

PATENTOVÝ SPIS

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **2010-604**
(22) Přihlášeno: **05.05.1999**
(30) Právo přednosti: **06.05.1998 US 09/073488**
13.07.1998 DE 19831280
(40) Zveřejněno: **11.07.2001**
(Věstník č. 7/2001)
(47) Uděleno: **23.01.2013**
(24) Oznámení o udělení ve Věstníku: **06.03.2013**
(Věstník č. 10/2013)
(86) PCT číslo: **PCT/US1999/009772**
(87) PCT číslo zveřejnění: **WO 2000/067936**

(11) Číslo dokumentu:

303 685

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.:

B22F
C22C 1/04 (2006.01)
C22C 28/00 (2006.01)
C22B 34/24 (2006.01)
H01G 9/052 (2006.01)
B22F 1/00 (2006.01)

(56) Relevantní dokumenty:

US 4141719; US 4084965; DE 4214722; DE 3820960; DE 4042596; WO 9713724.

(73) Majitel patentu:

H. C. STARCK INC., Newton, MA, US
H. C. STARCK GmbH, Goslar, DE

(72) Původce:

Shekhter Leonid N., Newton, MA, US
Tripp Terrance B., Westborough, MA, US
Lanin Leonid L., Belmont, MA, US
Reichert Karlheinz, Wolfenbittel, DE
Thomas Oliver, Bad Harzburg, DE
Vieregge Joachim, Goslar, DE

(74) Zástupce:

Společná advokátní kancelář Všetečka Zelený Švorčík
Kalenský a partneři, JUDr. Miloš Všetečka, Hálkova 2,
Praha 2, 12000

(54) Název vynálezu:

**Práškový niob ve formě aglomerovaných
primárních částic, anoda kondenzátoru z tohoto
práškového niobu a kondenzátor**

(57) Anotace:

Práškový niob ve formě aglomerovaných primárních částic s velikostí částic 100 až 1000 nm, kde aglomeráty mají velikost částic odpovídající $D_{10} = 3$ až 80 μm , $D_{50} = 20$ až 250 μm a $D_{90} = 30$ až 400 μm , stanovené podle ASTM B 822. Anoda kondenzátoru získaná sintrováním tohoto prášku a anodizací a kondenzátor obsahujícího tuto anodu, výhodně kondenzátor s tuhým elektrolytem. Tento práškový niob obsahuje až 40 atomových % Ta z celkového obsahu kovu, samotného nebo s jedním nebo více kovy zvolenými ze skupiny, do které patří Ti, Mo, W, Hf, V a Zr.

CZ 303685 B6

Práškový niob ve formě aglomerovaných primárních částic, anoda kondenzátoru z tohoto práškového niobu a kondenzátor

5 Oblast techniky

Vynález se týká práškového niobu ve formě aglomerovaných primárních částic, anody kondenzátoru získané sintrováním tohoto prášku a anodizací a kondenzátoru obsahujícího tuto anodu, výhodně kondenzátoru s tuhým elektrolytem. Dalšími aspekty souvisejícími s předmětným
 10 vynálezem jsou postup výroby kovových prášků zvolených ze skupiny, do které patří Ta a Nb a všech produktů z nich samotných nebo s jedním kovem nebo více kovy zvolenými ze skupiny, do které patří Ti, Mo, W, Hf, V a Zr, které jsou k nim přidány nebo s nimi společně vyrobeny, a slitinový prášek pro elektrolytické kondenzátory a způsob jeho výroby, dále anoda získaná sintrováním tohoto prášku a kondenzátor obsahující tuto anodu. Vynález patří do oboru výroby
 15 práškového tantalu, niobu a dalších kovů a jejich slitin redukcí odpovídajících oxidu kovu pomocí par aktivních kovů jako je například hořčík Mg, vápník Ca a dalších redukujících prvků a sloučenin ve formě par.

20 Dosavadní stav techniky

Tantal a niob jsou členy skupiny kovů, které se obtížně izolují ve volném stavu v důsledku stability jejich sloučenin, zejména některých jejich oxidů. Přehled metod, vyvinutý pro výrobu tantalu, poslouží k ilustraci historie typických výrobních způsobů těchto kovů. Práškový kovový tantal
 25 byl poprvé vyroben v průmyslovém měřítku v Německu na počátku dvacátého století redukcí podvojných solí heptafluorotantaličnanu draselného (K_2TaF_7) sodíkem. Malé kousky sodíku se smíchaly se solí obsahující tantal a uzavřely se v ocelové trubici. Trubice se nahoře zahřívala kruhovým hořákem a po zapálení redukce rychle pokračovala dolů trubicí. Reakční směs se ponechala vychladnout a pevná hmota, tvořená práškem kovového tantalu, nezreagovaným K_2TaF_7 a sodíkem a dalšími produkty redukce se ručně vyjmula pomocí sekáčku. Směs se rozdrtila a loužila se
 30 zředěnou kyselinou, aby se tantal oddělil od ostatních složek. Postup se obtížně kontroloval, byl nebezpečný a vyroben byl hrubý znečištěný prášek, avšak přesto naznačil cestu, která se v pozdějších letech stala základním prostředkem výroby vysoce čistého tantalu.

Průmyslová výroba kovového tantalu ve Spojených státech amerických začala ve třicátých letech. Roztavená směs K_2TaF_7 obsahující oxid tantaličný Ta_2O_5 se podrobila elektrolýze při teplotě 700 °C v ocelové retortě. Po ukončení redukce se systém ochladil a pevná hmota se vyjmula z elektrolytického článku a pak se rozdrtila a vyluhovala s cílem oddělení hrubého práškového tantalu od dalších reakčních produktů. Tento dendritický prášek nebyl vhodný pro přímé použití
 40 ve výrobě kondenzátorů.

Moderní způsob výroby tantalu byl vyvinut koncem padesátých let Hellierem a Martinem (Hellier, E. a Martin, G. L., patent *Spojených států amerických* US 2 950 185, 1960). Podle Helliera a Martina a podle stovek následně popsanych provedení a obměn se roztavená směs
 45 K_2TaF_7 a ředící soli, obvykle NaCl, redukovala roztaveným sodíkem v reaktoru s mícháním. Tímto způsobem bylo možné dosáhnout kontroly důležitých proměnných reakce, jako je redukční teplota, rychlost reakce a reakční směs. Během let se tento postup zdokonaloval a zlepšoval až do stavu, kdy se vyráběly vysoce jakostní prášky s povrchovou plochou přesahující 20 000 cm²/g a běžným se stal materiál s plochou povrchu v rozmezí 5000 až 8000 cm²/g. Způsob výroby stále
 50 vyžaduje vyjímání pevného reakčního produktu z retorty, oddělování práškového tantalu od solí loužením a zpracování, jako je aglomerace, pro zlepšení fyzikálních vlastností. Většina práškového tantalu v kondenzátorové kvalitě se rovněž deoxiduje hořčíkem aby se minimalizoval obsah kyslíku (Albrecht, W. W., Hoppe, H. Papp, V. a Wolf, R., patent *Spojených států amerických* US 4 537 641, 1985). Dnes jsou rovněž známe produkty předběžné aglomerace formy primárních čas-

tic na formu sekundárních částic a dopování materiálu (např. P, N, Si a C) pro zvýšení kapacity.

Zatímco redukce K_2TaF_7 sodíkem umožnila průmyslu vyrábět vysoce výkonné a vysoce jakostní tantalové prášky, podle *Ulmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th Edition, volume A 26, str. 80, 1993*, spotřeba tantalu pro kondenzátory již dosáhla úrovně více než 50 % z celosvětové produkce tantalu okolo 1000 tun ročně, přičemž se pro kondenzátory v podstatě neužíval niob, i když surovinová základna niobu je značně širší než tantalu a většina publikací o metodách přípravy prášku a výroby kondenzátorů uvádí niob, jakož i tantal.

Některé z potíží uplatňování tohoto postupu pro niob jsou následující:

I když výrobní proces typu uvedeného Hellierem a Martinem (*patent Spojených států amerických US 2 950 185*) s redukcí heptafluortantaličnanu draselného pomocí sodíku v tavenině solí je v podstatě dostupný pro výrobu vysoce čistých prášků niobu prostřednictvím heptafluorniobičnanu draselného, v praxi dobře nefunguje. To je zčásti vyvoláno obtížemi při srážení odpovídajících solí heptafluorniobičnanu a zčásti agresivně reaktivní a korozivní povahou těchto solí, takže niob vyrobený tímto způsobem je velmi nečistý. Dále oxid niobu je obvykle nestálý. Viz např. *N. F. Jackson a kol., Electrocomponent Science & Technology, Vol. 1, str. 27 až 37 (1974)*.

Niob se tedy v kondenzátorovém průmyslu používá ve velmi malé míře, hlavně v oblastech s nižšími nároky na kvalitu.

Dielektrická konstanta oxidu niobu je však asi 1,5krát vyšší než u podobných vrstev s oxidem tantalu, což by v podstatě umožnilo vyšší kapacitanci niobových kondenzátorů s utvářením stability a dalších faktorů.

Pokud se týče samotného tantalu, má tento postup přes úspěch redukčního procesu s použitím K_2TaF_7 sodíkem četné nedostatky.

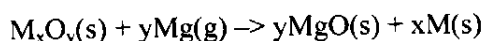
Především se jedná o vsázkový postup, kterému je vlastní proměnlivost systému; důsledkem je obtížnost dodržení konzistence jednotlivých dávek. Zpracování po redukcí (mechanická a hydrometalurgická separace, filtrace) je složité, vyžadující značné lidské a kapitálové zdroje a je kromě toho zdlouhavé. Problémem může být odstraňování velkých množství reakčních produktů obsahujících fluoridy a chloridy. Základní význam má skutečnost, že proces byl vyvinut do stavu zralosti, takže výhledy na výrazné pokroky ve výkonnosti vyráběného tantalového prášku jsou omezené.

Během let proběhlo mnoho pokusů o vývoj alternativních cest k redukcí tantalu a podobných sloučenin kovů, včetně sloučenin Nb, do kovového stavu (*Miller, G. R., „Tantalum and Niobum“, London, 1959, pp. 188 až 194; Marden, J. W. and Rich, M. H., patent Spojených států amerických US 1 728 941, 1927; a Gardner D., patent Spojených států amerických US 2 516 863, 1946; Hurd, patent Spojených států amerických US 4 687 631*). Mezi těmito pokusy bylo použití aktivních kovů jiných než sodík, jako je například vápník, hořčík a hliník, a jiných surovin jako je například oxid tantaličný a chlorid tantaličný. Jak je patrné z tabulky 1 níže negativní změny Gibbsovy volné energie naznačují, že redukce oxidů Ta, Nb a dalších kovů do kovového stavu je příznivá; rychlost reakce a metoda ukazují schůdnost použití tohoto přístupu k výrobě vysoce jakostních prášků v průmyslovém měřítku. Dosud ovšem nebyl žádný z těchto přístupů významně zaveden v průmyslu, protože neposkytoval prášky o vysoké jakosti. Zdá se, že důvodem selhání těchto přístupů v minulosti bylo to, že redukce se prováděla smícháním redukčního činidla s oxidem kovu. Reakce probíhala ve styku s roztaveným redukčním činidlem a za podmínek nemožnosti kontroly teploty vysoce exotermních reakcí. Proto nebylo možné kontrolovat morfologii produktů a zbytkových obsah redukujícího kovu.

Tabulka 1

Změna Gibbsovy volné energie pro redukci oxidů kovů hořčíkem

5



Teplota (°C)	Změna Gibbsovy volné energie (kJ/mol oxidu)					
	Ta ₂ O ₅	Nb ₂ O ₅	TiO ₂	V ₂ O ₃	ZrO ₂	WO ₂
200	-916	-1062	-243	-566	-92	-598
400	-899	-1062	-234	-544	-88	-590
600	-878	-1021	-230	-527	-84	-581
800	-845	-991	-218	-510	-75	-573
1000	-816	-958	-209	-485	-63	-561
1200	-778	-924	-197	-464	-54	-548
1400	-745	-887	-188	-443	-46	-535

10 Používání hořčíku k deoxidaci nebo k redukci obsahu kyslíku v kovovém tantalu je dobře známe. Proces zahrnuje smíchání kovového prášku s 1 až 3 procenty hořčíku a zahřívání k docílení redukčního procesu. Hořčík je během části doby zahřívání v roztaveném stavu. V tomto případě je cílem odstranění 1000 až 3000 dílů na milion dílů (ppm) kyslíku, přičemž se vytvoří jen malé množství MgO. Jestliže se však redukuje značně větší množství oxidu tantalu, vzniká velké množství oxidu hořečnatého. Výsledná směs hořečáku, oxidu tantalu a oxidu hořečnatého může za
15 podmínek špatně řízené teploty vytvářet komplexy tantalu, hořčíku a kyslíku, které se obtížně oddělují od kovového tantalu.

20 V patentu Spojených států amerických US 4 141 719 se popisuje postup výroby vysoce čistého aglomerovaného tantalového prášku redukováním a klasifikováním hydridovaných tantalových ingotů na prášek prekurzoru, tepelným zpracováním ve dvou stupních, redukováním předem aglomerovaného prášku, zahříváním za nereaktivních podmínek s cílem reaglomerování prášku, načež následuje komprimování do tvarů pro sintrování k přípravě nízkohustotních anod.

25 V patentu Spojených států amerických US 4 084 965 se popisuje niobový prášek, který se používá pro výrobu anod se zlepšenou kapacitou, který se vyrábí přidávkem materiálů obsahujících fosfor. V tomto dokumentu se neuvádí žádné údaje týkající se aglomerovaných prášků.

Podstata vynálezu

5 Základním cílem vynálezu je poskytnout nový přístup k výrobě vysoce výkonného prášku tantalu a niobu kondenzátorové kvality, který by umožnil odstranit jeden nebo více, výhodně všech problémů spojených s tradiční redukcí podvojně soli a následujícím zpracování.

Dalším cílem vynálezu je umožnit kontinuální provedení výrobního postupu.

10 Ještě dalším cílem vynálezu je vyvinout zlepšené formy kovu.

Jiným cílem je vyvinout práškové slitiny niobu s tantalem kondenzátorové kvality a morfologie.

15 Podstatou předmětného vynálezu je práškový niob ve formě aglomerovaných primárních částic s velikostí částic 100 až 1000 nm, kde aglomeráty mají velikost částic odpovídajících $D_{10} = 3$ až $80 \mu\text{m}$, $D_{50} = 20$ až $250 \mu\text{m}$ a $D_{90} = 30$ až $400 \mu\text{m}$, stanovené podle ASTM B 822.

Výhodně tento práškový niob obsahuje až 40 atomových % Ta z celkového obsahu kovu, samotného nebo s jedním nebo více kovy zvolenými ze skupiny, do které patří Ti, Mo, W, Hf, V a Zr.

20 Ve výhodném provedení tento práškový niob obsahuje alespoň 2 atomová % dalšího kovu nebo kovů, ještě výhodněji alespoň 3,5 atomových % dalšího kovu nebo kovů, ještě výhodněji alespoň 5 atomových % dalšího kovu nebo kovů, ještě výhodněji alespoň 10 atomových % dalšího kovu nebo kovů, nejvýhodněji až 34 atomových % dalšího kovu nebo kovů.

25 Tento práškový niob podle předmětného vynálezu výhodně obsahuje tantal jako další kov.

30 Podle dalšího výhodného provedení je tento práškový niob podle předmětného vynálezu ve formě aglomerovaných v podstatě kulovitých primárních částic o průměru 100 až 1500 nm. Výhodně má práškový niob násobek povrchové plochy BET a hustoty slitiny 8 až $250 (\text{m}^2/\text{g}) \times (\text{g}/\text{cm}^3)$, dále má výhodně poměr sypné hustoty k hustotě slitiny $1,5$ až $2,3 (\text{g}/\text{palec}^3)/(\text{g}/\text{cm}^3)$, a velikost částic aglomerátu 20 až $300 \mu\text{m}$, stanovenou jako hodnota D_{50} podle ASTM B 822.

35 Výhodně práškový niob podle předmětného vynálezu obsahuje kyslík v množství 0,25 % hmotn. až 0,45 % hmotn./ m^2 povrchu BET, až 1 % hmotn. dusíku, až 0,015 % hmotn. uhlíku a méně než celkem 0,05 % hmotn. kovových nečistot.

40 Výhodně tento práškový niob po sintrování při 1100°C a formování při 40 V vykazuje specifickou kapacitanci kondenzátoru 80 000 až 250 000 $\mu\text{FV/g}$ a specifickou hustotu svodového proudu nižší než 2 $\text{nA}/\mu\text{FV}$, a po sintrování při teplotě 1250°C a formování při 40 V vykazuje specifickou kapacitanci kondenzátoru 30 000 až 80 000 $\mu\text{FV/g}$ a specifickou hustotu svodového proudu nižší než 1 $\text{nA}/\mu\text{FV}$.

45 Do rozsahu předmětného vynálezu rovněž náleží anoda kondenzátoru, získaná sintrováním libovolného výše specifikovaného práškového niobu a anodizací.

Do rozsahu předmětného vynálezu rovněž náleží kondenzátor obsahující tuto anodu.

Ve výhodném provedení je tímto kondenzátorem kondenzátor s tuhým elektrolytem.

50 Dalším aspektem souvisejícím s předmětným vynálezem je slitinový prášek pro použití při výrobě elektrolytických kondenzátorů tvořený v podstatě niobem a obsahující až 40 atomových % tantalu vztaheno na celkový obsah Nb a Ta. Výhodně obsahuje tento slitinový prášek alespoň 2 atomová % tantalu, ještě výhodněji alespoň 3,5 atomových % tantalu, ještě výhodněji alespoň 5 ato-

mových % tantalu, ještě výhodněji alespoň 10 atomových % tantalu, nejvýhodněji od 12 do 34 atomových % tantalu.

Výhodně je tento slitinový prášek ve formě aglomerovaných vloček s násobkem BET povrchové plochy a hustoty slitiny od 8 do 45 (m^2/g) $\times$ (g/cm^3). Dále je výhodně tento slitinový prášek ve formě aglomerovaných v podstatě kulovitých primárních částic o průměru 100 až 1500 nm, přičemž má násobek BET povrchové plochy a hustoty od 15 do 60 (g/palec^3)/(g/cm^3). Střední velikost částic D50 je u tohoto slitinového prášku výhodně 20 až 250 μm podle ASTM B 822. Dále má výhodně tento slitinový prášek synnou hustotu 1,5 až 3 (g/palec^3)/(g/cm^3) podle ASTM B 822.

Tento slitinový prášek je možno použít k výrobě anody kondenzátoru, která se získá výše uvedeným sintrováním tohoto prášku a anodizací. Konečným produktem je kondenzátor obsahující tuto anodu.

