(19) **Bundesrepublik Deutschland**
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 197 81 680 B4** 2008.02.21

(12) # Patentschrift

(21) Deutsches Aktenzeichen: **197 81 680.0**
(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US97/05265**
(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 1997/038143**
(86) PCT-Anmeldetag: **31.03.1997**
(87) PCT-Veröffentlichungstag: **16.10.1997**
(43) Veröffentlichungstag der PCT Anmeldung in deutscher Übersetzung: **15.04.1999**
(45) Veröffentlichungstag der Patenterteilung: **21.02.2008**

(51) Int Cl.[8]: ***C22B 34/24*** (2006.01)
B22F 9/20 (2006.01)

Innerhalb von drei Monaten nach Veröffentlichung der Patenterteilung kann nach § 59 Patentgesetz gegen das Patent Einspruch erhoben werden. Der Einspruch ist schriftlich zu erklären und zu begründen. Innerhalb der Einspruchsfrist ist eine Einspruchsgebühr in Höhe von 200 Euro zu entrichten(§ 6 Patentkostengesetz in Verbindung mit der Anlage zu § 2 Abs. 2 Patentkostengesetz).

(30) Unionspriorität:
08/628,878 05.04.1996 US

(73) Patentinhaber:
Cabot Corp., Boston, Mass., US

(74) Vertreter:
Grünecker, Kinkeldey, Stockmair & Schwanhäusser, 80538 München

(72) Erfinder:
Fife, James A., Reading, Pa., US

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht gezogene Druckschriften:
DE 40 30 470 C2
DE 40 30 469 C2
DE 40 03 253 C2

(54) Bezeichnung: **Verfahren zur Herabsetzung des Sauerstoffgehaltes in Ventilmetall-Materialien**

(57) Hauptanspruch: Verfahren zur Kontrolle bzw. Steuerung des Sauerstoff-Gehaltes in Ventilmetall-Materialien, das das Auslaugen eines desoxidierten Ventilmetall-Materials in einer Säureauslaugungs-Lösung bei einer Temperatur unterhalb Raumtemperatur umfasst.

Beschreibung

Hintergrund der Erfindung

1. Anwendungsgebiet der Erfindung

[0001] Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Kontrolle bzw. Steuerung des Sauerstoffgehaltes in Ventilmetall-Materialien und insbesondere auf ein Verfahren zur Kontrolle bzw. Steuerung des Sauerstoffgehaltes in Pulvern aus Tantal, Niob und Legierungen davon, die geeignet sind zur Herstellung von Kondensatoren, und in Anoden-Sinterkörpern, die aus Tantal, Niob und Legierungen davon hergestellt sind.

2. Beschreibung des Standes der Technik

[0002] Ventilmetalle können verwendet werden zur Herstellung von Verarbeitungs-Produkten, beispielsweise Stangen, Blechen, Platten, Drähten, Rohren und Stäben, sowie von Vorformen für die nachfolgende thermisch-mechanische Bearbeitung. Außerdem können Kondensatoren hergestellt werden durch Pressen von agglomerierten Tantal-Pulvern unter Bildung eines Pellets, Sintern des Pellets in einem Ofen unter Bildung eines porösen Formkörpers (Elektrode), woran sich gelegentlich eine Desoxidation der Elektrode durch Umsetzung mit einem reaktionsfähigen Metall wie Magnesium anschließt, und anschließende Durchführung einer Anodisierung des Formkörpers in einem geeigneten Elektrolyten unter Bildung eines zusammenhängenden dielektrischen Oxidfilms auf dem Sinterkörper.

[0003] Wie dem Fachmann bekannt, umfassen Ventilmetalle im allgemeinen Tantal, Niob und Legierungen davon und dazu können auch gehören Metalle der Gruppen IVB, VB und VIB und Legierungen davon. Ventilmetalle werden beispielsweise beschrieben von Diggle in "Oxides and Oxide Films", Band 1, Seiten 94-95, 1972, Marcel Dekker, Inc., New York.

[0004] Tantal und Niob werden im allgemeinen aus ihren Erzen in Form von Pulvern extrahiert. Beispielsweise können Tantal-Pulver, die für die Verwendung in Hochleistungs-Kondensatoren geeignet sind, durch chemische Reduktion, z.B. durch Natrium-Reduktion, von Kaliumfluorotantalat hergestellt werden.

[0005] In diesem Verfahren wird das Kaliumfluorotantalat aus einem aufbereiteten Erz in Form eines trockenen kristallinen Pulver gewonnen. Das Kaliumfluorotantalat wird geschmolzen und durch Natrium-Reduktion zu metallischem Tantalpulver reduziert. Das gebildete Tantalpulver wird dann mit Wasser gewaschen und mit Säure ausgelaugt. Das getrocknete Tantalpulver wird dann gewonnen, bei Temperaturen bis zu etwa 1500°C thermisch agglomeriert und bis auf eine körnige Konsistenz zerkleinert. In der Regel wird das körnige Pulver dann in Gegenwart eines Getter-Materials mit einer höheren Affinität für Sauerstoff als das Ventilmetall bei erhöhten Temperaturen von bis zu etwa 1000°C desoxidiert und dann mit einer Säure ausgelaugt, um restliche Metall-Verunreinigungen und ihre Oxide zu entfernen. Dann wird das Pulver getrocknet, zu einem Pellet gepreßt, gesintert unter Bildung eines porösen Formkörpers und einer Anodisierung in einem geeigneten Elektrolyten unterworfen unter Bildung eines zusammehängenden dielektrischen Oxidfilms auf dem Sinterkörper. Solche Desoxidationsverfahren werden in dem US-Patent Nr. 5 242 481, in DE-C-4030470, DE-C-4030469 und in DE-C-4003253 beschrieben. Bei einem anderen Verfahren wird das Pulver durch Hydrierung eines geschmolzenen Tantalblockes, Zerkleinern der hydrierten Schnitzel (Abfälle) und Dehydrieren hergestellt. In allen Fällen ist es möglich und manchmal zweckmäßig, das gesinterte Anoden-Pellet in einem Verfahren ähnlich dem vorstehend für das Pulver beschriebenen zu desoxidieren.

[0006] Ventilmetall-Pulver, insbesondere Pulver von Tantal, Mob und ihren Legierungen, die für die Herstellung von Kondensatoren geeignet sind, sollten eine ausreichende Elektroden-Oberflächengröße ergeben, wenn sie gepreßt und gesintert werden. Das Verhältnis ufV/g des Kondensators ist proportional zur Oberflächengröße des porösen Sinterkörpers. Je größer die spezifische Oberfläche nach dem Sintern ist, um so größer ist das Verhältnis ufV/g. Die Reinheit des Pulvers ist ebenfalls ein wichtiges Merkmal bei seiner Verwendung zur Herstellung eines Kondensators. Eine metallische und nicht-metallische Verunreinigung kann den dielektrischen Oxidfilm auf den Kondensatoren beeinträchtigen (abbauen). Zwar können hohe Sintertemperaturen zur Entfernung einiger flüchtiger Verunreinigungen angewendet werden, die hohen Temperaturen können aber auch zu einer Schrumpfung des porösen Formkörpers und zu einer Abnahme seiner spezifischen Oberflächengröße und damit der Kapazität des resultierenden Kondensators führen. Es ist daher wichtig, den Verlust an spezifischer Oberflächengröße unter den Sinterbedingungen minimal zu halten.

[0007] Bei der Herstellung von beispielsweise Tantal-Kondensatoren, wird in der Regel Tantal-Pulver unter

Vakuum erhitzt, um eine Agglomeration des Pulvers zu bewirken, während gleichzeitig eine Oxidation des Tantals vermieden wird. Nach dieser Behandlung nimmt jedoch das Tantal-Pulver häufig eine beträchtliche Menge an zusätzlichem Sauerstoff auf, weil die anfängliche Oberflächenschicht des Oxids während des Erhitzens in dem Metall in Lösung geht und sich bei der anschließenden Einwirkung von Luft eine neue Oberflächenschicht bildet, wodurch der Gesamt-Sauerstoffgehalt des Pulvers erhöht wird. Während der späteren Verarbeitung dieser Pulver zu Anoden für Kondensatoren kann der gelöste Sauerstoff als Oberflächenoxid rekristallisieren und zu einem Spannungs-Kurzschluß oder zu einer hohen Strom-Leckage des Kondensators durch Kurzschluß durch die dielektrische Schicht des amorphen Oxids beitragen.

[0008] Da die Technologie der Kondensatoren ständig Ventilmetall-Pulver mit größeren Oberflächen fordert, übersteigt das Erfordernis der Sauerstoff-Kontrolle die Wirksamkeit der derzeit verfügbaren Verfahren zur Sauerstoff-Kontrolle. Daher könnten die elektrischen Eigenschaften von Kondensatoren verbessert werden, wenn der Sauerstoff-Gehalt während der Pulver-Verarbeitung kontrolliert bzw. gesteuert, d.h. verringert oder etwa konstant gehalten werden könnte.

