



**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ(21), (22) Заявка: **2006141282/02, 09.04.2005**(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
09.04.2005(30) Конвенционный приоритет:
23.04.2004 DE 102004020052.1(43) Дата публикации заявки: **27.05.2008**(45) Опубликовано: **27.08.2010 Бюл. № 24**(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: **WO 00/67936 A1, 16.11.2000. JP 2003-013115 A, 15.01.2003. US 2002050185 A1, 02.05.2002. ЗЕЛЕКМАН А.Н. Металлургия тугоплавких металлов. - М.: Металлургия, 1986, с.263-268.**(85) Дата перевода заявки РСТ на национальную фазу: **23.11.2006**(86) Заявка РСТ:
EP 2005/003758 (09.04.2005)(87) Публикация РСТ:
WO 2005/105346 (10.11.2005)Адрес для переписки:
**105064, Москва, а/я 88, "Патентные
поверенные Квашнин, Сапельников и
партнеры"**

(72) Автор(ы):

**ХААС Хельмут (DE),
БАРТМАНН Ульрих (DE),
КОМЕЯ Тадаши (JP),
САТО Нобуюки (JP)**

(73) Патентообладатель(и):

**Х.К. Штарк ГмбХ унд Ко. КГ (DE),
Х.К. Штарк Лтд. (JP)****(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ НИОБИЕВЫХ И ТАНТАЛОВЫХ ПОРОШКОВ**

(57) Реферат:

Изобретение относится к получению порошков вентильных металлов, в частности ниобиевых и танталовых порошков. Порошки оксидов соответствующих вентильных металлов восстанавливают с помощью парообразных восстанавливающих металлов и/или их гидридов, предпочтительно в присутствии инертного газа-носителя. Восстановление осуществляют при парциальном давлении пара восстанавливающего металла/гидрида металла

от 5 до 110 гПа и общем давлении менее 1000 гПа. Танталовый порошок с удельной поверхностью 0,9-6 м²/г, который обнаруживает стабильность агломератов, определенную как отношение D50-значения согласно ASTM В 822 и измеренного после ультразвуковой обработки D50_{уз}-значения, менее чем 2, более предпочтительно, менее чем 1,7, наиболее предпочтительно, менее чем 1,5. Обеспечивается получение порошка, обладающего высокой стабильностью агломератов. 2 н. и 12 з.п. ф-лы, 2 табл., 4 ил.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(51) Int. Cl.

B22F 9/22 (2006.01)**B22F 1/02** (2006.01)**C22B 34/24** (2006.01)**(12) ABSTRACT OF INVENTION**(21), (22) Application: **2006141282/02, 09.04.2005**(24) Effective date for property rights:
09.04.2005(30) Priority:
23.04.2004 DE 102004020052.1(43) Application published: **27.05.2008**(45) Date of publication: **27.08.2010 Bull. 24**(85) Commencement of national phase: **23.11.2006**(86) PCT application:
EP 2005/003758 (09.04.2005)(87) PCT publication:
WO 2005/105346 (10.11.2005)Mail address:
**105064, Moskva, a/ja 88, "Patentnye poverennye
Kvashnin, Sapel'nikov i partnery"**

(72) Inventor(s):

**KhAAS Khel'mut (DE),
BARTMANN Ul'rikh (DE),
KOMEJa Tadashi (JP),
SATO Nobujuki (JP)**

(73) Proprietor(s):

**Kh.K. Shtark GmbKh und Ko. KG (DE),
Kh.K. Shtark Ltd. (JP)****(54) PROCEDURE FOR PRODUCTION OF NIOBIUM AND TANTALUM POWDERS**

(57) Abstract:

FIELD: metallurgy.

SUBSTANCE: invention refers to production of powders of valve metals, particularly to niobium and tantalum powders. Powders of oxides of corresponding valve metals are reduced by means of vaporous reducing metals and/or their hydrides, preferably at presence of inert gas-carrier. Reduction is carried out at partial pressure of reducing metal/metal hydride from 5 to 110 gPa and

general pressure less 1000 gPa. Tantalum powder with specific surface 0.9-6 m²/g w reveals stability of agglomerates determined as ratio D50-value according to ASTM B 822 and value D50_{uv} less, than 2, is more preferable; less, than 1.7, the most preferable, less, than 1.5 measured after ultrasonic treatment.

EFFECT: production of powder possessing high stability of agglomerates.

14 cl, 2 tbl, 4 dwg, 16 ex

Данное изобретение относится к способу получения порошков вентильных металлов с большой удельной поверхностью из соответствующих оксидов с помощью парообразных восстанавливающих металлов и/или гидридов металлов, а также относится к способу получения танталовых порошков, которые пригодны в качестве
 5 анодного материала для электролитических конденсаторов с высокой удельной емкостью.

Способ основан на восстановлении порошков оксидов вентильных металлов с помощью переведенных в форму пара восстанавливающих металлов, таких как
 10 щелочные металлы, алюминий, магний, кальций, барий, и/или лантан, и/или их гидриды, более предпочтительно магний.

Предпочтительно в качестве оксидов вентильных металлов используют оксиды титана, циркония, гафния, ванадия, ниобия, тантала, молибдена и/или вольфрама, более предпочтительно ниобия и/или тантала.

Один такой способ известен из WO 00/67936 A1. Согласно приведенным там примерам мелкодисперсный, частично агломерированный пентоксид тантала, который образует на сеточке из танталовой проволоки пористый насыпной слой, восстанавливают до металла с помощью паров магния, которые образуются под
 20 сеточкой в результате нагревания магниевой стружки при температуре 900-1000°C в атмосфере защитного газа аргона. Парциальное давление паров магния в этом температурном интервале составляет от около 150 гПа до 400 гПа (=мбар). Время восстановления составляет от 2 до 12 часов. Получают металлические порошки с удельной поверхностью от 2 до 7 м²/г, в одном случае (пример 4) получена удельная
 25 поверхность 13,3 м²/г, однако, для этого примера отсутствуют сведения о продолжительности восстановления и о содержании кислорода в продуктах восстановления. В связи со сравнительно высокой температурой восстановления следует исходить из того, что в этом случае речь идет о не полностью
 30 восстановленном порошке с высокодефектной структурой, у которого восстановление после начальной дезинтеграции исходного оксида обрывается в связи с большим уменьшением объема и в связи с происходящим при температуре восстановления сопутствующим уплотнением кристаллов и укрупнением первичных структур (уменьшение удельной поверхности).