Podstata postupu výroby tohoto slitinového prášku spočívá v tom, že zahrnuje stupně:

- a) hydrižace ingotu slitiny, tavené elektronovým paprskem, obsahující Nb a až 40 atomových % Ta, vztaženo na celkový obsah Nb a Ta, a
- (b) rozmělnění uvedeného hydridovaného ingotu, a
- (c) dehydridaci rozmělněné slitiny, získané ve stupni (b), a
- (d) převedení rozmělněné slitiny na vločky, a
- (e) aglomeraci uvedených vloček při teplotě 800 až 1150 °C v přítomnosti kovu alkalické zemin jako redukčního činidla,
- (f) loužení a promývání aglomerovaných vloček slitiny k odstranění všech zbytků a zbytkových produktů redukčního činidla.

Výhodně se během aglomerace slitinový prášek dopuje fosforem a/nebo dusíkem.

Výhodný je slitinový prášek niobu a tantalu výše uvedeného typu schopný dosáhnout po sintrování a formování poměr specifické kapacitance a BET povrchu prášku vyšší než 65 000 ($\mu\text{FV}/\text{g}$)/(m^2/g), výhodně více než 70 000 ($\mu\text{FV}/\text{g}$)/(m^2/g).

Dalším aspektem souvisejícím s předmětným vynálezem je postup výroby kovových prášků zvolených ze skupiny, do které patří Ta a Nb a všech produktů z nich samotných nebo s jedním kovem nebo více kovy zvolenými ze skupiny, do které patří Ti, Mo, W, Hf, V a Zr, které jsou k nim přidány nebo s nimi společně vyrobeny, zahrnující stupně:

- (a) získání oxidu nebo směsi oxidů kovu nebo kovů, kde oxid jako takový je ve formě prostupné pro plyn,
- (b) vytvoření par redukujícího činidla v místě mimo hmotu oxidu a prohánění par hmotou při zvýšené teplotě,
- (c) výběr reakčních činidel, pórizity oxidu, teploty a doby redukční reakce k docílení v podstatě úplné redukce oxidu kovu nebo oxidů kovů k uvolnění jeho kovové části, kde zbývající oxid redukčního činidla vzniklý při reakci je snadno odstranitelný, kde v procesu, při kterém se v podstatě předejde použití redukčního činidla v roztaveném stavu se při výrobě kovu nebo slitinového prášku vytvoří prášek s vysokou povrchovou plochou.

Podle dalšího provedení postup výroby kovových prášků zvolených ze skupiny, do které patří Ta a Nb a všech produktů z nich samotných nebo s jedním kovem nebo s více kovy zvolenými ze skupiny, do které patří Ti, Mo, W, Hf a V a Zr, zahrnuje stupně:

- (a) získání oxidu nebo směsi oxidů kovu nebo kovů, kde oxid je ve formě prostupné pro plyn,
- (b) vedení plynu obsahujícího vodík hmotou při zvýšené teplotě,

(c) pórozita oxidu, teplota a doba redukce se volí tak, aby se odstranilo alespoň 20 % kyslíku, obsaženého v oxidu za vzniku suboxidu,

(d) další redukce suboxidu ve druhém stupni pomocí redukčních činidel vybraných ze skupiny redukčních kovů a hydridů redukčních kovů, čímž se v podstatě úplně zredukuje oxid za uvolnění jeho kovového podílu.

Redukční činidlo se výhodně zvolí ze skupiny, do které patří Mg, Ca, Al, Li, Ba, Sr a jejich hydridy. Kovový prášek nebo slitinový prášek se výhodně zpracuje do aglomerované sekundární formy. Podle dalšího výhodného provedení se kovový prášek dále deoxiduje novým vystavením parám redukčního činidla.

Ve výše uvedeném druhém provedení se redukce v prvním stupni provádí do snížení objemu pevné látky alespoň o 35 až 50 %. Redukce v prvním stupni se výhodně provádí až do vzniku MeO_x , kde Me značí Ta a/nebo Nb a x má hodnotu 1 až 2. Podle dalšího výhodného provedení se produkt redukce z prvního stupně udržuje přibližně na redukční teplotě po dalších 60 až 360 minut. Jako redukčního činidla ve druhém stupni se ve výhodném provedení použije Mg, Ca a/nebo jejich hydridy.

Podle dalšího výhodného provedení je kov tvořen v podstatě tantalem a oxidem je oxid tantaličný. Podle dalšího výhodného provedení je kovem niob a oxidem je oxid niobičný nebo suboxid niobu. Oxid v tomto případě výhodně obsahuje tantal v množství až do 50 atomových % z celkového obsahu kovů.

Podle dalšího výhodného provedení forma hmoty oxidu prostupná pro plyn má objem prázdného prostoru alespoň 90 %. Oxid je podle dalšího výhodného provedení ve formě aglomerovaných primárních částic oxidu s průměrem v rozmezí od 100 do 1000 nm a průměrná velikost aglomerátu je 10 až 1000 μm podle ASTM B 822. Redukčním činidlem je ve výhodném provedení hořík. Podle dalšího výhodného provedení je zvýšená teplota při prohánění par redukčního činidla hmotou oxidu pod 0,5 TM, kde TM značí teplotu tavení kovového prášku, ještě výhodněji je tato teplota pod 0,4 TM.

Podle dalšího výhodného provedení se pro výrobu hotového prášku primární kovový prášek podrobí další deoxidaci. Jako prodloužení redukční reakce se výhodně provede jeden nebo více dokončovacích deoxidačních stupňů, přičemž tato dokončovací deoxidace představuje ve výhodném provedení oddělené zpracování.

Podle dalšího vhodného provedení se kovový prášek výhodně zpracuje do aglomerované sekundární formy. Podle tohoto provedení se výhodně deoxidační stupeň provádí na aglomerované sekundární formě prášku. Kovový prášek je podle dalšího výhodného provedení dále tvarován do koherentní pórovité hmoty.

Podle předmětného vynálezu bylo zjištěno, že problémy předchozí výroby je možno překonat tak, že se oxidy kovů jako je Ta_2O_5 a Nb_2O_5 a suboxidy ve velkých množstvích podstatně nebo výhodně úplně redukuje hoříkem ve formě par. Zdroj oxidů by měl být v podstatě nebo úplně v pevné formě. Oxid je ve formě pórovité pevné látky s velkým přístupem redukčního činidla do hmoty.

Kovy, které se mohou výhodně vyrábět jako jednotlivé nebo společně pomocí předmětného vynálezu jsou ze skupiny zahrnující Ta, Nb a slitiny Ta/Nb, každý z nich samotný nebo s další inkluzí přidaného nebo společně vyráběného Ti, Mo, V, W, Hf a/nebo Zr. Kovy se rovněž mohou přimíchávat nebo přidávat do slitiny během výroby nebo po výrobě a/nebo se mohou přeměňovat na užitečné sloučeniny těchto kovů. Jako zdroje se mohou používat příslušné stabilní nebo nestabilní formy oxidů těchto kovů. Slitiny kovů se mohou vyrábět z prekurzorů oxidových slitin, například pocházejících ze společného srážení vhodných prekurzorů oxidů.

Tlaky par některých redukujících činidel jsou následující:

Teplota (°C)	Hliník P (kPa)
2 000	53
2 100	10
2 200	19
2 300	33
2 400	56
2 500	90
2 600	140

Teplota (°C)	Hořčík P (kPa)
800	4,7
850	8,9
900	16
950	27
1000	48
1050	72
1100	110

Teplota (°C)	Vápník P (kPa)
1000	1,7
1100	5,1
1200	13
1300	29
1400	60
1500	110

Teplota (°C)	Lithium P (kPa)
1000	5,1
1100	14
1200	38
1300	72
1400	140

Teplota při redukci se významně mění podle použitého redukčního činidla. Teplotní rozmezí pro redukci oxidů (Ta, Nb) jsou: s $Mg_{(plyn)} \approx 800$ až 1100 °C, $Al_{(plyn)} \approx 1100$ až 1500 °C, $Li_{(plyn)} \approx 1000$ až 1400 °C, $Ba_{(plyn)} \approx 1300$ až 1900 °C.

- 5 Změnami teploty a dalších podmínek postupu zpracovávání je možno v rámci účinné redukce docílit různých fyzikálních vlastností jakož i morfologie kovového prášku vyrobeného redukcí.

Jak již bylo uvedeno prvý krok zahrnuje redukci oxidového zdroje zvoleného kovu (zvolených kovů) v podstatě do 80 až 100 % (hmotnostních) hodnoty v něm obsaženého kovu jako primárních částic prášku, po kterém následuje loužení nebo další hydrometalurgické kroky k oddělení kovu od zbylého oxidu redukčního činidla a dalších vedlejších produktů redukční reakce a od zbylého kondenzovaného redukčního činidla (případně), s následným jedním nebo více kroky deoxidace za podmínek použití méně koncentrovaného činidla v porovnání s prvním krokem první hrubě provedené redukce (a s lepší tolerancí roztaveného stavu redukčního činidla) a pak v případě potřeby s dalším dělením.

V souladu s tímto prvním provedením byl vyvinut jednostupňový proces redukce pro výrobu kovových prášků, jak je uvedeno výše, zahrnující kroky:

- (a) získání oxidu nebo směsných oxidů kovu nebo kovů, kde oxid jako takový je ve formě prostupné pro páry,
 (b) vyvinutí par redukčního činidla na místě mimo hmotu oxidu a prohánění par hmotou za zvýšené teploty,
 (c) výběr reagujících činidel, pórovitosti oxidu, teploty a doby redukce k docílení v podstatě úplné redukce oxidu kovu nebo oxidů kovů k uvolnění jejich kovového podílu, přičemž zbylý oxid redukujícího činidla vzniklý při reakci je snadno odstranitelný,
 přičemž při výrobě kovového prášku nebo prášku slitiny v procesu, při kterém se předejde v podstatě použití redukčního činidla v roztaveném stavu, se vytvoří sypký kovový prášek s vysokou plochou povrchu.

- 30 Výhodným redukujícím činidlem v tomto procesu redukce podle prvního provedení je Mg, Ca a/nebo jejich hydridy, nejvýhodnější je to Mg.

Výhodná je výroba kovového Nb a/nebo Ta, případně jejich slitiny, a/nebo slitiny s dalšími prvky, zvolenými ze skupiny Ti, Mo, W, Hf, V a Zr.

35 Druhé provedení poskytuje dvoustupňový proces redukce tvořený následujícími stupni:

- (a) získání oxidu nebo směsi oxidu kovu nebo kovů, kdy oxid je ve formě prostupné pro páry,
 (b) prohánění plynu obsahujícího vodík, samotný nebo s plynným ředidlem, hmotou při zvýšené teplotě, aby se docílila částečná redukce oxidu nebo oxidů,
 (c) pórovitost oxidu, teplota a doba redukce se zvolí tak, aby se odstranilo alespoň 20 % kyslíku z oxidu za vzniku suboxidu,
 (d) redukce suboxidu pomocí redukčního kovu nebo kovů a/nebo hydridu jednoho nebo více redukujících kovů, čímž se oxid plně zredukuje, aby se uvolnil jeho kovový podíl.

- 45 Redukční kovy a/nebo hydridy kovů se ve výhodném provedení uvedou do styku se suboxidem ve formě par.

Výhodnými redukčními kovy ve druhém redukčním stupni podle tohoto druhého provedení jsou Mg a/nebo Ca a/nebo jejich hydridy. Nejvýhodnější je Mg.

50 Redukční teplota (pro Mg) se výhodně volí mezi 850 °C a normální teplotou varu (1150 °C).

Tento postup (obě provedení) byl specificky vyvinut k tomu, aby poskytoval prášek tantalu a niobu a slitiny tantalu s niobem a materiály Ta/Nb v kondenzátorové kvalitě nebo pro aplikace vyžadující odpovídající čistotu a/nebo morfologii. Největší nedostatek v současném stavu techniky v tomto oboru je z části odstraněn dostupností niobu kondenzátorové jakosti, což bylo umožněno tímto vynálezem, přičemž bylo rovněž dosaženo zdokonalení výroby tantalu. Ve všech případech se tantal a/nebo niob mohou zlepšit slitím nebo smísením s dalšími materiály během výroby tantalu a niobu redukční reakcí nebo následně. Mezi požadavky na takové prášky je potřeba vysokého specifického povrchu struktury předem sintrovaného aglomerátu z přibližně kulovitých primárních částic, což po lisování a sintrování dává koherentní pórovitou hmotu poskytující propojený systém kanálků pórů s postupně se zužujícím průměrem, čímž se umožní snadný vstup zpracovávacího elektrolytu pro anodizaci a roztoku dusičnanu manganatého $[\text{Mn}(\text{NO}_3)_2]$ pro magnetizaci.

Redukce oxidů parami redukčních činidel alespoň během počáteční fáze redukce umožňuje snadnou kontrolu teploty během redukce, čímž se zabrání nadměrnému předčasnému sintrování. Dále ve srovnání s návrhy na předchozí postupy, při kterých se používá ztekucených redukujících kovů, řízená redukce parami redukčních kovů nevede k znečištění redukovaného kovu redukčním kovem jeho vniknutím do mřížky redukovaného kovu. Bylo zjištěno, že takové znečištění hlavně nastává během počáteční redukce (v případě Nb) Nb_2O_5 na NbO_2 . Tato skutečnost se nejprve jevila jako překvapující, protože oxid niobičitý (suboxid, NbO_2) obsahuje pouze o 20 % méně kyslíku než kysličník niobičný ($\text{NbO}_{2,5}$). Tento účinek byl zjištěn ze skutečnosti, že suboxid vytváří značně hustší krystalovou mřížku než pentoxid. Hustota $\text{NbO}_{2,5}$ je $4,47 \text{ g/cm}^3$, zatímco u NbO_2 je $7,28 \text{ g/cm}^3$, tj. hustota se zvýší 1,6krát odstraněním pouze 20 % kyslíku. S přihlédnutím k rozdílným atomovým hmotnostem niobu a kyslíku je s redukcí $\text{NbO}_{2,5}$ na NbO_2 spojeno snížení objemu o 42 %. Vzhledem k výše uvedenému autoři předmětného vynálezu soudí (aniž by tím byl ovšem rozsah vynálezu nějak omezen), že účinek podle vynálezu může být vysvětlen tím, že během redukce pentoxidu je hořčík ve styku s oxidem schopen relativně snadno difundovat do mřížky, zatímco mobilita hořčíku v mřížce suboxidu je výrazně omezena. V souladu s tím během redukce suboxidu hořčík v podstatě zůstává na povrchu a zůstává přístupný působení promývací kyseliny.

To platí rovněž v případě kontrolované redukce parami hořčíku. Je jasné, že v tomto případě redukce i během kritické počáteční fáze probíhá pouze na povrchu oxidu a oxid hořečnatý, vytvářený během redukce, nevstupuje do prášku oxidu nebo suboxidu. Výhodná teplota během redukce parami hořčíku je mezi 900 a 1100°C , výhodněji mezi 900 až 1000°C .

Po odstranění alespoň 20 % kyslíku se teplota může zvýšit až na 1200°C , aby se zlepšilo předběžné sintrování.

Při redukcí pentoxidu vodíkem se vytváří suboxid, který je již sintrován se vznikem aglomerátů obsahujících stabilní sintrované můstky, které mají výhodnou strukturu pro použití jako surovina na výrobu kondenzátorů.

Nižší teploty vyžadují delší doby redukce. Navíc stupeň sintrování kovového prášku, který se vyrábí, se může nastavit na předem určenou míru volbou redukční teploty a doby redukce. Reaktory jsou výhodně vyloženy molybdenovou vrstvou nebo keramikou, která se neredukuje vodíkem, aby se zabránilo znečištění.

Dále se doba redukce a redukční teplota volí tak, aby se z pentoxidu odstranilo alespoň 20 % kyslíku. Vyšší stupeň redukce není na škodu. Obecně však není možné redukovat více než 60 % kyslíku během přijatelného časového rozmezí a při tolerovatelné teplotě.

Po dosažení stupně redukce 20 % nebo více je přítomen suboxid. Podle tohoto provedení procesu je produkt redukce výhodně po určitou dobu dále udržován (žihán) při teplotě nad 1000°C , nejvýhodněji po dobu asi 60 až 360 minut. Zdá se, že to umožňuje vytvoření a stabilizaci nové husté

krystalové struktury. Protože rychlost redukce velmi značně klesá se stupněm redukce, postačuje zahřívát suboxid na teplotu redukce pod atmosférou vodíku, případně s mírným poklesem teploty. Obvykle postačuje doba redukce a žhání 2 až 6 hodin v rozmezí teploty od 1100 do 1500 °C. Navíc redukce vodíkem má výhodu v tom, že obsah nečistot jako je například F, Cl a C, které jsou kritické pro použití v kondenzátorech, se sníží na méně než 10 dílů na milion dílů (ppm), výhodně na méně než 2 díly na milion dílů (ppm).

Suboxid se potom v redukčním zařízení ochladí na teplotu místnosti (<100 °C), prášek suboxid se smíchá s jemně rozmělněnými prášky redukujících kovů nebo hydridů a směs se zahřívá pod inertním plynem na redukční teplotu druhého stupně. Redukující kovy nebo hydridy kovů se výhodně používají ve stechiometrických množstvích vzhledem ke zbytkovému kyslíku v suboxidu alkalického kovu a nejvýhodněji se používají v množství, které je mírně nad stechiometrickým množstvím.

Zvláště výhodný postup spočívá v použití míchaného lože v prvním stupni a provedení druhého stupně bez mezichlazení ve stejném reaktoru zavedením redukujících kovů nebo hydridů kovů. Pokud se jako redukující kov použije hořčík, uvádí se hořčík výhodně ve formě par hořčíku, protože takto se reakce vzniku kovového prášku může snadno kontrolovat.

Poté co je redukce, ať již jednostupňovým nebo dvoustupňovým postupem redukce, na kov úplná, kov se ochladí a následně se reaktorem prohání inertní plyn s postupně vzrůstajícím obsahem kyslíku, aby se kovový prášek deaktivoval. Oxidy redukujících kovů se odstraní známým způsobem vymýváním kyselinou.

Pentoxidy tantalu a niobu se výhodně používají ve formě jemně rozmělněných prášků. Primární velikost zrna prášků pentoxidů má přibližně odpovídat dvojnásobku až trojnásobku požadované primární velikosti zrna práškového kovu, který se má vyrábět. Částice pentoxidů jsou výhodně tvořeny sypkými aglomeráty s průměrnou velikostí částic 20 až 1000 μm , výhodně s užším rozmezím, kdy je nejvýhodnější velikost částic v rozmezí od 50 do 300 μm .