[0009] Ein Verfahren zur Desoxidation von Ventilmetallpulvern wie Tantalpulver besteht darin, Erdalkalimetalle, Aluminium, Yttrium, Kohlenstoff und Tantalcarbid mit dem Tantalpulver zu mischen. Die Erdalkalimetalle, Aluminium und Yttrium bilden jedoch schwerschmelzbare Oxide, die entfernt werden müssen, beispielsweise durch Säureauslaugung, bevor das Material zur Herstellung von Kondensatoren verwendet werden kann. In der Regel wird eine Säureauslaugung nach der Desoxidation durchgeführt unter Verwendung einer starken Mineralsäure-Lösung, beispielsweise einer Fluorwasserstoffsäure-Lösung, bei erhöhten Temperaturen von bis zu 100°C, um die schwerschmelzbaren Oxid-Verunreinigungen aufzulösen. Der Kohlenstoff-Gehalt muß kontrolliert bzw. gesteuert werden, weil er ebenfalls für die Kondensatoren nachteilig sein kann, selbst bei Gehalten von nur 50 ppm. Es wurden auch bereits andere Verfahren vorgeschlagen, z.B. die Anwendung einer Thiocyanat-Behandlung oder die Verwendung einer reduzierenden Atmosphäre bei der Tantalpulver-Verarbeitung, um eine Oxidation zu verhindern und einen niedrigen Sauerstoff-Gehalt zu erzielen.

[0010] Andere Verfahren zur Kontrolle bzw. Steuerung des Sauerstoff-Gehaltes von Ventilmetall-Materialien, wie Tantal, Niob und Legierungen davon, umfassen die Verwendung von Getter-Materialien. So beschreibt beispielsweise Hard in dem US-Patent Nr. 4 722 756 das Erhitzen der Materialien in einer Wasserstoffgas enthaltenden Atmosphäre in Gegenwart eines Metalls wie Zirkonium oder Titan, das gegenüber Sauerstoff aktiver ist als Tantal oder Niob. Ein anderes Verfahren zur Kontrolle bzw. Steuerung des Sauerstoff-Gehaltes von Ventilmetall-Materialien wird von Fife in dem US-Patent Nr.4 964 906 beschrieben. Dieses Verfahren umfaßt das Erhitzen eines Tantalmaterials in einer Sauerstoff enthaltenden Atmosphäre in Gegenwart eines Tantal-Getter-Metalls, das eine Sauerstoff-Konzentration aufweist, die niedriger ist als diejenige des Tantalmaterials. Obgleich durch diese Verfahren eine gewisse Kontrolle bzw. Steuerung des Sauerstoff-Gehaltes von Ventilmetall-Materialien möglich ist, besteht der Wunsch, die elektrischen Eigenschaften von Ventilmetall-Kondensatoren zu verbessern, insbesondere solchen, die aus Tantal, Niob und Legierungen davon hergestellt worden sind, durch Kontrolle bzw. Steuerung, d.h. Herabsetzung oder etwa Konstanthaltung des Sauerstoff-Gehaltes der Ventilmetall-Pulver. Es besteht daher ein Bedarf für Verbesserungen des Verfahrens zur Herabsetzung des Sauerstoff-Gehaltes dieser Materialien, insbesondere nachdem sie einem Desoxidationsprozeß unterworfen worden sind.

[0011] Neben den Problemen mit Pulvern und Kondensator-Anwendungen können die hohen Sauerstoff-Gehalte in hergestellten Verarbeitungs-Produkten aus Ventilmetallen auch die Duktilität der Produkte vermindern.

[0012] Ziel der vorliegenden Erfindung ist es daher, ein Verfahren zur Kontrolle bzw. Steuerung des Sauerstoff-Gehaltes in Ventilmetall-Materialien zu schaffen. Ein weiteres Ziel der vorliegenden Erfindung besteht darin, ein Verfahren zur Kontrolle bzw. Steuerung des Sauerstoff-Gehaltes in Ventilmetall-Pulvern, wie Tantal, Niob und Legierungen davon, die zur Herstellung von Kondensatoren geeignet sind, bereitzustellen, insbesondere nachdem die Pulver einem Desoxidationsprozeß unterworfen worden sind.

Zusammenfassung der Erfindung

[0013] Die vorliegende Erfindung betrifft daher ein Verfahren zur Kontrolle bzw. Steuerung des Sauerstoff-Gehaltes in Ventilmetall-Materialien, beispielsweise Pulvern von Tantal, Niob und ihren Legierungen. Das Verfahren umfaßt das Auslaugen eines desoxidierten Ventilmetall-Materials in einer Säureauslaugungs-Lösung bei einer Temperatur unterhalb Raumtemperatur. Bei einer Ausführungsform umfaßt das Verfahren zur Kontrolle bzw. Steuerung des Sauerstoff-Gehaltes in Ventilmetall-Materialien die Desoxidation eines Ventilmetall-Materials, die Herstellung und Abkühlung einer Säureauslaugungs-Lösung auf eine Temperatur unterhalb Raum-

temperatur und das Auslaugen des desoxidierten Ventilmetall-Materials in der gekühlten Säureauslaugungs-Lösung. Es wurde gefunden, daß mit dem erfindungsgemäßen Verfahren sowohl die Sauerstoff- als auch die Fluorid-Konzentrationen in Ventilmetall-Materialien herabgesetzt werden, da die Anwendung erniedrigter Säureauslaugungs-Temperaturen einen niedrigeren Sauerstoff-Gehalt für eine gegebene Menge einer Auslaugungs-Säure, wie Fluorwasserstoffsäure, ergibt.

[0014] Gemäß einem anderen Aspekt betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung eines Ventilmetall-Materials, wie Tantal, Niob und Legierungen davon, das einen kontrollierten bzw. gesteuerten Sauerstoff-Gehalt aufweist. Das Verfahren umfaßt die Herstellung eines Ventilmetall-Pulvers und die Agglomeration des Pulvers. Das agglomerierte Ventilmetall-Pulver wird dann in Gegenwart eines Getter-Materials, das eine höhere Affinität für Sauerstoff hat als das Ventilmetall, desoxidiert. Das desoxidierte Ventilmetall wird dann in einer Säureauslaugungs-Lösung bei einer Temperatur unterhalb Raumtemperatur ausgelaugt, um irgendwelche Getter-Material-Verunreinigungen zu entfernen. Gemäß einem weiteren Aspekt der Erfindung wird das ausgelaugte Ventilmetall-Pulver gewaschen und getrocknet. Das Pulver wird dann gepreßt unter Bildung eines Pellets, das gesintert wird unter Bildung eines porösen Formkörpers. Der Formkörper wird dann in einem Elektrolyten anodisiert unter Bildung eines dielektrischen Oxidfilms auf der Pellet-Oberfläche. Bei einem anderen Aspekt der vorliegenden Erfindung wird ein gesinterter Formkörper mit einem (reaktiven) Getter-Material, beispielsweise Magnesium, das eine höhere Affinität für Sauerstoff hat als das Ventilmetall, umgesetzt. Der gesinterte Formkörper wird dann in einer Säureauslaugungs-Lösung bei einer Temperatur unterhalb Raumtemperatur ausgelaugt und in einem Elektrolyten anodisiert unter Bildung eines Oxidfilms.

Detaillierte Beschreibung der Erfindung

[0015] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Kontrolle bzw. Steuerung, d.h. zur Herabsetzung oder etwa Konstanthaltung des Sauerstoff-Gehaltes in Ventilmetall-Materialien, wie Tantal, Niob und ihren Legierungen, die für die Herstellung von Kondensatoren, gesinterten Anoden-Formkörpern und Verarbeitungs-Produkten aus Tantal, Niob und Legierungen davon geeignet sind. Das Verfahren umfaßt das Auslaugen eines desoxidierten Ventilmetall-Materials in einer Säureauslaugungs-Lösung bei einer Temperatur unterhalb Raumtemperatur.

[0016] Wie oben angegeben, können Ventilmetall-Pulver von Kondensator-Qualität nach verschiedenen Verfahren hergestellt werden, beispielsweise durch chemische Reduktion ihrer Erze oder durch Elektronenstrahl- oder Vakuumlichtbogenschmelzen eines Ventilmetall-Blockes. Bei der chemischen Reduktion eines Ventilmetall-Pulvers wie Tantalpulver, wird Kaliumflorotantalat gewonnen, geschmolzen und durch Natrium-Reduktion zu metallischem Tantalpulver reduziert. Das getrocknete Tantalpulver wird dann gewonnen (abgetrennt), unter Vakuum thermisch agglomeriert, um eine Oxidation des Tantals zu vermeiden, und zerkleinert. Da die Sauerstoff-Konzentration des Ventilmetall-Materials bei der Herstellung von Kondensatoren kritisch ist, wird das körnige Pulver dann bei Temperaturen bis zu etwa 1000°C in Gegenwart eines Getter-Materials wie Magnesium, das eine höhere Affinität für Sauerstoff als das Ventillmetall aufweist, desoxidiert. Dann wird das Pulver mit einer Säure ausgelaugt, um Verunreinigungen, beispielsweise Magnesium und Magnesiumoxid, zu entfernen, bevor das Material zur Herstellung von Kondensatoren verwendet wird. In der Regel wird die Säureauslaugung durchgeführt unter Verwendung einer starken Mineralsäure-Lösung, wie Fluorwasserstoffsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure, Chlorwasserstoffsäure und dgl., bei erhöhten Temperaturen von bis zu 100°C, um eventuell vorhandene Metall- und Metalloxid-Verunreinigungen aufzulösen. Vorzugsweise wird Salpetersäure und/oder Fluorwasserstoffsäure in der Auslauglösung verwendet wegen ihrer Fähigkeit, die meisten Metall- und Metalloxid-Verunreinigungen sowie auch Ventilmetall-Feinteile aufzulösen. Das Pulver wird dann gewaschen und getrocknet, zu einem Pellet gepreßt, gesintert unter Bildung eines porösen Formkörpers und in einem geeigneten Elektrolyten anodisiert unter Bildung eines zusammenhängenden dielektrischen Oxidfilms auf dem Sinterkörper. In einigen Fällen wird der Sinterkörper mit Magnesium desoxidiert in einem ähnlichen Verfahren wie bei der Pulver-Behandlung vor dem Anodisieren.