Согласно EP 1302263 A2 на одной первой стадии восстановления парообразным магнием осуществляют неполное восстановление до TaO_{0,6...0,35}, а после этого на второй стадии осуществляют восстановление до металла жидким магнием. Сведения об удельной поверхности после первой стадии восстановления отсутствуют.
 40 Обратный расчет примеров в предположении, что остаточный кислород, который препятствует разложению при доступе воздуха, поверхностный кислород составляет 3000 мкг/м², дает удельные поверхности 6 м²/г для TaO_{0,2}, соответственно, 4,5 м²/г для TaO_{0,15}. Исходя из характеристики «не полностью восстановленный»,
 45 существенную часть остаточного кислорода может составлять объемный кислород, так что фактическая удельная поверхность может быть меньше.

Задача данного изобретения состоит в создании способа, позволяющего обеспечить получение порошков вентильных металлов с большой удельной поверхностью, причем агломератные частицы порошков вентильных металлов должны по
 50 возможности обнаруживать высокую стабильность.

Было открыто, что на первой стадии восстановления порошки вентильных металлов получают с очень плотной первичной структурой и большой удельной поверхностью, содержание кислорода которых не превышает необходимого

поверхностного, пассивирующего выгорание кислорода в 3000 мкг/м^2 , если восстановление оксидов вентильных металлов, в частности пентоксида тантала, проводят при небольшом давлении пара восстанавливающего металла, соответственно, гидрида металла и небольшом давлении газа-носителя, то есть при
5 небольшом общем давлении в реакционном объеме.

Предметом данного изобретения в соответствии с этим является способ получения порошков вентильных металлов восстановлением порошков оксидов соответствующих вентильных металлов с помощью парообразных
10 восстанавливающих металлов, таких как щелочные металлы, алюминий, магний, кальций, барий, и/или лантан, и/или их гидриды, отличающийся тем, что восстановление осуществляют при парциальном давлении пара восстанавливающего металла/гидрида металла от 5 до 110 гПа и что общее давление в реакционном объеме в течение всего времени или части времени восстановления составляет менее 1000 гПа.

15 Давление пара восстанавливающего металла предпочтительно составляет менее 80 гПа, более предпочтительно от 8 до 50 гПа.

Предпочтительно в качестве восстанавливающего металла применяют магний и/или гидрид магния.

20 Предпочтительно восстановление осуществляют в присутствии инертного газа-носителя, причем парциальное давление газа-носителя составляет, предпочтительно, 50-800 гПа, более предпочтительно, менее 600 гПа, наиболее предпочтительно, 100-500 гПа.

25 В качестве инертного газа-носителя подходят такие инертные газы, как гелий, неон, аргон и/или их смеси. Предпочтительно они могут содержать небольшие добавки водорода. Газ-носитель перед введением или во время введения в реактор подвергают предварительному нагреву до температуры реактора, что позволяет избежать конденсации восстанавливающего металла.

30 Общее давление в реакционном объеме складывается из давления пара восстанавливающего металла/гидрида металла и парциального давления инертного газа-носителя и составляет согласно изобретению во время восстановления, по крайней мере, временами ниже 1000 гПа (1 бар). Например, общее давление составляет, как минимум, в течение половины продолжительности
35 восстановления 1000 гПа, предпочтительно, как минимум, 60% продолжительности восстановления. Предпочтительно общее давление во время восстановления, по крайней мере, временами составляет от 55 до 910 гПа, более предпочтительно, от 105 до 610 гПа.

40 Температуру реакции устанавливают около или немного выше температуры, при которой устанавливается давление паров восстанавливающего металла, и поддерживают, как минимум, температуру, при которой восстановление достаточно быстро продвигается. В случае, когда применяют предпочтительный восстановительный металл - магний, температура реакции предпочтительно
45 составляет $680-880^\circ\text{C}$, более предпочтительно, менее 850°C , еще более предпочтительно, $690-800^\circ\text{C}$, наиболее предпочтительно, менее 760°C .

Изобретение используют в основном для получения ниобиевых и танталовых порошков, предпочтительно для восстановления порошков пентоксида тантала в
50 порошки тантала или порошков пентоксида ниобия в порошки ниобия.

Предметом данного изобретения в соответствии с этим является также способ получения танталовых порошков восстановлением порошков пентоксида тантала с помощью парообразных восстанавливающих металлов, таких как щелочные металлы,

алюминий, магний, кальций, барий, и/или лантан, и/или их гидридов, более предпочтительно магний, предпочтительно с инертным газом-носителем, отличающийся тем, что восстановление осуществляют при парциальном давлении пара восстанавливающего металла/гидрида металла от 5 до 110 гПа и что общее
5 давление в реакционном объеме в течение всего времени или части времени восстановления составляет менее 1000 гПа.

Предпочтительно восстановление и образование пара восстанавливающего металла происходит в одном едином реакторе, так что температура реакции
10 одновременно определяет давление паров восстанавливающего металла.

Используемый порошок пентоксида тантала предпочтительно представляет собой пористый, губкообразный порошок с определенным согласно ASTM B 822 (прибор MasterSizer S_u фирмы Мальверн, ФРГ) распределением размеров частиц D10: 3-25 мкм, D50: 15-80 мкм и D90: 50-280 мкм и поверхностью (BET), определенной
15 согласно ASTM D 3663 и составляющей 0,05-0,5 м²/г.

После окончания восстановления осуществляют пассивирование полученного порошка металла окислением поверхностей частиц металла при контролируемом, медленном введении кислорода в реактор после охлаждения до температуры ниже
20 100°C и вымывания образовавшегося оксида восстанавливающего металла посредством кислот и воды.

