	21.48	9.34
BD2						
A5-	10000	21.1	1.81	3.68	15.68	7.11
BD3						
A5-	15000	24.0	1.71	3.54	15.91	6.64
BD4						
A5-	20000	27.5	1.44	2.87	9.92	4.26
BD5						

这些经 Vortec - 研磨的粉末的尺寸分布范围示于图 2，而 Scott 密度示于图 3。

虽然用上述各种粉碎方法说明了本发明的方法，但其它的方法，如超声研磨及喷射研磨也可采用。

5 III. 经粉碎和热处理部分的脱氧

试样取自各经粉碎和热处理的基本部分粉末，然后使其经受 Mg 脱氧，所述的粉末来自 A1、A2、A3、A4 和 B1 组。在这种处理时，将少量 Mg 金属粉(如 1-2 % (重量))与经热处理的钽粉混合。将此混合物从约 800 °C 加热到 1000 °C，以便与 Mg 反应及降低成品钽粉中的氧含量。接着将该钽粉沥滤和干燥。与在全部生产阶段中的这些粉末相对应的原始数据(即，烧制后、热处理后及脱氧后的经还原的基本粉末的数据)示于表 2。推导出的参数示于表 3。

下面各表中的试样标号由指代基本部分粉末号的字头和指代对钽粉所进行的处理的词尾组成。该标号缩写如下：

- 15 B = 基本部分粉末；
 BD = 已按一定尺寸制成的基本部分粉末；
 BDH[#] = 已按一定尺寸制成并经热处理的基本部分粉末(热处理[#]通过后续的处理步骤对该样进行)；

BDH[#]M = 已按一定尺寸制成，经热处理和脱氧的基本部分粉末；

BDH[#]MS = 已按一定尺寸制成，经热处理、脱氧和过筛至约 500 目的基本部分粉末；

BH[#]M = 已经热处理和脱氧的基本部分粉末；

- 5 因此，作为例子，试样 ID[#]A4-BDH1M 是得自 A4 组的，已按一定尺寸制成的，经 1230 °C, 60 分热处理及脱氧的基本部分粉末。

表 2

	试样	BET m ² /g	D10 μ m	D50 μ m	D90 μ m	MV μ m	模具填充 mg/s	Scott g/ cm ³ (\times 1/0.028)
基本部分	A1-B	1.13	2.61	13.86	69.26	25.43		17
基本部分	A2-B	1.17	3.31	26.28	93.64	37.68		16
基本部分	B1-B	0.95	5.14	33.56	95.31	42.20		19
基本部分	A3-B	1.14	3.27	21.55	79.09	32.15		13
基本部分	A4-B	1.32	3.20	33.26	131.8 8	53.05		14
DA Ross 100LC	A1-BD	1.14	1.77	3.67	13.58	5.91		33
DA Ross 105ME	A2-BD	1.18	2.14	5.33	18.41	8.75		32
DA Ross 105ME	A2-BDU	1.18	1.39	2.94	10.28	4.52		32
DA Ross 100LC	B1-BD	0.99	2.04	5.81	15.53	7.39		32
DA Waring	A3-BD	1.10	1.81	3.44	10.53	5.41		31
DA Waring	A4-BD	1.33	1.83	3.54	9.89	4.86		25
DA Ross 105ME	A2-BDR	1.18	0.19	0.41	0.98	0.41		

HT 1200 C 30 分	A1-BDH1	0.92	10.32	201.56	347.1 4	193.1 3		38
HT 1250 C 30 分	A2-BDH1	0.70	7.58	111.69	299.7 1	129.5 8		27
HT 1350 C 30 分	A2-BDH2	0.51	13.62	135.56	300.0 5	142.3 2		33
HT 1400 C30 分	B1-BDH3	0.47	10.47	132.39	301.5 5	138.2 9		42
HT 1500 C 30 分	B1-BDH4	0.33	17.83	158.38	326.3 4	162.9 7		49
HT 1200 C 60 分	A3-BDH1	0.89	3.61	107.77	286.5 0	122.5 6		28
HT 1250 C 60 分	A3-BDH2		43.54	204.71	345.3 3	200.6 7		34
HT 1350 C 60 分	A3-BDH3	1.22						38
HT 1230 C 60 分	A4-BDH1		4.68	101.39	289.8 6	121.5 0		26
经脱氧	A1-BDH1M	1.07	11.71	203.74	346.7 9	198.2 4	142	48
经脱氧	A2-BDH1M	0.71	8.26	156.63	329.5 9	156.8 9	25	35
经脱氧	A2-BDH2M	0.60	12.04	159.41	314.0 9	157.1 9	80	41
经脱氧	B1-BDH3M	0.55	10.77	137.89	327.9 8	149.9 6	142	45
经脱氧	B1-BDH4M	0.42	21.74	190.31	356.6 2	190.1 7	302	52
经脱氧	A3-BDH1M	0.96	46.46	207.90	339.1 0	202.4 8	63	38

经脱氧	A3-BDH2M	0.92	44.9	192.64	331.1	190.7	160	40
						3		
经脱氧	A3-BDH3M	0.68	73.43	202.92	335.9	203.6	632	47
					4	5		
经脱氧	A4-BDH1M	1.07	5.89	142.92	316.6	146.9		31
					7	9		
经筛分	A3-BDH1MS		85.16	212.55	342.1	214.2	345	
						9		
经筛分	A3-BDH2MS		84.92	199.96	333.9	204.1	634	
					4	4		

表 3

	试样 ID	BET X MV	流动性/BET	Scott/BET($\times 1/0.028$)
基本部分	A1-B	29		15
基本部分	A2-B	44		14
基本部分	B1-B	40		20
基本部分	A3-B	37		11
基本部分	A4-B	70		11
DARoss100LC	A1-BD	7		29
DARoss105ME	A2-BD	10		27
DARoss105ME	A2-BDU	5		27
DARoss100LC	B1-BD	7		32
DAWaring	A3-BD	6		28
DAWaring	A4-BD	6		19
DARoss105ME	A2-BDR	0.48		
热处理 1200C30分	A1-BDH1	178		
热处理 1250C30分	A2-BDH1	91		
热处理 1350C30分	A2-BDH2	73		
热处理 1400C30分	B1-BDH3	65		
热处理 1500C30分	B1-BDH4	54		
热处理 1200C60分	A3-BDH1	109		

热处理 1250C60 分	A3-BDH2			
热处理 1350C60 分	A3-BDH3			
热处理 1230C60 分	A4-BDH1			
经脱氧	A1-BDH1M	212	133	45
经脱氧	A2-BDH1M	111	35	49
经脱氧	A2-BDH2M	94	133	68
经脱氧	B1-BDH3M	82	258	82
经脱氧	B1-BDH4M	80	719	124
经脱氧	A3-BDH1M	194	66	40
经脱氧	A3-BDH2M	183	167	42
经脱氧	A3-BDH3M	138	929	69
经脱氧	A4-BDH1M	135		
经筛分	A3- BDH1MS			
经筛分	A3- BDH2MS			

表 4 列出了未制成一定尺寸的, 对比的基本部分钽粉末试样的性能。这些试样是上述用常规 K_2TaF_7 的钠还原法生产的。表 5 展示了这些用常规方法生产的, 未经粉碎的对比试样的推导出来的参数。

5

表 4

ID	D10	D50	D90	MV	BET	Scott	流动性
	μm	μm	μm	μm	m^2/g	g/cm^3 ($\times 1/0.028$)	mg/s
E1-BHM	16.32	66.25	203.42	88.10	0.48		
E2-BHM	16.19	60.83	186.35	82.86	0.48		
E3-BHM	17.03	65.26	187.64	86.11	0.48		
E4-BHM	15.97	60.67	173.11	79.82	0.48		
D1-BHM	15.62	63.05	183.27	83.69	0.65		
D2-BHM	17.78	74.88	218.59	96.22	0.65		

D3-BHM	14.43	59.09	166.74	76.69	0.65		
D4-BHM	15.44	70.75	258.86	105.93	0.65		
D5-DHM	15.60	60.62	234.64	94.80	0.65		
D6-DHM	18.14	73.83	206.59	92.87	0.65		
C1-BHM	13.29	57.88	207.18	84.06	0.45		
C2-BHM	11.59	46.63	140.04	61.77	0.45		
C3-BHM	13.19	54.82	179.08	78.26	0.45		
C4-BHM	13.02	53.82	178.02	77.19	0.45		
B2-BHM	10.75	46.40	153.56	65.50	0.66		
B3-BHM	10.77	48.21	164.18	69.77	0.66		
B4-BHM	10.81	47.87	162.79	69.14	0.66		
B5-BHM	9.98	42.36	161.64	65.81	0.66		
B6-BHM	10.62	47.54	174.59	71.40	0.66		
B7-BHM	10.71	49.00	190.63	75.12	0.66		
A5-BH1M	9.44	44.31	202.52	75.82	0.82	24.58	61
A5-BH1M	8.98	44.39	204.32	76.19	0.87	26.71	66
A5-BH2M	10.04	44.02	174.78	71.31	0.65	27.19	80
A5-BH2M	10.21	62.41	259.05	101.93	0.82	27.83	96
A5-BH3M	11.81	64.22	240.37	97.74	0.68	34.83	137
A5-BH3M	16.08	95.97	283.58	123.93	0.61	40.42	251
A5-BH4M	15.24	107.35	290.80	130.06	0.52	41.26	186
A5-BH4M	13.96	76.85	243.71	104.75	0.56	43.81	244
A5-BH1M	9.44	50.64	204.68	79.76	0.74	30.91	107
A5-BH1M	10.87	62.58	247.03	99.24	0.85	29.01	95
A5-BH2M	11.13	49.67	199.15	77.61	0.67	32.31	137
A5-BH2M	10.92	57.39	233.37	92.66	0.71	32.84	132
A5-BH3M	16.67	108.95	281.18	128.57	0.61	39.69	209
A5-BH3M	12.27	54.99	216.16	84.70	0.54	44.78	263
A5-BH4M	20.67	108.85	301.13	134.72	0.46	49.39	338
A5-BH4M	27.04	145.72	322.44	159.47	0.52	44.92	386