Redukce oxidu niobu plynnými redukčními činidly se může provádět v míchaném nebo nepohyblivém loži, jako je například rotační pec, fluidní lože nebo pec s posuvným dnem. Pokud se používá statické lože, potom hloubka lože by neměla přesáhnout 5 až 15 cm, aby redukující plyn mohl ložem prostupovat. Větší hloubka lože je možná v případě použití náplňového lože, kterým plyn prochází zespoda. Pro tantal jsou možnosti vhodného zařízení popsány v příkladu 2 a v odstavci mezi příklady 2 a 3 níže s odkazem na obrázky 1 až 4.

Prášek niobu, který je podle vynálezu zvláště výhodný, se získá ve formě aglomerovaných primárních částic o velikosti 100 až 1000 nm, přičemž aglomeráty mají rozdělení velikostí částic, stanovené metodou podle standardu ASTM-B 822 za použití zařízení Mastersizer, odpovídající $D_{10} = 30$ až 80 μm , výhodněji 3 až 7 μm , $D_{50} = 20$ až 250 μm , výhodněji 70 až 250 μm a $D_{90} = 30$ až 400 μm , výhodněji 230 až 400 μm , nejvýhodněji 280 až 350 μm . Prášek podle vynálezu vykazuje vynikající sypkost a pevnost po slisování, což předurčuje možnost jejich zpracování pro výrobu kondenzátorů. Aglomeráty se vyznačují stabilními sintrovanými můstky, což zajišťuje výhodnou pórovitost po zpracování na kondenzátory.

Niobový prášek podle vynálezu výhodně obsahuje kyslík v množství 2500 až 4500 dílů na milion dílů (ppm)/ m^2 povrchu a jinak má nízký obsah kyslíku, dále obsahuje až 10 000 dílů na milion dílů (ppm) dusíku a až 150 dílů na milion dílů (ppm) uhlíku a bez přihlédnutí k obsahu kovů ve slitině má maximální obsah 350 dílů na milion dílů (ppm) dalších kovů, přičemž obsah kovů pochází hlavně z redukujícího kovu nebo z kovu hydrogennačního katalyzátoru. Celkový obsah jiných kovů nepřesahuje více než 100 dílů na milion dílů (ppm). Celkový obsah F, Cl, S je nižší než 10 dílů na milion dílů (ppm).

Z prášků niobu, výhodných podle vynálezu, se mohou vyrábět kondenzátory ihned po deaktivaci a prosévání sítím s velikostí ok 400 μm . Po sintrování při hustotě po slisování 3,5 g/cm^3 při teplotě 1100 $^\circ\text{C}$ a formování při 40 V mají tyto kondenzátory specifickou kapacitanci 80 000 až 250 000 $\mu\text{FV}/\text{g}$ (měřeno v kyselině fosforečné) a specifickou hustotu svodového proudu nižší než 2 $\text{nA}/\mu\text{FV}$. Po sintrování při teplotě 1150 $^\circ\text{C}$ a formování při 40 V je kapacitance kondenzátoru 40 000 až 150 000 $\mu\text{FV}/\text{g}$ se specifickou hustotou svodového proudu nižší než 1 $\text{nA}/\mu\text{FV}$. Po sintrování při teplotě 1250 $^\circ\text{C}$ a formování při 40 V se získají kondenzátory se specifickou kapacitancí kondenzátoru (měřeno v kyselině fosforečné) 30 000 až 80 000 $\mu\text{FV}/\text{g}$ a se specifickou hustotou svodového proudu nižší než 1 $\text{nA}/\mu\text{FV}$.

Prášky niobu, které jsou výhodné podle vynálezu, mají specifický povrch měřený metodou BET (měření fyzikální adsorpce plynných molekul na pevném povrchu pro měření specifického povrchu metodou podle Brunauera, Emmetta a Teller) 1,5 až 30 m^2/gram , výhodně 2 až 10 m^2/gram .

Překvapivě bylo zjištěno, že se mohou vyrábět kondenzátory z prášku slitiny Nb/Ta tak, že kondenzátory mají značně vyšší specifickou kapacitanci než kondenzátory vyrobené z čistého prášku Ta a čistého prášku Nb, nebo než se předpokládá pro slitinu pomocí jednoduché lineární interpolace. Kapacitance kondenzátorů (TFV) s anodami ze sintrovaného prášku Nb a s anodami ze sintrovaného prášku Ta, které mají stejnou plochu povrchu jsou přibližně stejné. Důvodem je to, že vyšší dielektrická konstanta izolační vrstvy oxidu niobu (41 ve srovnání s 26 v případě oxidu tantalu) je kompenzována větší tloušťkou oxidové vrstvy na volt (anodizační napětí) formované během anodizace. Tloušťka oxidové vrstvy na volt u Nb je asi dvojnásobná, než vrstvy formované na Ta (asi 1,8 nm/V v případě Ta a asi 3,75 nm/V v případě Nb). Podle předmetného vynálezu je možno dosáhnout kapacitanci vztahenou k povrchu ($\mu\text{FV}/\text{m}^2$) kondenzátorů z prášku slitiny, která je až 1,5 až 1,7 krát vyšší než očekávaná hodnota z lineární interpolace mezi kondenzátory z prášku Nb a kondenzátory z prášku Ta. Zdá se, že tato skutečnost naznačuje, že tloušťka oxidové vrstvy na volt anodizačního napětí prášků slitiny je bližší tantalu, zatímco dielektrická konstanta je bližší dielektrické konstantě Nb. Uvedená překvapivě vysoká kapacitance slitiny může být spojena s různou strukturální formou oxidu ze složek slitiny ve srovnání se strukturou oxidů na povrchu čistých prášků Nb. Ovšem předběžná měření ukázala, že růst oxidové vrstvy slitiny s 15 atomovými % Ta a 85 atomovými % Nb je téměř 2,75 nm/V .

Dalším aspektem, ve shodě s tím, co bylo uvedeno výše, je prášek slitiny pro použití v elektrolytických kondenzátorech, tvořený převážně niobem a obsahující až 40 % tantalu z celkového obsahu Nb a Ta. Prášek slitiny tedy představuje produkt, ve kterém menšinová složka Ta má být přítomna v množství větším, než je množství obyčejné nečistoty v kovovém niobu, například v množství větším než 0,2 % hmotnostního (2000 dílů na milion dílů, odpovídající 2 atomovým % Ta).

Obsah tantalu je výhodně alespoň 2 atomová %, výhodně alespoň 5 atomových % tantalu, nejvýhodněji alespoň 12 atomových % tantalu, vztaheno na celkový obsah Nb a Ta.

Obsah tantalu v prášku slitiny je výhodně nižší než 34 atomových % tantalu. Účinek vzrůstu kapacitance se postupně zvyšuje až do poměru atomů Nb k Ta asi 3. Více než 25 atomových % Ta z celkového obsahu Nb a Ta účinek dále zvyšuje jen mírně.

Tyto slitinové prášky mají výhodně povrchy BET násobené hustotou slitiny mezi 8 a 250 (m^2/g) $\times$ (g/cm^3), výhodně mezi 15 a 80 (M^2/g) $\times$ (g/cm^3). Hustoty materiálu slitiny je možno vypočítat z příslušného atomového poměru Nb a Ta násobeného hustotou Nb, resp. Ta.

Účinek vzrůstu kapacitance slitin není omezen na prášky, které mají strukturu aglomerovaných kulovitých zrn. Slitinové prášky mohou mít morfologii ve formě aglomerovaných vloček, které mají výhodně násobek povrchu BET a hustoty mezi 8 a 45 (m^2/g) $\times$ (g/cm^3).

Aglomerované prášky mohou mít střední velikost částic stanovenou pomocí normy ASTM-B 822 (zařízení Mastersizer) odpovídající výše uvedeným hodnotám pro prášek niobu.

- 5 Výhodnější slitinové prášky mají poměr sypké hustoty (Scottova hustota podle ASTM B 329 uváděná v g/palec³, která je vztažena k fyzikální hustotě uváděné v g/cm³) a hustoty slitiny mezi 0,09 a 0,18 (g/cm³)/(g/cm³) (1,5 a 3 (g/palec³)/(g/cm³).

- 10 Pro výrobu tantalového prášku kondenzátorové jakosti se může použít jakákoliv známá výrobní metoda za předpokladu, že se použije prekurzor, kterým je slitinový prekurzor obsahující niob a tantal v přibližně atomovém poměru Nb k Ta požadovanému pro prášek kovové slitiny, místo prekurzoru obsahujícího samotný tantal.

- 15 Vhodné slitinové prekurzory se mohou získat společným srážením sloučenin (Nb,Ta) z vodných roztoků obsahujících sloučeniny Nb a Ta rozpustné ve vodě, například společným srážením oxyhydrátu (Nb,Ta) z vodných roztoků heptafluorových komplexů přidáním amoniaku a následnou kalcinací oxyhydrátu na oxid.

- 20 Vločkovité prášky se mohou získat tavením směsi vysoce čistých oxidů tantalu a niobu elektro-
novým paprskem, redukcí roztaveného ingotu, hydridací ingotu při zvýšené teplotě a rozmělně-
ním křehké slitiny, dehydridováním prášku slitiny a převedením na vločky. Vločky se pak aglo-
merují zahřátím na teplotu v rozmezí od 1100 do 1400 °C v přítomnosti redukujícího kovu, jako
je hořík, případně dopovaných p a/nebo N. Tento postup výroby prášku „z ingotů“ je obecně
25 vločkového prášku, a z mezinárodní publikované patentové přihlášky WO 98/19 811, kde je pou-
žit pro výrobu niobového vločkovitého prášku.

- 30 Výhodnější prášky slitiny Nb-Ta s morfologií aglomerovaných kulových zrn se vyrábějí ze
směsných oxidů (Nb,Ta) redukcí parami redukčního činidla, jak popsáno v tomto textu.

- 35 Vyrobené kovové prášky jsou vhodné pro výrobu elektronických kondenzátorů a v dalších apli-
kacích včetně například výroby komplexních elektro-optických součástek, supravodičů a dalších
kovových a keramických součástek, jako jsou například struktury PMN a vysokoteplotní formy
kovů a oxidů.

- Různé aspekty předmětného vynálezu tedy zahrnují uvedené prášky, způsoby výroby takových
prášků, některé výrobky získané z těchto prášků a způsoby výroby takových odvozených výrob-
ků.

- 40 Použití v kondenzátorech může být doprovázeno dalšími známými úpravami používanými při
výrobě kondenzátorů, jako je dopování činidla pro zpoždění zhuštění sintru nebo jiné zvýšení
kapacitance konečného produktu, svodového proudu a přeskočů.

- 45 Vynález umožňuje četné zřetelné převratné změny v mnohých různých oblastech použití.

- 50 Zaprvé je třeba uvést, že všeobecně dobře známou výkonnost tantalových prášků pro výrobu
pevných elektrolytických kondenzátorů o malých rozměrech s kvalitou pro počítače a telekomu-
nikace (vysoká kapacitance na jednotku objemu a stabilní výkonová charakteristika) je nyní
možno docílit s podstatnými čistými úsporami nákladů, snížení komplikovanosti a doby procesu.

- 55 Za druhé se jako náhrada za Ta v kondenzátorech v některých aplikacích mohou zavést další
reaktivní kovy, zejména niob a slitiny, jako například Ta-Nb, Ta-Ti, Nb-Ti, přičemž se docílí
úspory nákladů nebo jako náhrada vysoce žádaného Al se značně lepší výkonností, což zejména
umožňuje značně menší rozměry pro dosažení odpovídající kapacitance a použití pevných elekt-
rolytů. Komerční hliníkové elektrolytické kondenzátory používají systém mokrého elektrolytu.

Přehled obrázků na výkresech

Další aspekty předmětného vynálezu, znaky a výhody budou patrné z následujícího podrobného popisu výhodných provedení spolu s příloženými výkresy, kde:

- 5 na obrázcích 1 až 4 jsou znázorněna schémata výrobních systémů k realizaci předmětného vynálezu;
- na obrázcích 5A až 12C jsou znázorněny mikrofotografie ze skanovacího elektronového mikroskopu (SEM) prášků vyrobených podle předmětného vynálezu včetně některých snímků produktů podle dosavadního stavu techniky nebo srovnávacích příkladů kovových prášků vyrobených
- 10 jinak, než podle předmětného vynálezu;
- na obrázcích 13 a 14 jsou bloková schémata, znázorňující rozličné použití prášku a derivátů;
- na obrázku 15 je schématické znázornění konečného produktu, který se použije jako kondenzátor (jedna z několika forem použití pro kondenzátory), a
- 15 na obrázku 16 je záznam kapacity a povrchové plochy prášků slitiny Ta-Nb ve vztahu ke složení slitiny.

Příklady provedení vynálezu

- 20 Vynález bude v dalším vysvětlen s pomocí příkladů, které jsou pouze ilustrativní a nijak neomezuji rozsah tohoto vynálezu.

Příklad 1

25 (Porovnávací)

- Směs Ta_2O_5 a hořčíku se vložila do tantalové misky a zakryla se tantalovou fólií. Stechiometrické množství hořčíku činilo 109 % množství potřebného k úplné redukci oxidu tantalického. Směs se
- 30 zahřívala při teplotě 1000 °C po dobu šesti hodin v argonové atmosféře. Během redukčního procesu se směs nemíchala. Po vychlazení se produkty pasivovaly programovaným přidáváním kyslíku. Výsledkem redukčního procesu byl černý houbovitý materiál, který se obtížně rozbíjel. Produkt se vyluhoval zředěnou minerální kyselinou, aby se odstranil oxid hořečnatý, sušil se a proséval. Výtěžek hrubého materiálu (+40 mesh) dosáhl 25 %. Obsah nečistot v každé frakci +40 a -40 (jako % nebo díly na milion dílů; ppm) a povrchové plochy (SA, cm^2/g) jsou uvedeny
- 35 v tabulce 1.1 níže. Obsah hořčíku i kyslíku byl vysoký. Velké procento hrubého materiálu a špatná kvalita produktu jej činila nevhodným pro použití v kondenzátorech.

Tabulka 1.1

	+40 mesh	-40 mesh
O %	7,6	4,7
N (díly na milion dílů; ppm)	840	413
C (díly na milion dílů; ppm)	21	57
S (díly na milion dílů; ppm)	< 5	< 5
Na (díly na milion dílů; ppm)	< 1	< 5
K (díly na milion dílů; ppm)	<10	<10
Mg (díly na milion dílů; ppm)	>7000	>7000
SA cm^2/g	17 000	35 000

Příklad 2

S odkazem na obr. 1 se lože 3 obsahující 200 gramů oxidu tantaličného umístilo na pórovitou tantalovou destičku 4 zavěšenou nad třískami kovového hořčíku 5 obsaženými v tantalové lodičce. Nádobka se zakryla tantalovým víčkem a umístila se do uzavřené retorty s argonem (Ar) proháněným uzavřeným objemem tryskou 6. Lodička se zahřála na teplotu 1000 °C a na této teplotě se udržovala po dobu šesti hodin v plynné atmosféře argonu a par hořčíku za využití lože 5 třísek pevného hořčíku, udržované v oblasti zcela oddělené od lože oxidu. Po ochlazení na teplotu místnosti se směs produktů pasivovala zaváděním směsi argonu s kyslíkem, obsahující 3,4, případně 13,5, 27,1, 507,9 kPa (5,08, 10,16, 20,32, 38,1 cm Hg, parciální tlak) O₂ do pece. Každá směs byla ve styku s práškem po dobu 30 minut. Doba zdržení při poslední pasivaci vzduchem činila 60 minut.

Oxid hořečnatý se oddělil od tantalového prášku vyluhováním zředěnou kyselinou sírovou a pak se promýval vysoce čistou vodou, aby se odstranily zbytky kyseliny. Vzorke produktu (označené jako Ta GR-2D) jsou znázorněny na mikrofotografiích z elektronového skanovacího mikroskopu (SEM) na obrázcích 5A, 5B, 5C při zvětšeních 15 700, případně 30 900, 60 300, snímaných elektronovým mikroskopem při 15 kV. Na obrázcích 5D a 5E je při zvětšení 70 000 x SEM provedeno porovnání s tantalovým práškem vyrobeným redukcí sodíkem. Vlastnosti prášků z obrázků 5A, 5B, 5C jsou uvedeny v tabulce 2.1 níže.

Tabulka 2.1

Obsah chemických prvků (díly na milion dílů; ppm)	
O	12 900
N	126
C	75
Cr	<5
Fe	23
Ni	<5
Na	<1
K	<10
Ca	<2
Si	<8
Plocha povrchu (cm ² /g)	37 600

Pouze poměr koncentrace kyslíku k ploše povrchu byl konzistentní s povrchovým kyslíkem, což ukazovalo, že oxid tantaličný byl zcela zredukován.

Alternativní formy reaktoru na obr. 1 (a popsaném v příkladu 2) jsou znázorněny na obr. 2 až 4. Obrázek 2 ukazuje rychlý reaktor 20 se svislou trubicí obklopenou topným tělesem 24, násypku 25 oxidu kovu a zdroj 26 par redukujícího činidla (například Mg) (smíchaných s argonem), výstup argonu 26' a sběrný prostor 28 kovu a oxidu redukujícího činidla. V tomto uspořádání jsou zařazeny ventily V1, V2. Částice oxidu klesají trubicí a jsou rychle redukovány. Obrázek 3 ukazuje rotační pec 30 s nakloněnou otáčivou trubicí 32, topné těleso 34, násypku oxidu 35, zdroj par 36 (redukující činidlo a ředidlo, například argon), výstup 36' a sběrný prostor 38 na kov a oxid redukujícího činidla. Obrázek 4 znázorňuje vícenásobnou nístějovou pec 40 s retortou 42, obsahující otáčivá patra 43, hřebenové lopatky 43', topné těleso 44, zdroj oxidu 45, zdroj par 46 a výstup 46' a sběrný prostor 48. Mohou se použít ještě další tvary reaktoru, jako je běžný reaktor s fluidním ložem, nebo typy Contop, KIVCET.

Příklad 3

5 Tantalový prášek s plochou povrchu $57\,000\text{ cm}^2/\text{g}$, vyrobený postupem podle příkladu 2, se deoxidoval smícháním prášku s 2 % hmotnostními Mg z celkové hmotnosti (dále jen hmot./hmot.) a zahříváním při teplotě $850\text{ }^\circ\text{C}$ po dobu dvou hodin v atmosféře argonu. Po tomto následném kroku deoxidace není nutné oddělení zdroje redukujícího činidla a oxidu. Deoxidovaný prášek se ponechal vychladnout a pak se pasivoval, loužil a sušil. Mikrofotografie SEM ($100\,000\times$) deoxidovaného konečného prášku je na obrázku 7A a mikrofotografie SEM ($70\,000\times$) hotového prášku redukovaného sodíkem je na obrázku 7B. Rozdíly morfologie jsou zřetelné. Po dopování 100 díly na milion dílů (ppm) P přidáním příslušného množství $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ se prášek slisoval do pelet o hmotnosti 0,14 gramu při hustotě slisování $5,0\text{ g/cm}^3$. Mikrofotografie SEM dále deoxidovaného prášku je na obrázku 6. Pelety se sintrovaly ve vakuu při teplotě $1200\text{ }^\circ\text{C}$ po dobu 20 minut. Pelety se anodizovaly na 30 V v roztoku 0,1 % objemových H_3PO_4 z celkového objemu (dále jen obj./obj.) při teplotě $80\text{ }^\circ\text{C}$. Hustota formovacího proudu činila 100 mA/gram a doba zdržení při formovacím napětí byla dvě hodiny. Průměrná kapacitance anodizovaných pelet byla 15 $105\,000\text{ }\mu\text{F(V)}/\text{g}$ a svodový proud měřený pět minut po přiložení 21 V byl $0,1\text{ nA}/\mu\text{F(V)}$.