При этом получают танталовый порошок с удельной поверхностью от 6 до 15 м²/г, более предпочтительно, от 8 до 14 м²/г, в существенной мере с сохранением
25 распределения частиц по размерам, существовавшим у исходного оксида, с очень хорошей механической стабильностью частиц. Содержание кислорода в танталовом порошке после пассивирования составляет около 3000 мкг/м².

Изобретение позволяет понизить температуру восстановления до 680-880°C без существенного увеличения времени реакции. При использовании танталовых и
30 ниобиевых агломератных порошков с размерами первичных частиц (диаметр в случае сферических первичных частиц и самый малый поперечный размер у не сферических частиц) от 0,1 до 5 мкм достаточное время восстановления составляет от 6 до 12 часов, более предпочтительно до 9 часов. Не в последнюю очередь низкая температура
35 реакции обуславливает существенную экономию энергии и щадящим образом действует на аппараты, применяемые для осуществления восстановления.

Парциальное давление пара восстанавливающего металла во время восстановления предпочтительно постепенно повышают для того, чтобы компенсировать
40 убывающую скорость восстановления, связанную с уменьшением содержания кислорода в используемом порошке вентильного металла и убывающую экзотермию. Например, в случае магния можно температуру, определяющую давление пара, в начале восстановления поддерживать в интервале 700-750°C и в процессе восстановления повысить до температуры в интервале 750-850°C. Предпочтительно
45 температуру повышают на разницу в 50-100°C.

Способ можно осуществлять при постоянном давлении газа, то есть в замкнутом реакторе, который содержит необходимое для парциального давления газа при
рабочей температуре количество инертного газа-носителя. Однако предпочтительно, чтобы через реактор и пористый насыпной слой восстанавливаемого оксида
50 постоянно проходил поток инертного газа-носителя. Это можно осуществить таким образом, что в определенном месте реактора постоянно или периодически отсасывается инертный газ, а в другом месте через соответствующий пневматический клапан постоянно или периодически подводится в реактор инертный газ-носитель,

причем источник испарения восстанавливающего металла или гидрида металла, пространственно разделенный от засыпки оксида, подлежащего восстановлению, расположен так, что поток инертного газа направлен вверх от него и проходит через оксидный слой.

В одном из предпочтительных вариантов изобретения восстановление осуществляют при убывающем парциальном давлении газа-носителя, причем конечное давление составляет от 50 до 250 гПа, более предпочтительно, от 50 до 150 гПа.

Согласно технической альтернативе способа можно в начале реакции давление газа поднять выше нормального давления, так что начальные скорости диффузии паров металла, соответственно, гидрида металла будут несколько понижены в соответствии с высоким содержанием кислорода в оксиде. Это позволяет устранить первоначальный нагрев оксидного порошка в связи с экзотермией. Например, давление инертного газа-носителя может составлять от 1000 до 2000 гПа, более предпочтительно, 1500 гПа.

Наряду с этим, может оказаться предпочтительным, когда восстановление осуществляют при пульсирующем парциальном давлении инертного газа-носителя, причем, парциальное давление предпочтительно осциллирует около среднего давления от 50 до 500 гПа с амплитудой от 100 до 150 гПа. Частота осцилляции может составлять от 20 до 300 секунд, более предпочтительно от 30 до 120 секунд. Тем самым инертный газ, не содержащий магния, как бы «выкачивается» из пор насыпного слоя, а инертный газ, содержащий магний, как бы «закачивается» в поры.

Танталовые порошки, полученные согласно данному изобретению, с большой удельной поверхностью хорошо подходят для изготовления электролитических конденсаторов с удельными емкостями в интервале от 200000 до 300000 мкФВ/г известным способом в результате дезоксидирующего укрупнения первичных структур, прессования в анодные структуры, агломерирования анодных структур в анодные тела, формования и присоединения противоэлектрода.

Далее было обнаружено, что полученные танталовые порошки особенно предпочтительным образом могут быть использованы для изготовления конденсаторов с удельными емкостями в интервале от 60000 до 160000 мкФВ/г, если эти порошки подвергнуть укрупнению первичных структур, как минимум, в 2,5 раза, более предпочтительно, как минимум, в 3 раза, наиболее предпочтительно, в 4-6 раз, то есть удельную поверхность уменьшают в 2,5, соответственно, в 3 раза, более предпочтительно в 4-6 раз. Укрупнение первичных структур осуществляют в результате смешивания танталовых порошков со сверхстехиометрическими, в пересчете на содержание кислорода в порошках, количествами магния и нагревания в атмосфере инертного газа.

Согласно изобретению после укрупнения размеров первичных структур получают танталовые порошки с удельными поверхностями от 0,9 до 6 м²/г, более предпочтительно, от 0,9 до 4 м²/г, которые состоят из агломератов первичных структур со средними минимальными размерами от 0,15 до 0,8 мкм, причем агломератные частицы обладают очень хорошей стабильностью, которая объясняется стабильными мостиками спекания между первичными частицами.

Танталовые порошки согласно данному изобретению с укрупненной первичной структурой предпочтительно состоят из агломератов с распределением частиц по размерам с D10-значением от 5 до 30 мкм, D50-значением от 20 до 100 мкм и D90-значением от 40 до 250 мкм в соответствии с ASTM B 822 (прибор MasterSizer Sμ

фирмы Мальверн, ФРГ), причем распределение размеров частиц в существенной мере соответствует распределению частиц по размерам оксидвосстановленных танталовых порошков.

В частности, было обнаружено, что агломераты порошков обладают высокой стабильностью агломератов по отношению к ультразвуковой обработке, измеренной как отношение D50-значения согласно ASTM B 822 (прибор MasterSizer фирмы Мальверн) и D50-значения после ультразвуковой обработки (D50_{уз}-значение).