表 5

ID	MV * BET	Scott/BET($\times 1/0.028$)	流动性/BET
E1-BHM	42		
E2-BHM	40		
E3-BHM	41		
E4-BHM	38		
D1-BHM	54		
D2-BHM	63		
D3-BHM	50		
D4-BHM	69		
D5-DHM	62		
D6-DHM	60		
C1-BHM	38		
C2-BHM	28		
C3-BHM	35		
C4-BHM	35		
B2-BHM	43		
B3-BHM	46		
B4-BHM	46		
B5-BHM	43		
B6-BHM	47		
B7-BHM	50		
A5-BH1M	62	30	75
A5-BH1M	66	31	76
A5-BH2M	46	42	123
A5-BH2M	84	34	117
A5-BH3M	66	51	202
A5-BH3M	76	66	412
A5-BH4M	68	79	357
A5-BH4M	59	78	436

A5-BH1M	59	42	144
A5-BH1M	84	34	112
A5-BH2M	52	48	205
A5-BH2M	66	46	186
A5-BH3M	78	65	343
A5-BH3M	46	83	486
A5-BH4M	62	107	736
A5-BH4M	83	86	743

表 1、2、3、4 和 5 中的数据用于绘制图 1-7 中的曲线，它们说明在所有生产时期中的，具有狭窄团块尺寸分布的钽粉。

就经过 Vortec 磨机粉碎的粉末而言，对这些试样的分析表明：单道 Vortec 磨机减小了基本部分团块的尺寸，而同时增大了 Scott 密度，Microtrac 分析前、后的对比，提供于图 2 中，它表明当转速加大时，粉碎后向较细的基本部分团块尺寸飘移。作为一个具体的例子，未制成一定尺寸的基本部分粉末试样与以 20000rpm 制成一定尺寸的基本部分粉末试样的 Microtrac 分析对比表明，在约 $3 \mu\text{m}$ 处有一尺寸分布峰值，因为实际上在 Vortec 研磨之后没有 $> 30 \mu\text{m}$ 的颗粒，而未按一定尺寸制备的基本组则表明有大量的 $100 \mu\text{m}$ 或更大的团块。Vortec 研磨后所达到的 Scott 密度示于图 3。

很明显，Vortec 研磨能粉碎钽的基本部分粉末中的大的基本部分团块，而对粉末的化学性能无负面影响。本发明方法及作为结果的粉末的其它优点在下文中讨论。

IV 基本部分的化学纯度

在存有稀释的盐时，通过用 Na 还原 K_2TaF_7 所产生的钽的基本部分粉末一般都含有残留的杂质，如 Fe、Ni、 Na^+ 和 K^+ 。这些杂质对钽电容器的电性能是有害的。因为本发明的按一定尺寸制造的方法将较大的基本部分团块破碎，所以可相信，残留的杂质被释放出来，从而产生高纯度的钽粉。

V 成品粉末流动性的改善

由于用本发明的方法制成的粉末的团块尺寸分布，该粉末显示出在流动性方面的惊人改善。在精制阶段，用常规方法生产的粉末具有多分散的分布（见图 4）。用本发明方法制得的成品粉末在制成一定尺寸、热处理及脱氧后，具有基本上单峰的、狭窄的分布（见图 4）。图 5 展示了在按本发明生产成品粉

末时改变热处理温度的影响。

精制的(经热处理和脱氧的)粉末的流动性用模具充填实验测量。此实验与用钽粉制造电容器的条件十分相似。装有 40g 钽粉的料斗在 10 个直径 0.3175cm(0.125 英寸)的孔上通过, 这些孔在一行中彼此间距离 2.54cm(1 英寸), 平均通过时间为 2 秒。在每通过一次后测量填入 10 个孔中的粉末重量。将此过程持续到料斗空了为止。用回归分析计算平均速度(mg/s)。130-150mg/s 的模具充填速度对于高电容粉末而言是可取的, 而更高的模具充填速度则更好。表 7 对比了按本发明制成的粉末和常规粉末的模具充填流量。因为模具充填速度取决于粉末的比电荷(比电荷高的粉末充填速度低), 所以在表 6 中对比了具有类似比电荷的粉末, 并在图 11 中绘出了曲线。在图 9 中还按变化的 BET 值绘制了模具充填流量的曲线。

表 6

粉末	比电荷 (CV/g)1F-V/g	模具充填速度 mg/s	筛去 20 % 后的模具充填速度 mg/s
对比例	37900	50	86
A3-BDH1M	39671	160	-
A3-BDH1MS	39671	-	634
A3-BDH2M	40455	63	-
A3-BDH2MS	40455	-	345
对比例	34000	55	125
A3-BDH3M	31985	632	不够细至筛分

(*): 通过筛分去掉 - 500 目部分

对于常规粉末而言, 筛去细粉一直是改善流动性的一种方法。但如于表 6 中所见, 这种改善是有限的。也评价了筛分按本发明方法所生产的粉末的效果。已发现, 可通过少量筛分改善本发明的, 经粉碎的粉末的流动性。表 6 表明了通过筛分所得到的对经粉碎的颗粒的尺寸分布的改进。可以通过筛分去掉该分布中的细的“尾巴”, 由于流动性大为提高, 后面留下真正的单峰的和狭窄的尺寸分布(见图 6)。

其它的优点体现在产率方面, 这是在按本发明筛分成品粉末时得到的。如从展示未经筛分的成品粉末的尺寸分布的图 4 中所见, 因为本发明的成品粉没有细的尾巴(它占有整个分布中的小的%(体积)), 所以筛分后留下大量的

可用的粉末。相反，当筛至同样的目数时，筛分具有多分散的尺寸分布的常规成品粉末，则去掉了大量的粉末。此外，甚至在将常规粉末筛至相同的目数后，留下的粉末的尺寸分布仍不象得自筛分本发明的粉末所得的尺寸分布那样狭窄。

5 VI 包含按本发明制得的粉末的电容器

粉末的比电荷是用于制造电容器的粉末的一个重要方面。虽然通常用符号“CV/cc”指代比电荷，并以“ μ F-v/g”为单位来表示，但本领域中普通技术人员知道，粉末制造者常用的符号“CV/g”也是可用的，而且该符号用“ μ F - v/g”为单位表示。

- 10 为评价本发明粉末的性能，通过将按本发明生产的钽粉末和导线电极一起压制至密度为 5-7g/cc 的生材密度的团粒，在真空中以 1300-1500 °C 的温度烧制此团粒 10 分钟，产生有均匀的开放孔隙的多孔烧结体以产生长方形的电容器阳极(3.21mm × 3.21mm × 1.36mm 和 70mg)。通过将此多孔体浸于 0.1 % (体积) 的磷酸中，同时加 50-100V 电压使该多孔体阳极化。经阳极化，
- 15 冲洗及干燥后，首先对此阳极作漏电检测。采用 10 % (体积) 的磷酸实验溶液。将此阳极浸于该实验溶液中直至其顶部，然后施以最终形成电压 70 % 的电压(即，若以 50V 使之阳极化，此电压为 35V)20 分钟，然后测漏电。漏电测量完成后，用 1611B General Radio Capacitance Test Bridge 测量该阳极的比电荷。用本发明的粉末，用 50V 的形成电压生产的电容器一般为 20000 μ
- 20 F-V - 50000 μ F-V。

按同样的方法，用表 5 和 4 中的对比试样生产对比的电容器阳极。对用常规粉末和本发明粉末生产的电容器的物理和电性能进行评价。图 8 和 12 以曲线表示了这些数据，并用于在将钽粉制成一定尺寸的效果方面进一步解释本发明。图 8 表明该阳极在压至 6.0g/cc 的压制密度或高于此密度时的生材

25 强度为 \geq 11.35kg(25 磅)。这一生材强度对于制造电容器是适宜的。

图 12 将用本发明的粉末和用具有相同比电荷(CV/g)的常规粉末制成的阳极的体积效率作了对比。本发明的粉末的体积效率比常规粉末的高。可以认为这是本发明粉末的高的堆密度和高比电荷独特组合的结果。当压至压缩密度为 6.5g/cc 时，本发明粉末的孔隙度分布与在以同样的压缩密度压制常规粉末时所得的这一分布相同，而所述的常规粉末是用 325 目筛子筛去约 45

30 % (体积) 粉末的粉末。因此，达到了优于常规粉末的更高的体积效率。可以

相信，常规粉末若不经筛分则不能被压制到此压缩密度。一般来说，常规粉末仅能被压到 5-5.5g/cc 的压缩密度。

VII 更好的体积效率

高电容粉末的决定性参数是单位体积的电荷。电容器制造者可用较小的外壳尺寸满足这种电荷要求，条件是粉末制造者能提供 CV/cc 的粉末。如图 10 和 11 所示，按本发明制成的粉末的堆比重(1.25-3.44g/cc 或 20-55g/cm³(× 1/0.028)³)高于用常规方法制成的，具有类似的表面积的常规粉末的堆比重(1.25-1.6g/cc 或 20-25.6g/cm³(× 1/0.028))。因而，就相近的比表面积而言，用相同的压缩比，可将按本发明制成的粉末压至较高的密度。若将堆密度低而且尺寸分布不规则的常规粉末压至高的生材密度，则使孔隙闭合，从而使表面积和电容降低。本发明的粉末可在高压缩密度，如 6.5-7.0g/cc 下使用，而常规粉末只能在 5.0-5.5g/cc 下使用。

在图 12 中对电性能的改进作了最好的说明，它清楚地表明，就可比的比电荷而言，按本发明制成的粉末具有比常规粉末高的 CV/cc 值。

VIII 漏电数据

表 7 中所示的是用按本发明粉末制成的电容器的漏电数据。表 8 展示了用在 1400 °C 时烧制 30 分钟的试样 A6-BHM，1425 °C 烧制 30 分的试样 B8-BHM，及在 1450 °C 烧制 30 分的试样 A8-BHM 的常规粉末生产的电容器的对比漏电数据。根据比较具有相似电容值的电容器，用本发明粉末生产的电容器，即使在采用较低的烧制温度时也有相似的漏电值。比如，通过将本发明的粉末试样 ID # A3-BDH2M 压至 5.0g/cc 的压缩密度，在 1250 °C 时烧制 60 分钟，然后用 50V 的形成电压形成介电而产生的电容为 230587CV/cc 的电容器的 DC 漏电为 8.81(μ A/g)。该值与通过压制对比的粉末试样 ID # A6-BHM 至 5.0g/cc 的压制密度，在 1400 °C 烧制 30 分钟，然后用 50V 的形成电压形成介电而产生的电容为 219218CV/cc 电容器的 8.34(μ A/g)的 DC 漏电值相似。