Příklad 4

20 Prášek s plochou povrchu $133\,000\text{ cm}^2/\text{g}$ a sypnou hustotou $27,3\text{ g/cm}^3$, vyrobený postupem popsaným v příkladu 2, byl zpracován podle příkladu 3. Mikrofotografie SEM ($56\,600\times$) hotového prášku je na obrázku 7C. Pelety vyrobené z deoxidovaného prášku se anodizovaly na 16 V za podmínek v příkladu 3. Průměrná kapacitance anodizovaných pelet činila $160\,000\text{ }\mu\text{F(V)}/\text{g}$.

Příklad 5

30 Devět set gramů Ta_2O_5 se redukovalo parami hořčíku při teplotě $900\text{ }^\circ\text{C}$ po dobu dvou hodin. Oxid hořečnatý se z produktu redukce odstranil loužením zředěnou kyselinou sírovou. Výsledný prášek měl plochu povrchu $70\,000\text{ cm}^2/\text{g}$ a deoxidoval se při teplotě $850\text{ }^\circ\text{C}$ pomocí 8 % hmotn./hmot. hořčíku. K dávce se přidalo jedno % hmot./hmot. NH_4Cl k nitridování tantalu. Deoxidovaný prášek se zpracoval podle příkladu 3. Hladina dopování P činila 200 dílů na milion dílů (ppm). Prášek se znovu deoxidoval po stejnou dobu a se stejným teplotním profilem pomocí 35 2,0 % hmot./hmot. Mg a bez NH_4Cl . Zbytkový hořčík a oxid hořečnatý se odstranily loužením zředěnou minerální kyselinou. Chemické vlastnosti prášku jsou uvedeny v tabulce 5.1 níže. Prášek měl plochu povrchu $9\,000\text{ cm}^2/\text{g}$ a vynikající sypkost. Slisované pelety se sintrovaly při teplotě $1350\text{ }^\circ\text{C}$ po dobu dvacet minut a anodizovaly se na 16 V v 0,1 % obj./obj. roztoku H_3PO_4 při teplotě $80\text{ }^\circ\text{C}$.

40 Kapacitance anodizovaných pelet činila $27\,500\text{ }\mu\text{F(V)}/\text{g}$ a svodový proud byl $0,43\text{ nA}/\mu\text{F(V)}$.

Tabulka 5.1

Chemický prvek	Díly na milion dílů (ppm)
O	2610
N	2640
C	95
Cr	8
Fe	18
Ni	<5
Na	1
K	<10
Ca	<2
Si	41

5

Příklad 6

Podle tohoto postupu se 500 gramů Ta_2O_5 redukovalo při teplotě 1000 °C po dobu šesti hodin parami hořčíku. Vlastnosti takto vyrobeného prášku jsou uvedeny v tabulce 6.1 níže.

10

Tabulka 6.1

O (díly na milion dílů; ppm)	N (díly na milion dílů; ppm)	C (díly na milion dílů; ppm)	Na (díly na milion dílů; ppm)	K (díly na milion dílů; ppm)	Povrchová plocha (cm ² /g)
19 000	1693	49	<1	<10	60 600

15

Primární prášek se deoxidoval při teplotě 850 °C po dobu 2 hodin. Přidalo se 4 % hmot./hmot. Mg a 1 % hmot./hmot. NH_4Cl . MgO se vyloužil minerální kyselinou. Pak se prášek dopoval na úroveň 200 dílů na milion dílů (ppm) P přidáním odpovídajícího množství $NH_4H_2PO_4$. Prášek se podruhé deoxidoval při teplotě 850 °C po dobu dvou hodin a pak se nitridoval při teplotě 325 °C přidáním plynné směsi obsahující 80 % obj./obj. argonu a 20 % dusíku. Některé vlastnosti hoto-

20

Tabulka 6.2

O (díly na milion dílů; ppm)	N (díly na milion dílů; ppm)	C (díly na milion dílů; ppm)	Na (díly na milion dílů; ppm)	K (díly na milion dílů; ppm)	Povrchová plocha (cm ² /g)
5 050	3420	54	<1	<10	24300

Z tohoto prášku byly vyrobeny pelety s hustotou slisování $5,0 \text{ g/cm}^3$. Sintrované pelety se anodizovaly při 16 V při teplotě 80°C v roztoku 0,1 % hmot./hmot. H_3PO_4 . Kapacitance a svodové proudy v závislosti na teplotě sintrování jsou uvedeny v tabulce 6.3 níže.

Tabulka 6.3

Teplota sintrování ($^\circ\text{C}$)	Kapacitance $\mu\text{F(V) / g}$	Svodový proud $\mu\text{A}/\mu\text{F(V)}$
1 200	143 000	0,77
1 250	121 000	0,88
1 300	96 000	1,01

Příklad 7 (Porovnávání)

Heptafluorniobičnan draselný (K_2NbF_7) se redukoval sodíkem postupem v roztavené soli v míchaném reaktoru, podobným tomu, který popsali Hellier a kol., a Hildreth a kol. v patentu Spojených států amerických US 5 442 978. Ředící solí byl chlorid sodný a reaktor byl vyroben ze slitiny Inconel. Kovový prášek niobu se oddělil ze solné matice loužením zředěnou kyselinou dusičnou (HNO_3) a následným promytím vodou. Vybrané fyzikální a chemické vlastnosti jsou uvedeny v tabulce 7.1 níže. Velmi vysoké koncentrace kovových prvků niklu, železa a chromu činí prášek nevhodným pro použití jako materiálu o kondenzátorové jakosti. Znečištění vzniklo z vlastní korozivní povahy K_2NbF_7 . Tato vlastnost činí postup redukce sodíkem nevhodným pro výrobu práškového niobu kondenzátorové jakosti.

Tabulka 7.1

Vzorek	1	2
Plocha povrchu	13820	11700
SBD	8,7	9,4
FAPD	1,76	1,48
O (díly na milion dílů; ppm)	6080	4930
Ni	18000	11300
Cr	2970	4790
Fe	2660	2060

SBD = sypná hustota (Scottova hustota v g/palec^3 vztažená na fyzikální hustotu v g/cm^3 , stanoveno podle ASTM B 329);

FAPD = střední průměr velikosti částice dle Fishera (μ).

Příklad 8

Podle tohoto postupu se 200 gramů oxidu niobičného redukovalo stejným způsobem jako v příkladu 2. Výsledný produkt byl sypký černý prášek s plochou povrchu $200\,800 \text{ cm}^2/\text{g}$. Pasi-vovaný produkt se vyluhoval zředěným roztokem kyseliny dusičné, aby se odstranil oxid hořeč-natý a zbytkový hořčík a pak se promýval vysoce čistou vodou, aby se odstranily zbytky kyseli-ny. Tento materiál se smíchal s 10 % hmot./hmot. Mg a deoxidoval se po dobu dvou hodin při

teplotě 850 °C. Fyzikální a chemické vlastnosti prášku jsou uvedeny v tabulce 8.1 níže. Prášek se dopoval 100 díly na milion dílů (ppm) P jak bylo popsáno v příkladu 3.

5 Tabulka 8.1

Fyzikální a chemické vlastnosti práškového niobu

Chemický prvek (díly na milion dílů; ppm)	
O	13000
N	620
C	40
Cr	27
Fe	45
Ni	21
Na	8
K	1
Ca	3
Si	26
Plocha povrchu (cm ² /g)	40 900

10

Mikrofotografie SEM (70 000x) práškového niobu, vyrobeného redukcí kapalným sodíkem (příklad 7) a parami hořčíku (příklad 8) jsou na obrázcích 8A, případně 8B. V této souvislosti je třeba upozornit na to, že shlukování malých částic jako nárůstků na částicích větších je výraznější na obrázku 8B než na 8A. Obrázky 8C, 8D jsou mikrofotografie SEM (2000x) práškového niobu vyrobeného redukcí sodíkem a redukcí parami hořčíku.

15

Práškový niob vyrobený redukcí sodíkem má velká (>700 nm) vystupující spojená zrna (300 nm+) s hranami, které dodávají produktu blokovou podobu a jemnozrnný materiál (řádově 10 nm, ale některý až 75 nm) jako nárůstky, zatímco práškový niob, vyrobený redukcí parami hořčíku má velikost základních zrn asi 400 nm a na nich mnoho menších zrn o velikosti asi 20 nm, které samy jsou aglomeráty o velikosti až 100 nm.

20

Příklad 9

25

Připravily se pelety o hmotnosti 0,14 gramu z práškového niobu vyrobeného v příkladu 8. Pelety se anodizovaly v roztoku 0,1 % obj./obj. H₃PO₄ při teplotě 80 °C. Proudová hustota činila 100 mA/g a doba zdržení při formovacím napětí činila 2 hodiny. Elektrické hodnoty v závislosti na hustotě slisování, formačním napětí a sintrovací teplotě pelet jsou uvedeny v tabulce 9.1 níže.

30

Tabulka 9.1

Souhrn elektrických vlastností (kapacitance, svodový proud) práškového niobu při hustotě slisování 3,0, 3,5 (g/cm³)

Teplota sintrování	Kapacitance ($\mu\text{F(V)}$ / g)		Svodový proud (nA/ $\mu\text{F(V)}$)	
	3,0	3,5	3,0	3,5
Formování 16 V				
1300	29 500	20 000	1,6	4,7
1350	21 000	16 000	0,7	1,5
Formování 40 V				
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

Příklad 10

Oxid niobičný se redukoval parami hořčíku stejným způsobem jako v příkladu 8. Výsledný prášek byl dvakrát deoxidován. Během první deoxidace se k dávce přidaly 2,0 % hmot./hmot. NH_4Cl k nitridaci prášku. Deoxidace proběhla při teplotě 850 °C po dobu dvou hodin za použití 7,0 % hmot./hmot. Mg. Po vyloužení a sušení se prášek dopoval 200 díly na milion dílů (ppm) P. Druhá deoxidace se provedla při teplotě 850 °C a probíhala po dobu dvou hodin pomocí 2,5 % hmot./hmot. Mg. Hotový prášek měl plochu povrchu 22 000 cm^2/g a dobrou sypkost. Chemické vlastnosti jsou uvedeny v tabulce 10.1 níže. Pelety se anodizovaly na 16 V v roztoku 0,1 % obj./obj. H_3PO_4 proudovou hustotou 100 mA/g a při výdrži dvě hodiny. Elektrické vlastnosti jsou uvedeny v tabulce 10.2 níže.

Tabulka 10.1

Chemický prvek (díly na milion dílů; ppm)	
O	7490
N	8600
C	166
S	9
Cr	<20
Fe	114
Ni	<20
Si	34
Ta	<200

15

Tabulka 10.2

Elektrické vlastnosti

Teplota sintrování (°C)	Kapacitance $\mu\text{F(V) / g}$	Svodový proud $\mu\text{A}/\mu\text{F(V)}$
1 250	68 000	0,24
1 300	34 500	0,14
1 350	11 300	1,32

Příklad 11

5

(a) Použitý Nb_2O_5 měl velikost částic $1,7 \mu\text{m}$ podle stanovení pomocí FSSS (Fisher Sub Sieve Sizer) a obsahoval následující množství nečistot:

Celkem (Na, K, Ca, Mg)	11 dílů na milion dílů (ppm)
Celkem (Al, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Sn, Ti, V, W, Zn, Zr)	19 dílů na milion dílů (ppm)
Ta	8 dílů na milion dílů (ppm)
Si	7 dílů na milion dílů (ppm)
C	<1 díl na milion dílů (ppm)
Cl	<3 díly na milion dílů (ppm)
F	5 dílů na milion dílů (ppm)
S	<1 díl na milion dílů (ppm)

10

Nb_2O_5 v molybdenové lodičce prošel pecí s posuvným dnem pod pomalu proudícím vodíkem a udržoval se v horkém pásmu pece po dobu 3,5 hodiny.

Získaný suboxid měl složení odpovídající NbO_2 .

15

(b) Produkt se umístil na síťku s jemnými oky pod kterou byl kelímek obsahující hořčík v 1,1 násobku stechiometrického množství vůči kyslíku obsaženém v suboxidu.

20 Souprava síťky a kelímku se zpracovávala po dobu 6 hodin při teplotě 1000°C pod ochrannou atmosférou argonu. Během tohoto postupu se hořčík vypařoval a reagoval s nad ním umístěným suboxidem. Pec se pak nechala vychladnout ($<100^\circ\text{C}$) a postupně se vpouštěl vzduch aby se povrch prášku kovu pasivoval.

25 Produkt se promýval kyselinou sírovou, až ve filtrátu nebylo možné zjistit hořčík a pak se promýval deionizovanou vodou do neutrální reakce a sušil.
Analýza práškového niobu poskytla následný obsah nečistot:

O	20 000 dílů na milion dílů (ppm) (3300 ppm/m ²)
Mg	200 dílů na milion dílů (ppm)
Fe	8 dílů na milion dílů (ppm)
Cr	13 dílů na milion dílů (ppm)
Ni	3 díly na milion dílů (ppm)
Ta	110 dílů na milion dílů (ppm)
C	19 dílů na milion dílů (ppm)
N	4 150 dílů na milion dílů (ppm)

Rozdělení velikosti částic stanovené podle normy ASTM B 822 (za pomoci zařízení Mastersizer) bylo následující:

5

D10	4,27 μm
D50	160,90 μm
D90	318,33 μm

10

Primární velikost zrna se určila vizuálně jako přibližně 500 nm. Scottova hustota byla 0,94 g/cm³ (15,5 (g/palec³)/(g/cm³)). Specifický povrch BET byl 6,08 m²/g. Sypkost stanovená jako Hall Flow byla 38 sekund.

15

Z práškového niobu se vyrobily anody o průměru 3 mm, délce 5,66 mm, hmotnosti 0,14 gramu a hustotě slisování 3,5 g/cm³ sintrováním na niobovém drátku po doby a při teplotě uvedené v tabulce 11.1.

Pevnost slisování anod stanovená podle Chatillona činila 6,37 kg. Anody se formovaly při teplotě 80 °C v elektrolytu obsahujícím 0,1 % objemových H₃PO₄ při proudové hustotě 100/150 mA při napětí uvedeném v tabulce 11.1, načež se stanovily kondenzátorové charakteristiky, viz tabulka 11.1.

20

Tabulka 11.1

Vzorek	Teplota/doba sintrování (°C/minutu)	Hustota sintrování (g/cm ³)	Pevnost při protažení drátu (N)	Formovací napětí (V)
a	1250/20	5,1		16
b		5		40
c		5		70
d	1150/20	3,9	35,6	16
e		4	35,6	40
f	1100/20	3,75	36,6	16
g		3,7	36,1	40

Tabulka 11.1 (pokračování)

Vzorek	Kapacitance $\mu\text{FV/g}$	Svodový proud $\text{nA}/\mu\text{FV}$
a	41 126	0,47
b	41 725	0,7
c	23 721	2,13
d	111 172	0,77
e	147 292	0,43
f	194 087	0,4
g	194 469	0,36

5

Příklad 12

Opakoval se postup podle příkladu 11 s tím rozdílem, že teplota v prvním redukčním stupni činila 1300 °C.

10

Kovový prášek měl následující vlastnosti:

15

Rozdělení velikosti částic stanovené podle normy ASTM B 822 (za pomoci zařízení Master-sizer):

D10 69,67 μm

D50 185,57 μm

D90 294,5 μm ;

Velikost primárního zrna (vizuálně): 300 až 400 nm;

20

Specifický povrch BET: 5 m^2/g ;

Sypký;

Pevnost po slisování byla mimořádně vysoká:

13 kg při hustotě slisování 3,5 g/cm^3 ;

8 kg při hustotě slisování 3 g/cm^3 ;

25

Po sintrování při teplotě 1100 °C prováděném po dobu 20 minut (hustota slisování 3 g/m^3) a po formování na 40 V se naměřila kapacitance 222 498 $\mu\text{FV/g}$ a svodový proud 0,19 $\text{nA}(\mu\text{FV})$.

Příklad 13

30

Tento příklad ukazuje vliv redukční teploty při prvním stupni redukce na vlastnosti práškového niobu.

Tři dávky oxidu niobičného se zpracovávaly po dobu 4 hodin pod atmosférou vodíku při teplotě 1100, 1300 nebo 1500 °C, za podmínek, které jinak byly stejné.

35

Dávky se následně redukovaly na kovový niob parami hořčíku (6 hodin, 1000 °C). MgO, vytvořený v průběhu reakce spolu s přebytkem Mg se vymyl kyselinou sírovou. Docílily se tyto vlastnosti prášku:

Teplota redukce	1000 °C	1300 °C	1500 °C
Suboxid: BET m ² /g ¹⁾ Hall Flow ²⁾	1,03 nesypký	0,49 25 g za 48 sekund	0,16 25 g za 20 sekund
Kovový niob: BET m ² /g FSSS μm ³⁾ Hall Flow	9,93 0,6 nesypký	7,8 0,7 25 g za 85 sekund	5,23 6,8 25 g za 19 sekund
SD g/cm ³ ⁴⁾ Mg (díly na milion dílů; ppm) O (díly na milion dílů; ppm)	1,02 240 40 000	1,0 144 28 100	1,02 210 16 600

¹⁾ specifický povrch BET

²⁾ sypkost

5 ³⁾ velikost částic stanovená podle Fisher Sub Sieve Sizer

⁴⁾ sytná hustota

Příklad 14

10

Připravil se prekurzor (Nb_xTa_{1-x})₂O₅ společným srážením oxyhydrátu (Nb,Ta) ze směsi vodných roztoků heptafluorokomplexů niobu a tantalu přidavkem amoniaku za míchání a následnou kalcinací oxyhydrátu na oxid.

15

Dávka prášku směsných oxidů s nominálním složením Nb:Ta = 90:10 (hmotnostní poměr) se umístila do molybdenové lodičky a prošla pecí s posuvným dnem pod pomalu proudící vodíkovou atmosférou a udržovala se v horkém pásmu pece po dobu 4 hodin při teplotě 1300 °C. Po ochladnutí na teplotu místnosti se stanovilo složení ze ztráty hmotnosti jako přibližně (Nb_{0,944}Ta_{0,054})O.