В связи с этим предметом изобретения также являются танталовые порошки, которые отличаются отношением D50/D50_{уз}, меньшим 2, более предпочтительно меньшим 1,5. Для определения этого отношения в каждом случае в 700 мл воды диспергируют при перемешивании столько танталового порошка вместе с 30 мг смачивающего средства Даксад 11, чтобы ослабление пропускаемого света достигло области около 20%, для того чтобы избежать многократного отражения лазерного луча при методе определения. Концентрация танталового порошка в суспензии составляет в этом случае от около 0,02 до 0,05 объемного процента. D50-значение определяется согласно ASTM B 822. Затем с помощью ультразвукового источника прибора MasterSizer S_μ при дальнейшем перемешивании воздействуют в течение 5 минут мощностью 60 ватт. При этом слабые мостики спекания агломератных частиц ломаются при столкновении частиц друг с другом. Более продолжительное время действия ультразвука не вызывает дальнейшего изменения распределения частиц. В заключение опять определяют D50-значение согласно ASTM B 822 ("D50_{уз}"-значение).

Предметом изобретения также является способ получения такого рода порошков с высокой стабильностью агломератов, который отличается тем, что на первой стадии пентоксид тантала с помощью парообразных восстанавливающих металлов при парциальном давлении пара от 5 до 110 гПа восстанавливают в металлический тантал, после охлаждения порошок пассивируют, освобождают от приставшего оксида восстанавливающего металла и в заключение в результате смешивания с магнием и нагревания до 680-850°C проводят укрупнение частичек относительно его первичной структуры.

Примеры 1-16

А) Восстановление пентоксида тантала

Берут мелкозернистый, частично спеченный исходный пентоксид тантала со средним размером первичных частиц около 0,01 мкм (визуально определенном с помощью РЭМ-снимков (РЭМ=растровый электронный микроскоп)), с распределением частиц по размерам, определенным в соответствии с ASTM B 822 (прибор MasterSizer S_μ фирмы Мальверн), которому соответствует D10-значение в 17,8 мкм, D50-значение в 34,9 мкм и D90-значение 71,3 мкм и с удельной поверхностью (BET), определенной согласно ASTM D 3663 и равной 0,14 м/г. Отдельные частицы порошка являются высокопористыми. Из РЭМ-снимков видно, что частицы состоят из сильно спекшихся агломератов приблизительно шарообразных первичных частиц со средним диаметром 2,4 мкм. На фиг.2 показан РЭМ-снимок исходного пентоксида.

Исходный пентоксид тантала помещают на сеточку из танталовой проволоки в реактор, покрытый танталовой жстью, выше тигля, который содержит магний в 1,1-кратном стехиометрическом количестве (в пересчете на содержание кислорода в пентоксиде). Реактор нагревают печью. Ниже тигля, содержащего магний, в реакторе находится отверстие для впуска газа, а выше насыпного слоя пентоксида тантала находится отверстие для отсасывания газа. Внутреннее давление газа в печи может

быть измерено через трубку, проходящую через стенку печи. В качестве защитного газа используют аргон, который медленно проходит потоком через печь. Перед началом нагрева до температуры реакции реактор промывают аргоном. Перед достижением температуры восстановления устанавливают давление аргона для
 5 реакции восстановления. После окончания реакции и охлаждения реактора в реактор медленно подают воздух, для того чтобы пассивировать порошок металла от выгорания. Образовавшийся оксид магния удаляют промыванием серной кислотой и в заключение промыванием дистиллированной водой до нейтрального состояния.

10 В таблице 1 приведены условия восстановления и свойства порошков, полученных после охлаждения и пассивирования в примерах 1-16. Значения "Mastersizer D10, D50, D90" определены согласно ASTM B 822. Далее в правом столбце приведено содержание кислорода в восстановленном тантале в пересчете на удельную
 15 поверхность, то есть отношение содержания кислорода в миллионных (млн) долях, и определенной согласно ВЕТ удельной поверхности. Необходимо содержание кислорода на поверхности около 3000 млн. долей ($\text{м}^2/\text{г}$), так как в противном случае тантал был бы пиррофорным и при контакте с окружающим воздухом выгорал бы.

Примеры 1-9 осуществлены при по существу постоянном давлении аргона и
 20 постоянной температуре реактора. Температура реактора определяет в каждом случае и парциальное давление паров магния: 8 гПа при 700°C , 19 гПа при 750°C , 29 гПа при 780°C , 39 гПа при 800°C , 68 гПа при 840°C , 110 гПа при 880°C .

На фиг.3 приведены РЭМ-снимки продукта согласно примеру 9. На фиг.4
 25 приведены РЭМ-снимки продукта согласно примеру 3.

В случае примеров 10-13 восстановление осуществляют в основном при постоянной температуре реактора в 700, 750, 800, соответственно, 850°C , однако, вначале в течение 1,5 часов восстанавливают при высоком давлении аргона в 1,5 атмосферы, а затем восстанавливают в течение 4,5 часов при давлении аргона, снижающемся от 850
 30 гПа до 100 гПа. Ход изменения давления и температуры приведен на фиг.1. Высокое давление в начале восстановления оказывает влияние на замедление скорости восстановления вначале экзотермической реакции, так что оказывается влияние на выравнивание скорости восстановления.

Примеры 14-16 проведены при по существу равномерном в течение 7 часов
 35 повышении температуры от 700 до 780°C , соответственно, от 720 до 800°C , соответственно, от 730 до 800°C .

Размеры первичных зерен приближенно сохранились во всех пробах, также как и распределение зерен по размерам, что видно из значений Mastersizer D10-, D50- и D90-
 40 величин. Однако обнаружено, что удельная поверхность зависит от парциального давления восстанавливающего металла. Содержание кислорода во всех пробах составляет по существу около 3000 $\text{мкг}/\text{м}^2$ (млн. долей/ $\text{м}^2/\text{г}$) поверхности, то есть содержание кислорода слегка превышает то необходимое содержание кислорода, которое препятствует выгоранию порошков при контакте с окружающим воздухом.

45 В заключение пробы были подвергнуты стандартизированной обработке ультразвуком, при которой разрушались слабые мостики спекания в агломератах. Определение распределения зерен по размерам после ультразвуковой обработки дает также приведенные в таблице D10_{y3}-, D50_{y3}-, D90_{y3}-значения. Отношение D50/D50_{y3}
 50 можно рассматривать как относительную меру стабильности мостиков спекания, образованных при восстановлении. Выяснилось, что мостики спекания сразу после восстановления тем стабильнее, чем ниже была температура, при которой осуществлялось восстановление.