表 7 本发明粉末的电性能

试样	压制	烧制	形成电压	电容	电容	DC 漏电	DC 漏电
	密度	温度		(CV/g)	(CV/cc)	(μ A/g)	(nA/CV)
	g/cc	C		μ F - V/g	μF - V/cc	(μ A/g)	(nA/μ F-V)
A3-BDH3M	5.0	1335	50V	37.781	193.336	8.51	0.23

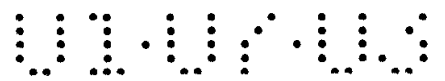
A3-BDH3M	5.3	1335	50V	37.315	204.339	6.92	0.19
A3-BDH3M	5.6	1335	50V	36.630	206.231	6.45	0.18
A3-BDH3M	5.9	1335	50V	35.972	218.161	6.79	0.19
A3-BDH3M	6.2	1335	50V	35.496	228.546	6.77	0.19
A3-BDH3M	6.5	1335	50V	36.649	235.006	6.47	0.19
A3-BDH3M	6.8	1335	50V	33.907	240.481	5.86	0.17
A3-BDH3M	5.0	1405	50V	31.985	178.636	3.05	0.10
A3-BDH3M	5.3	1405	50V	32.188	197.826	3.92	0.12
A3-BDH3M	5.6	1405	50V	30.838	193.516	3.21	0.10
A3-BDH3M	5.9	1405	50V	30.631	208.434	3.21	0.10
A3-BDH3M	6.2	1405	50V	30.323	215.536	3.12	0.10
A3-BDH3M	6.5	1405	50V	29.461	223.563	3.01	0.10
A3-BDH3M	6.8	1405	50V	28.653	224.043	2.93	0.10
A3-BDH2M	5.0	1335	50V	44.379	230.587	8.81	0.20
A3-BDH2M	5.3	1335	50V	43.745	240.597	9.73	0.22
A3-BDH2M	5.6	1335	50V	42.909	251.414	10.00	0.23
A3-BDH2M	5.9	1335	50V	41.823	259.480	11.18	0.27
A3-BDH2M	6.2	1335	50V	40.903	267.635	9.27	0.23
A3-BDH2M	6.5	1335	50V	39.957	273.538	9.37	0.23
A3-BDH2M	6.8	1335	50V	38.834	277.314	7.78	0.20
A3-BDH2M	5.0	1405	50V	39.671	225.480	5.43	0.14
A3-BDH2M	5.3	1405	50V	38.457	238.294	5.26	0.14
A3-BDH2M	5.6	1405	50V	38.341	245.951	4.46	0.12
A3-BDH2M	5.9	1405	50V	36.599	253.667	5.99	0.16
A3-BDH2M	6.2	1405	50V	35.384	255.670	4.58	0.13
A3-BDH2M	6.5	1405	50V	34.213	259.599	4.70	0.14
A3-BDH2M	6.8	1405	50V	33.440	264.503	4.43	0.13
A3-BDH1M	5.0	1335	50V	48.522	254.164	9.11	0.19
A3-BDH1M	5.3	1335	50V	44.993	249.621	15.29	0.34
A3-BDH1M	5.6	1335	50V	44.031	259.137	7.63	0.17



A3-BDH1M	5.9	1335	50V	42.840	269.655	8.55	0.20
A3-BDH1M	6.2	1335	50V	42.138	275.377	9.53	0.23
A3-BDH1M	6.5	1335	50V	40.528	283.633	7.35	0.18
A3-BDH1M	6.8	1335	50V	39.560	288.373	11.85	0.30
A3-BDH1M	5.0	1405	50V	40.455	236.047	4.58	0.11
A3-BDH1M	5.3	1405	50V	39.628	243.384	5.09	0.13
A3-BDH1M	5.6	1405	50V	38.564	254.105	4.21	0.11
A3-BDH1M	5.9	1405	50V	37.257	260.455	5.15	0.14
A3-BDH1M	6.2	1405	50V	36.691	260.742	4.48	0.12
A3-BDH1M	6.5	1405	50V	34.601	268.759	3.98	0.12
A3-BDH1M	6.8	1405	50V	33.623	270.767	4.24	0.13
A1-BDH1M	6.0	1360	50V	43.601	277.392	9.03	0.21
A1-BDH1M	6.0	1440	50V	35.949	263.272	5.43	0.15
A1-BDH1M	6.0	1360	70V	37.497	239.325	13.35	0.36
A1-BDH1M	6.0	1440	70V	30.868	223.802	8.29	0.27
B1-BDH3M	6.0	1360	50V	28.220	175.130	4.62	0.16
B1-BDH3M	6.0	1360	70V	25.668	158.614	8.48	0.33
B1-BDH3M	6.0	1440	50V	25.593	167.204	3.62	0.14
B1-BDH3M	6.0	1440	70V	23.700	152.069	4.97	0.21
B1-BDH4M	6.0	1440	50V	20.786	129.444	3.01	0.15
B1-BDH4M	6.0	1440	70V	19.495	121.123	3.18	0.17
B1-BDH4M	6.0	1360	70V	20.332	122.442	5.26	0.26
B1-BDH4M	6.0	1360	50V	21.880	131.275	4.14	0.19

表 8 - 现有技术及对比例粉末的电性能

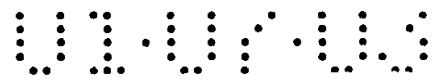
试样	压制	烧制 温度 C	形成 电压	电容	电容	DC 漏电	DC 漏电 (nA/CV)
	密度 g/cc			(CV/g)	(CV/g)		
				μ F - V/g	μ F - V/cc		(nA/ μ F-V)
A6-BHM	5.0	1335	50V	40.268	203.417	5.97	0.15
A6-BHM	5.3	1335	50V	39.725	211.395	5.46	0.14
A6-BHM	5.6	1335	50V	39.110	220.081	6.23	0.16



A6-BHM	5.9	1335	50V	38.366	227.477	6.36	0.17
A6-BHM	6.2	1335	50V	37.704	234.021	6.72	0.18
A6-BHM	6.5	1335	50V	36.885	241.628	5.55	0.15
A6-BHM	6.8	1335	50V	35.903	247.273	5.15	0.14
A6-BHM	5.0	1405	50V	37.900	203.744	3.92	0.10
A6-BHM	5.3	1405	50V	37.419	209.682	3.6	0.10
A6-BHM	5.6	1405	50V	36.780	217.772	3.7	0.10
A6-BHM	5.9	1405	50V	35.976	225.013	4.0	0.11
A6-BHM	6.2	1405	50V	35.266	231.142	4.0	0.11
A6-BHM	6.5	1405	50V	34.207	235.846	4.1	0.12
A6-BHM	6.8	1405	50V	33.375	241.100	4.9	0.15
A6-BHM	5.0	1360	50V	43.797	219.218	8.34	0.19
A6-BHM	5.0	1440	50V	39.964	221.680	4.96	0.12
A6-BHM	5.0	1360	70V	39.305	198.020	12.75	0.32
A6-BHM	5.0	1440	70V	36.389	200.869	7.64	0.21
B8-BHM	5.0	1440	50V	34.053	184.366	5.93	0.18
B8-BHM	5.0	1440	70V	31.438	169.355	12.81	0.41
B8-BHM	5.0	1360	50V	36.563	184.671	10.74	0.29
B8-BHM	5.0	1360	70V	33.585	169.258	24.58	0.74
A8-BHM	5.0	1360	70V	32.281	161.223	9.12	0.28
A8-BHM	5.0	1360	50V	35.009	175.274	6.27	0.18
A8-BHM	5.0	1440	70V	30.720	160.195	7.80	0.26
A8-BHM	5.0	1440	50V	33.170	173.240	4.62	0.14

一般说来，如上述实施例所列举的，及如图 16 所说明的那样，本发明包括一种用化学还原的钽的基本部分粉末制造被分得很细的粉末，所述的粉末的特征包括一定的颗粒尺寸和颗粒尺寸分布，由于这种尺寸及其分布，所得的粉末特别适于制造烧制的带有改进了的特性的多孔体，如电容器电极。

5 还认为这种方法对于达到任何金属粉末(其预处理状态包含较小颗粒的团块)在最终颗粒尺寸及颗粒尺寸分布方面的改进上是有用的。比如，这包括被称为“产品”的成品粉末及在图 15 中所示的常规方法中被称为“废料”的结



团的副产物。

与图 16 中所示的方法相比，其它的可供选择的替代实施方案包含类似的方法，其中的粉碎基本上直接地或间接地先于任何热处理步骤。

5 如上所述，本发明特别适用于按尺寸制造改进了的钽粉。虽然本文是参照特定的实施方案说明和陈述的，但无论如何也无意于将本发明限于所示的细节。而是在所附权利要求的范围内，在不违背本发明精神的条件下可以在细节上作各种改进。