20

Suboxid se umístil na sítku s jemným oky, pod kterou byl umístěn kelímek s hořčíkem v 1,2 násobku stechiometrického množství vůči obsahu kyslíku v suboxidu. Souprava sítky a kelímku se zpracovávala po dobu 6 hodin při teplotě 1000 °C pod ochrannou atmosférou argonu. Pec se pak ochladila pod teplotu 100 °C a postupně se zaváděl vzduch k pasivaci povrchu kovového prášku.

25

Produkt se vymýval kyselinou sírovou tak, dlouho, dokud nebyl ve filtrátu zjištěn hořčík, a pak deionizovanou vodou do neutrality, načež se sušil.

30

Analýza slitinového prášku poskytla obsah tantalu 9,75 % hmotnostních a následující obsah nečistot (díly na milion dílků; ppm):

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

35

Velikost primárních zrn stanovená vizuálně byla zhruba 450 nm. Specifický povrch BET byl 6,4 m²/g, sytná hustota 0,92 g/cm³ a velikost částic (FSSS) byla 0,87 μm.

40

Ze slitinového prášku se vyrobily anody o průměru 2,94 mm, délce 3,2 mm a s hustotou slisování 3,23 g/cm³ sintrováním na niobovém drátku po dobu 20 minut při teplotě 1150 °C. Hustota po sintrování byla 3,42 g/cm³. Elektrody se anodizovaly v elektrolytu, obsahujícím 0,25 % H₃PO₄ do konečného napětí 40 V.

Charakteristiky kondenzátoru byly stanoveny pomocí 10 % vodného roztoku H_3PO_4 takto: kapacitance: 209 117 $\mu FV/g$, svodový proud: 0,55 nA/ μFV .

5 Příklad 15

Podle příkladu 14 se připravil slitinový prášek pomocí prášku oxidu s nominálním složením Nb:Ta = 75:25 (hmotnostní poměr).

- 10 Analýza kovového slitinového prášku ukázala obsah Ta 26,74 % hmotnostních a následující obsah nečistot (díly na milion dílů; ppm):
O:15000, Mg:25, C:43, Fe:9, Cr:20, Ni:2, Mo:7, N:247.

- 15 Velikost primárních zrn, stanovená vizuálně, činila zhruba 400 nm. Specifický povrch BET byl 3,9 m^2/g , sypaná hustota 1,09 g/cm^3 (Scottova hustota 17,86 $g/palec^3$ podle ASTM B 329; poměr k fyzikální hustotě v g/cm^3 , velikost částic (FSSS) byla 2,95 μm , a hodnota Hall Flow byla 27,0 sekund.

- 20 Ze slitinového prášku byly sintrováním na niobovém drátku po dobu 20 minut při teplotě 1 150 °C vyrobeny anody o průměru 2,99 mm, délce 3,25 mm a slisované na hustotu 3,05 g/cm^3 . Sintrovaná hustota činila 3,43 g/cm^3 . Elektrody se anodizovaly v elektrolytu, který obsahoval 0,25 % H_3PO_4 do konečného napětí 40 V.

- 25 Charakteristiky kondenzátoru byly stanoveny pomocí vodného roztoku 10 % H_3PO_4 takto: kapacitance 290 173 $\mu FV/g$, svodový proud 0,44 nA/ μFA .

Příklad 16

- 30 Hydroxid tantaličný byl vysrážen přidávkou amoniaku z vodného roztoku fluorokomplexu tantalu. Sražený hydroxid se kalcinoval při teplotě 1100 °C po dobu 4 hodin, aby poskytl prekurzor Ta_2O_5 s následujícími fyzikálními znaky: střední průměr částic pomocí Fisher Sub Sieve Sizer (FSSS): 7,03 μm , sypaná hustota 1,69 g/cm^3 (Scottova hustota 27,8 $g/palec^3$ podle ASTM B 329; poměr k fyzikální hustotě v g/cm^3), specifická plocha povrchu (BET): 0,36 m^2/g , rozdělení velikostí částic pomocí laserové difrakce podle normy ASTM B 822 (zařízení Mastersizer S) měřená bez ultrazvuku: D10 = 15,07 μm , D50 = 23,65 μm , D90 = 34,03 μm .

Morfologie aglomerovaných kuliček je znázorněna na obr. 9A až 9C (mikrofotografie SEM).

- 40 300 g prekurzoru pentoxidu se umístilo na síťku a 124 gramů Mg (1,5 násobek stechiometrického množství, potřebného k redukci pentoxidu na kov) se umístilo na spodek pícky znázorněné na obr. 1.

- 45 Pícka se evakuovala, naplnila argonem a po dobu 12 hodin se zahřívala při teplotě 950 °C. Po ochlazení pod 100 °C a po pasivaci se produkt vyluhoval vodným roztokem, obsahujícím 23 % hmotnostních kyseliny sírové a 55,5 % hmotnostních peroxidu vodíku a pak se promýval vodou do neutrality. Produkt se přes noc sušil při teplotě 50 °C a prosil se <400 nm.

Tantalový prášek vykazoval následující analytické údaje:

50

Průměrná velikost částic (FSSS): 1,21 μm

Sypaná hustota 1,55 g/cm^3 (Scottova hustota 25,5 $g/palec^3$ podle ASTM B 329; poměr k fyzikální hustotě v g/cm^3);

Povrch BET: 2,20 m^2/g ;

dobrá sypkost;

Rozdělení velikosti částic stanovené podle normy ASTM B 822 (za pomoci zařízení Mastersizer):

D10 = 12,38 μm , D50 = 21,47 μm , D90 = 32,38 μm ;

5 Morfologie: viz obrázky 10A až 10C (mikrofotografie SEM)

Chemická analýza (díly na milion dílů; ppm):

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

10 Za mírného míchání se prášek nasákl roztokem $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, obsahujícím 1 mg P na ml, sušil se přes noc při 50 °C k dopování 150 ppm P, načež se prosil na velikost částic 400 μm .

Kondenzátorové anody se připravily z 0,047 g prášku Ta vždy o hustotě slisování 5,0 g/cm^3 sintrováním při 1260 °C při době zdržení 10 minut.

15 Formovací proudová hustota byla 150 mA/g s 0,1 % hmotnostního roztoku H_3PO_4 jako formovacím elektrolytem při teplotě 85 °C až do konečného napětí 16 V, které se udržovalo po dobu 100 minut.

Výsledky zkoušky:

20 Sintrovaná hustota: 4,6 g/cm^3 ;

Kapacitance: 100 577 $\mu\text{F}/\text{g}$;

Svodový proud: 0,73 nA/ μFV ;

25 Příklad 17

Vysoce čistý Ta_2O_5 optické jakosti se kalcinoval nejprve po dobu 4 hodin při teplotě 1700 °C a pak 16 hodin při teplotě 900 °C aby se získaly kompaktnější a hrubší částice prekursoru. Fyzikální vlastnosti prášku pentoxidu byly:

30 Průměrná velikost částic (FSSS): 20 μm

Sypná hustota 2,38 g/cm^3 (Scottova hustota 39 g/palec³ podle ASTM B 329; poměr k fyzikální hustotě v g/cm^3);

Sítová analýza: 400 až 500 μm 8,7 %;

200 až 400 μm 63,6 %;

35 125 až 200 μm 15,0 %;

80 až 125 μm 7,2 %;

45 až 80 μm 3,8 %;

<45 μm .

40 Morfologie je patrná z obrázků 11A až 11C (mikrofotografie SEM).

Prášek oxidu se redukoval na kov stejným způsobem jako v příkladu 16, avšak při teplotě 1000 °C po dobu 6 hodin.

45 Loužení a dopování P bylo provedeno stejným způsobem jako v příkladu 16.

Práškový tantal vykazoval následující analytické údaje:

Průměrná velikost částic (FSSS): 2,8 μm

50 Sypná hustota 1,76 g/cm^3 (Scottova hustota 28,9 g/palec³ podle ASTM B 329; poměr k fyzikální hustotě v g/cm^3);

Povrch BET: 2,11 m²/g;

Sypkost nevibrovanou nálevkou s úhlem 60° s otvorem 2,54 mm: 25 g za 35 sekund;

Rozdělení velikosti částic stanovené podle normy ASTM B 822 (za pomoci zařízení Mastersizer):

5 D10 = 103,29 μm, D50 = 294,63 μm, D90 = 508,5 μm;

Morfologie: viz obrázky 12A až 12C (snímky SEM);

Chemická analýza (díly na milion dílů; ppm):

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

10 Anody kondenzátorů se připravily a anodizovaly jako v příkladu 16.

Výsledky zkoušek:

Sintrovaná hustota: 4,8 g/cm³;

Kapacitance: 89 201 μF/g;

Svodový proud: 0,49 nA/μFV.

15 Připravila se druhá řada kondenzátorů stejným způsobem, avšak s teplotou sintrování zvýšenou na 1310 °C.

Výsledky zkoušek:

Sintrovaná hustota: 5,1 g/cm³;

20 Kapacitance: 84 201 μF/g;

Svodový proud: 0,68 nA/μFV.

Příklad 18

25 Jednotlivě se redukovala řada vzorků WO₃, ZrO₂, a V₂O₃ vždy o hmotnosti přibližně 25 gramů po dobu 6 hodin parami hořčíku při teplotě 950 °C. Redukční produkty se vyluhovaly zředěnou kyselinou sírovou, aby se odstranil zbylý oxid hořečnatý. V každém případě byl produktem černý prášek kovu. Prášky wolframu a zirkonia měly obsahy kyslíku 5,9 a případně 9,6 % hmot./hmot.,
30 což ukazovalo na to, že oxidy kovů se zredukovaly na kov.

Zdá se, že předmětný vynález představuje jedinou nalezenou cestu k výrobě vysoce jakostního prášku niobu, redukovaného chemicky. Redukce oxidu kovu reakčním činidlem v parách, jako je například hořčík, jak je uvedeno v popisu předmětného vynálezu, je tedy zvláště vhodná pro
35 výrobu prášků použitelných jako substráty pro kondenzátory kov-oxid kovu. I když se redukční proces prováděl s kovovým oxidem v loži ve styku se zdrojem par hořčíku, redukce může probíhat ve fluidním loži, v rotační peci, v rychlém reaktoru, ve vícenásobné nístějové peci nebo v podobném systému, za předpokladu, že hořčík nebo jiné redukční činidlo je v parách. Postup podle vynálezu bude účinkovat rovněž s jinými oxidy kovů nebo se směsí oxidu kovů, u kterých
40 redukční reakce s hořčíkem nebo jiným redukčním činidlem v parách má zápornou změnu Gibbsovy volné energie.

Zde popsáný způsob redukce parami má četné výhody. Zpracování produktů redukce je značně méně komplikované a nákladné, než následné zpracování práškového tantalu, vyrobeného reakcí
45 v kapalně fázi, jako je například redukce K₂TaF₇ v systému roztavené soli. V postupu podle vynálezu se neprodukuje žádné zbytky fluoridu nebo chloridu. To odstraňuje potenciálně vážný problém spojený s likvidací těchto látek nebo potřebu zřídit nákladný systém využití odpadů. Redukce oxidů kovů redukčními činidly v parách poskytuje prášky se značně vyššími plochami povrchu, než mají prášky vyrobené redukcí sodíkem v roztavené soli. Pomocí tohoto nového
50 postupu je možno snadno vyrobit prášky s velmi vysokými plochami povrchu ve srovnání

s tradičními metodami; možnost výroby velmi výkonných prášků kondenzátorové jakosti pomocí hořčíku nebo jiných redukčních činidel v prách je velká.

Předmětný vynález dále poprvé ukazuje přednosti slitinových prášků Ta-Nb pro použití při výrobě kondenzátorů.

Obrázek 16 ukazuje poměr maximálně dosažitelné kapacitance ($\mu\text{FV/g}$) a povrchu BET prášku ve vztahu ke slitinové kompozici. A a C představují čisté prášky Ta a případně Nb naměřené v příkladu 16 podle předmětného vynálezu. B představuje nejvyšší známé hodnoty kondenzátorů z čistých prášků Ta, jak je uvedeno v příkladech 2, 5 a 7 publikované mezinárodní patentové přihlášky WO 98/37 249. Čára I představuje očekávatelné hodnoty kondenzátorů ze slitinového prášku z lineární interpolace kondenzátorů z čistých prášků Ta a Nb. E představuje fiktivní kondenzátor z prášku Nb, kde izolační vrstva má stejnou tloušťku na volt, jako u kondenzátorů z prášku Ta, avšak liší se dielektrická konstanta oxidu niobičného. Čára II představuje lineární interpolaci mezi B a E. D představuje naměřené hodnoty kondenzátoru ze slitinového prášku 25 % hmotnostních Ta a 75 % hmotnostních Nb, jak je ukázán v příkladu 15 podle předmětného vynálezu. Křivka III představuje odhadnutou závislost na kompozici slitiny kondenzátoru ze slitinového prášku v souladu s předmětným vynálezem.

Obrázek 13 je blokové schéma kroků k použití vynálezu pro elektrolytický kondenzátor. Kroky zahrnují redukci oxidu kovu parami redukujícího činidla, oddělení oxidu redukujícího činidla z hmoty výsledného kovu; rozmělnění do práškové formy a/nebo na velikost primární částice prášku; třídění; případně předběžné sintrování k získání aglomerovaných sekundárních částic (řízené mechanické metody a kontrola kroků původní redukce nebo oddělování jsou rovněž účinné k získání aglomerátů); deoxidace ke snížení obsahu kyslíku; zhutňování primárních nebo sekundárních částic na pórovitou soudržnou hmotu pomocí isostatického lisování za studena s použitím zhutňujících pojiv nebo maziv, nebo bez nich; sintrování do formy pórovité anody (která může být protaženě válcovitá nebo ve formě destičky nebo může být krátká jako je čip); připojení anodového přívodu uložením v anodě před sintrováním nebo navařením na kompaktní sintrovanou anodu; formování obnažených povrchů kovu v pórovité anodě elektrolytickou oxidací k vytvoření dielektrické; vrstvy oxidu; impregnace pevné anody impregnačními prekurzory do pórovité hmoty a pyrolýza v jednom stupni nebo ve více stupních nebo jinými metodami impregnace; dokončení katody; a balení. Různé dodatečné kroky čištění a zkoušení nejsou znázorněny. Konečný produkt (ve válcovité formě) je zobrazen na obrázku 15 jako Ta nebo Nb (nebo slitina Ta-Nb) kondenzátor 101 v dílčím řezu jako Ta nebo Nb (nebo slitina Ta-Nb) pórovitá anoda 102, impregnovaná pevným elektrolytem, obklopená protielektrodou (katodou) 104 a obalové pouzdro 105 s kompaktním přívodním drátkem 106 z Ta nebo Nb (obecně podle kompozice prášku), který je připojen k anodě svařem 107. Jak uvedeno výše, podle předmětného vynálezu je možno získat další o sobě známé formy kondenzátorů (faktory různého tvaru, různé kovy, jiné systémy elektrolytu, připojení anodového přívodu, atd.).

Obrázek 14 je blokové schéma, společně znázorňující výrobu některých dalších odvozených produktů a použití vynálezu, včetně použití prášků ve formě proužků, pro formování a volné balení pro další reakci a/nebo zhutňování metodami sintrování, isostatického lisování za horka (H.I.P) nebo sintrování/H.I.P. Prášky jako takové a/nebo zhutněné se mohou použít pro výrobu kompozitů, při spalování, v chemické syntéze (jako reagující činidlo) nebo při katalýze, ve slitinách (například ve ferometalurgii) a v povlacích. Zhutněné prášky se mohou používat pro výrobu válcovaných výrobků a obrobků součástí.

V některých případech produkty pro konečné použití, vyrobené pomocí prášků získaných redukcí parami se budou podobat běžným produktům vyrobeným z běžných (například redukováných) prášků, přičemž v jiných případech budou produkty nové struktury a budou mít jedinečné fyzikální, chemické nebo elektrické charakteristiky vyplývající z jedinečných forem prášků vyrobených redukcí parami redukujících činidel, jak je uvedeno v popisu předmětného vynálezu. Způsobu přechodu od výroby prášku ke konečnému produktu nebo ke konečnému použití je rovněž

možno obměňovat v té míře, v jaké prášky a způsoby jejich výroby vytvářejí modifikované profily nečistot a morfologie.

- 5 Výroba válcovaných výrobků a obrobených součástí může zahrnovat opětné roztavení, liti, žhánění, zpevňování disperze a další o sobě dobře známé metody. Konečné výrobky vyrobené další reakcí prášku kovu mohou zahrnovat vysoce čisté oxidy, nitridy, silicidy a ještě další deriváty, jako je například komplexní keramika, používaná ve feroelektrice a v optických použitích, například sloučenin PMW se strukturou perovskitu.
- 10 Odborníkům pracujícím v daném oboru budou patrná další provedení, zlepšení, detailní obměny a použití, která spadají do rozsahu uvedeného popisu a koncepce předchozích diskuzí a závěrů a obecně do rozsahu tohoto vynálezu, který je vymezen pouze následujícími nároky, sestavenými v souladu s patentovým zákonem, včetně teorie ekvivalentů.

15

PATENTOVÉ NÁROKY

20

1. Práškový niob ve formě aglomerovaných primárních částic, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že velikost těchto primárních částic je v rozmezí od 100 do 1000 nm, přičemž aglomeráty mají velikost částic odpovídající $D_{10} = 3$ až $80\ \mu\text{m}$, $D_{50} = 20$ až $250\ \mu\text{m}$ a $D_{90} = 30$ až $400\ \mu\text{m}$, stanovené podle ASTM B 822.

25

2. Práškový niob podle nároku 1, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že obsahuje až 40 atomových % Ta z celkového obsahu kovu, samotného nebo s jedním nebo více kovy zvolenými ze skupiny, do které patří Ti, Mo, W, Hf, V a Zr.

30

3. Práškový niob podle nároku 2, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že obsahuje alespoň 2 atomová % dalšího kovu(ů).

4. Práškový niob podle nároku 2, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že obsahuje alespoň 3,5 atomových % dalšího kovu nebo kovů.

35

5. Práškový niob podle nároku 2, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že obsahuje alespoň 5 atomových % dalšího kovu nebo kovů.

40

6. Práškový niob podle nároku 2, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že obsahuje alespoň 10 atomových % dalšího kovu nebo kovů.

7. Práškový niob podle nároků 2 až 6, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že obsahuje až 34 atomových % dalšího kovu nebo kovů.

45

8. Práškový niob podle nároků 2 až 7, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že obsahuje tantal jako další kov.

9. Práškový niob podle jednoho z nároků 1 až 8, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že má násobek povrchové plochy BET a hustoty slitiny 8 až $250\ (\text{m}^2/\text{g}) \times (\text{g}/\text{cm}^3)$.