[0017] Auf das Desoxidationsverfahren folgt in der Regel ein Mineralsäureauslaugungsverfahren, um irgendwelche Verunreinigungen aufzulösen. Außerdem ist es bekannt, daß mit der Auslaugungslösung, beispielsweise mit Fluorwasserstoffsäure, die Sauerstoff-Konzentration weiter herabgesetzt werden kann durch Auflösung sehr kleiner Ventilmetall-Teilchen (Feinteilchen). Die Verwendung von Fluorwasserstoffsäure kann jedoch zu einer unerwünschten Zunahme der Fluorid-Konzentration bei den resultierenden Teilchen und demgemäß zu einer unerwünschten Korrosion an der Verfahrensapparatur führen. In der Regel enthält die Mineralsäure-Lösung weniger als 10 Gew.-% Fluorwasserstoffsäure. Vorzugsweise werden weniger als 5 Gew.-% Fluorwasserstoffsäure in der Säureauslaugungs-Lösung verwendet, um restliche Metall- und Metalloxid-Verunreinigungen aufzulösen bei gleichzeitiger Minimierung der Fluorid-Konzentration; am meisten bevorzugt ist die Verwen-

dung von weniger als 1 Gew.-% Fluorwasserstoffsäure. Es sei jedoch darauf hingewiesen, daß eine Auslaugungs-Lösung, die keine Fluorwasserstoffsäure enthält, um so Fluorid-Verunreinigungen zu eliminieren, ebenfalls geeignet ist, vorausgesetzt, daß die Lösung wirksam ist in bezug auf die Herabsetzung der Sauerstoff-Konzentration der Ventilmetall-Teilchen durch Auflösung der Verunreinigungen und Feinteile.

[0018] In der Regel werden während der Säureauslaugung nach der Desoxidation erhöhte Temperaturen (oberhalb Raumtemperatur bis etwa 100°C) angewendet, um die Aktivität der Säurelösung bei der Auflösung irgendwelcher restlicher Metall- und Metalloxid-Verunreinigungen wie Magnesium und Magnesiumoxid auf dem Ventilmetall-Material zu erhöhen. Die Hochtemperatur-Säureauslaugung nach der Desoxidation führt auch zu einer Ätzung der Ventilmetall-Teilchen und vergrößert, ihre Oberfläche, wodurch ein unerwünschter Anstieg der Sauerstoff-Konzentration bei der nachfolgenden Einwirkung der Atmosphäre erhalten wird. Infolgedessen kann eine weitere Bearbeitung erforderlich sein, um die Sauerstoff-Konzentration der Ventilmetall-Materialien zu kontrollieren bzw. zu steuern, um ihre Eignung für die Herstellung eines Kondensators und für verwandte Anwendungszwecke zu gewährleisten.

[0019] Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird jedoch die Säureauslaugung nach der Desoxidation bei Temperaturen unterhalb Raumtemperatur durchgeführt, um den Auslaugungs-Effekt auf die Teilchen-Oberflächengröße zu minimieren, d.h. die restlichen Metall- und Metalloxid-Verunreinigungen zu entfernen unter gleichzeitiger Kontrolle der nachteiligen Ätzung und der Zunahme der Sauerstoff-Konzentration der Ventilmetall-Materialien. Wie dem Fachmann bekannt, ist unter "Raumtemperatur" im allgemeinen eine Innenraumtemperatur zwischen etwa 20 und etwa 25°C (68-77°F) zu verstehen. Da die chemischen Reaktionen während der Säureauslaugung exotherm sind, ist die anfängliche Auslaugungs-Temperatur häufig die niedrigste Temperatur in dem Verfahren; sie kann vor der Zugabe des Ventilmetalls, nach der Zugabe des Ventilmetalls oder während der Säureauslaugung gemessen werden. Am typischsten ist die Auslaugungs-Temperatur die Temperatur der Säureauslaugungs-Lösung vor der Zugabe des Ventilmetall-Materials. In den Fällen der (nachstehend beschriebenen) erfindungsgemäßen Beispiele ist die Säureauslaugungs-Temperatur definiert als die Temperatur der Säureauslaugungs-Lösung vor der Zugabe des desoxidierten Ventilmetall-Materials.

[0020] Es ist klar, daß die Herabsetzung der Temperatur bei Beginn der Säureauslaugung zu einer im allgemeinen niedrigeren Temperatur während des Verfahrens führt als sie gemessen worden wäre, wenn die Lösung vor der Zugabe des Ventilmetall-Materials Raumtemperatur oder höher als Raumtemperatur gehabt hätte. Für großtechnische Auslaugungen, bei denen eine große Menge an Wärmeenergie freigesetzt wird, muß eine aktive Kühlung angewendet werden, um die Wärme abzuführen. Bei einer kleintechnischen Säureauslaugung können die Recktanten (die Auslaugungs-Lösung und/oder das Ventilmetall-Material) gekühlt werden, bevor sie miteinander gemischt werden, um die Wärme wirksam abzuführen. Die Säureauslaugungs-Lösung wird hergestellt und gekühlt unter Anwendung von Verfahren, wie sie dem Fachmann bekannt sind. So kann beispielsweise die Säurelösung und/oder das Ventilmetall-Material vorgekühlt werden, der Säureauslaugungs-Behälter kann vorgekühlt werden und/oder es kann der Säureauslaugungs-Lösung Eis zugegeben werden, nachdem die Lösung in einen Auslaugungs-Behälter gegeben worden ist. Es wurde gefunden, daß Säureauslaugungs-Lösungen mit Temperaturen im wesentlichen unterhalb Raumtemperatur am wirksamsten sind in bezug auf die Entfernung von restlichen Metall- und Metalloxid-Verunreinigungen bei gleichzeitiger Kontrolle bzw. Steuerung der resultierenden Sauerstoff-Konzentration der Ventilmetall-Materialien. Eine bevorzugte Temperatur der Säureauslaugungs-Lösung ist unter etwa 20°C, besonders bevorzugt beträgt die Temperatur der Säureauslaugungs-Lösung weniger als etwa 0°C, um die Wärmeenergie der Reaktion zwischen der Säureauslaugungs-Lösung und den restlichen Metall- und Metalloxid-Verunreinigungen wirksam zu entfernen und den Auslaugungslösungs-Effekt auf die Oberfläche des Ventilmetall-Materials zu verlangsamen.

[0021] Obgleich das erfindungsgemäße Verfahren wirksam ist in bezug auf die Kontrolle bzw. Steuerung unerwünschter Sauerstoff-Konzentrationen sei darauf hingewiesen, daß eine Minimal-Konzentration an Sauerstoff auf den Ventilmetall-Teilchen während der normalen Verarbeitung zurückbleibt aufgrund ihrer hohen Affinität für Sauerstoff. Dieser Gehalt reicht in der Regel aus, um die Oberfläche der Teilchen zu passivieren. Bei der Herstellung von Ventilmetall-Pulvern von Kondensator-Qualität sind niedrigere Gehalte an Sauerstoff auf den Ventilmetall-Teilchen bevorzugt. So enthalten beispielsweise Tantalpulver für die Verwendung in Kondensatoren vorzugsweise weniger als 3000 ppm, besonders bevorzugt weniger als 2400 ppm Sauerstoff. Es wurde gefunden, daß auf gesinterten Tantal-Elektroden-Formkörpern ähnliche Sauerstoff-Gehalte akzeptabel sind.

[0022] Die vorliegende Erfindung wird durch die folgenden Beispiele, welche die Erfindung lediglich erläutern sollen, ohne sie jedoch darauf zu beschränken, näher erläutert.

Beispiel I

[0023] Es wurden die Änderungen der Konzentration der Fluorwasserstoffsäure (HF), der Konzentration der Salpetersäure (HNO_3) und der Temperatur der Säureauslaugung eines Tantalpulvers nach der Desoxidation bewertet.

[0024] Die HF-Konzentration (ml/lb ausgelaugtes Tantal-Pulver), die Auslaugungs-Temperatur (°C) und die HNO_3-Konzentration (Gew.-%) wurden variiert, um die optimalen Auslaugungs-Bedingungen zu bestimmen. Diese Faktoren wurden variiert unter Verwendung von Tantalpulver der Sorte C255, erhältlich von der Firma Cabot Performance Materials Division of Cabot Corporation, Boyertown, PA. Das Tantalpulver der Sorte C255 ist ein Mittel- bis Hochspannungs-Flockenpulver für die Verwendung bei 15000 bis 18000 CV/g.