说明书附图

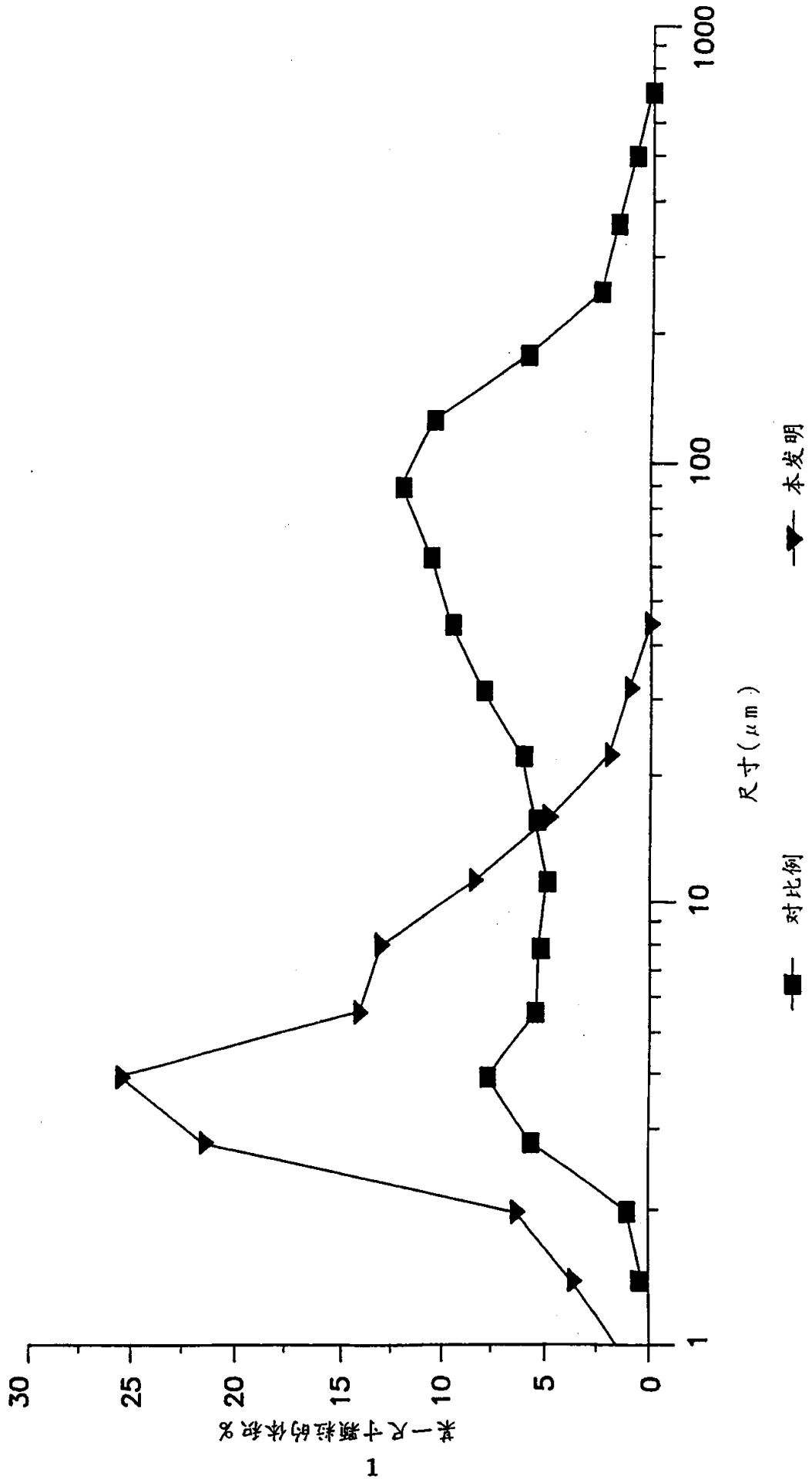


图 1

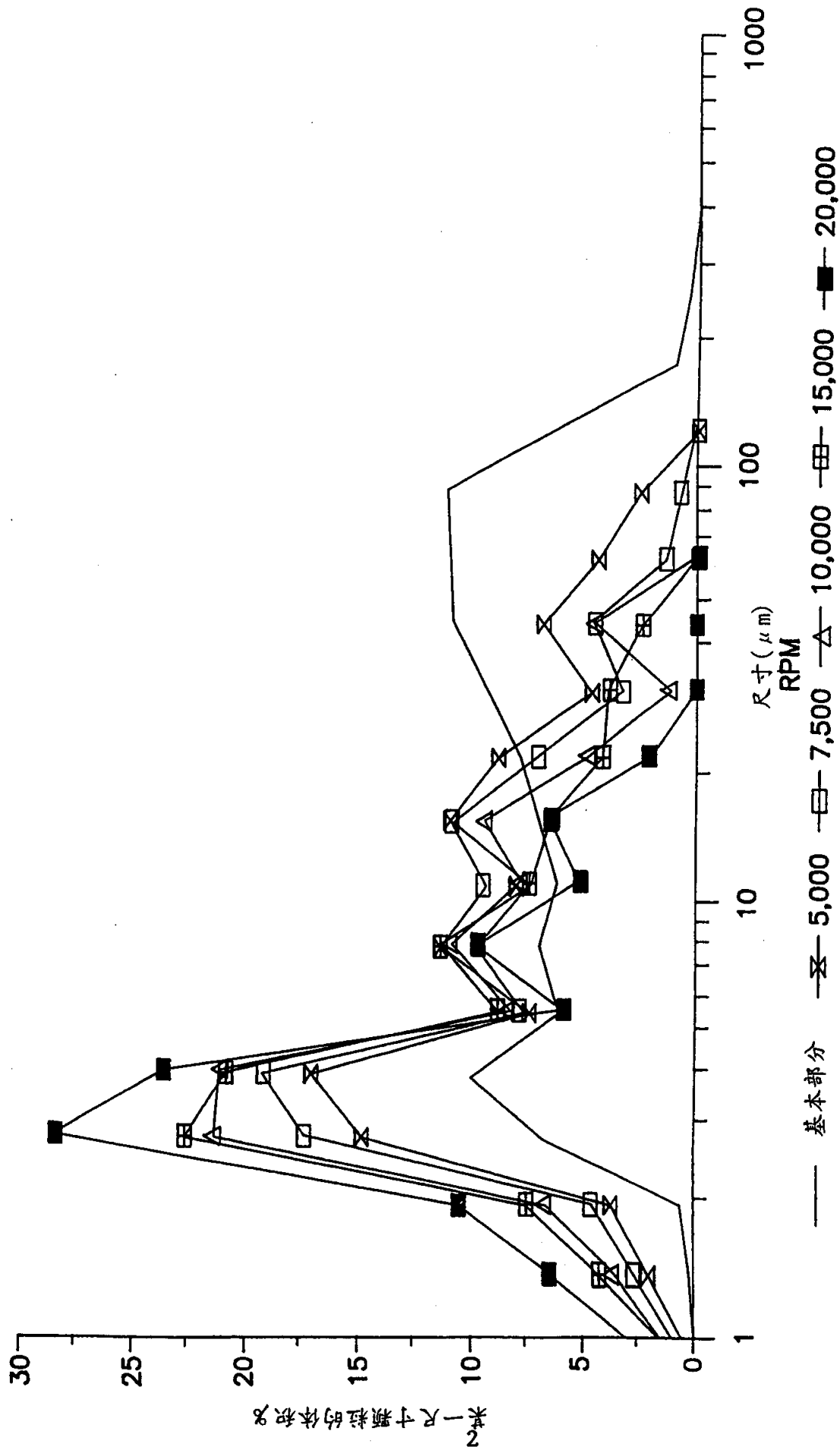


图 2

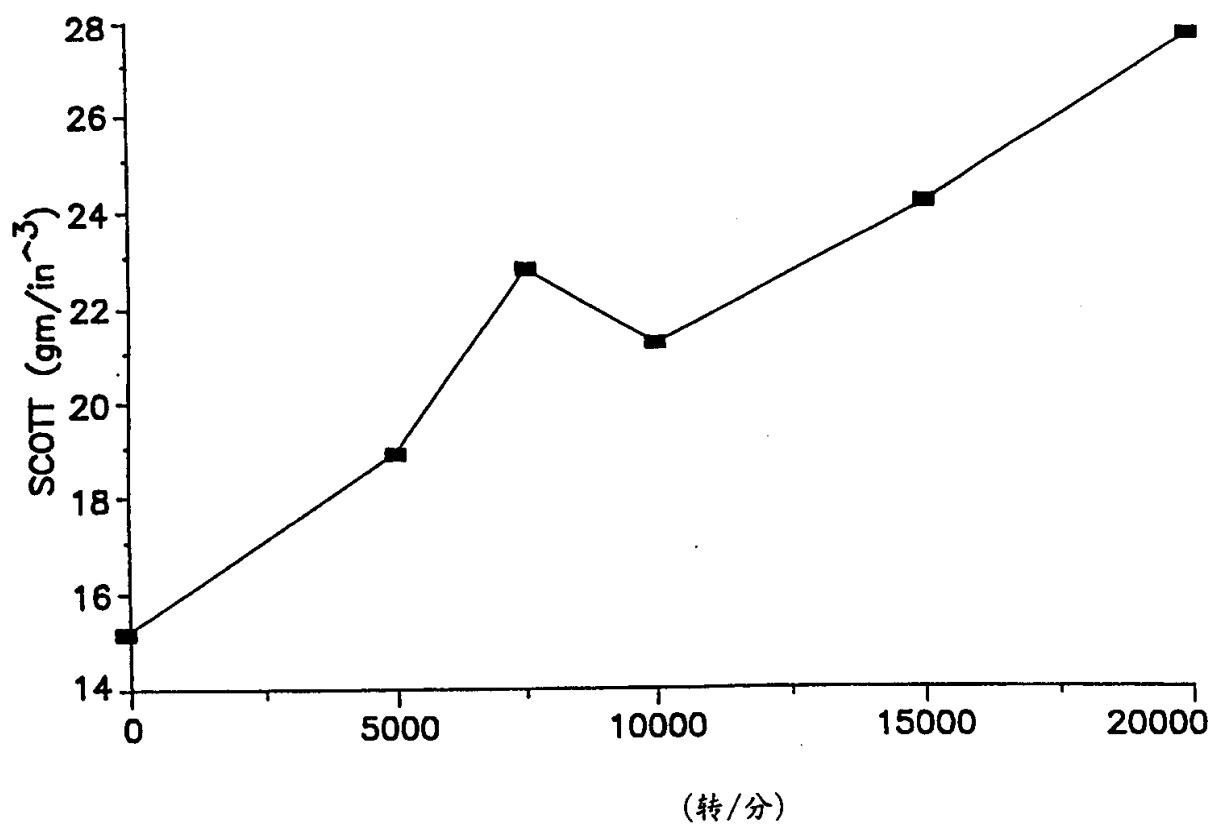