В) Дезоксидация танталовых порошков

Порошки примеров 1-16 пропитывают раствором аммонийдигидрофосфата и сушат, так что в результате получают дотирование фосфором в 150 млн. долей.

В заключение порошки смешивают с 1,2 стехиометрическим количеством магния в пересчете на содержание кислорода в порошках и в атмосфере защитного газа аргона в течение 2 часов нагревают до 700, соответственно, 800°C, охлаждают, пассивируют, промывают до освобождения от оксида магния и протирают через сито с размером ячейки в 300 мкм. Распределение частиц по размерам в полученных порошках (D10-, D50- и D90-величины согласно ASTM В 822, а также соответствующие значения, полученные после стандартизованной обработки ультразвуком) и удельные поверхности приведены в таблице 2.

Из порошков получены прессованные тела с размерами: диаметр 3 мм и длина 3,96 мм с прессованной плотностью 5 г/см³, причем в прессовую матрицу до засыпки порошка вставляют контактный провод толщиной 0,2 мм. Прессованные тела подвергают спеканию при температуре 1210°C в глубоком вакууме в течение 10 минут.

Анодные корпуса помещают в 0,1 процентную фосфорную кислоту и формируют при силе тока, ограниченной 150 мА, до формирующего напряжения 16 В. После того как сила тока стала падать, напряжение выдерживают еще один час. Для измерения характеристик конденсатора применяют катод из 18-процентной серной кислоты. Измерение проводят при переменном напряжении с частотой 120 Гц. Удельная емкость и ток утечки приведены в таблице 2.

Таблица 1

При- мер №	Условия восстановления			Свойства продукта								
	Давл. газа	T _{реак}	Время вос.	Удель- ная пов.	Mastersizer			O ₂ - содер- жание	Mastersizer после ультразвуковой обработки			D50/D50 _{уз}
					D10	D50	D90		D10 _{уз}	D50 _{уз}	D90 _{уз}	
	гПа	°C	час	м ² /г	мкм	мкм	мкм	мкг/м ²	мкм	мкм	мкм	
1	50	700	8	13,4	14,6	30,5	52,7	3441	0,59	12,7	28,3	2,40
2	200	750	8	10,1	16,0	33,1	66,0	2765	0,59	13,6	33,7	2,43
3	350	750	8	12,3	14,9	31,1	53,4	3064	0,58	10,1	29,7	3,08
4	500	780	8	7,3	14,2	29,7	49,7	4063	0,53	9,5	24,1	3,13
5	500	840	8	6,3	12,9	26,9	43,7	2492	0,53	8,0	23,5	3,36
6	550	860	8	4,4	11,8	26,8	44,8	2654	0,61	8,2	25,9	3,27
7	580	880	8	4,7	9,3	26,6	48,4	2787	0,55	5,9	21,8	4,51
8	580	900	8	3,8	16,2	32,7	59,7	2872	0,67	6,3	19,2	5,19
9	1000	940	8	2,7	16,7	34,6	60,3	2798	0,71	14,1	27,7	2,45
10	смотри фиг.1	D, фиг.1	см. фиг.1	12,9	15,7	37,2	61,7	3362	0,61	13,2	29,7	2,82
11	смотри фиг.1	C, фиг.1	см. фиг.1	9,7	14,3	35,6	58,7	3257	0,63	11,3	26,8	3,15
12	смотри фиг.1	B, фиг.1	см. фиг.1	7,3	16,1	38,5	62,2	2912	0,55	10,5	25,7	3,67
13	смотри фиг.1	A, фиг.1	см. фиг.1	5,9	17,2	40,2	59,5	2974	0,58	11,2	27,1	3,59
14	250	700→ 780	7	11,7	16,8	39,5	58,3	3196	0,60	14,6	31,3	2,71
15	350	720→ 800	7	10,2	18,2	42,9	63,7	3027	0,64	15,1	32,4	2,84
16	450	730→ 800	7	10,4	16,9	43,4	62,6	3063	0,63	15,0	33,6	2,89

Уз = ультразвуковая обработка

Таблица 2

Пример №	Т _{дезокс} °C	Свойства продукта после укрупнения первичных структур							Конденсатор		
		Mastersizer			Mastersizer после ультразвуковой обработки			D50/D50 _{уз}	Удельная повер.	Удел. емкость	Удел. ток утечки
		D10 мкм	D50 мкм	D90 мкм	D10 _{уз} мкм	D50 _{уз} мкм	D90 _{уз} мкм				
5									м ² /г	мкФВ/г	нА/мкФВ
1	700	18,9	49,9	215,9	12,3	40,6	72,3	1,23	2,79	142084	1,22
2	700	18,5	39,9	216,7	6,9	23,9	74,6	1,67	3,02	153836	0,49
3	700	18,3	38,7	213,3	7,1	25,0	71,8	1,55	2,89	144489	1,42
4	700	15,9	32,4	75,5	0,89	17,1	40,1	1,89	3,11	156347	0,67
5	800	14,2	28,8	47,8	0,79	15,8	32,1	1,82	1,83	103484	0,46
10	800	15,2	31,4	67,1	1,52	15,9	38,5	1,98	1,87	106705	0,64
7	800	18,8	35,8	67,1	0,96	18,7	43,4	1,91	1,92	107931	0,86
8	700	18,9	36,5	72,8	1,05	15,2	47,5	2,40	2,90	145131	0,97
9	800	17,3	34,8	63,2	6,38	16,5	51,2	2,11	1,90	105393	0,46
10	700	17,9	40,6	201,5	10,1	30,1	70,7	1,35	2,85	140711	1,35
11	800	18,1	41,7	199,7	11,3	27,6	71,8	1,51	1,93	101444	1,01
15	800	16,1	31,8	80,4	1,03	20,1	42,3	1,58	1,81	100913	0,68
12	700	15,4	31,5	140,9	1,95	15,2	41,4	2,07	3,05	150709	0,88
13	700	15,4	31,5	140,9	1,95	15,2	41,4	2,07	3,05	150709	0,88
14	800	17,7	39,3	190,7	8,4	29,8	69,5	1,32	1,68	96631	1,21
15	800	17,9	40,5	180,3	11,7	29,1	70,5	1,39	1,75	98770	1,41
16	700	17,8	36,3	187,8	6,3	21,1	65,3	1,72	2,99	143576	1,29

Уз = ультразвуковая обработка

Формула изобретения

1. Способ получения порошков вентильных металлов путем восстановления порошков оксидов соответствующих вентильных металлов с помощью парообразных восстанавливающих металлов и/или их гидридов, отличающийся тем, что восстановление осуществляют при давлении пара восстанавливающего металла/гидрида металла, равном 5-110 гПа, и общем давлении в реакционном объеме в продолжении всего или части времени восстановления менее 1000 гПа.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что давление пара восстанавливающего металла составляет менее 80 гПа.