[0025] Das Tantalpulver wurde hergestellt, indem man zuerst einen 600 ml-Kunststoff-Auslaugungs-Behälter kühlte, indem man ihn in einen Trog aus rostfreiem Stahl stellte, der ein Bad aus Eiswürfen und grobem Salz enthielt. In den Auslaugungs-Behälter wurden etwa 250 ml entionisiertes Wasser gegeben. Dann wurden in den Auslaugungs-Behälter langsam unter Rühren etwa 125 ml einer HNO_3 von Reagens-Qualität mit einer Konzentration zwischen etwa 68 und etwa 70 % gegeben. Zum Durchmischen der Flüssigkeiten wurde ein mit Kunststoff beschichteter Propeller-Rührer mit einem Durchmesser von 5,1 cm (2 inches), der auf etwa 425 upm eingestellt war, verwendet. Die Temperatur der HNO_3/Wasser-Mischung wurde auf etwa 20°C abgekühlt und bei diesem Wert gehalten. Nachdem die gewünschte Temperatur erreicht worden war, wurden etwa 0,45 kg (1 lb) flockiges Tantalpulver der Sorte C255 während des Rührens in den Auslaugungs-Behälter gegeben. Vor seiner Zugabe in den Auslaugungs-Behälter wurde das Tantalpulver einem Magnesiumdesoxidations-Verfahren unterworfen. Nach der Tantal-Zugabe wurden etwa 5 ml einer HF von Reagens-Qualität mit einer Konzentration zwischen etwa 48 und etwa 51 % langsam unter Rühren in den Auslaugungs-Behälter gegeben. Nach der HF-Zugabe wurde der Inhalt des Auslaugungs-Behälters etwa 30 min lang durchmischt.

[0026] Nachdem das Tantalpulver etwa 30 min lang ausgelaugt worden war, wurde der Rührer abgestellt und die Temperatur betrug, wie gemessen wurde, etwa 5°C. Das Tantalpulver wurde dann sich absetzen gelassen und die Säure wurde dekantiert. Dann wurde das Tantalpulver in einen 4000 ml-Kunststoff-Behälter überführt und unter Verwendung von entionisiertem Wasser von Raumtemperatur gewaschen. Das Tantalpulver wurde dann absitzen gelassen und das Waschwasser wurde dekantiert. Die Waschstufe wurde wiederholt, bis die elektrische Leitfähigkeit des dekantierten Waschwassers weniger als 10 µMohs/cm betrug. Die Wasser-Leitfähigkeit wurde gemessen unter Verwendung eines Cole-Parmer-Leitfähigkeitsmessers, Modell 1500-00.

[0027] Nachdem die gewünschte Wasser-Leitfähigkeit erreicht worden war, wurde die Tantal-Lösung unter Verwendung eines Büchner-Trichters, von Filterpapier und einer Vakuumpumpe abfiltriert. Das feuchte Tantalpulver wurde abgetrennt und in eine Pfanne aus rostfreiem Stahl überführt. Dann wurde das Pulver in einem Vakuumofen bei etwa 82°C (180°F) etwa 6 h lang getrocknet. Das getrocknete Tantalpulver wurde durch ein 50 mesh-Sieb gesiebt und analysiert. Das obengenannte Verfahren wurde wiederholt unter Verwendung von Portionen aus der gleichen Mischungscharge des desoxidierten Tantalpulvers, wobei die HF-Konzentration, die Auslaugungs-Temperatur (definiert als die Temperatur der HNO_3/Wasser-Lösung vor der Tantal-Zugabe) und die HNO_3-Konzentration variiert wurden, um die optimalen Auslaugungs-Bedingungen zur Kontrolle des Sauerstoff-Gehaltes in dem Tantalpulver zu bestimmen. Die Bereiche jeder Variablen (einschließlich HF, HNO_3 und Auslaugungs-Temperatur) und die Versuchs-Ergebnisse (Fluorid- und Sauerstoff-Konzentration und BET-Oberflächengröße, bestimmt nach dem ASTM-Verfahrens D4567 im kontinuierlichen N_2-Strom) sind in der folgenden Tabelle 1 zusammengefaßt.

Tabelle 1

Probe Nr.	HF (ml/lb Ta)	HNO_3 (Gew.-%)	Temp. (°C)	F (ppm)	Sauerstoff (ppm)	BET (m^2/g)
1	1	23 000	20	24	1888	0,52
2	1	70 000	20	32	2061	0,55
3	5	23 000	20	69	1433	0,44
4	5	70 000	20	131	1498	0,51
5	1	23 000	80	37	2490	0,79
6	1	70 000	80	35	2491	0,86
7	5	23 000	80	144	2725	1,19
8	5	70 000	80	301	4183	2,00

[0028] Wie in der Tabelle 1 angegeben, führt eine niedrigere Säureauslaugungs-Temperatur zu einem kontrollierten Sauerstoff-Gehalt in dem fertigen Tantalpulver. Die Proben 1 bis 4 wurden bei einer Säureauslaugungs-Temperatur von 20°C bewertet, wobei der HF-Gehalt zwischen 1 und 5 ml HF pro lb Tantal (Proben 1 und 2 bzw. Proben 3 und 4) variiert wurde und die HNO_3-Konzentration in den Proben auf Werte zwischen 23,0 und 70,0 Gew.-% eingestellt wurden. Wie erwartet, wurde unter den Proben 1 bis 4 bei den Tantal-Materialien der Proben 3 und 4 ein niedrigerer Sauerstoff-Gehalt gemessen wegen des zusätzlichen HF-Gehalts, der die kleinsten Tantal-Teilchen (Feinteilchen) aus dem Tantal-Material auflöste. Es sei darauf hingewiesen, daß jede der Proben 1 bis 4, bei denen eine niedrigere Temperatur der Auslaugung angewendet wurde, der Sauerstoff-Gehalt auf akzeptable Wert (weniger als etwa 2100 ppm Sauerstoff) kontrolliert (eingestellt) wurde. Die mit einer geringeren HF-Zugabe hergestellten Materialien sind bevorzugt. Die Einstellung der HNO_3-Konzentration (zwischen den Proben 1 und 2 bzw. 3 und 4) scheint nur einen minimalen Effekt auf den Sauerstoff-Gehalt des fertigen Tantalpulvers zu haben.

[0029] Die Proben 5 bis 8 wurden bei einer Säureauslaugungs-Temperatur von 80°C bewertet, während der Hf-Gehalt zwischen 1 und 5 ml HF pro lb Tantal (Proben 5 und 6 bzw. Proben 7 und 8) variiert und die HNO_3-Konzentration auf Werte zwischen 23,0 und 70,0 Gew.-% bei den Proben eingestellt wurde. In jeder dieser Proben überstieg der Sauerstoff-Gehalt den Bereich von etwa 2400 ppm. Bei den Tantal-Materialien der Proben 5 und 6, bei denen ein niedrigerer HF-Gehalt angewendet wurde, wurde jedoch ein niedrigerer Sauerstoff-Gehalt gemessen, weil bei einer hohen Temperatur die Zunahme der Oberflächengröße als Folge der Ätzung durch HF die Entfernung von sehr kleinen Teilchen überwiegt.

[0030] Die Gesamt-Ergebnisse zeigen, daß der Fluorid-Gehalt des fertigen Pulvers durch die in der Säureauslaugung verwendete HF-Menge bestimmt wird. Darüber hinaus sind, wie erwartet, die Oberflächengrößen der Teilchen proportional zum Sauerstoff-Gehalt des fertigen Pulvers.

[0031] Daraus ist zu ersehen, daß die Anwendung von niedrigen Auslaugungs-Temperaturen wichtig ist, um sowohl den Sauerstoff-Gehalt als auch den Fluorid-Gehalt gemeinsam zu verringern, weil eine niedrige Temperatur einen niedrigeren Sauerstoff-Gehalt für eine gegebene HF-Menge ergibt und die niedrigstmögliche Hf-Menge benötigt wird, um den Fluorid-Gehalt in dem fertigen Pulver zu kontrollieren.

Beispiel II

[0032] Es wurden Änderungen der Konzentration der Fluorwasserstoffsäure (HF) (ml/lb ausgelaugtes Tantalpulver) und der Temperatur der Säureauslaugung des Tantalpulvers nach der Desoxidation durchgeführt, um die optimalen Auslaugungs-Bedingungen für die Kontrolle bzw. Steuerung des Sauerstoff-Gehaltes des Pulvers zu bestimmen.

[0033] Diese Faktoren wurden variiert unter Verwendung von Tantalpulver der Sorte C515, erhältlich von der Firma Cabot Performance Materials Division of Cabot Corporation, Boyertown, PA. Das Tantalpulver der Sorte C515 ist ein kugelförmiges Niedrig- bis Mittelspannungs-Pulver für die Verwendung bei 35000 bis 45000 CV/g.