图 3

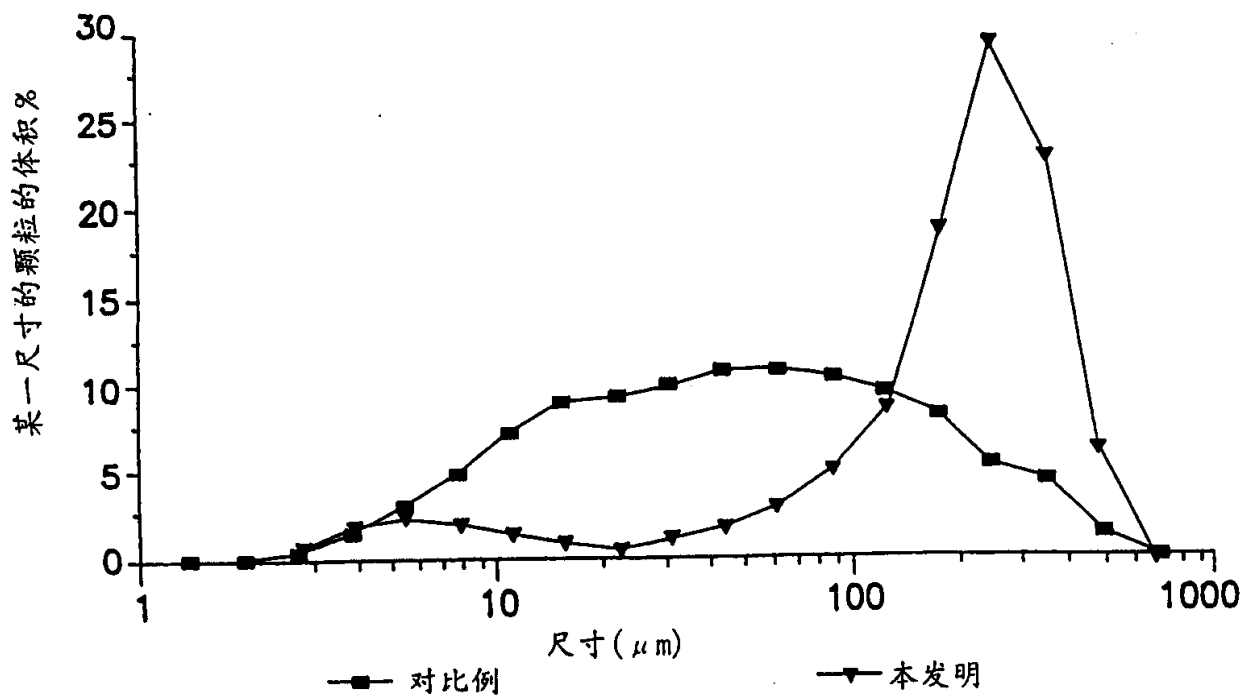


图 4

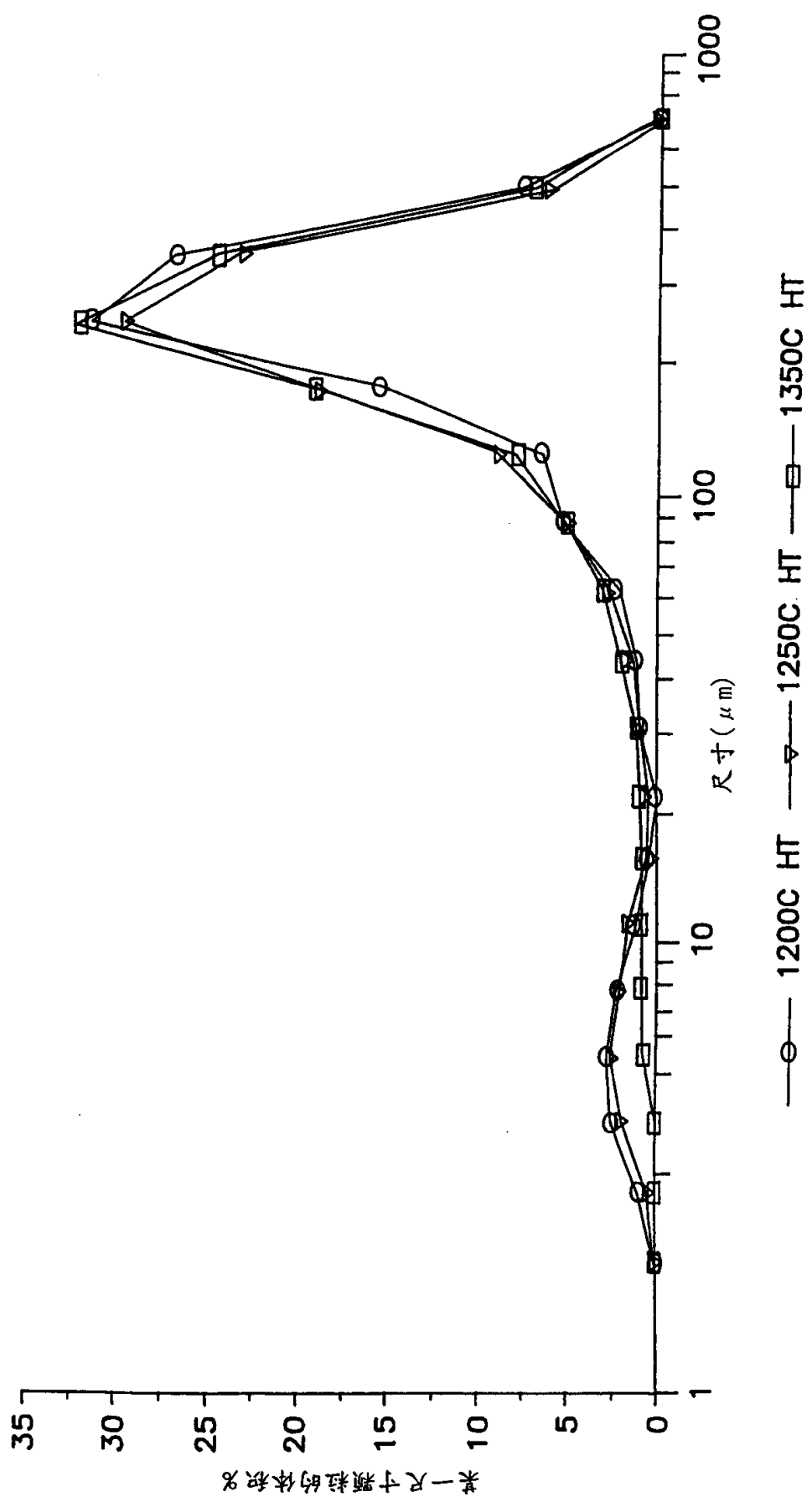


图 5

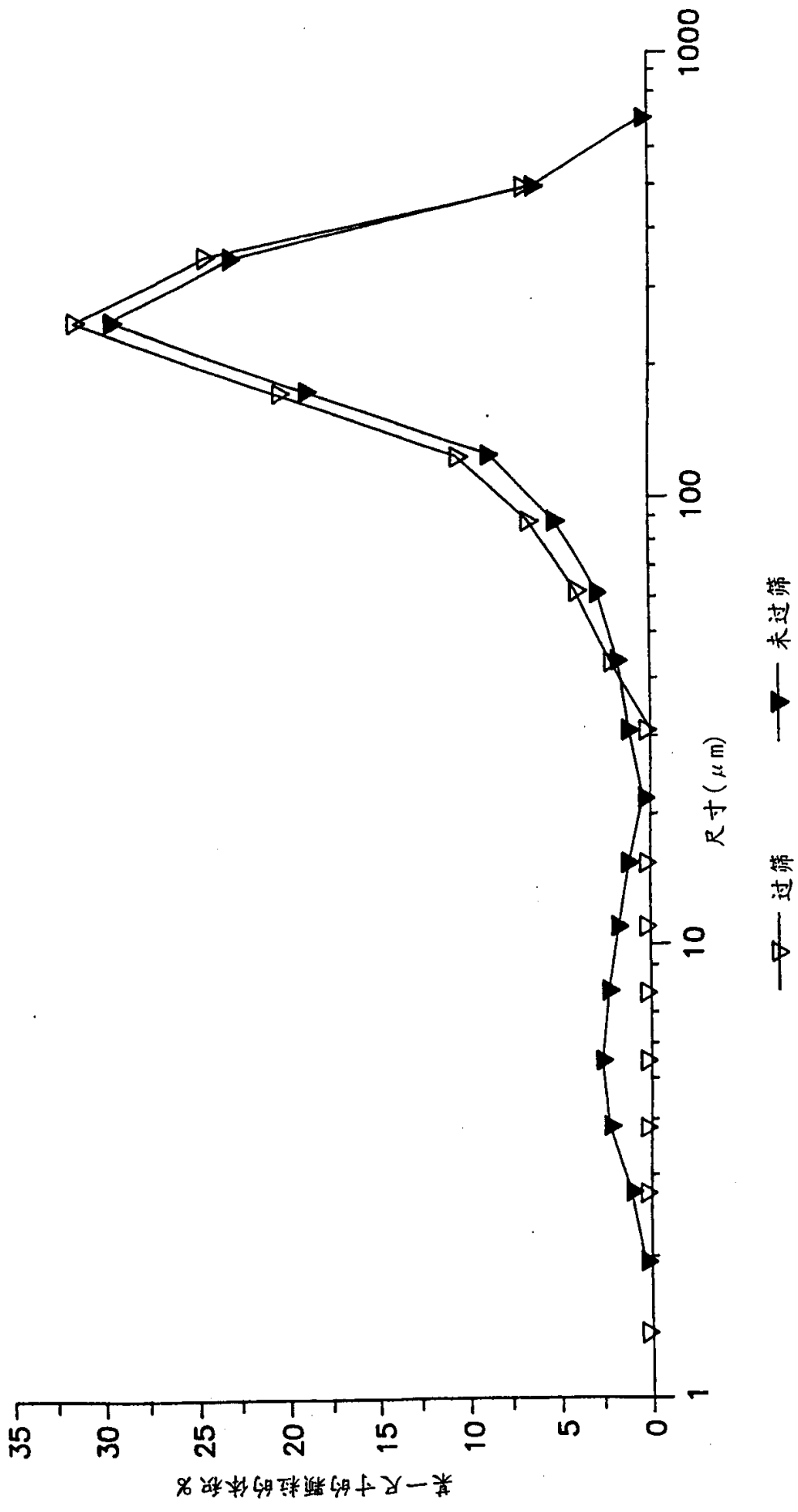