3. Способ по п.2, отличающийся тем, что давление пара восстанавливающего металла составляет от 8 до 50 гПа.

4. Способ по одному из пп.1-3, отличающийся тем, что в качестве оксидов вентильных металлов используют оксиды титана, циркония, гафния, ванадия, ниобия, тантала, молибдена и/или вольфрама, более предпочтительно ниобия и/или тантала.

5. Способ по п.4, отличающийся тем, что в качестве оксида вентильного металла используют пентоксид тантала.

6. Способ по одному из пп.1-3, отличающийся тем, что восстановление осуществляют в присутствии инертного газа-носителя.

7. Способ по п.6, отличающийся тем, что парциальное давление инертного газа-носителя составляет 50-800 гПа, более предпочтительно менее 600 гПа, наиболее предпочтительно 100-500 гПа.

8. Способ по одному из пп.1-3, отличающийся тем, что источник восстанавливающего металла или гидрида металла пространственно отделен от восстанавливаемого оксида вентильного металла.

9. Способ по одному из пп.1-3, отличающийся тем, что в качестве парообразного восстанавливающего металла используют пары магния.

10. Способ по одному из пп.1-3, отличающийся тем, что в качестве порошка оксида вентильного металла используют порошок пентоксида тантала, и образующийся металлический танталовый порошок на следующей стадии смешивают с магнием и нагревают до температуры 680-850°C, так что удельная поверхность металлического

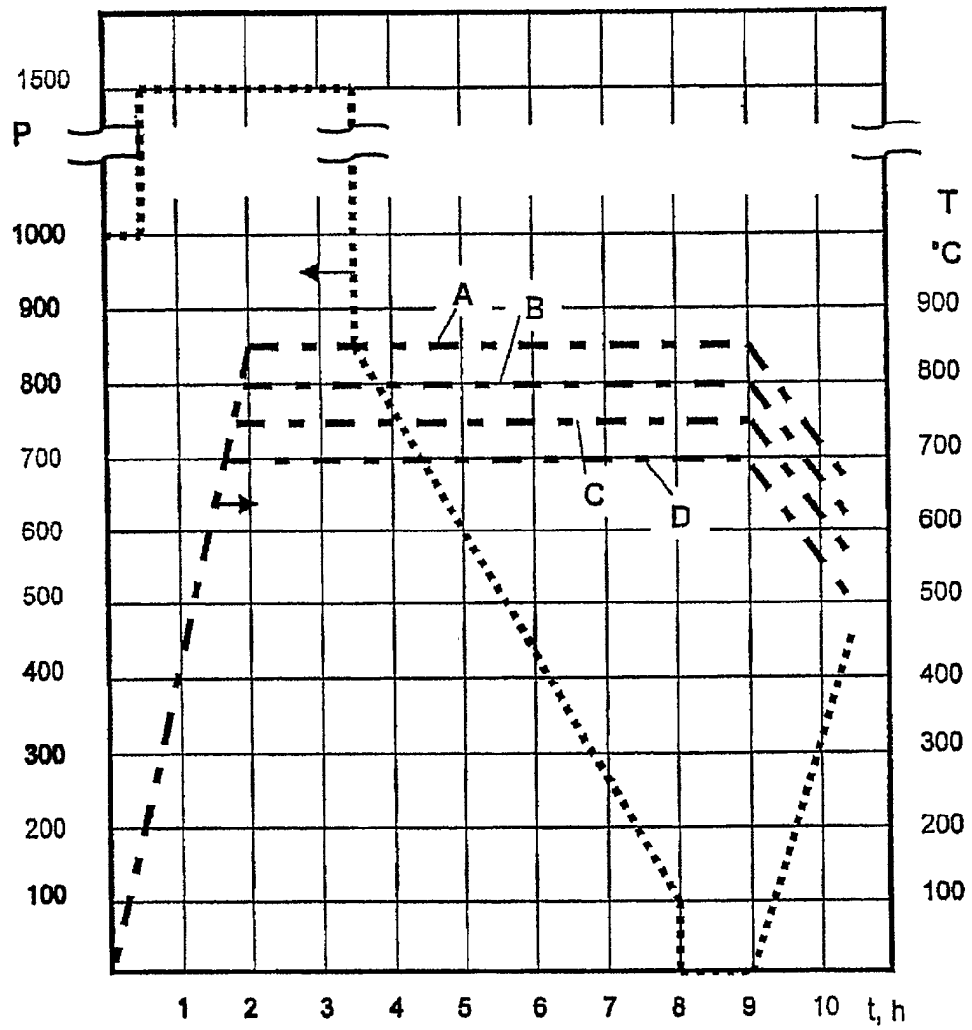
танталового порошка до менее чем $1/3$ удельной поверхности металлического танталового порошка восстанавливается перед дальнейшей обработкой.

11. Способ по п.1, отличающийся тем, что восстанавливают порошок пентоксида тантала парами магния при давлении от 5 до 110 ГПа и температуре менее 880°C , так что образуется порошок тантала с удельной поверхностью от 6 до $15\text{ м}^2/\text{г}$, который затем перемешивают с магнием, взятым с небольшим избытком по стехиометрии, восстанавливают при температуре $680\text{--}850^{\circ}\text{C}$ для уменьшения удельной поверхности как минимум в 3 раза до $0,9\text{--}4\text{ м}^2/\text{г}$ с получением танталового порошка, из которого при прессовании и спекании при температуре $1200\text{--}1250^{\circ}\text{C}$ изготавливают конденсаторы с удельной емкостью 60000-160000 мкФВ/г.