[0034] Das Tantalpulver wurde hergestellt durch vorheriges Mischen von 1 l HNO_3 von Reagens-Qualität mit einer Konzentration zwischen etwa 68 und etwa 70 % und etwa 2 l entionisiertem Wasser in einem Behälter. Die Temperatur der HNO_3/Wasser-Lösung wurde herabgesetzt durch Stellen des Behälters in einen Schaum-

stoffkasten, der ein Bad aus Eiswürfeln und grobem Salz enthielt. Dann wurde ein mit Kunststoff beschichtetes Stahlfaß mit Leitblechen, das als Auslaugungs-Behälter verwendet wurde und ein Volumen von etwa 100 l hatte, vorgekühlt durch Zugabe von etwa 8 bis etwa 10 lbs Eis und genügend entionisiertem Wasser, um das Eis in dem Auslaugungs-Behälter zu bedecken. Der Behälter wurde dann etwa 10 min lang gedreht, das Eis/Wasser wurde abgegossen und der Behälter wurde mit entionisiertem Wasser gespült. Die HNO_3/Wasser-Lösungs-Temperatur wurde dann mit einem Thermoelement gemessen und betrug etwa –16°C (0°F). Die HNO_3/Wasser-Lösung wurde dann zu dem vorgekühlten Auslaugungs-Behälter zugegeben und in den Auslaugungs-Behälter wurden unter Rühren etwa 5 lbs kugelförmiges Tantalpulver der Sorte C515 gegeben. Vor seiner Einführung in den Auslaugungs-Behälter wurde das Tantalpulver einem Magnesiumdesoxidations-Verfahren unterworfen und es wurde bis auf etwa –50 mesh gesiebt, um irgendwelche Klumpen zu entfernen. Nach der Tautal-Zugabe wurde HF von Reagens-Qualität mit einer Konzentration zwischen etwa 49 und etwa 51 % langsam unter Rühren in den Auslaugungs-Behälter gegeben. Nach der HF-Zugabe wurde der Inhalt des Auslaugungs-Behälters etwa 30 min Tang durchmischt.

[0035] Nachdem das Tantalpulver etwa 30 min lang ausgelaugt worden war, wurde der Rührer abgeschaltet. Das Tantalpulver wurde dann etwa 10 min lang absitzen gelassen, danach wurde entionisiertes Wasser zugegeben und die Säure/Wasser-Mischung wurde dekantiert. Das Tantalpulver wurde dann unter Verwendung von entionisiertem, Wasser von Raumtemperatur und unter Anwendung einer 2-minütigen Rotationsperiode gewaschen. Das Tantalpulver wurde dann absitzen gelassen und das Waschwasser wurde dekantiert. Die Waschstufe wurde wiederholt, bis die elektrische Leitfähigkeit des dekantierten Waschwassers weniger als 10 µMohs/cm betrug. Die Wasser-Leitfähigkeit wurde gemessen unter Verwendung eines Cole-Parmer-Leitfähigkeitsmesser, Modell 1500-00.

[0036] Nachdem die gewünschte Wasser-Leitfähigkeit erreicht worden war, wurde das Wasser dekantiert und das Tantalpulver wurde abfiltriert. Das feuchte Tantalpulver wurde abgetrennt und in eine Pfanne aus rostfreiem Stahl überführt. Das Pulver wurde dann in einem auf etwa 82°C (180°F) eingestellten Vakuumofen etwa 6 h lang getrocknet. Das obengenannte Verfahren wurde wiederholt unter Variieren der HF-Konzentration und der Auslaugungs-Temperatur (definiert als die Temperatur der HNO_3/Wasser-Lösung vor der Tantal-Zugabe), um die optimalen Auslaugungs-Bedingungen zur Kontrolle des Sauerstoff-Gehaltes in Tantalpulver zu bestimmen. Die Bereiche jeder Variablen (z.B. von HF und der Auslaugungs-Temperatur) und die Versuchs-Ergebnisse (die Fluorid- und Sauerstoff-Konzentration und die BET-Oberflächengröße, bestimmt nach dem ASTM-Verfahren D4567 im kontinuierlichen N_2-Strom) sind in der Tabelle 2 zusammengefaßt.

Tabelle 2

Probe Nr. (°C)	HF (ml/lb Ta)	Temp.	F (ppm)	BET (m^2/g)	Sauerstoff (ppm)
1	1	–12,0	<60,0	0,63	2289
2	5	–16,0	88,0	0,71	2021
3	1	31,0	<68,0	0,81	2742
4	5	33,0	112,0	0,69	1884

[0037] Wie in der Tabelle 2 angegeben, führt eine verminderte Säureauslaugungs-Temperatur zu einem kontrollierten Sauerstoff-Gehalt in dem fertigen Tantalpulver. Die Proben 1 und 2 wurden bewertet bei Verwendung von 1 bzw. 5 ml HF pro lb Tantal bei Säureauslaugungs-Temperaturen von –12,0 und –16,0°C.

[0038] Wie erwartet, wurde ein niedrigerer Sauerstoff-Gehalt bei dem Tantal-Material der Probe 2 gemessen wegen des zusätzlichen HF-Gehaltes, das weitere kleine Tantal-Teilchen auflöste. Als Folge des zusätzlichen HF war jedoch der Fluorid-Gehalt des Tantal-Materials der Probe 2 höher. Weil der Sauerstoff-Gehalt der Proben 1 und 2 gesteuert (kontrolliert) wird, ist das mit einem verminderten HF-Gehalt (Probe 1) hergestellte Material (Probe 1) bevorzugt wegen des niedrigeren resultierenden Fluorid-Gehaltes.

[0039] Obgleich der niedrigste Sauerstoff-Gehalt bei dem Tantal-Material der Probe 4 gemessen wurde, ist dies ein Ergebnis des hohen HF-Gehaltes in der Auslaug-Lösung und demgemäß der verkleinerten Oberflächengröße. Ein unerwünscht hoher Fluorid-Gehalt wurde auch in der Probe 4 gemessen. Wie oben angegeben, sind erhöhte Temperaturen dafür bekannt, daß sie die Aktivität der Säurelösung beim Auflösen von Verunreinigungen auf dem Ventilmetall-Material erhöhen. Die Kombination von erhöhtem HF-Gehalt bei einer erhöhten Temperatur in der Probe 4 führte jedoch zu einer verminderten Oberflächengröße. Eine niedrigere

HF-Menge in der Säureauslaugungs-Lösung bei einer erhöhten Temperatur in der Probe 3 führte zu einer Zunahme der Oberflächengröße, weil die Teilchen-Oberfläche geätzt und nicht aufgelöst wurde.

[0040] Diese Zunahme der Oberflächengröße führte zu einem Sauerstoff-Gehalt von mehr als 2700 ppm.

[0041] Die obengenannten Ergebnisse bestätigen auch, daß der Fluorid-Gehalt durch die in der Säureauslaugung verwendete HF-Menge bestimmt wird. Die gleiche HF-Menge (1 ml/lb Ta) wurde in den Proben 1 und 3 sowie in den Proben 2 und 4 unter Variieren der Auslaugungs-Temperatur verwendet. Wie angegeben, wurde bei den verminderten Temperaturen zwar der Sauerstoff-Gehalt auf akzeptable Werte herabgesetzt, der Fluorid-Gehalt wurde jedoch nur marginal vermindert. Es sei jedoch darauf hingewiesen, daß das Variieren des HF-Gehaltes zwischen den Proben 1 und 2 und den Proben 3 und 4 (1 bzw. 5 ml/lb Ta) und durch Anwendung verminderter Temperaturen für die Proben 1 und 2 und erhöhter Temperaturen für die Proben 3 und 4 höhere Fluorid-Gehalte in den Proben 2 und 4 erhalten wurden, bei denen höhere HF-Gehalte in der Säureauslaugungs-Lösung verwendet worden waren.

[0042] Daraus ist zu ersehen, daß die Anwendung niedrigerer Säureauslaugungs-Lösungs-Temperaturen wichtig ist, um sowohl den Sauerstoff-Gehalt als auch den Fluorid-Gehalt gemeinsam zu senken, weil niedrige Temperaturen einen niedrigeren Sauerstoff-Gehalt für eine gegebene HF-Menge ergeben und die geringstmögliche HF-Menge erforderlich ist, um den Fluorid-Gehalt in dem fertigen Pulver zu kontrollieren.

Beispiel III

[0043] Es wurden Änderungen der Temperatur der Säureauslaugung eines Niobpulvers nach der Desoxidation durchgeführt, um die optimalen Auslaugungs-Bedingungen für die Kontrolle des Sauerstoff-Gehalts des Pulvers zu bestimmen.