图 6

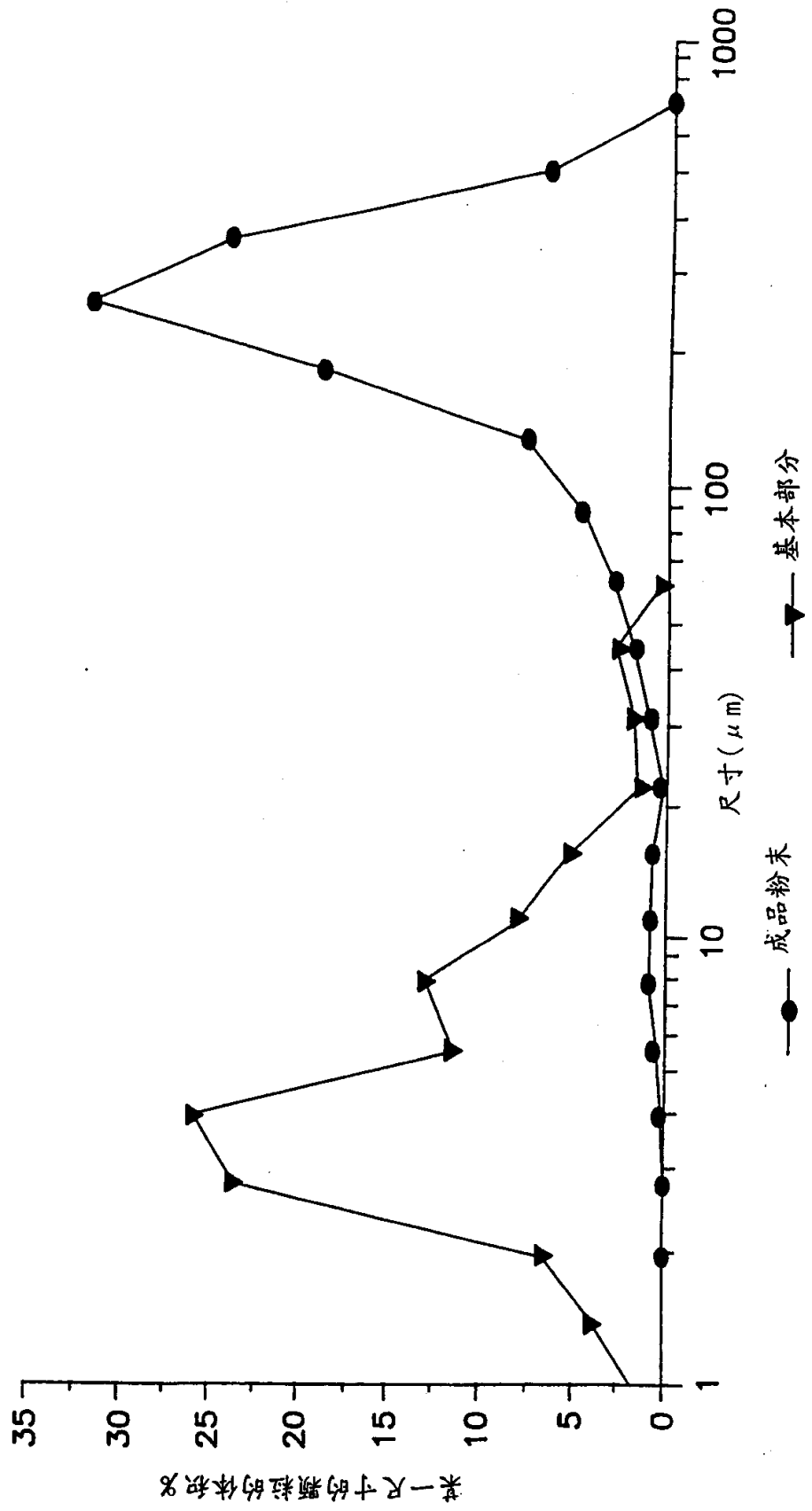


图 7

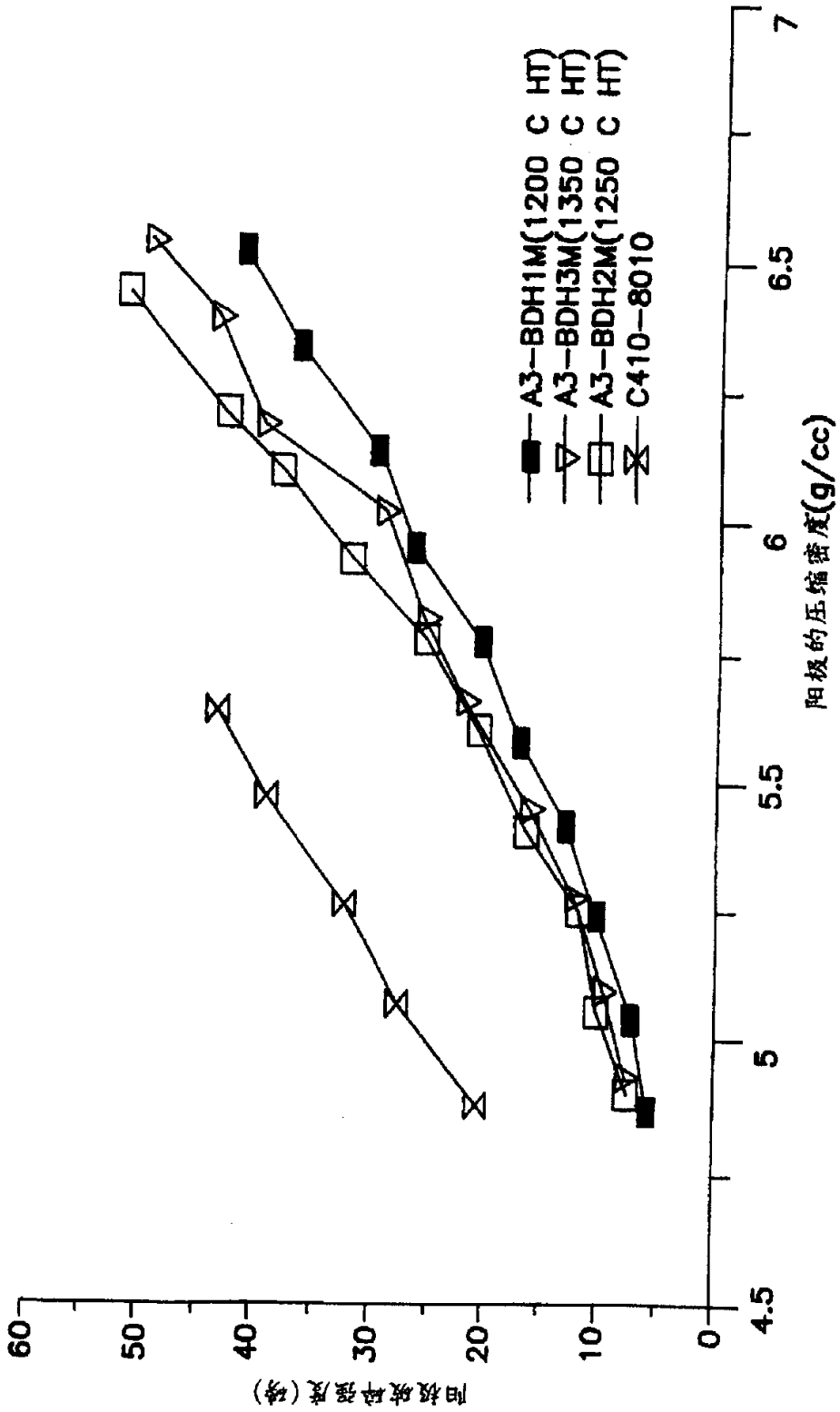


图 8

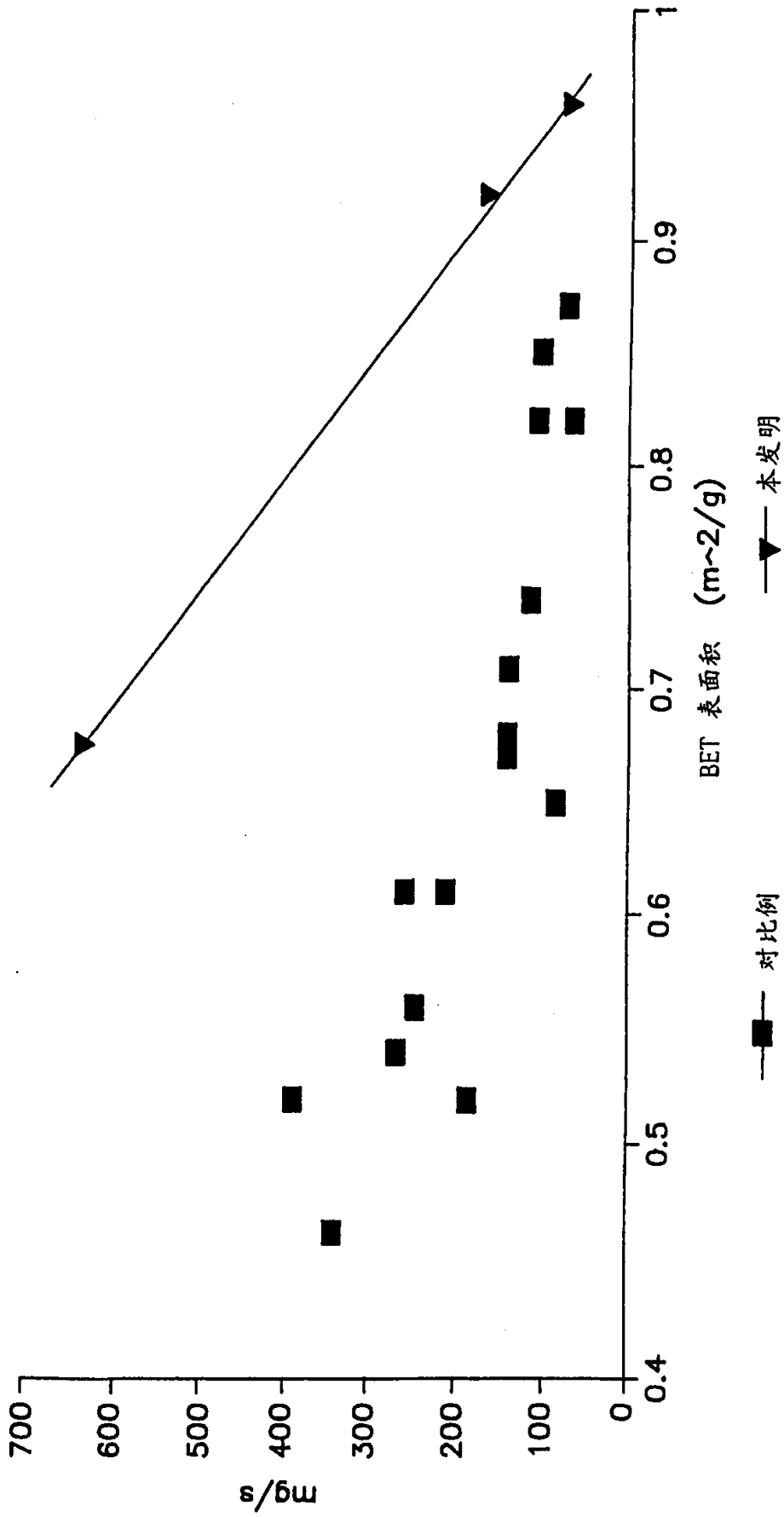


图 9