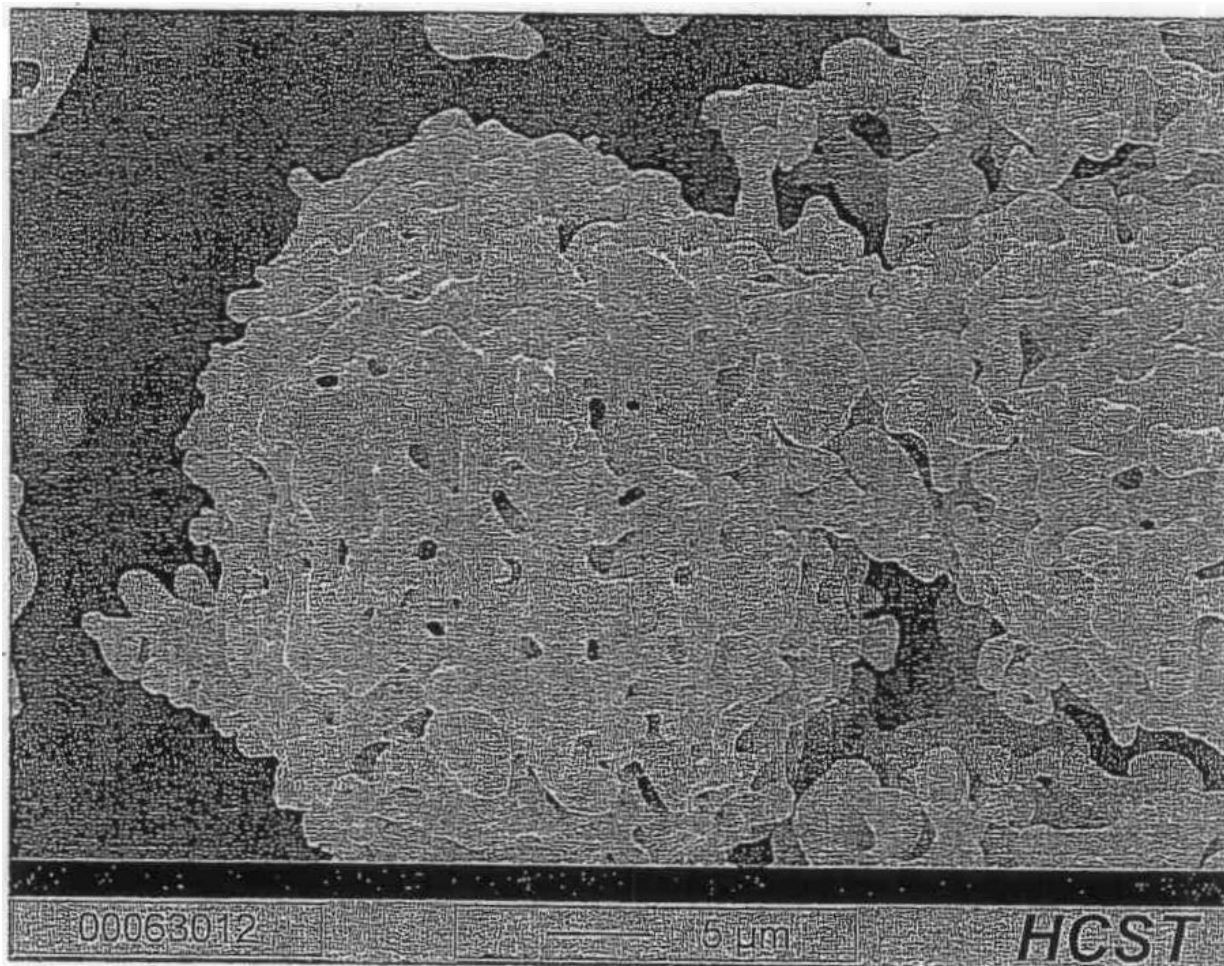
12. Танталовый порошок с удельной поверхностью $0,9\text{--}6\text{ м}^2/\text{г}$, который обладает стабильностью агломератов, определенной согласно ASTM В 822 как отношение D50-значения к $D50_{y3}$ -значению, измеренному после ультразвуковой обработки, менее чем 2, более предпочтительно менее чем 1,7, наиболее предпочтительно менее чем 1,5.

13. Танталовый порошок по п.12, который обладает удельной поверхностью от $1,5$ до $2\text{ м}^2/\text{г}$ и значением стабильности агломератов $D50/D50_{y3}$ менее чем 1,7.