[0044] Die Temperatur der Säureauslaugung wurde variiert unter Verwendung eines desoxidierten Niobpulvers der Sorte WCb-C, erhältlich von der Firma Cabot Performance Materials Division of Cabot Corporation, Boyertown, PA. Das Niobpulver der Sorte WCb-C ist ein von einem Block abgeleitetes Pulver mit geringer Oberflächengröße. Das Niobpulver der Sorte WCb-C wurde zuerst desoxidiert durch Mischen einer 1 kg-Probe mit 0,4 % Magnesium in einem Tantal-Trog. Der Trog wurde dann, nachdem er in eine Retorte gestellt worden war, abgedeckt und in einem Ofen in einer Argon-Atmosphäre etwa 1 h lang bei einer Temperatur von 750°C erhitzt. Nach diesem Zeitraum wurde an die Retorte ein Vakuum angelegt, das Argon wurde entfernt und es wurde ein Enddruck von weniger als etwa 400 µm angelegt und etwa 1 h lang aufrechterhalten. Dann wurde die Retorte auf eine Temperatur von weniger als etwa 200°C abgekühlt und aus dem Ofen entnommen. Nachdem das System auf eine Temperatur von weniger als etwa 40°C abgekühlt worden war, wurde es durch Zugabe von Luft vor dem Öffnen der Retorte passiviert und das Niobpulver wurde entnommen. Das resultierende desoxidierte Niobpulver wies einen Sauerstoff-Gehalt von 1767 ppm auf.

[0045] Dann wurde das desoxidierte Niobpulver in drei Säureauslaugungen unterschiedlicher Temperatur behandelt, um die Wirksamkeit der Säureauslaugungs-Temperatur auf die Kontrolle des Sauerstoff-Gehalts Pulvers zu bestimmen. Die Säureauslaugungs-Lösung wurde hergestellt durch vorheriges Mischen von etwa 55 ml HNO_3 von Reagens-Qualität mit einer Konzentration von etwa 68 % und etwa 110 ml entionisiertem Wasser (wobei 165 ml einer 23 %igen HNO_3-Lösung erhalten wurden) in einem 250 ml-Kunststoff-Behälter. Dann wurde etwa 100 g des desoxidierten Niobpulvers der Sorte WCb-C während des Rührens in den Auslaugungs-Behälter gegeben. Nach der Zugabe des Niobpulvers wurden dann etwa 0,9 ml HF von Reagens-Qualität mit einer Konzentration von etwa 49 % unter Rühren langsam in den Auslaugungs-Behälter gegeben. Nach der HF-Zugabe wurde der Inhalt des Auslaugungs-Behälters etwa 30 min lang durchmischt.

[0046] Nachdem das Niobpulver etwa 30 min lang ausgelaugt worden war, wurde der Rührer abgestellt. Dann ließ man das Niobpulver sich etwa 10 min lang absetzen, danach wurde zusätzliches entionisiertes Wasser zugegeben und die Säure/Wasser-Mischung wurde dekantiert. Das Niobpulver wurde dann unter Verwendung von entionisiertem Wasser von Raumtemperatur gewaschen. Danach wurde das Niobpulver absitzen gelassen und das Waschwasser wurde dekantiert. Die Waschstufe wurde wiederholt, bis die elektrische Leitfähigkeit des dekantierten Waschwassers weniger als 10 µMohs/cm betrug.

[0047] Nachdem die gewünschte Wasser-Leitfähigkeit erreicht worden war, wurde das Wasser dekantiert und das Niobpulver wurde abfiltriert. Danach wurde das fezchte Niobpulver abgetrennt und in einem Vakuumofen bei etwa 85°C getrocknet. Das obengenannte Verfahren wurde wiederholt, wobei die Auslaugungs-Temperatur (definiert als die Temperatur der HNO_3/Wasser-Lösung vor der Zugabe des Niobpulvers) variiert wurde, um die

optimale Auslaugungs-Temperatur zur Kontrolle des Sauerstoff-Gehaltes in dem Niobpulver zu bestimmen. Das Niobpulver wurde bei Temperaturen von etwa 30°C, etwa 3°C und etwa 55°C zu der 23 %igen HNO_3-Lösung zugegeben. Die 3°C- Säureauslaugungs-Lösung wurde durch Abkühlen der 23 %igen HNO_3-Lösung in einem Eis/Salzbad hergestellt; die 55°C-Säureauslaugungs-Lösung wurde hergestellt unter Verwendung von erhitztem entionisiertesm Wasser (etwa 60°C) zur Bildung der Säure/Wasser-Auslaugungs-Lösung und unter Verwendung eines heißen Wasserbades (zwischen etwa 45 und etwa 50°C), um die erhöhte Temperatur aufrechterhalten. Die Versuchsergebnisse (Sauerstoff-Konzentration) sind in der nachstehenden Tabelle 3 zusammengefaßt.

Tabelle 3

Probe Nr.	Sauerstoff (ppm) (30°C)	Sauerstoff (ppm) (3°C)	Sauerstoff (ppm) (55°C)
1	379	234	773
2	595	558	1007
3	648	574	968
4	558	431	791
5	672	567	962
Durchschnittswert	570	473	900

[0048] Wie in der Tabelle 3 angegeben, führt eine gekühlte Säureauslaugungs-Lösung zu einem verminderten Sauerstoff-Gehalt in dem fertigen Niobpulver. Das Pulver, das mit der 3°C-Säureauslaugungs-Lösung ausgelaugt wurde, wies einen durchschnittlichen Sauerstoff-Gehalt von 473 ppm auf, der um etwa 100 ppm geringer war als bei dem Pulver, das mit der 30°C-Säureauslaugungs-Lösung ausgelaugt worden war. Das Pulver, das mit der wärmsten Säureauslaugungs-Lösung (etwa 55°C) ausgelaugt worden war, wies einen durchschnittlichen Sauerstoff-Gehalt von 900 ppm auf, der um 330 ppm höher war als bei dem Pulver, das nahe bei Umgebungstemperatur ausgelaugt worden war, und fast das Doppelte des Sauerstoff-Gehalts des Pulvers betrug, das mit der kältesten Säureauslaugungs-Lösung ausgelaugt worden war. Deshalb ist die Anwendung von niedrigen Säureauslaugungs-Temperaturen wichtig zur Kontrolle (Verringerung) des Sauerstoff-Gehalts in desoxidierten Ventilmetall-Materialien wie Niobpulver.

Beispiel IV

[0049] Es wurden Änderungen der Temperatur einer Säureauslaugung eines nicht-desoxidierten Tantalpulvers vorgenommen, um die optimalen Auslaugungs-Bedingungen für die Kontrolle des Sauerstoff-Gehalts des Pulvers zu bestimmen.

[0050] Die Temperatur der Säureauslaugung wurde variiert unter Verwendung eines nicht-desoxidierten Tantalpulvers der Sorte C275, erhältlich von der Firma Cabot Performance Materials Division of Cabot Corporation, Boyertown, PA. Das nicht-desoxidierte Tantalpulver wies einen Sauerstoff-Gehalt von 8913 ppm auf.

[0051] Die Säureauslaugungs-Lösung wurde hergestellt durch vorheriges Mischen von etwa 33 ml HNO_3 von Reagens-Qualität mit einer Konzentration von etwa 68 % und etwa 66 ml entionisiertem Wasser (wobei 99 ml einer 23 %igen HNO_3-Lösung erhalten wurden) in einem 250 ml-Kunststoff-Behälter. Eine kalte Auslaugungs-Lösung (etwa –3°C) wurde hergestellt durch Abkühlen der 23 %igen HNO_3-Lösung in einem Eis/Salz-Bad. Es wurden etwa 120 g des nicht-desoxidierten Tantalpulvers der Sorte C275 unter Rühren zu dem Auslaugungs-Behälter zugegeben. Nach der Zugabe des Tautal-Pulvers wurden dann etwa 0,3 ml HF von Reagens-Qualität mit einer Konzentration von etwa 49 % unter Rühren langsam in den Auslaugungs-Behälter gegeben. Nach der HF-Zugabe wurde der Inhalt des Auslaugungs-Behälters etwa 30 min lang durchmischt. Es wurde auch eine zweite Auslaugungs-Lösung (etwa 37°C), hergestellt unter Verwendung von warmer entionisiertem Wasser, verwendet für die Bildung von etwa 120 g des vorstehend beschriebenen nicht-desoxidierten Tantalpulvers.

[0052] Nachdem das Tantalpulver etwa 30 min lang ausgelaugt worden war, wurde der Rührer abgestellt. Dann wurde das Tantalpulver etwa 10 min lang absitzen gelassen, danach wurde weiteres entionisiertes Wasser zugegeben und die Säure/Wasser-Mischung wurde dekantiert. Das Tantalpulver wurde dann unter Verwendung von entionisiertem Wasser von Raumtemperatur gewaschen. Danach wurde das Tantalpulver absitzen gelassen und das Waschwasser wurde dekantiert. Die Waschstufe wurde wiederholt, bis die elektrische Leit-

fähigkeit des dekantierten Waschwassers weniger als 10 µMohs/cm betrug.

[0053] Nachdem die gewünschte Wasser-Leitfähigkeit erreicht worden war, wurde das Wasser dekantiert und das Tantalpulver wurde filtriert. Das feuchte Tantalpulver wurde dann abgetrennt und in einem Vakuumofen bei etwa 85°C getrocknet. Das obengenannte Verfahren wurde für jede Lösung wiederholt, um die optimalen Auslaugungs-Bedingungen für die Kontrolle des Sauerstoff-Gehaltes in einem nicht-desoxidierten Tantalpulver zu bestimmen. Die Versuchs-Ergebnisse (Sauerstoff-Konzentration) sind in der nachstehenden Tabelle 4 zusammengefaßt.