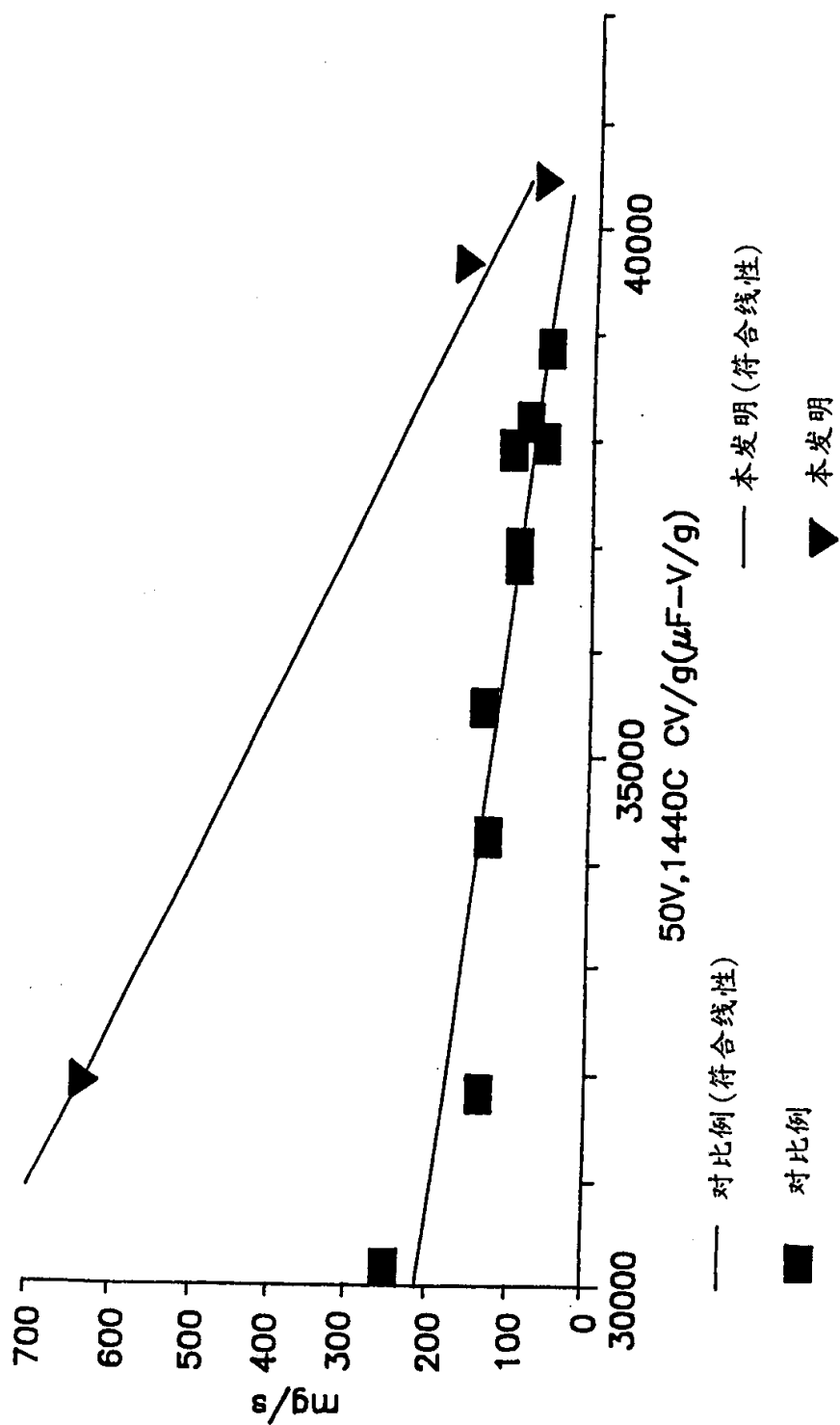


图 11

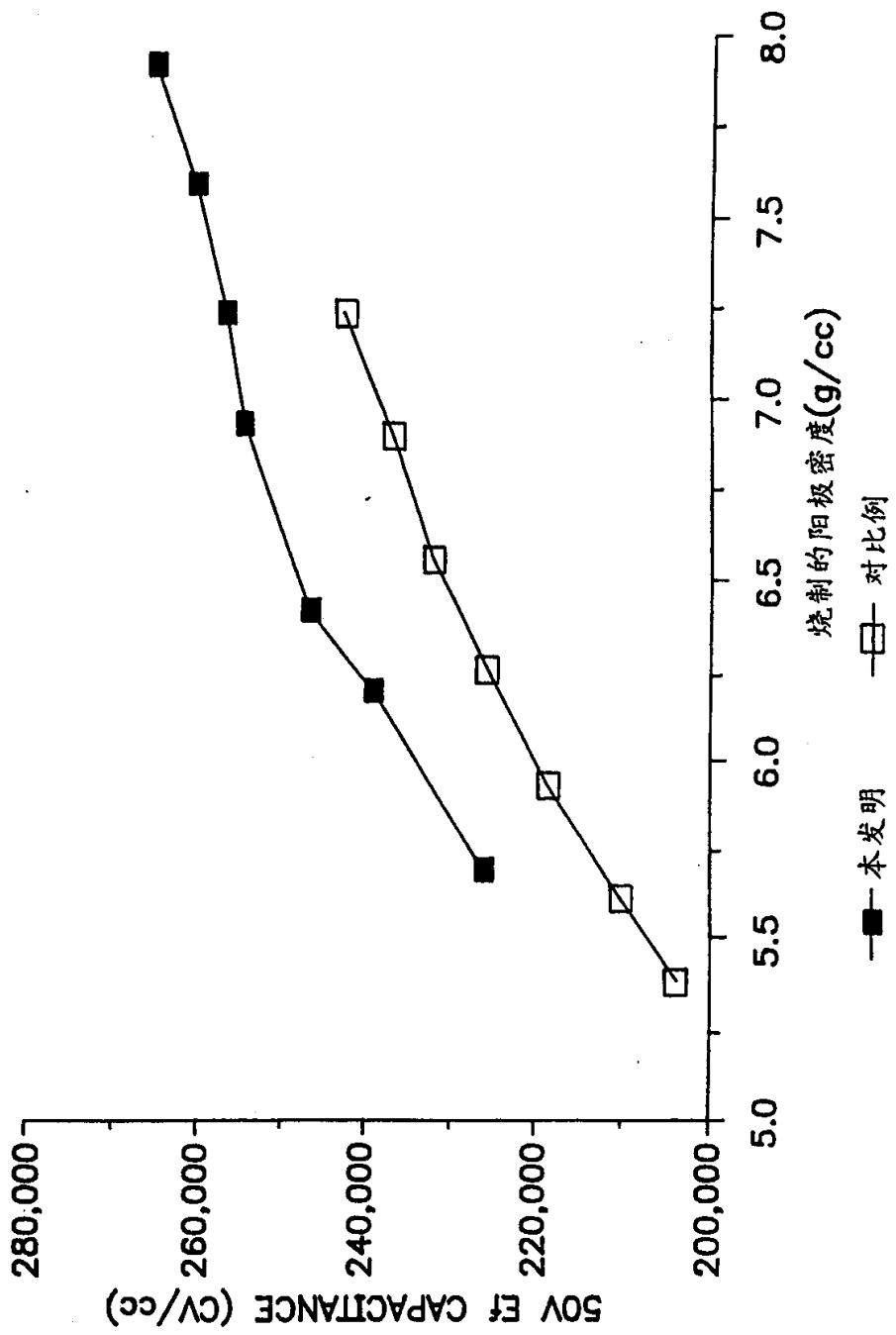


图 12

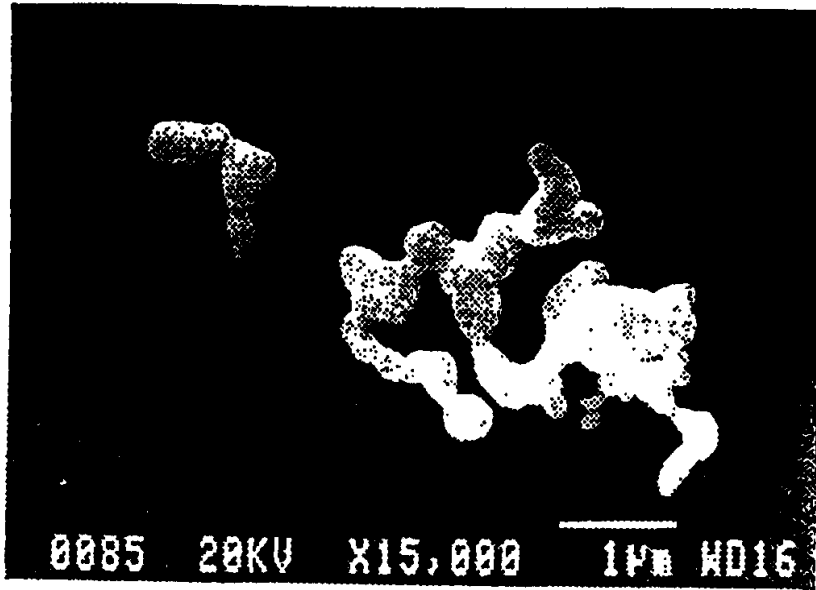


图 13