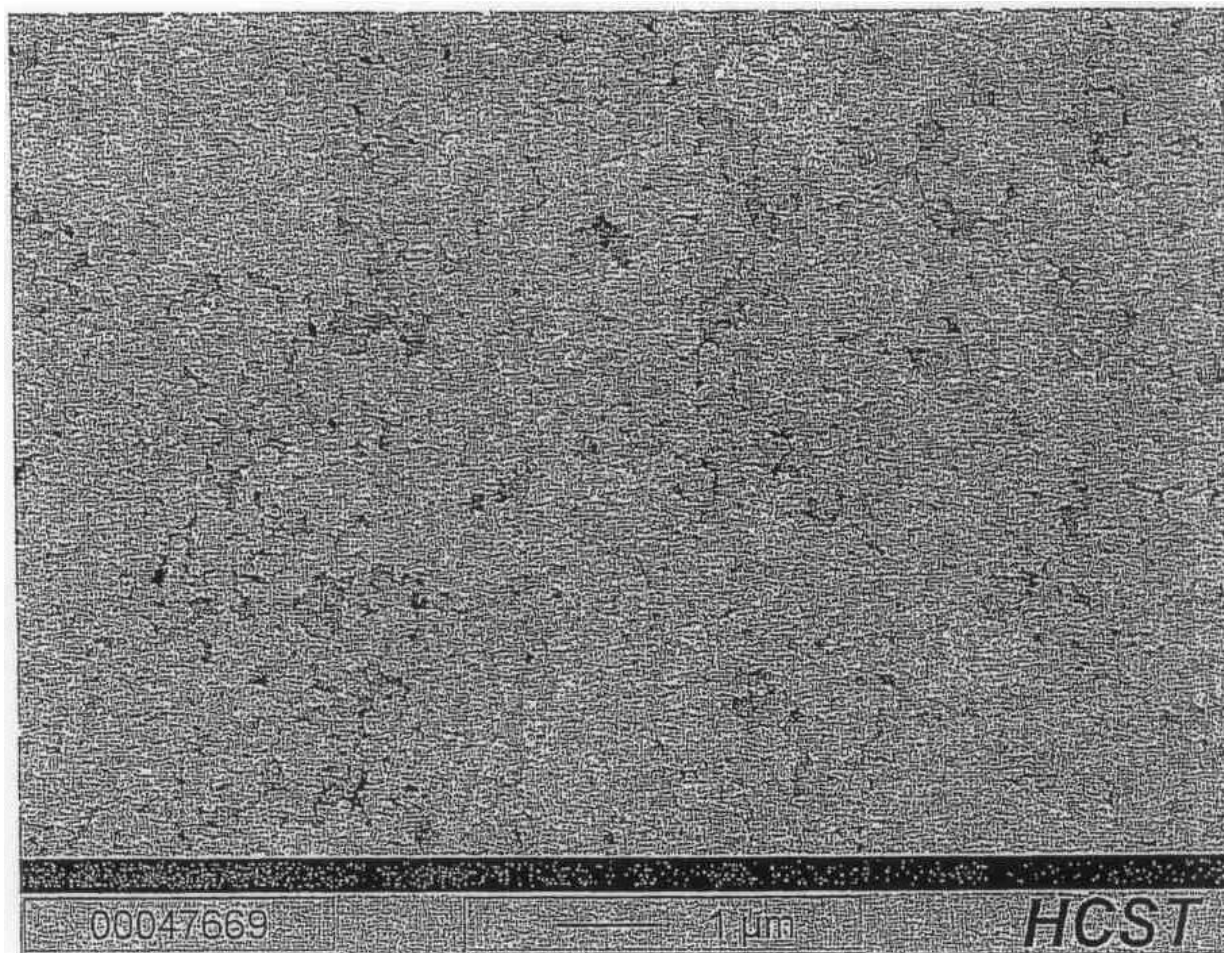
14. Танталовый порошок по п.12, который обладает удельной поверхностью от $2,7$ до $3,3\text{ м}^2/\text{г}$ и значением стабильности агломератов $D50/D50_{y3}$ менее чем 1,7.



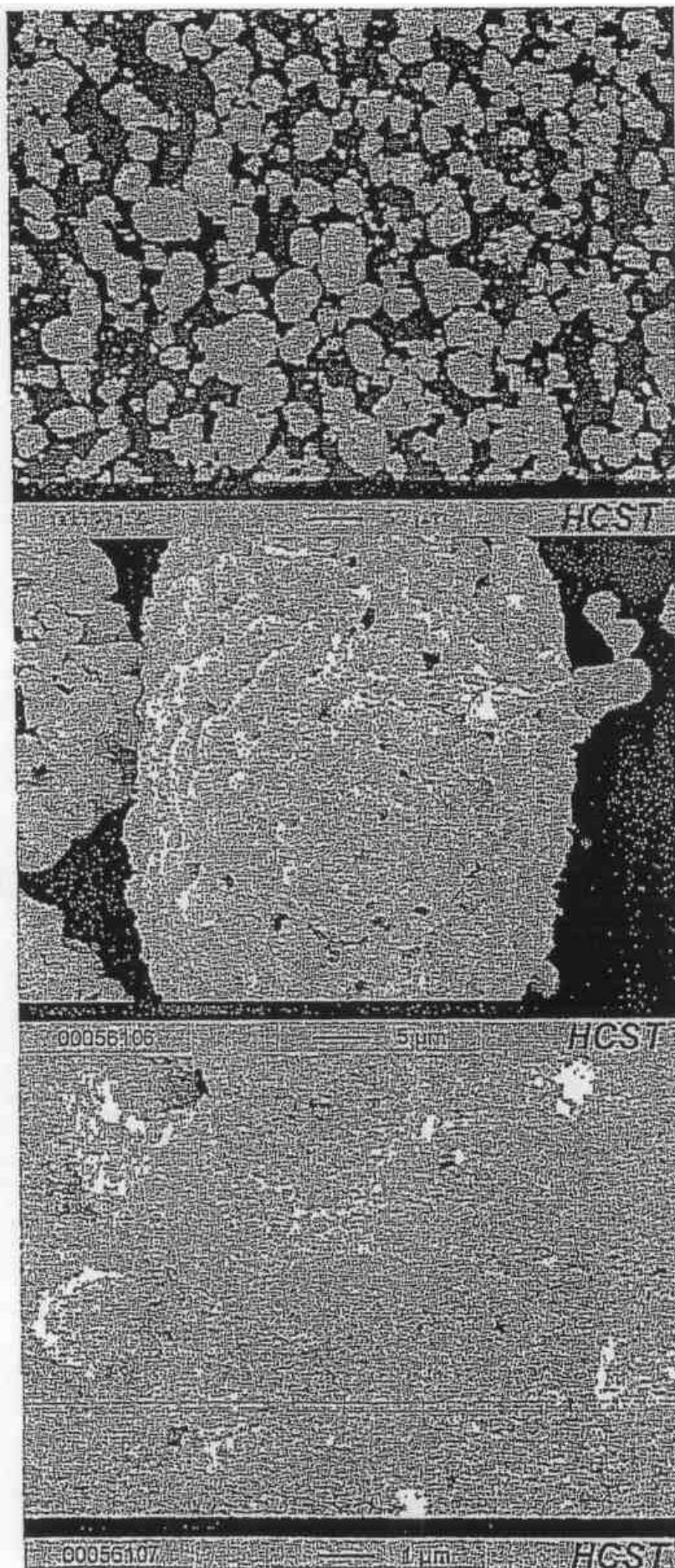
Фиг. 1



Фиг. 2



Фиг. 3



Фиг. 4