50

10. Práškový niob podle jednoho z nároků 1 až 9, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že má poměr sypné hustoty k hustotě slitiny $0,09$ až $0,14\ (\text{g}/\text{cm}^3)/(\text{g}/\text{cm}^3)$.

55

11. Práškový niob podle nároku 8, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že má velikost částic aglomerátu 20 až $300\ \mu\text{m}$, stanovenou jako hodnota D_{50} podle ASTM B 822.

12. Práškový niob podle jednoho z nároků 1 až 11, **vyznačující se tím**, že obsahuje kyslík v množství 0,25 % hmot. až 0,45 % hmot./m² povrchu BET, až 1 % hmot. dusíku, až 0,015 % hmot. uhlíku a méně než celkem 0,05 % hmot. kovových nečistot.

13. Práškový niob podle jednoho z nároků 1 až 11, **vyznačující se tím**, že tento práškový niob po sintrování při 1100 °C a formování při 40 V vykazuje specifickou kapacitanci kondenzátoru 80 000 až 250 000 μFV/g a specifickou hustotu svodového proudu nižší než 2 nA/μFV.

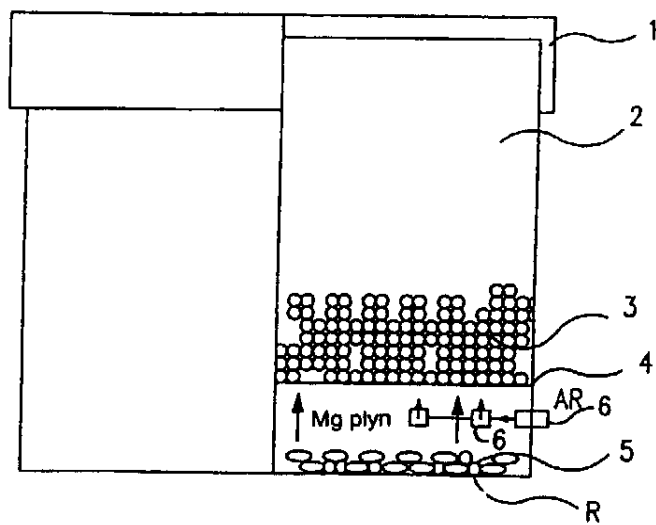
14. Práškový niob podle jednoho z nároků 1 až 11, **vyznačující se tím**, že tento práškový niob po sintrování při teplotě 1250 °C a formování při 40 V vykazuje specifickou kapacitanci kondenzátoru 30 000 až 80 000 μFV/g a specifickou hustotu svodového proudu nižší než 1 nA/μFV.

15. Anoda kondenzátoru, **vyznačující se tím**, že je získána sintrováním prášku podle jednoho z nároků 1 až 14 a anodizací.

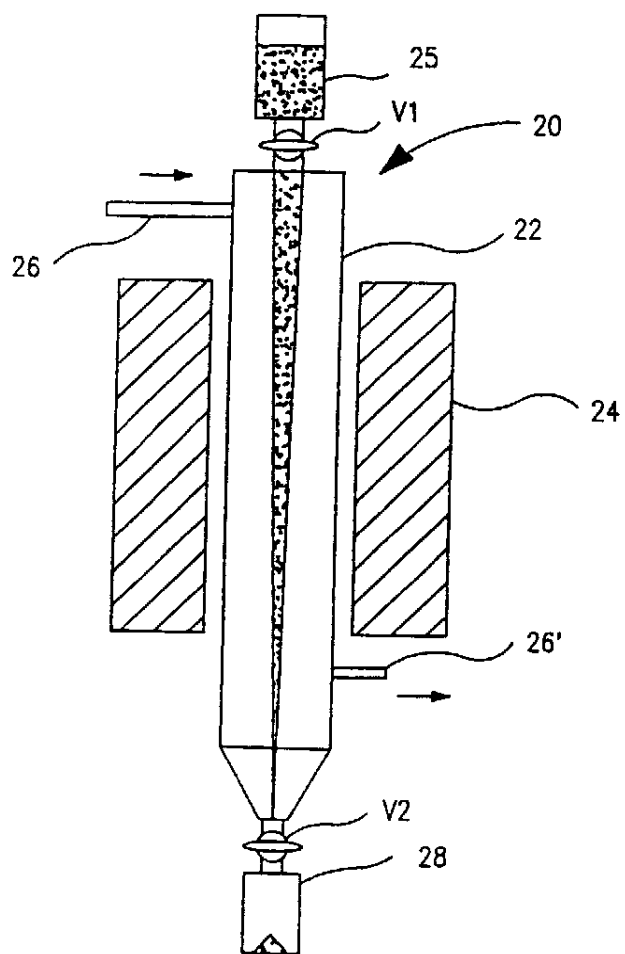
16. Kondenzátor, **vyznačující se tím**, že obsahuje anodu podle nároku 16.