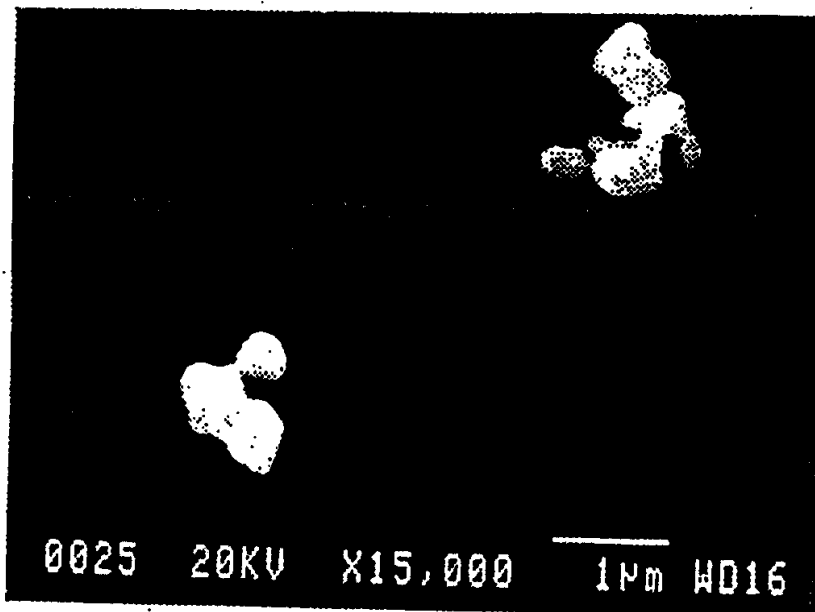


图 14

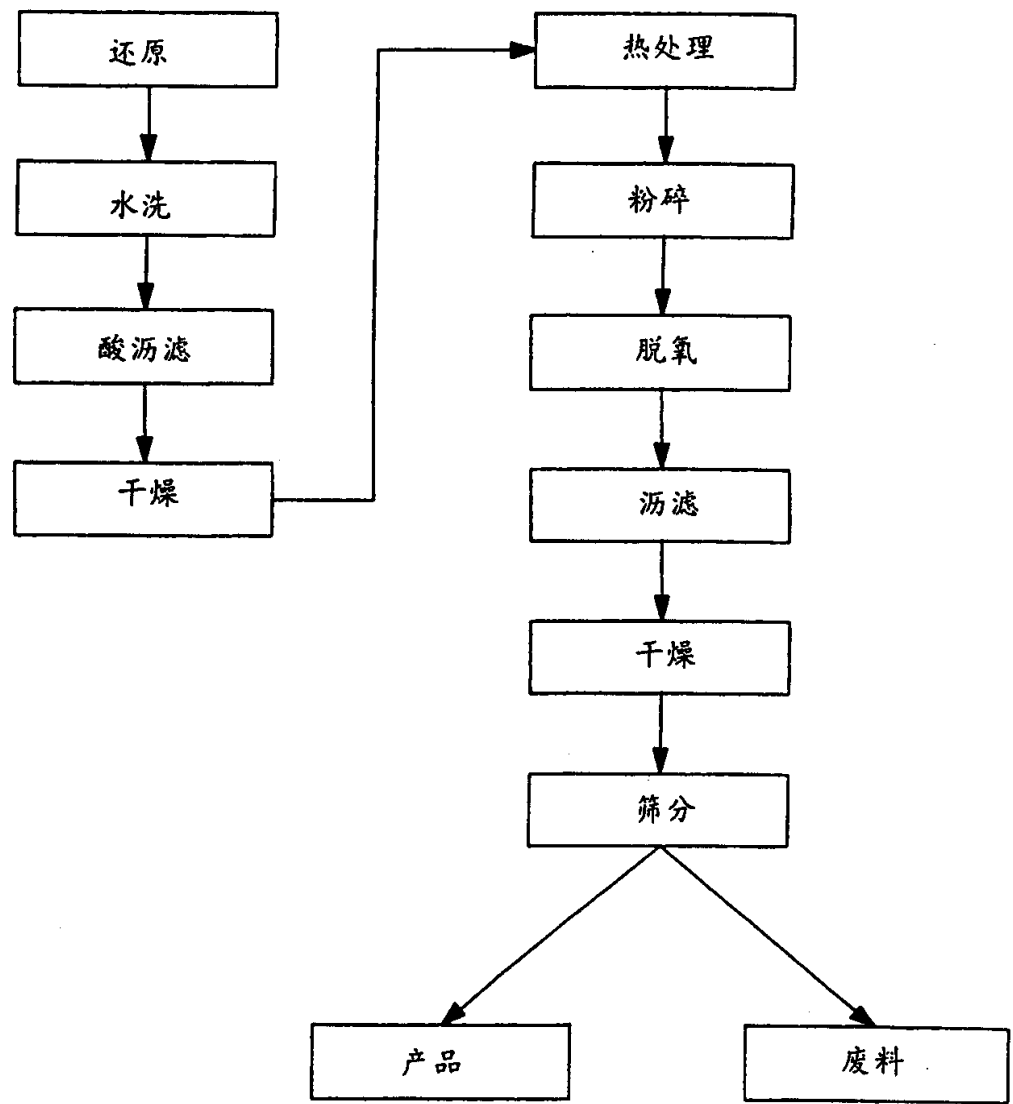


图 15

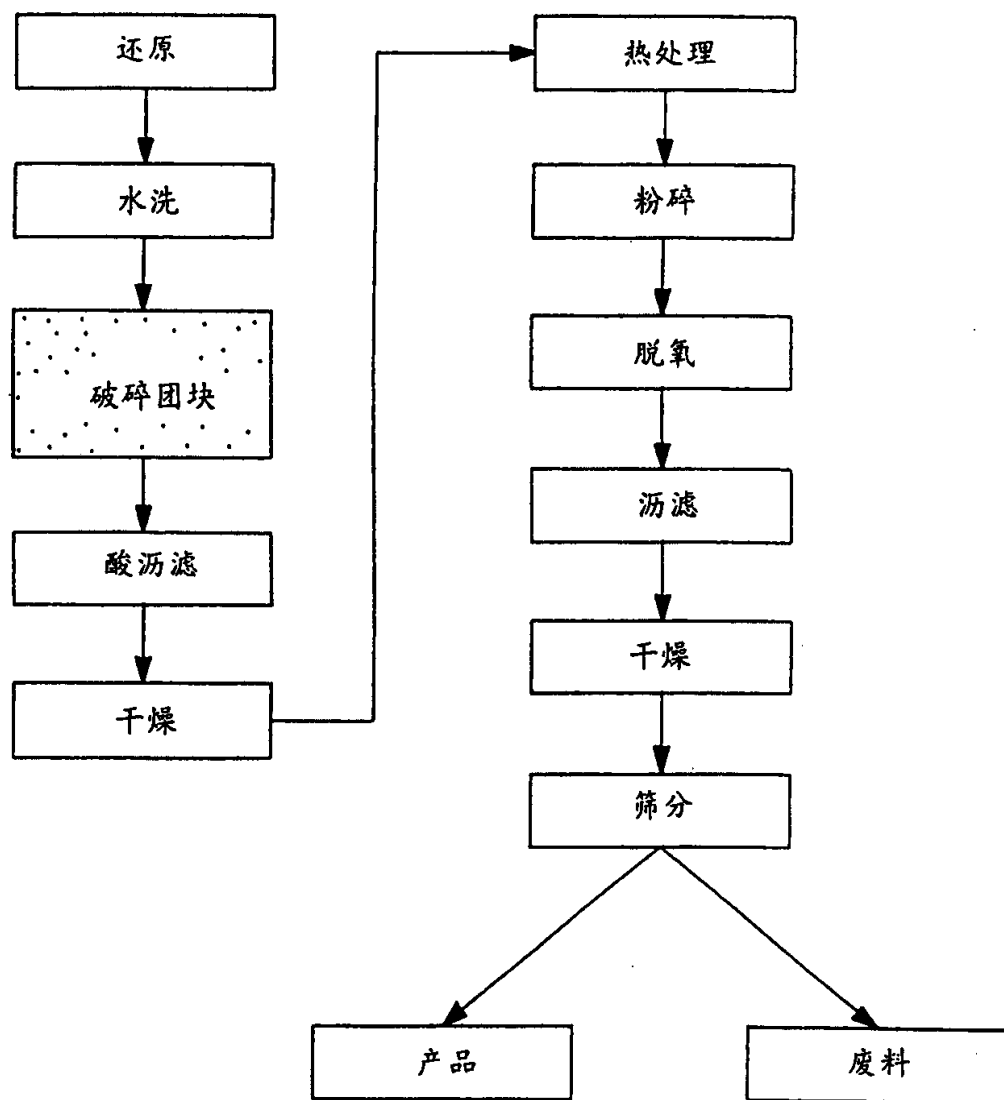


图 16