Tabelle 4

Probe Nr.	Sauerstoff (ppm) (–3°C)	Sauerstoff (ppm) (37°C)
1	9037	8477
2	9112	8818
3	9198	8994
4	7599	8824
5	8794	8870
Durchschnittswert	8748	8797

[0054] Wie in der Tabelle 4 angegeben, wurde weder durch die kalte noch durch die warme Säureauslaugung der Sauerstoff-Gehalt des nicht-desoxidierten Tantalpulvers signifikant verringert. Das Pulver, das mit der Säureauslaugungs-Lösung von niedriger Temperatur ausgelaugt worden war, wies einen durchschnittlichen Sauerstoff-Gehalt von 8748 ppm auf und das Pulver, das mit der wärmeren Lösung ausgelaugt worden war, wies einen durchschnittlichen Sauerstoff-Gehalt von 8797 ppm auf. Wie oben angegeben, betrug der Sauerstoff-Gehalt des nicht-desoxidierten Ausgangs-Tantalpulvers 8913 ppm. Die Anwendung von niedrigen Säureauslaugungs-Temperaturen scheint daher unwirksam zu sein in bezug auf die Kontrolle (Herabsetzung) des Sauerstoff-Gehaltes in nicht-desoxidierten Ventilmetall-Materialien wie Tantalpulver.

Beispiel V

[0055] Es wurden Änderungen der Temperatur einer Säureauslaugung einer gesinterten Tantalanode durchgeführt, um die optimalen Auslaugungs-Bedingungen für die Kontrolle des Sauerstoff-Gehaltes der Anode zu bestimmen.

[0056] Die Temperatur der Säureauslaugung wurde variiert unter Verwendung von gesinterten Anoden, hergestellt aus oberflächenbehandeltem Tantalpulver HP110, erhältlich von der Firma Cabot Performance Materials Division of Cabot Corporation, Boyertown, PA. Die Anoden wogen jeweils 476 g bei einer Preßdichte von 5,0 g/cm^3 und sie wurden 30 min lang bei 1570°C gesintert. Die Anoden wurden vor dem Auslaugen in kleine Stücke zerschnitten.

[0057] Die Säureauslaugungs-Lösung wude hergestellt durch vorheriges Mischen von etwa 10 ml HNO_3 von Reagens-Qualität mit einer Konzentration von etwa 68 % und etwa 20 ml entionisiertem Wasser (wobei 30 ml einer 23 %igen HNO_3-Lösung erhalten wurden) in einem 100 ml-Kunststoff-Behälter. Eine kalte Auslaugungs-Lösung (etwa –3°C) wurde hergestellt durch Abkühlen der 23 %igen HNO_3-Lösung in einem Eis/Salz-Bad. Es wurden etwa 3,5 g der Tantal-Anodenstücke unter Rühren zu dem Auslaugungs-Behälter zugegeben. Nach der Zugabe der Tantalanode wurden etwa 0,05 ml HF von Reagens-Qualität mit einer Konzentration von etwa 49 % unter Rühren langsam in den Auslaugungs-Behälter gegeben. Nach der HF-Zugabe wurde der Inhalt des Auslaugungs-Behälters etwa 30 min lang durchmischt. Außerdem wurde eine zweite Auslaugungs-Lösung (etwa 42°C), hergestellt unter Verwendung von warmem entionisiertem Wasser, verwendet zur Behandlung von etwa 3,5 g der vorstehend beschriebenen Tantal-Anodenstücke.

[0058] Nachdem die Tantal-Anodenstücke etwa 30 min lang ausgelaugt worden waren, wurde der Rührer abgestellt. Die Tantal-Anodenstücke wurden dann etwa 10 min lang absitzen gelassen, danach wurde weiteres entionisiertes Wasser zugegeben und die Säure/Wasser-Mischung wurde dekantiert. Die Tantal-Anodenstücke wurden dann unter Verwendung von entionisiertem Wasser von Raumtemperatur gewaschen. Die Tantal-Anodenstücke wurden danach absitzen gelassen und das Waschwasser wurde dekantiert. Die Waschstufe wurde wiederholt, bis die elektrische Leitfähigkeit des dekantierten Waschwassers weniger als 10 µMohs/cm betrug.

[0059] Nachdem die gewünschte Wasser-Leitfähigkeit erreicht worden war, wurde das Wasser dekantiert und die Tantal-Anodenstücke wurden abgetrennt und in einem Vakuumofen bei etwa 85°C getrocknet. Das obengenannte Verfahren wurde für jede Auslaugungs-Lösung wiederholt, um die optimale Auslaugungs-Temperatur für die Kontrolle des Sauerstoff-Gehaltes in gesinterten Tantal-Anoden zu bestimmen. Die Versuchs-Ergebnisse (Sauerstoff-Konzentration) sind in der nachstehenden Tabelle 5 zusammengefaßt.

Tabelle 5

Probe Nr.	Sauerstoff (ppm) Vorauslaugung	Sauerstoff (ppm) (–3°C)	Sauerstoff (ppm) (42°C)
1	2630	2435	2705
2	2432	2472	2401
3	2502	2486	2331
4	2444	2466	2390
5	2424	2543	2114
6	2488	2534	2309
7	2446	2619	2488
8	2651	2500	2438
9	2475	2651	2465
10	2552	2537	2491
11	2557	2604	2531
12	2605	1884	2617
Durchschnittswert	2517	2476	2441

[0060] Wie in der Tabelle 5 angegeben, wurde weder durch die kalte noch durch die warme Säureauslaugung der Sauerstoff-Gehalt der gesinterten Tantal-Anodenstücke signifikant vermindert. Die gesinterten Tantal-Anodenstücke, die mit der Säureauslaugungs-Lösung von niedriger Temperatur ausgelaugt worden waren, wiesen einen durchschnittlichen Sauerstoff-Gehalt von 2476 ppm auf und das Pulver, das mit der wärmeren Säureauslaugungs-Lösung ausgelaugt worden war, wies einen durchschnittlichen Sauerstoff-Gehalt von 2441 ppm auf. Der durchschnittliche Sauerstoff-Gehalt der gesinterten Tantal-Anodenstücke betrug 2517 ppm. Die Anwendung von erniedrigten Säureauslaugungs-Lösungs-Temperaturen scheint daher unwirksam zu sein in bezug auf die Kontrolle (Herabsetzung) des Sauerstoff-Gehaltes von gesinterten Ventilmetall-Materialien wie Tantalanoden, verglichen mit wärmeren Säureauslaugungs-Lösungen.

Beispiel VI

[0061] Es wurden Änderungen in bezug auf die Temperatur der Säureauslaugung eines von einem Block abgeleiteten Niob-Pulvers durchgeführt, um die optimalen Auslaugungs-Bedingungen für die Kontrolle des Sauerstoff-Gehaltes des Pulvers zu bestimmen.

[0062] Die Temperatur der Säureauslaugung wurde variiert unter Verwendung eines nicht-desoxidierten, von einem Block abgeleiteten WCb-C-Niob-Pulvers, erhältlich von der Firma Cabot Performance Materials Division of Cabot Corporation, Boyertown, PA. Das Pulver wurde hergestellt durch Hydrieren und Zerkleinern eines Niob-Blockes. Das Pulver wurde dann in einem Vakuumofen entgast.

[0063] Die Säureauslaugungs-Lösung wurde hergestellt, indem man zuerst etwa 55 ml HNO_3 von Reagens-Qualität mit einer Konzentration von etwa 68 % und etwa 110 ml entionisiertes Wasser (wobei man 165 ml einer 23 %igen HNO_3-Lösung erhielt) in einem 250 ml-Kunststoff-Behälter vormischte. Eine kalte Auslaugungs-Lösung (etwa 0°C) wurde hergestellt durch Abkühlen der 23 %igen HNO_3-Lösung in einem Eis/Salz-Bad. Es wurden etwa 200 g des Niobpulvers unter Rühren zu dem Auslaugungs-Behälter zugegeben. Nach der Zugabe des Niob-Pulvers wurde dann etwa 0,5 ml HF von Reagens-Qualität mit einer Konzentration von etwa 49 % unter Rühren langsam dem Auslaugungs-Behälter zugesetzt. Nach der HF-Zugabe wurde der Inhalt des Auslaugungs-Behälters etwa 30 min lang gemischt. Eine zweite Auslaugungs-Lösung (etwa 38°C), die unter Verwendung von warmem entionisiertem Wasser hergestellt worden war, wurde verwendet zur Behandlung von etwa 200 g des wie vorstehend beschriebenen Niobpulvers.

[0064] Nachdem das Niobpulver etwa 30 min lang ausgelaugt worden war, wurde der Rührer abgestellt. Dann wurde das Niobpulver etwa 10 min lang absitzen gelassen, danach wurde weiteres entionisiertes Wasser zugegeben und die Säure/Wasser-Mischung wurde dekantiert. Dann wurde das Niobpulver unter Verwendung von entionisiertem Wasser von Raumtemperatur gewaschen. Das Niobpulver wurde anschließend absitzen gelassen und das Waschwasser wurde dekantiert. Die Waschstufe wurde wiederholt, bis die elektrische Leitfähigkeit des dekantierten Waschwassers weniger als 10 µMohs/cm betrug.