17. Kondenzátor podle nároku 16, **vyznačující se tím**, že je ve formě kondenzátoru s tuhým elektrolytem.

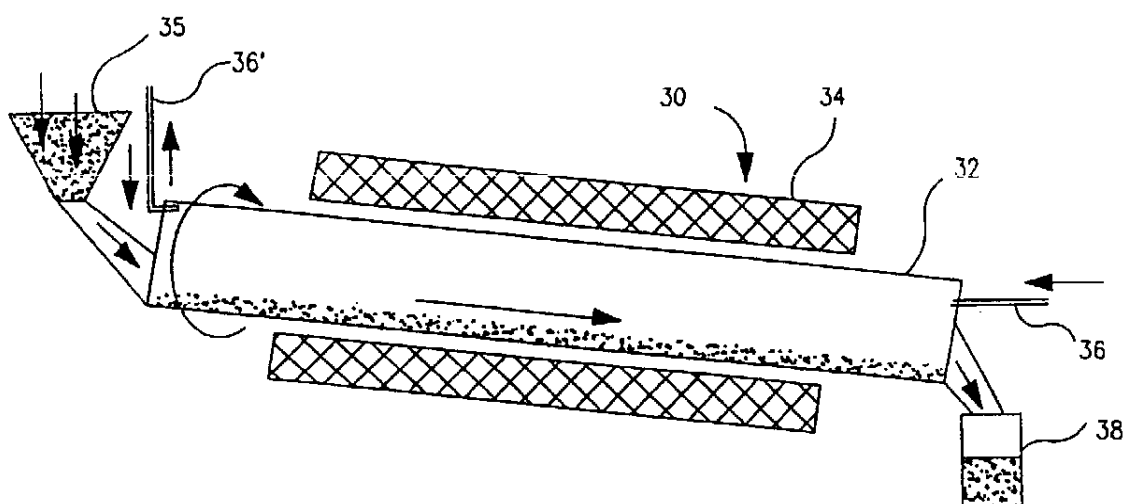
16 výkresů



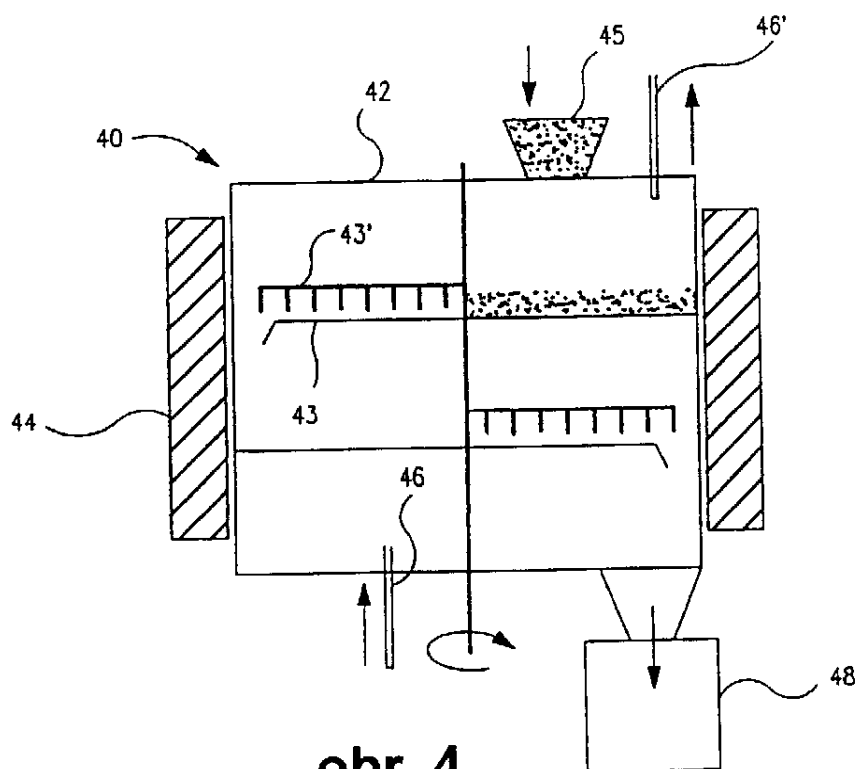
obr. 1



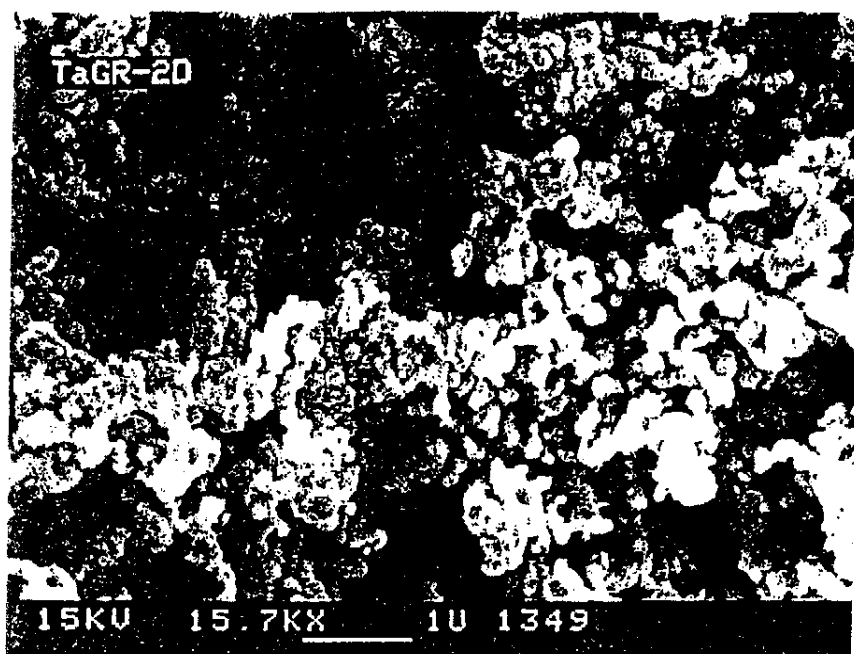
obr. 2



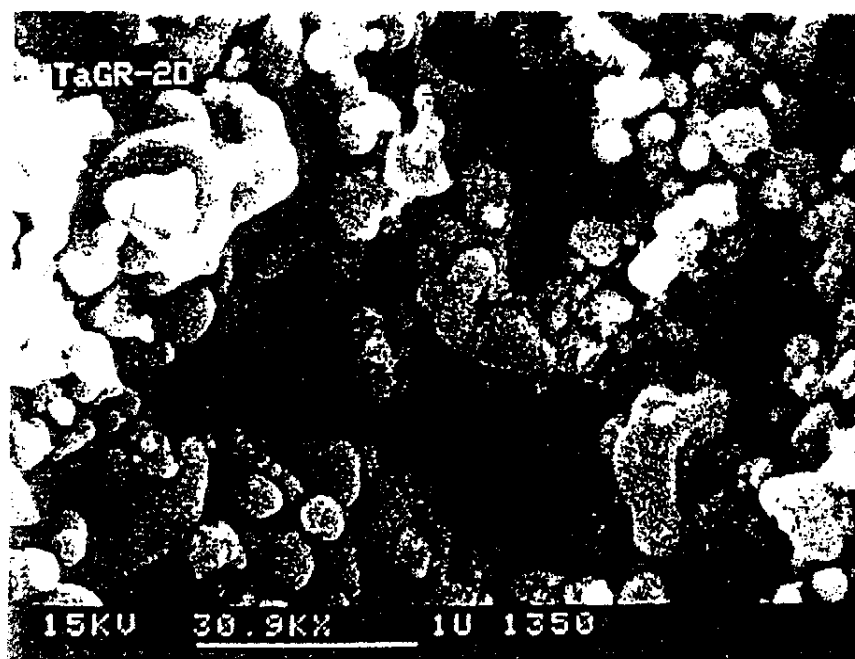
obr. 3



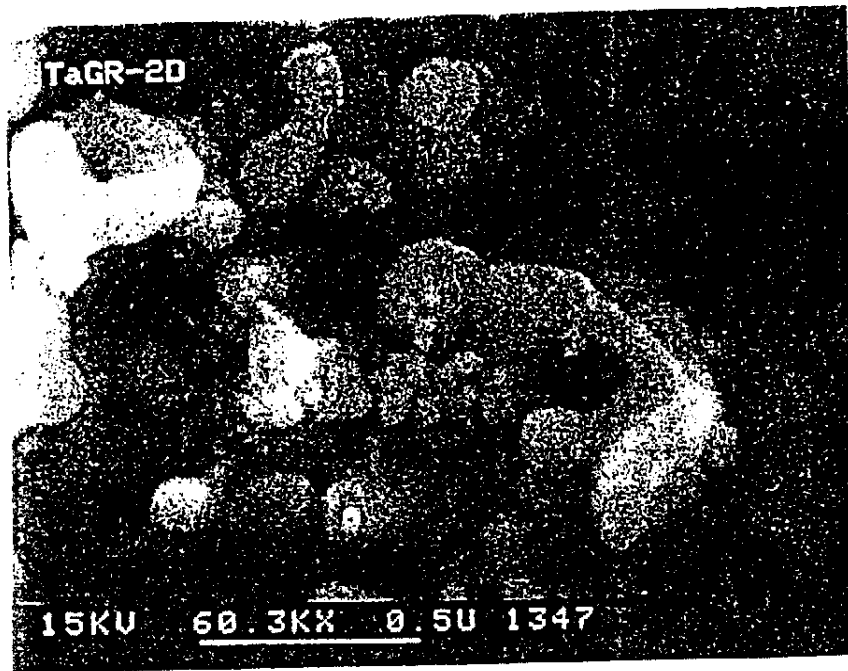
obr. 4



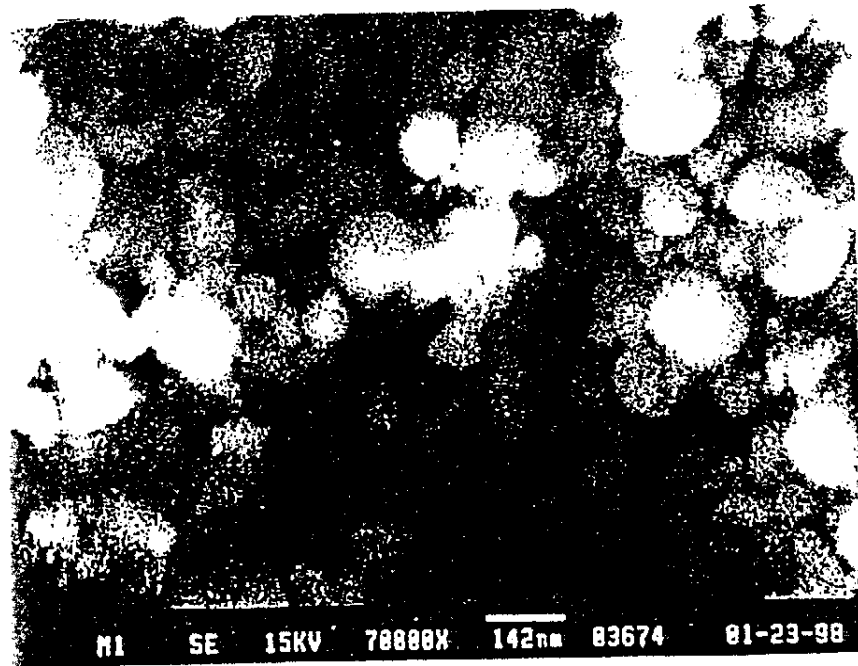
obr.5a



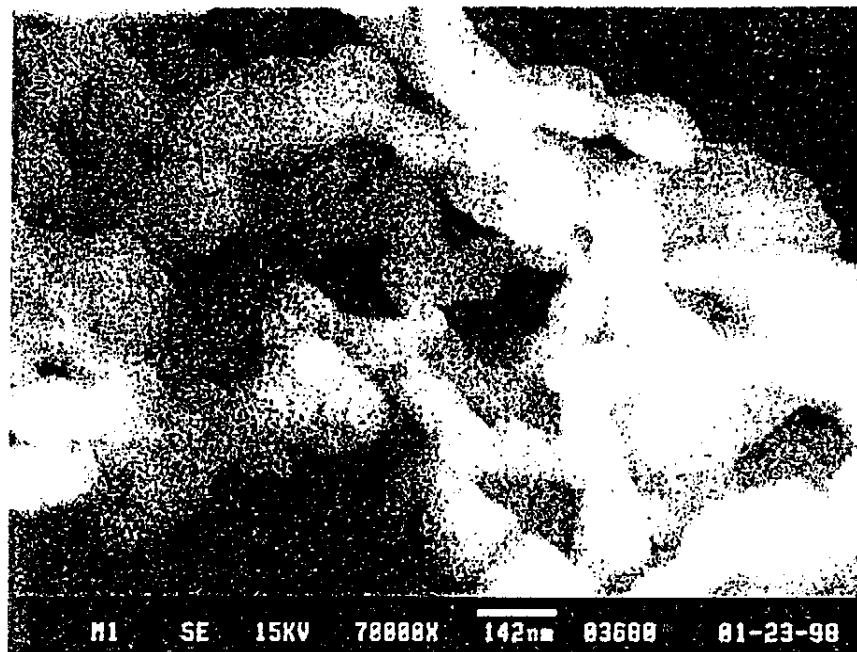
obr.5b



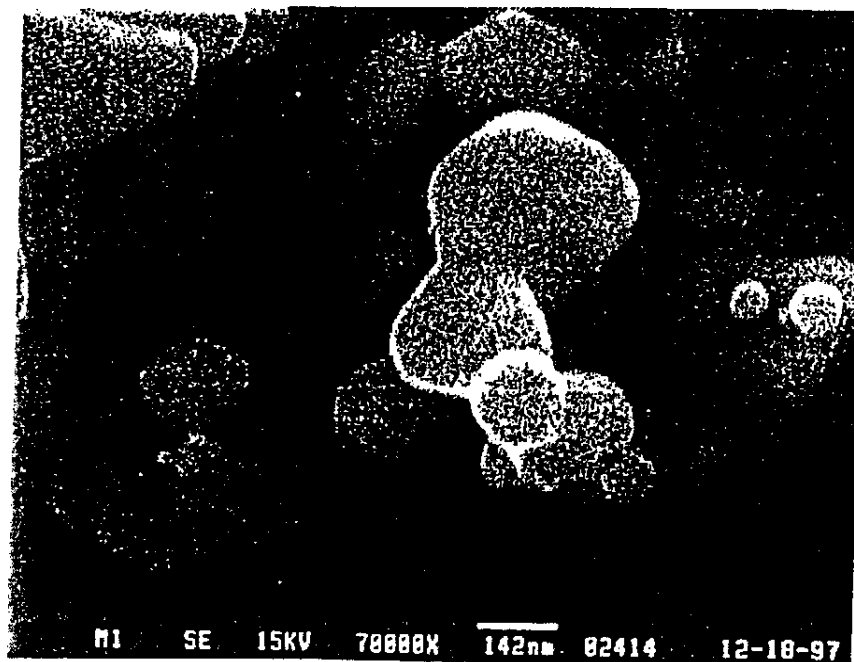
obr. 5c



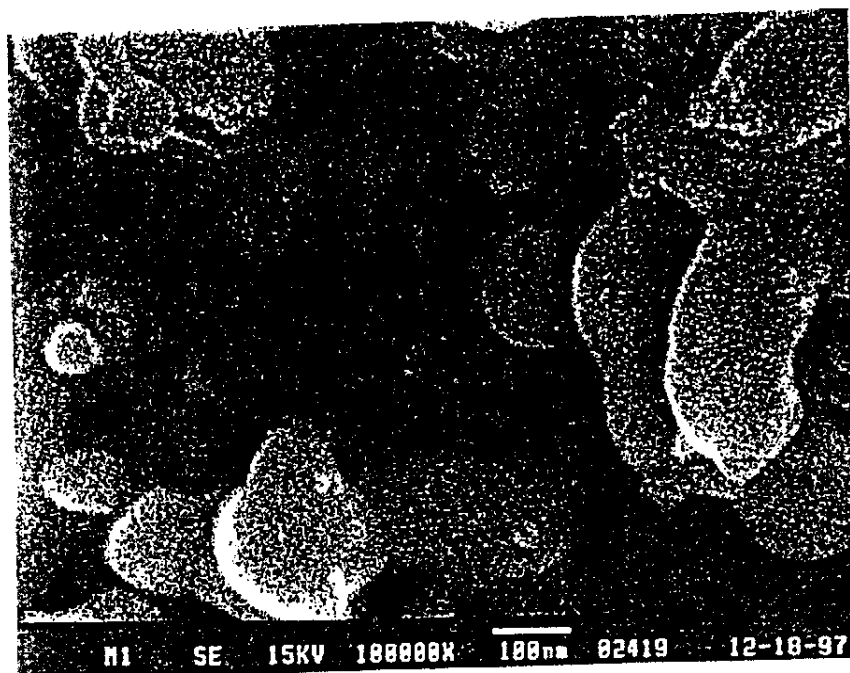
obr. 5d



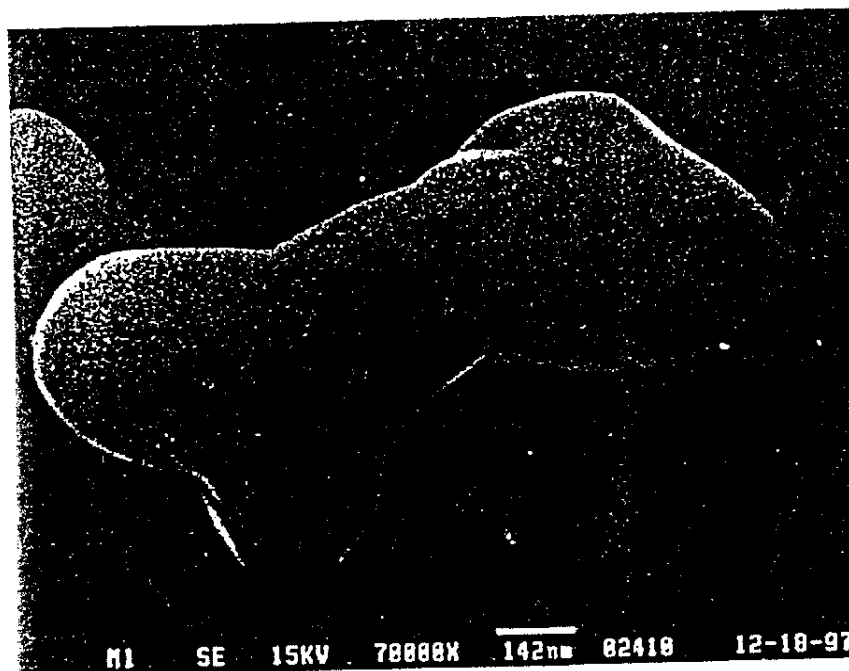
obr. 5e



obr. 6



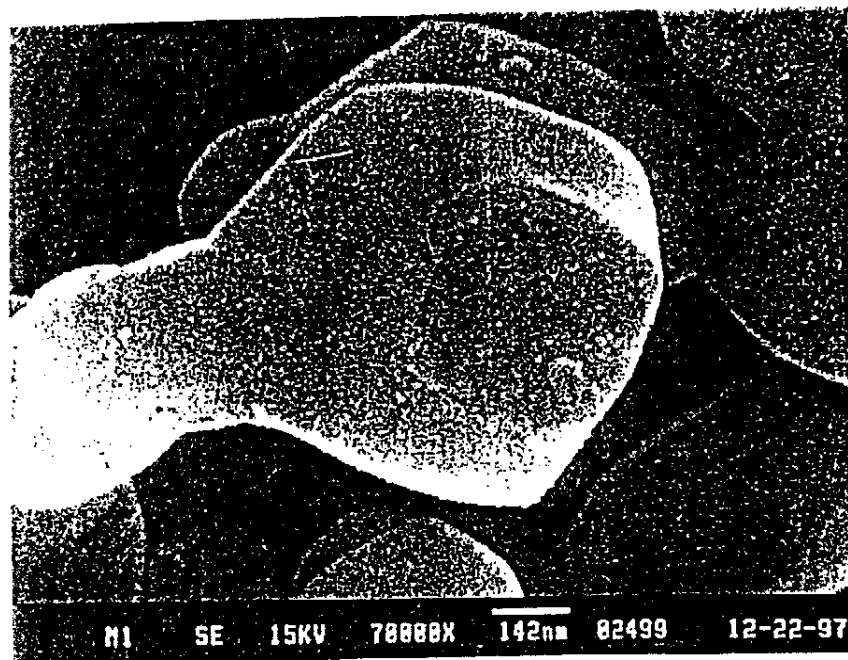
obr. 7a



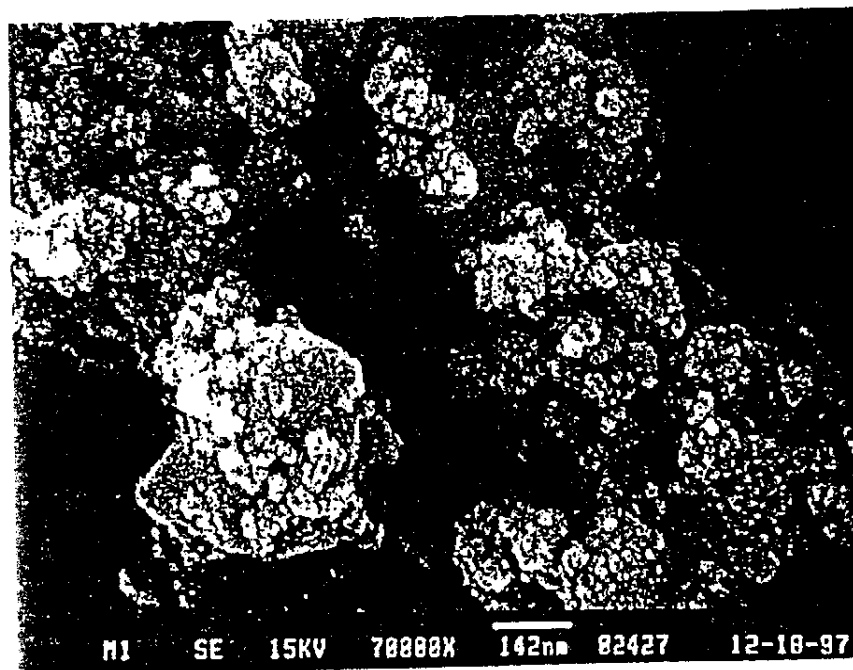
obr. 7b



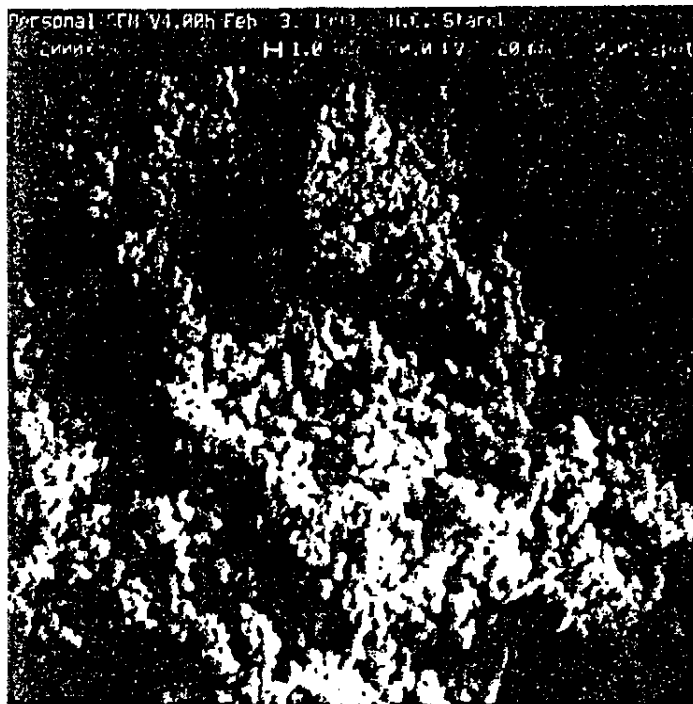
obr. 7c



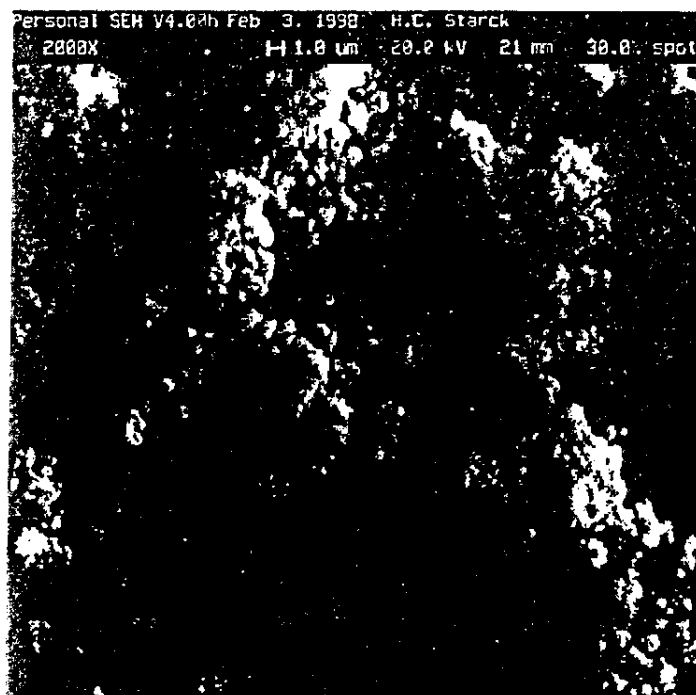
obr. 8a



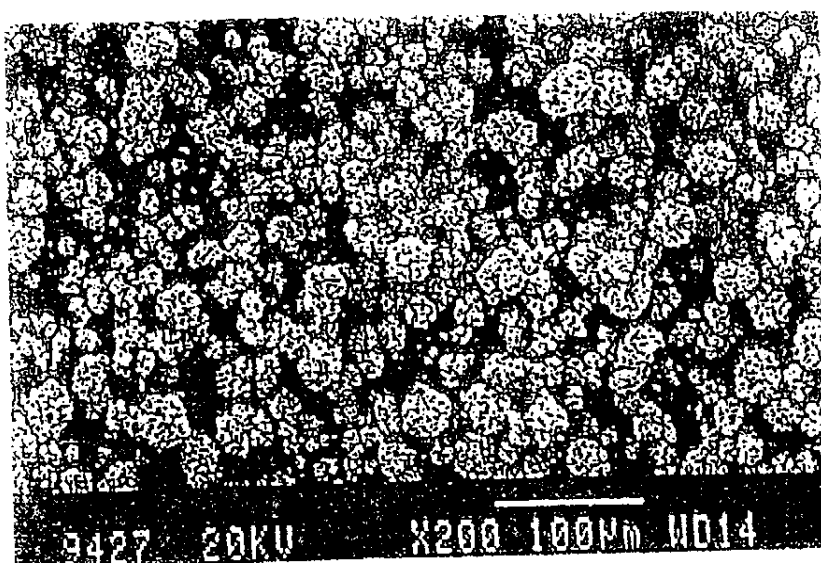
obr. 8b



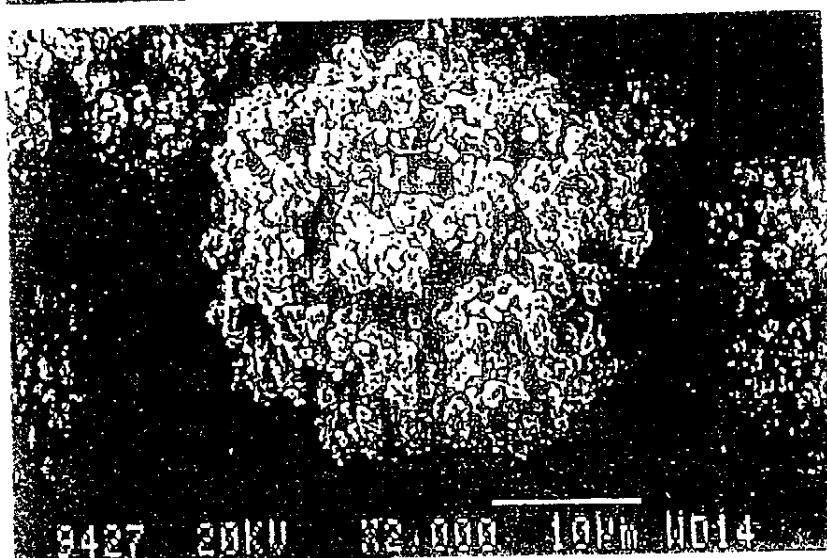
obr. 8c



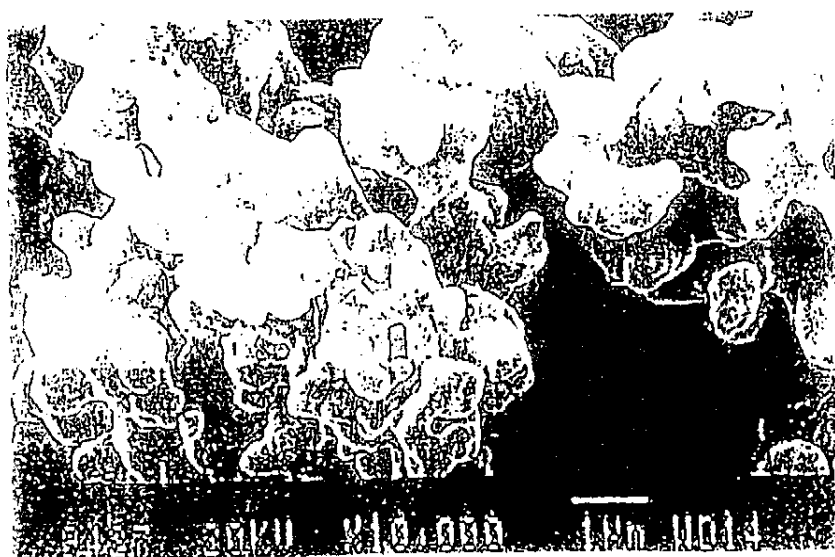
obr. 8d



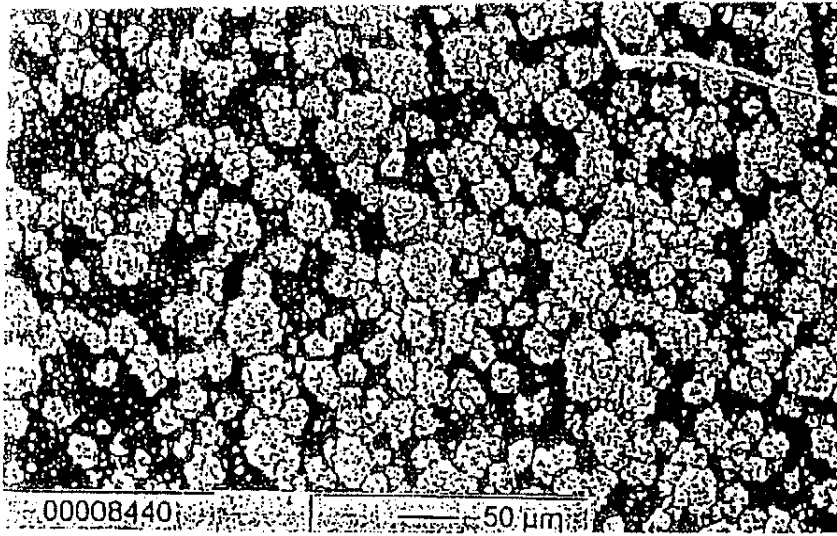
obr. 9a



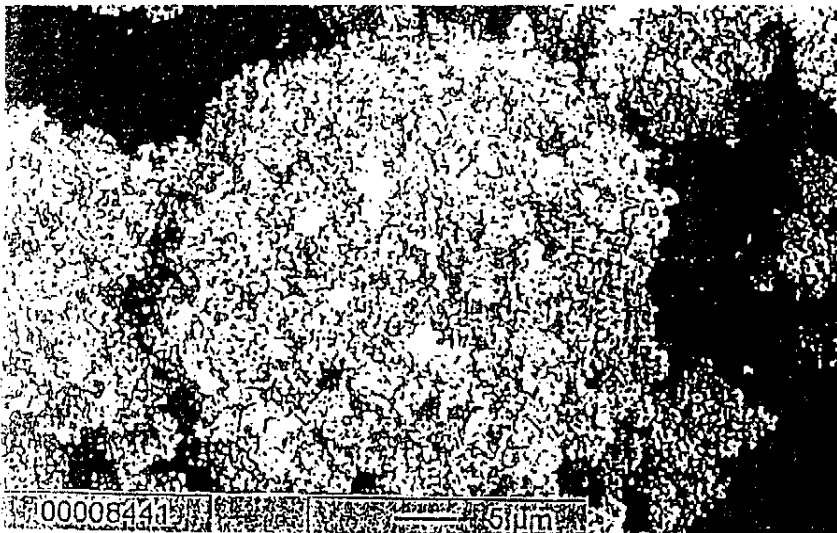
obr. 9b



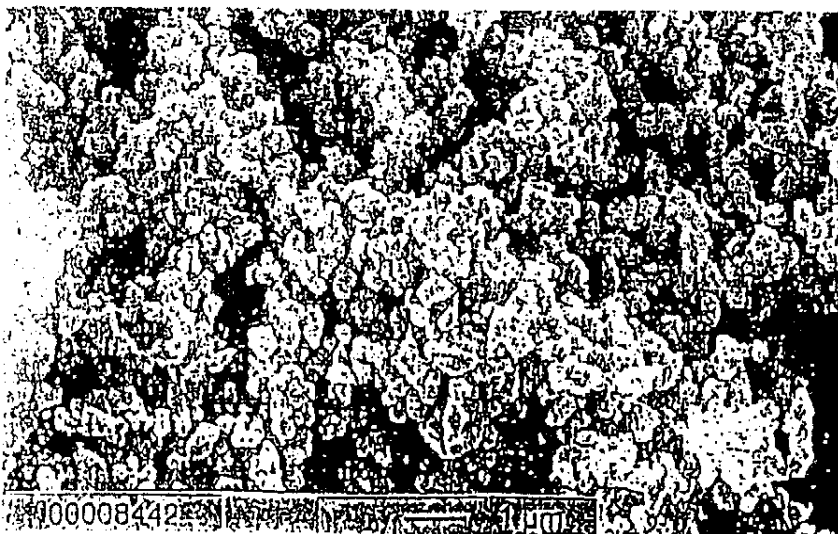
obr. 9c



obr. 10a



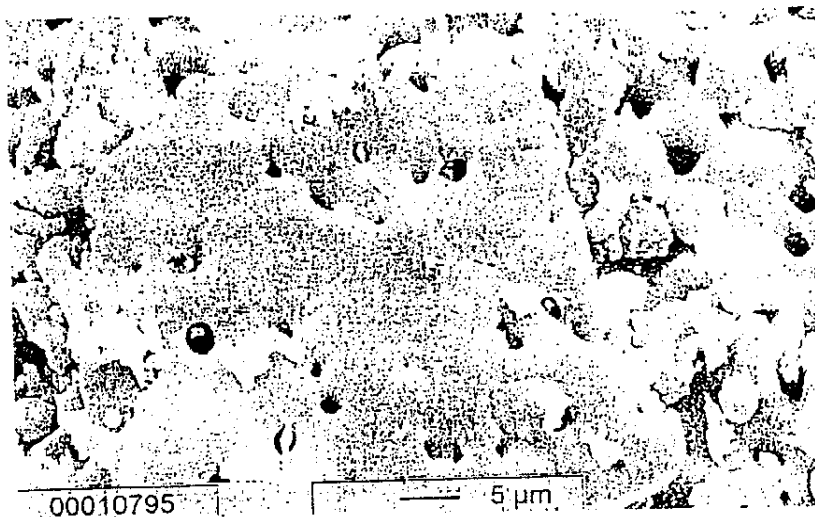
obr. 10b



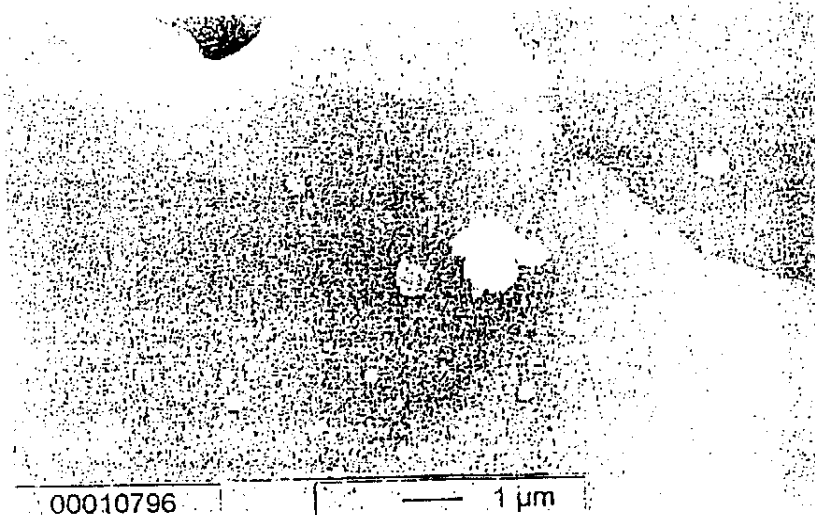
obr. 10c



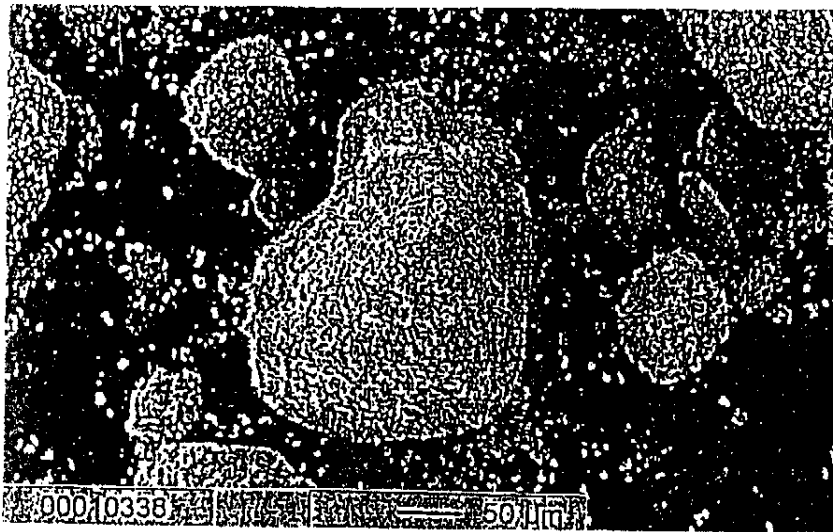
obr. 11a



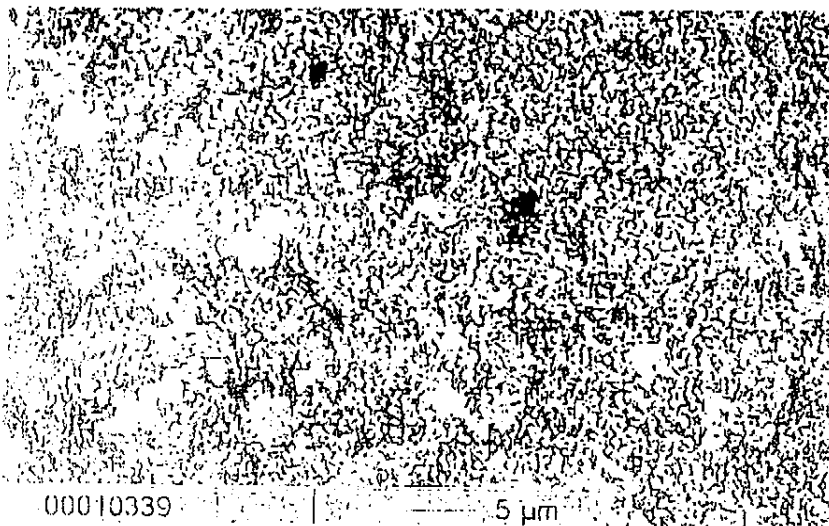
obr. 11b



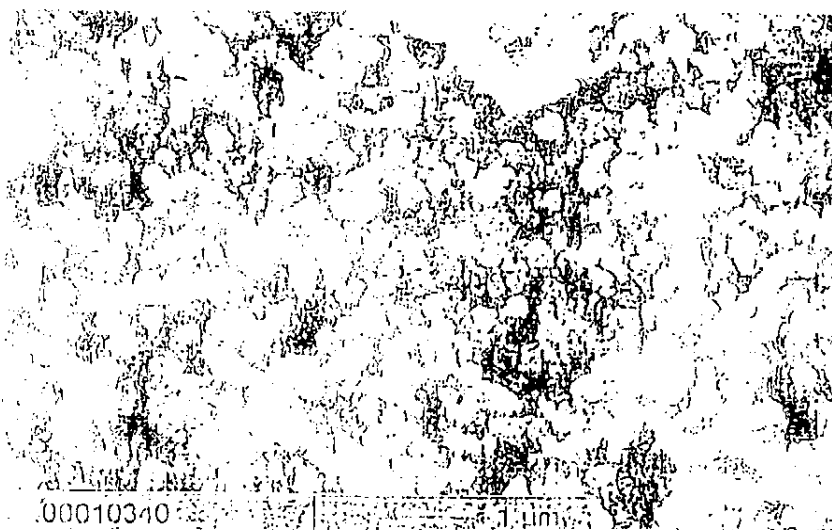
obr. 11c



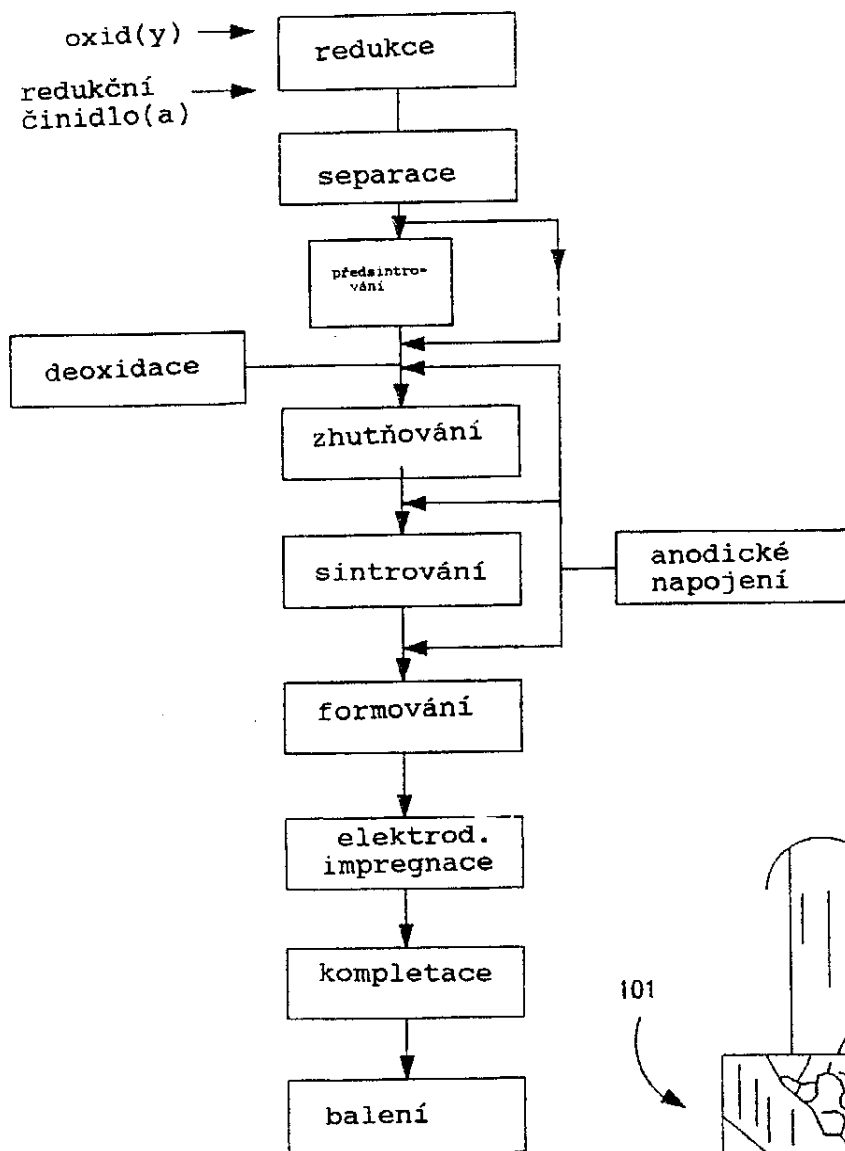
obr. 12a



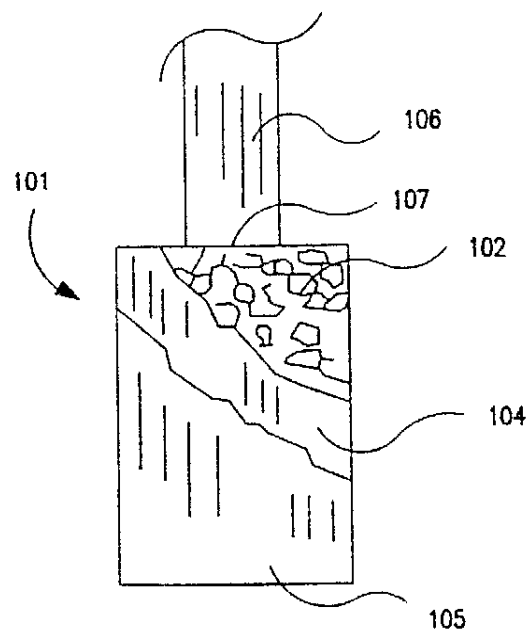
obr. 12b



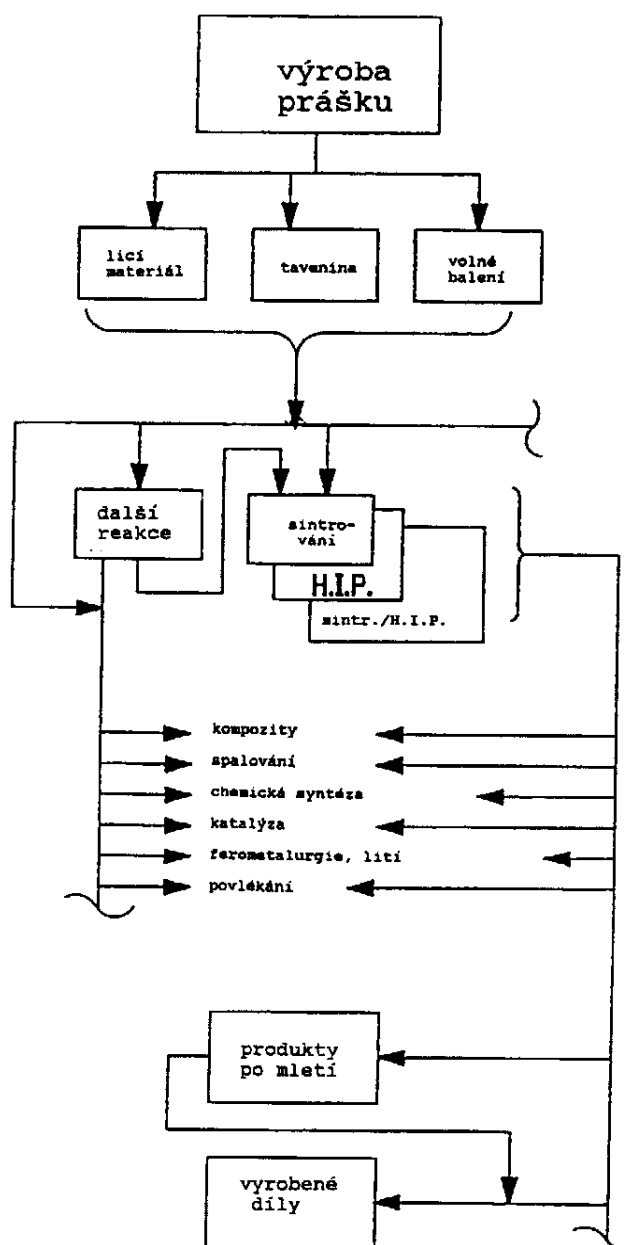
obr. 12c



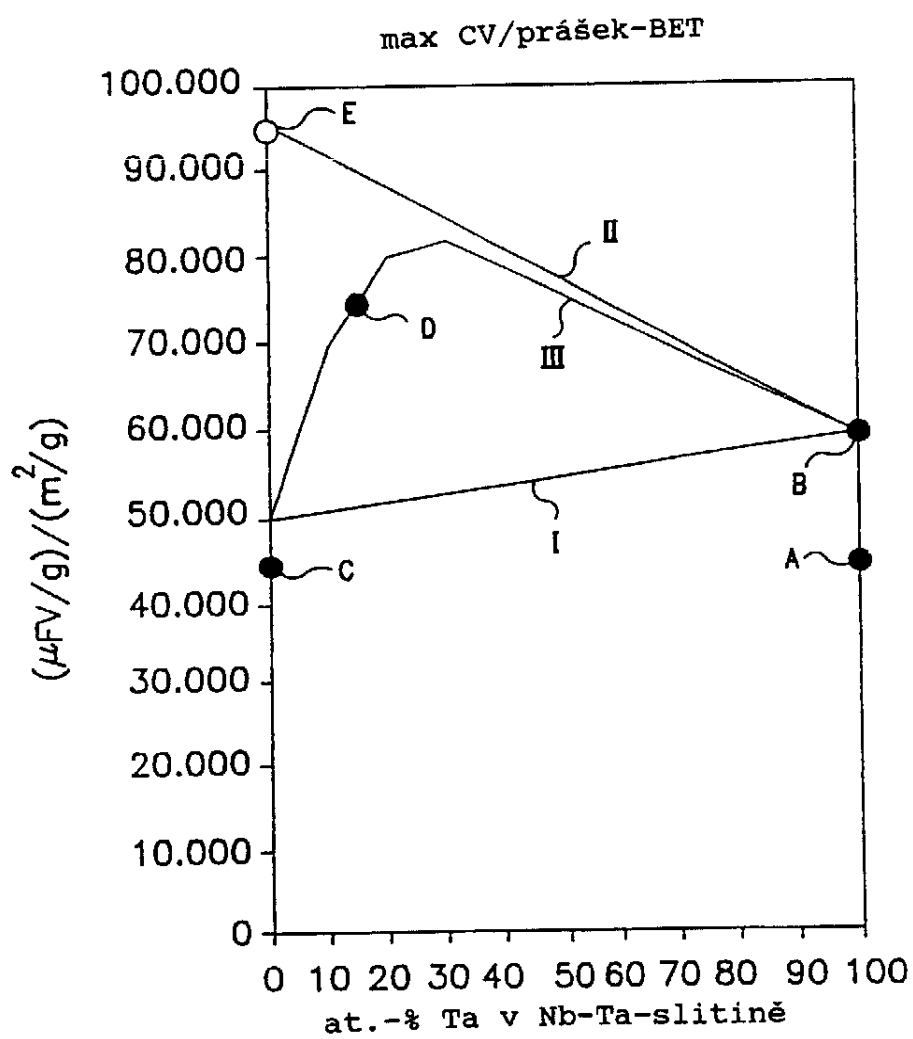
obr. 13



obr. 15



obr. 14



obr. 16

Konec dokumentu