[0065] Nachdem die gewünschte Wasser-Leiffähigkeit erreicht worden war, wurde das Wasser dekantiert und das Niobpulver wurde abfiltriert. Das feuchte Niobpulver wurde abgetrennt und in einem Vakuumofen bei etwa 85°C getrocknet. Das obengenannte Verfahren wurde für jede Auslaugungs-Lösung wiederholt, um die optimale Auslaugungs-Temperatur zur Kontrolle des Sauerstoff-Gehaltes in einem von einem Block abgeleiteten Niobpulver zu bestimmen. Die Versuchs-Ergebnisse (Sauerstoff-Konzentration) sind in der folgenden Tabelle 6 zusammengefaßt.

Tabelle 6

Probe Nr.	Sauerstoff (ppm) Vorauslaugung	Sauerstoff (ppm) (0°C)	Sauerstoff (ppm) (38°C)
1	2337	1883	1636
2	2481	1925	1777
3	2412	2045	1874
4	–	2060	1984
5	–	1582	1511
Durchschnittswert	2410	1899	1756

[0066] Wie in der Tabelle 6 angegeben, wurde durch die kalte Säureauslaugung der Sauerstoff-Gehalt des von einem Block abgeleiteten Niobpulvers nicht signifikant herabgesetzt, verglichen mit der wärmeren Säureauslaugung. Das Pulver, das mit der Niedertemperatur-Säureauslaugungs-Lösung ausgelaugt worden war, wies einen durchschnittlichen Sauerstoff-Gehalt von 1899 ppm auf und das Pulver, das mit der wärmeren Säureauslaugungs-Lösung ausgelaugt worden war, wies einen durchschnittlichen Sauerstoff-Gehalt von 1756 ppm auf. Der durchschnittliche Sauerstoff-Gehalt des von einem Block abgeleiteten Niobpulvers betrug 2410 ppm. Die Anwendung von niedrigen Säureauslaugungs-Lösungs-Temperaturen scheint daher unwirksam zu sein in bezug auf die Kontrolle (Herabsetzung) des Sauerstoff-Gehaltes von nicht-desoxidierten, von einem Block abgeleiteten Ventilmetall-Materialien wie Niobpulver, verglichen mit wärmeren Säureauslaugungs-Lösungen.

[0067] Obgleich vorstehend zur Erläuterung spezielle Ausführungsformen der Erfindung im Detail beschrieben worden sind, können verschiedene Änderung und Modifikationen vorgenommen werden, ohne daß dadurch der Rahmen der vorliegenden Erfindung verlassen wird. So kann beispielsweise das erfindungsgemäße Verfahren auch angewendet werden zur Kontrolle bzw. Steuerung des Sauerstoff-Gehaltes von Verarbeitungs-Produkten aus Ventilmetallen. Die Erfindung ist daher nur durch die nachfolgenden Patentansprüche beschränkt.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Kontrolle bzw. Steuerung des Sauerstoff-Gehaltes in Ventilmetall-Materialien, das das Auslaugen eines desoxidierten Ventilmetall-Materials in einer Säureauslaugungs-Lösung bei einer Temperatur unterhalb Raumtemperatur umfasst.

2. Verfahren nach Anspruch 1, worin die Säureauslaugungs-Lösung vor dem Auslaugen des desoxidierten Ventilmetall-Materials auf eine Temperatur unterhalb Raumtemperatur abgekühlt wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1, worin das Ventilmetall ausgewählt wird aus der Gruppe, bestehend aus Tantal, Niob und Legierungen davon.

4. Verfahren nach Anspruch 1, worin das Ventilmetall-Material ausgewählt wird aus der Gruppe, bestehend aus kugelförmigen Pulvern, flockigen Pulvern, von Blöcken abgeleiteten Pulvern und Sinterkörpern.

5. Verfahren nach Anspruch 1, worin die Temperatur der genannten Säureauslaugungs-Lösung weniger als etwa 20°C beträgt.

6. Verfahren nach Anspruch 7, worin die Temperatur der Säureauslaugungs-Lösung weniger als etwa 0°C beträgt.

7. Verfahren nach Anspruch 1, worin die Säureauslaugungs-Lösung eine Mineralsäure umfasst.

8. Verfahren nach Anspruch 9, worin die Säureauslaugungs-Lösung weniger als 10 Gew.-% Fluorwasserstoffsäure umfasst.

9. Verfahren zur Herstellung eines Ventilmetall-Materials mit einem kontrollierten bzw. gesteuerten Sauerstoff-Gehalt, das die folgenden Stufen umfasst:
Herstellen eines Ventilmetall-Pulvers;
Agglomerieren des Ventilmetall-Pulvers;
Desoxidieren des agglomerierten Ventilmetall-Pulvers in Gegenwart eines Getter-Materials, das eine höhere Affinität für Sauerstoff aufweist als das Ventilmetall-Pulver; und
Auslaugen des desoxidierten Ventilmetall-Pulvers in einer Säureauslaugungs-Lösung bei einer Temperatur unterhalb Raumtemperatur, um Letter-Material-Verunreinigungen zu entfernen.

10. Verfahren nach Anspruch 9, worin die Säureauslaugungs-Lösung vor dem Auslaugen des desoxidierten Ventilmetall-Pulvers auf eine Temperatur unterhalb Raumtemperatur abgekühlt wird.

11. Verfahren nach Anspruch 9, worin das Ventilmetall ausgewählt wird aus der Gruppe, bestehend aus Tantal, Niob und Legierungen davon.

12. Verfahren nach Anspruch 9, worin das Ventilmetall-Pulver unter Vakuum thermisch agglomeriert wird.

13. Verfahren nach Anspruch 9, worin das Ventilmetall-Pulver bei Temperaturen von bis zu etwa 1000°C in Gegenwart eines Getter-Materials, das Magnesium umfasst, desoxidiert wird.

14. Verfahren nach Anspruch 9, worin die Säureauslaugungs-Lösung eine Mineralsäure umfasst.

15. Verfahren nach Anspruch 14, worin die Säureauslaugungs-Lösung weniger als 10 Gew.-% Fluorwasserstoffsäure umfasst.

16. Verfahren nach Anspruch 9, das außerdem die folgenden Stufen umfasst:
Waschen und Trocknen des, mit Säure ausgelaugten Ventilmetall-Pulvers;
Pressen des Pulvers unter Bildung eines Pellets;
Sintern des Pellets unter Bildung eines porösen Formkörpers; und
Anodisieren des porösen Formkörpers in einem Elektrolyten unter Bildung eines zusammenhängenden dielektrischen Oxidfilms auf dem porösen Formkörper.

17. Verfahren nach Anspruch 16, das außerdem die folgenden Stufen umfasst:
Desoxidieren des gesinterten porösen Formkörpers in Gegenwart eines Getter-Materials, das eine höhere Affinität für Sauerstoff aufweist als das Ventilmetall; und
Auslaugen des gesinterten porösen Formkörpers in einer Säureauslaugungs-Lösung bei einer Temperatur unterhalb Raumtemperatur zur Entfernung von Getter-Material-Verunreinigungen, bevor der poröse Formkörper anodisiert wird.

18. Verfahren nach Anspruch 9, worin die Temperatur der Säureauslaugungs-Lösung weniger als etwa 20°C beträgt.

19. Verfahren nach Anspruch 18, worin die Temperatur der Säureauslaugungs-Lösung weniger als etwa 0°C beträgt.

20. Verfahren zur Herstellung einer Ventilmetall-Anode mit einem kontrollierten Sauerstoff-Gehalt, das die folgenden Stufen umfasst:
Pressen eines Ventilmetall-Pulvers unter Bildung eines Pellets;
Sintern des Pellets unter Bildung eines porösen Formkörpers;

Desoxidieren des gesinterten porösen Formkörpers in Gegenwart eines Getter-Materials, das eine höhere Affinität für Sauerstoff aufweist als das Ventilmetall;
Auslaugen des gesinterten porösen Formkörpers in einer Säureauslaugungs-Lösung bei einer Temperatur unterhalb Raumtemperatur zur Entfernung von Letter-Material-Verunreinigungen vor dem Anodisieren des porösen Formkörpers; und
Anodisieren des porösen Formkörpers in einem Elektrolyten unter Bildung eines zusammenhängenden dielektrischen Oxidfilms auf dem porösen Formkörper.

21. Verfahren nach Anspruch 20, worin die Temperatur der Säureauslaugungs-Lösung weniger als etwa 20°C beträgt.

22. Verfahren nach Anspruch 20, worin die Temperatur der Säureauslaugungs-Lösung weniger als etwa 0°C beträgt.

23. Verfahren zur Kontrolle bzw. Steuerung des Sauerstoff-Gehaltes in Ventilmetall-Materialien, das umfasst:
die Auslaugung eines desoxidierten Ventilmetall-Materials in einer Säureauslaugungs-Lösung, wobei die Temperatur der Säureauslaugungs-Lösung vor der Zugabe des desoxidierten Ventilmetall-Materials oder bei Beginn des Auslaugungs-Verfahrens niedriger als Raumtemperatur ist.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen