

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

(11) N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 611 368

(21) N° d'enregistrement national : 87 15110

(51) Int Cl⁴ : C 22 C 1/06; C 22 F 1/02, 1/18; H 01 G 9/05.

(12)

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

(22) Date de dépôt : 30 octobre 1987.

(71) Demandeur(s) : Société dite : CABOT CORPORATION.
— US.

(30) Priorité : US, 27 février 1987, n° 020,111.

(72) Inventeur(s) : Robert Amos Hard.

(43) Date de la mise à disposition du public de la
demande : BOPI « Brevets » n° 35 du 2 septembre 1988.

(73) Titulaire(s) :

(60) Références à d'autres documents nationaux appa-
rentés :

(74) Mandataire(s) : Cabinet Weinstein.

(54) Procédé de désoxydation d'un matériau de tantale.

(57) L'invention concerne un procédé pour la réduction de la
teneur en oxygène dans un matériau de tantale ou de niobium.

Selon l'invention, on chauffe ce matériau à une température
comprise entre environ 900 et environ 2400 °C sous une
atmosphère contenant de l'hydrogène en présence d'un métal
actif à l'oxygène choisi dans le groupe consistant en beryllium,
calcium, cérium, hafnium, lanthane, lithium, praséodyme, scan-
dium, thorium, titane, uranium, vanadium, yttrium, zirconium,
leurs alliages et leurs mélanges, et analogues.

L'invention s'applique notamment à la fabrication de
condensateurs.

FR 2 611 368 - A1

D

Des condensateurs au tantale sont typiquement fabriqués en comprimant de la poudre de tantale pour former une boulette, en frittant la boulette dans un four pour former un corps poreux puis en soumettant le corps à 5 une anodisation dans un électrolyte approprié pour former un film d'oxyde diélectrique continu sur le corps fritté.

Le développement d'une poudre de tantale appropriée à des condensateurs est le résultat d'efforts aussi bien par les producteurs de condensateurs que les 10 spécialistes du tantale pour décrire les caractéristiques requises d'une poudre de tantale afin qu'elle serve au mieux dans la production de condensateurs de qualité. De telles caractéristiques comprennent l'aire superficielle, la pureté, la contraction, la résistance à l'état vert et 15 l'aptitude à l'écoulement.

Avant tout, la poudre doit présenter une aire superficielle adéquate, car la capacitance d'une poudre de tantale est fonction de l'aire superficielle ; plus l'aire superficielle est importante après frittage, plus 20 la capacitance spécifique est importante.

La pureté de la poudre est également une considération critique. Une contamination métallique et non métallique a tendance à dégrader le diélectrique. De 25 hautes températures de frittage ont tendance à éliminer certains contaminants volatils ; cependant, les hautes températures réduisent l'aire superficielle nette et ainsi la capacitance du condensateur. La diminution de la perte de l'aire superficielle en conditions de frittage est une condition indispensable afin de maintenir la 30 capacitance de la poudre de tantale.

L'aptitude à l'écoulement de la poudre de tantale et la résistance à l'état vert (résistance mécanique de la poudre traitée, non frittée) sont des paramètres critiques pour le producteur de condensateurs 35 afin de permettre une production efficace. L'aptitude à

l'écoulement de la poudre permet une alimentation régulière des matrices dans des opérations de pressage à vitesse rapide ; la résistance à l'état vert permet la manipulation et le transport du produit sans rupture excessive.

10 Comme on l'a décrit ci-dessus, la capacitance d'une boulette de tantale est une fonction directe de l'aire superficielle de la poudre frittée. Une plus grande aire superficielle peut bien entendu être obtenue en augmentant les grammes de poudre par boulette mais des considérations de prix ont dicté que le développement soit focalisé sur un moyen pour augmenter l'aire superficielle par gramme de poudre utilisée. Comme la diminution de la dimension des particules de la poudre de tantale produit plus d'aire superficielle par unité de poids, l'effort a été étendu vers des manières de rendre plus petites les particules de tantale sans introduire d'autres caractéristiques néfastes qui accompagnent souvent une réduction de dimension. Trois des déficiences majeures d'une poudre très fine sont les mauvaises caractéristiques d'écoulement, une teneur excessive en oxygène et une perte excessive d'aire superficielle au frittage.

Pour des condensateurs électrolytiques, la concentration en oxygène dans le tantale est critique. Lorsque la teneur totale en oxygène des boulettes de tantale poreux est au-delà de 3000 ppm, les condensateurs faits de telles boulettes peuvent avoir des caractéristiques insatisfaisantes de durée de vie.

Malheureusement, la poudre de tantale a une grande affinité pour l'oxygène, et ainsi des étapes de traitement qui comprennent un chauffage et une exposition subséquente à l'air ont inévitablement pour résultat une concentration accrue d'oxygène. De la poudre de tantale de qualité électronique est normalement chauffée sous

vide pour l'agglomérer partiellement. Pendant ce traitement, elle吸ue usuellement une quantité considérable d'oxygène parce que la couche de surface d'oxyde passe en solution dans le métal. La formation 5 d'une nouvelle couche de surface lors de l'exposition à l'air ajoute alors à la teneur totale en oxygène. Pendant le traitement ultérieur de ces poudres en anodes de condensateurs, cet oxygène peut se recristalliser en tant qu'oxyde de surface et contribuer à une rupture de 10 tension ou un fort courant de fuite du condensateur par mise en court-circuit à travers la couche diélectrique de l'oxyde amorphe.

15 Comme la quantité d'oxygène absorbé sera proportionnelle à l'aire superficielle exposée, des poudres fines de hautes propriétés de capacitance sont encore plus sensibles à une réaction avec l'oxygène atmosphérique. Pour cette raison, la teneur en oxyde des poudres de tantale à grains fins est naturellement supérieure à celle des fractions à grains plus grossiers. 20 Cela est particulièrement vrai pour des poudres agglomérées de tantale qui sont frittées ensemble à partir des particules individuelles spécialement fines. Dans ce cas, une adsorption additionnelle d'oxygène a lieu après le procédé d'agglomération thermique avec pour 25 conséquence une réactivation de la surface du tantale. Les propriétés électriques de condensateurs au tantale seraient améliorées de manière marquée si la teneur en oxygène du tantale pouvait être réduite avant et/ou après traitement en tant qu'anodes de condensateurs.

30 Les métaux alcalino-terreux, l'aluminium, l'yttrium, le carbone et le carbure de tantale ont tous antérieurement été mélangés à la poudre de tantale afin de désoxygénier le tantale. Cependant, il y a certains inconvénients à cette technique. Les métaux alcalino- 35 terreux, l'aluminium et l'yttrium forment des oxydes

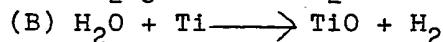
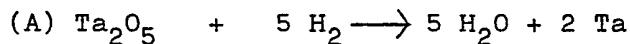
réfractaires qu'il faut éliminer, par exemple par lessivage acide avant que le matériau ne soit approprié pour des condensateurs. La quantité de carbone doit être contrôlée avec soin car le carbone résiduel est également 5 néfaste aux condensateurs, même à des niveaux n'atteignant que 50 ppm. D'autres méthodes qui ont été proposées consistent à utiliser un traitement au thiocyanate ou à utiliser un hydrocarbure ou une atmosphère réductrice pendant une partie des stades de 10 traitement du tantale afin de prévenir l'oxydation et ainsi de maintenir une faible teneur en oxygène.

Selon la présente invention, l'oxygène est éliminé de matériaux de tantale et/ou de niobium en accomplissant une opération de chauffage dans une 15 atmosphère contenant de l'hydrogène gazeux en présence d'un métal plus actif à l'oxygène que le tantale. Tout matériau contenant du tantale ou du niobium peut être efficacement traité. De tels matériaux contenant du tantale et/ou du niobium peuvent typiquement contenir du 20 tantale et du niobium métalliques ou des alliages sous toute forme, ainsi que des composés de tantale et de niobium, comme les oxydes ou hydrures, et analogues. Dans un mode de réalisation préféré, la dissolution de 25 l'oxygène dans une poudre de tantale et/ou de niobium pendant les opérations standards de chauffage, comme une agglomération ou un frittage, est empêchée en entreprenant ces opérations dans les conditions de la présente invention. Dans un autre mode de réalisation, l'oxygène peut être éliminé de la poudre de tantale et/ou 30 de niobium qui a été pressée en anodes en accomplissant le frittage des anodes dans une atmosphère contenant de l'hydrogène en présence d'un métal actif à l'oxygène.

Les métaux actifs à l'oxygène appropriés sont choisis dans le groupe consistant en beryllium, calcium, 35 cérium, hafnium, lanthane, lithium, praséodyme, scandium,

thorium, titane, uranium, vanadium, yttrium, zirconium, leurs alliages comme un métal mélangé, leurs mélanges et analogues. On préfère le titane et le zirconium.

On pense que l'hydrogène gazeux réagit avec
5 l'oxyde de tantale et/ou de niobium pour former de la vapeur d'eau qui est alors "dégazée" par le métal actif à l'oxygène pour former un oxyde de métal actif et de l'hydrogène. Un tel mécanisme de réaction est représenté par les équations suivantes, où le tantale est montré
10 comme métal qui est désoxydé et le titane est montré comme "getter" représentatif du métal actif à l'oxygène :



Le "getter" de métal actif ne doit pas
15 nécessairement être en contact physique avec le matériau de tantale, mais, pour les meilleurs résultats, il est de préférence situé très près du tantale. Afin de présenter la plus haute aire superficielle du métal "getter", il est préférable d'utiliser un métal "getter" sous la forme
20 d'une éponge. Cependant, le métal "getter" peut être employé sous toute forme, comme une feuille, une éponge ou un matériau en poudre.

Le traitement de chauffage peut être entrepris à toute température comprise entre environ 900 et environ
25 2400°C (environ 1173°K à environ 2673°K) ; la réaction de dégazage est favorisée par l'augmentation des températures. Une plage préférée de températures est d'environ 1100° à 2000°C (environ 1373 à environ 2273°K). Pour les meilleurs résultats, il est préférable qu'un
30 métal "getter" soit utilisé qui ait un point de fusion inférieur à la température que l'on souhaite obtenir dans le procédé de traitement thermique. Une plage de températures particulièrement préférée pour le traitement

thermique de la poudre de tantale est comprise entre environ 1250° et environ 1450°C (environ 1523°K à environ 1723°K). Pour des anodes en tantale, le traitement thermique préféré est compris entre environ 1300° et environ 1550°C (environ 1573°K à environ 1823°K).

5 Les exemples qui suivent sont donnés pour mieux illustrer l'invention. Les exemples sont destinés à illustrer la nature de l'invention sans en aucun cas en limiter le cadre.

10 Processus pour la détermination de la capacitance et de la fuite de courant continu.

(A) Fabrication de la boulette :

La poudre de tantale a été comprimée dans une presse du commerce à boulettes sans l'aide de liants.

15 Typiquement, la densité pressée était de 6,0 g/cc en utilisant un poids de poudre de 1,2 g et un diamètre de 6,4 mm.

(B) Frittage sous vide :

20 Les boulettes tassées ont été frittées dans un vide poussé de moins de 0,00133 Pa pendant 30 minutes (1800 secondes) à des températures en excès de 1500°C (1773°K).

(C) Anodisation :

25 Les boulettes frittées ont été anodisées dans un bain de mise en forme à $90 \pm 2^\circ\text{C}$ ($363 \pm 2^\circ\text{K}$) à 100 V CC. L'électrolyte était de l'acide phosphorique à 0,1%.

30 L'allure d'anodisation a été contrôlée pour être de 1 volt par minute. Au bout de trois heures à 100 V CC, les boulettes ont été lavées et séchées.

(D) Conditions d'essai :

Les anodes, après anodisation, rinçage et séchage ont d'abord été testées pour la fuite du courant continu (DCL). On a employé une solution d'acide

phosphorique. Les anodes ont été immergées dans la solution d'essai jusqu'au sommet de l'anode et la tension appropriée a été appliquée pendant 2 minutes et ensuite on a mesuré la fuite de courant continu.

5 Après avoir accompli les mesures de la fuite du courant continu, les anodes formées à 200 volts ont été placées dans un plateau contenant 10% d'acide phosphorique et on leur a permis de s'imbiber pendant 30 à 45 minutes.

10 Les anodes formées à 270 volts ont été lavées pendant 3 à 5 minutes à $105^{\circ} \pm 5^{\circ}\text{C}$ ($378 \pm 5^{\circ}\text{K}$) à l'air. On les a alors imbibées dans 10% d'acide phosphorique pendant 30 à 45 minutes.

15 La capacitance a été mesurée sur l'anode immergée dans 10% d'acide phosphorique à 21°C (294°K) en employant un Pont d'Essai de Capacitance Général Radio type 1611B avec un signal en courant alternatif de 0,5 volt et une polarisation en courant continu de 3 volts.

20 Processus pour la détermination de la résistance de la boulette.

(A) Fabrication de l'anode :

La poudre de tantalum a été comprimée dans une presse du commerce sans l'aide de liants. La densité pressée était de 6,0 g/cc en utilisant un poids de poudre de 1,6 g et un diamètre et une longueur de 6,4 mm et 8,4 mm, respectivement.

(B) Essai :

La boulette cylindrique est placée entre deux plaques plates avec son axe longitudinal parallèle aux plaques ; une force croissant constamment est appliquée à l'une des plaques jusqu'à ce que la boulette se rompe. La force au point de rupture est enregistrée en tant que résistance à l'écrasement. La dimension du diamètre de

l'anode est mesurée avant et après frittage ; le pourcentage de différence étant enregistré comme Contraction.

Analyse d'oxygène :

5 L'analyse d'oxygène est faite en utilisant l'analyseur de O_2 et de N_2 Leco TC-30, qui est une technique de fusion à gaz inerte.

Aire superficielle BET :

10 L'aire superficielle totale du tantalum est mesurée en utilisant un analyseur du volume des pores de l'aire superficielle de Numinco Orr (fabriqué par Numec Corporation). Les aires superficielles BET (Brunauer-Emmet-Teller) obtenues de cette manière comprennent l'aire superficielle externe ainsi que l'aire superficielle interne due à la présence des pores.

Exemple 1.

Un équipement de tantalum à six niveaux (2 cm d'espace entre les niveaux) a été employé pour supporter les échantillons d'essai tandis qu'ils étaient traités. 20 L'équipement était agencé de manière que l'étagère supérieure maintienne une boulette de tantalum fritté servant de cible pour des lectures au pyromètre optique. 70 g d'une poudre de tantalum de maille US -60, contenant 1340 ppm de O_2 ont été régulièrement divisés puis étendus 25 sur deux plateaux de tantalum (1cmx4cmx5cm). Ces deux plateaux (échantillons A et B) ont alors été placés sur les seconde et troisième étagères à partir du sommet de l'équipement. Un troisième plateau de tantalum a été couvert d'une feuille de zirconium (5x5cm) et placé sur 30 la quatrième étagère en dessous des plateaux de la poudre de tantalum. L'équipement, qui retenait les plateaux de tantalum, a alors été abaissé à l'intérieur du four à vide de manière qu'il soit entouré par l'élément chauffant cylindrique en tantalum et le blindage. Un groupe de 35 blindages thermiques de tantalum a alors été placé

au-dessus des éléments chauffants de manière que l'équipement de tantale maintenant les plateaux soit totalement enfermé pour assurer une température uniforme à l'intérieur de la zone chaude du four. Le four a alors 5 été fermé et mis sous vide jusqu'à 1 micron et on a déterminé le taux de fuite du four. Un taux de fuite de -0,5 micron sur une période de 5 minutes a été considéré comme étant acceptable en mesurant par une jauge de McLeod. De l'énergie a alors été appliquée au four et la 10 poudre de tantale chauffée sous vide jusqu'à 1000 à 1050°C sur une période de 15 minutes. Les taux d'échauffement ont été contrôlés en augmentant l'ampérage du four à des intervalles de 2 minutes jusqu'à ce que 15 l'ampérage requis (usuellement 1400 ampères) soit suffisant pour atteindre 1000 à 1050°C. Des lectures de température ont été effectuées à l'oeil nu en utilisant un pyromètre optique en regardant directement sur la boulette de tantale placée sur l'étagère supérieure.

La poudre de tantale a commencé à émettre des 20 gaz à environ 800°C, comme cela a été mis en évidence par une augmentation de la pression dans le four, qui a été surveillée par un vacuomètre Varian dans l'avant-ligne du four. La pression du four a typiquement accru à environ 70 microns. Au moment où l'on a atteint 1050°C, la 25 pression du four avait commencé à diminuer. On a alors maintenu 1050°C pendant 30 minutes, ce qui a permis à la pression dans le four de diminuer à 40-60 microns en mesurant dans l'avant-ligne du four. On a noté que le 30 vacuomètre de McLeod n'a jamais présenté une augmentation de pression au-delà de 0,5 micron.

Après avoir terminé le cycle de maintien à 1050°C, la température du four a été graduellement accrue.

5 Aux alentours de 1200°C, les soupapes à vide du four ont été fermées pour ainsi isoler l'intérieur du four. L'intérieur du four a alors été rempli jusqu'à une pression de 10 mm au moyen de H₂. La température du four a été accrue à 1250°C et maintenue à 1250°C pendant 4 heures sous la pression de H₂.

10 Lorsque le temps de maintien de 4 heures a été terminé, la température du four a été accrue à 1450°C sur une période de 5 minutes. On a alors maintenu à 1450°C pendant une heure, le four étant toujours à une pression de 10 mm H₂. Lorsque le cycle de maintien à 1450°C a été terminé, le four a été évacué à 0,5 micron et la poudre de tantale refroidie à température ambiante sous vide.

15 La poudre désoxydée de tantale de chaque plateau a été traitée séparément jusqu'à une maille US -40 et chimiquement analysée. Le tantale de maille US -40 de chaque plateau a alors été combiné et chimiquement analysé une seconde fois.

20 Conditions d'essai de désoxydation :

30 minutes à 1050°C sous vide

4 heures à 1250°C et 10 mm H₂

1250-1450°C à 10 mm H₂

1 heure à 1450°C et 10 mm H₂.

25 L'analyse chimique a montré ce qui suit :
teneur initiale en O₂ dans la poudre de tantale : 1340 ppm.

Suivant la désoxydation :

	— O ₂ —
30	Echantillon A 1085 ppm
	Echantillon B 1095 ppm
	Composite de l'échantillon A et de 1095 ppm l'échantillon B

Le traitement de désoxydation appliqué aux échantillons A et B a eu pour résultat une diminution significative de la teneur en O_2 . Un traitement thermique sous vide standard de la même poudre de tantale a eu pour résultat une augmentation de la teneur en poudre de O_2 de 5 300-500 ppm.

Exemple 2.

On a désoxydé 70 g de poudre de tantale (la même charge alimentaire que celle utilisée à l'exemple 1) 10 avec H_2 gazeux en présence d'une bande de zirconium. Le processus utilisé pour charger l'équipement du four et vérifier la fuite du four était le même qu'utilisé à l'exemple 1. La poudre de tantale a été chauffée sous vide à 1050°C et maintenue pendant 30 minutes jusqu'à ce 15 que le dégazage de la poudre soit terminé et que la pression du four ait diminué à 40-60 microns en mesurant à la ligne avant du four.

Après avoir terminé le cycle de dégazage et à 1050°C, les soupapes à vide du four ont été fermées et le 20 four rempli à 10 mm de pression avec H_2 . La température du four a alors été accrue à 1250°C sur une période de 9 minutes. Lorsque l'on a atteint 1250°C, cette température a été maintenue pendant 4 heures. Lorsque le temps de maintien de 4 heures a été terminé, le four a été évacué 25 à 0,5 micron. La température du four a alors été accrue à 1450°C et maintenue à cette température pendant 30 minutes. Lorsque le cycle à 1450°C a été terminée, la puissance du four a été arrêtée et la poudre de tantale 30 refroidie à température ambiante sous vide. La poudre de tantale a été traitée de la même manière qu'à l'exemple 1.

Conditions d'essai de désoxydation :

30 minutes à 1050°C sous vide
4 heures à 1250°C à 10 mm H_2
35 1250-1450°C sous vide

30 minutes à 1450°C sous vide

L'analyse chimique a montré ce qui suit :

Teneur initiale en O₂ dans la poudre de

tantale : 1340 ppm

5 A la suite de la désoxydation :

— O₂ —

Echantillon C 1310 ppm

Echantillon D 1335 ppm

Composite de l'échantillon C

10 et de l'échantillon D 1335 ppm

Le traitement de désoxydation des échantillons C et D a accompli la prévention de l'absorption de O₂ par les poudres de Ta. Un traitement thermique similaire des mêmes poudres de Ta en utilisant des conditions standards de vide a eu pour résultat une augmentation de la teneur en O₂ de la poudre de 300-500 ppm.

Exemple 3.

On a désoxydé 70 g de poudre de tantale (la même charge alimentaire que celle utilisée à l'exemple 1) avec H₂ gazeux en présence d'une bande de titane en tant qu'agent de dégazage. Le processus utilisé pour charger l'équipement dans le four et vérifier la fuite du four a été le même qu'utilisé à l'exemple 1.

La poudre de tantale a été chauffée sous vide à 25 1050°C et maintenue pendant 30 minutes sous vide jusqu'à ce que le dégazage de la poudre soit terminé. A 1055°C, les soupapes à vide du four ont été fermées et le four rempli de H₂ jusqu'à 10 mm de pression. La température du four a été accrue à 1250°C sur une période de 9 minutes. 30 Lorsque l'on a atteint 1250°C, cette température a été maintenue pendant 2 heures. Lorsque le temps de maintien de 2 heures a été terminé, le four a été évacué à

0,5 micron. La température du four a alors été accrue à 1450°C et maintenue à cette température pendant 30 minutes. Lorsque le cycle à 1450°C a été terminé, la puissance du four a été arrêtée et la poudre de tantale 5 refroidie à température ambiante sous vide. La poudre de tantale a été traitée de la même manière qu'à l'exemple 1.

Conditions de l'essai de désoxydation :

30 minutes à 1050°C sous vide
10 2 heures à 1250°C à 10 mm H₂
1250-1450°C sous vide
30 minutes à 1450°C sous vide

L'analyse chimique a montré ce qui suit :

15 Teneur initiale en O₂ dans la poudre de tantale : 1340 ppm.

A la suite de la désoxydation :

— O₂ —

Echantillon E 1425 ppm

Echantillon F 1445 ppm

20 Composite de l'échantillon E
et de l'échantillon F 1455 ppm

25 Le traitement de désoxydation des échantillons E et F a eu pour résultat une absorption minimale de O₂ en comparaison avec une absorption de O₂ de 300 à 500 ppm en conditions de traitement thermique sous vide standard.

Exemple 4.

30 On a désoxydé 70 g d'une poudre de tantale de maille US -60 contenant 1625 ppm de O₂ avec H₂ gazeux en présence d'une bande de zirconium en tant qu'agent de dégazage. Le processus utilisé pour charger l'équipement du four et vérifier la fuite du four était le même qu'utilisé à l'exemple 1. La poudre de tantale a été chauffée sous vide à 900°C et maintenue à cette température jusqu'à ce que l'évidence du dégazage soit

terminée. A 1160°C, les soupapes à vide du four ont été fermées et le four rempli jusqu'à 10 mm de pression par H₂. La température du four a été accrue à 1250°C en 6 minutes. A 1250°C, la température du four a été 5 graduellement accrue sur une période d'une heure jusqu'à 1450°C. Lorsque l'on a atteint 1450°C, le four a été évacué jusqu'à 0,5 micron et l'énergie du four arrêtée. La poudre de tantale a été refroidie à température ambiante sous vide et traitée de la même manière qu'à 10 l'exemple 1.

Conditions d'essai de désoxydation :

dégazer la poudre sous vide à 900-1000°C

sous vide

chauffer une heure à raison de 1250-1450°C

15 à 10 mm H₂.

L'analyse chimique a montré ce qui suit :

Teneur initiale en O₂ dans la poudre de tantale : 1625 ppm.

A la suite de la désoxydation :

20

— O₂ —

Echantillon G 1630 ppm

Echantillon H 1635 ppm

Composite des échantillons G et H 1640 ppm.

25

Le traitement thermique de désoxydation des échantillons G et H a eu pour résultat que la teneur en O₂ dans la poudre est restée essentiellement inchangée. Un traitement thermique sous vide standard de cette poudre de haute surface a eu pour résultat une absorption de O₂ de 300 à 500 ppm.

30

Exemple 5.

On a désoxydé 70 g de la poudre de tantale (la même charge alimentaire qu'à l'exemple 4) avec H₂ en présence d'une bande de titane en tant qu'agent de dégazage. Le processus utilisé pour charger l'équipement

du four et vérifier la fuite du four était le même qu'utilisé à l'exemple 1. La poudre de tantale a été chauffée sous vide à 900°C et maintenue à cette température jusqu'à ce que l'évidence de dégazage soit

5 terminée. A 1200°C, les soupapes à vide du four ont été fermées et le four rempli à 10 mm de pression par H₂. A 1250°C, la température du four a été graduellement accrue sur une période de 3 heures jusqu'à 1450°C. Lorsque

10 1450°C ont été atteints, le four a été évacué à 0,5 micron et l'énergie du four arrêtée. La poudre de tantale a été refroidie à température ambiante sous vide et traitée à une maille US -40. La poudre de tantale des échantillons I et J a été combinée et analysée chimiquement.

15 Conditions d'essai de désoxydation :

dégazer poudre sous vide à 900-1000°C
chauffer 3 heures à raison de 1250-1450°C
à 10 mm H₂.

L'analyse chimique a montré ce qui suit :

20 Teneur initiale en O₂ dans la poudre de tantale : 1625 ppm.

— O₂ —

Composite de l'échantillon I et de l'échantillon J 1370 ppm

25 Les conditions de désoxydation comprenant une extension dans le temps de la rampe de température de 1250 à 1450°C ont eu pour résultat une plus ample diminution de la teneur en O₂ dans les poudres de tantale.

30 Exemple 6.

On a désoxydé 60 g de poudre de tantale (la même charge alimentaire que celle utilisée à l'exemple 4) avec H₂ gazeux en présence d'une éponge de titane en tant qu'agent de dégazage. L'éponge de titane a été dégazée sous vide à 800°C dans un four séparé avant son

utilisation comme agent de dégazage. Le processus utilisé pour désoxyder la poudre de tantale, c'est-à-dire introduction de l'équipement dans le four et vérification de la fuite du four, était identique à l'exemple 1 à

5 l'exception que l'éponge de titane a été utilisée au lieu de la bande de titane. La poudre de tantale a été chauffée sous vide à 900°C et maintenue à cette température jusqu'à l'évidence du dégazage soit complète.

10 A 1150°C, les soupapes à vide du four ont été fermées et le four rempli à une pression de 10 mm par H₂. A 1250°C, la température du four a été graduellement accrue sur une période de 3 heures jusqu'à 1450°C. Lorsque 1450°C ont été atteints, cette température a été maintenue pendant 1 heure supplémentaire. Lorsque le temps de maintien de 1

15 heure a été terminé, le four a été évacué à 0,5 micron et l'énergie du four arrêtée. La poudre de tantale a été refroidie à température ambiante sous vide et traitée à une maille US -40. La poudre de tantale des échantillons K et L a été combinée et chimiquement analysée.

20 Conditions d'essai de désoxydation :

dégazer sous vide à 900-1000°C

chauffer 3 heures à raison de 1250-1450°C

à 10 mm H₂

1 heure à 1450°C à 10 mm H₂.

25 L'analyse chimique a montré ce qui suit :

teneur initiale en O₂ dans la poudre de tantale : 1625 ppm.

— O₂ —

Composite de l'échantillon K et

30 l'échantillon L 1430 ppm

On a pu montrer que l'éponge de titane était un agent efficace de dégazage, en tant que partie du présent mécanisme de désoxydation pour traiter une poudre de tantale.

Exemple 7.

Pour démontrer l'efficacité du présent procédé de désoxydation pour le traitement du tantale après l'avoir mis en forme d'anodes, deux échantillons de poudre de tantale ont été comprimés en boulettes dans une presse du commerce. Un groupe de ces boulettes d'anodes a alors été fritté sous un vide poussé standard de 0,133 Pa pendant 30 minutes à des températures au-delà de 1500°C. Un second groupe d'anodes a alors été fritté sous 10 mm 10 H₂ en présence de Zr métallique. Comme le montre le tableau qui suit, la diminution de la teneur en oxygène a été accomplie pendant le frittage de l'anode, sans effet significatif sur les propriétés électriques, en utilisant le traitement de la présente invention, tandis qu'une 15 augmentation significative de la teneur en oxygène a été notée après traitement de frittage standard sous vide.

Poudre de tantale

O₂ initial 1580 ppm

	Témoin	Echantillon M
	anodes frittées	Anodes dés-
5	sous vide	oxydées à H ₂
	1560°C	1650°C
	x30 minutes	x30 minutes
	1560°C	x30 minutes
	Capacitance	
	(μ VF/g)	
	12050	9220
		9470
10	DCL	
	(nA/ μ VF)	
	0,35	0,12
		0,13
	Contraction,	
	% diamètre	
	2,0	4,1
		4,3
	Densité	
15	frittée	
	5,1	5,7
		5,5
	O ₂ (ppm)	
	1920	1925
		1170
	N ₂ (ppm)	
	65	40
		30

Exemple 8.

Cet exemple illustre de plus que les propriétés électriques des anodes ne sont pas affectées de manière néfaste à un degré marqué par le traitement de

5 désoxydation qui est appliqué à la poudre de tantale utilisée pour produire les anodes. Deux échantillons du même matériau de poudre de tantale (teneur initiale en O_2 de 1280 ppm) ont été individuellement traités thermiquement. L'échantillon témoin a été traité

10 thermiquement en conditions de vide standard puis pressé en anodes et fritté. L'autre échantillon a été traité thermiquement en utilisant le procédé de désoxydation de la présente invention puis pressé en anodes et fritté de la même manière que l'échantillon témoin. Comme cela est

15 rapporté ci-dessous, l'échantillon témoin a absorbé 435 ppm de O_2 pendant le traitement, tandis que l'échantillon traité selon la présente invention a présenté une augmentation de sa teneur en O_2 qui n'était que de 135 ppm.

Poudre de tantale
 O_2 initial 1280 ppm

		<u>Témoin</u>	<u>Echantillon N</u>
5	Traitement thermique	1475°Cx30 minutes sous vide	1250°Cx120 minutes sous H_2
			1450°Cx30 minutes sous vide
	Teneur en O_2 (ppm)	1715	1385
10	Anode préparation	pressée à 6,25g/cc frittée à 1595°C x30 minutes	pressée à 6,25g/cc - frittée à 1595°Cx30 minutes
15	Propriétés électriques		
	Capacitance ($\mu FV/g$)	10852	10760
	contraction diamètre (%)	2,6	2,6
20	Fuite courant continu (DCL) ($nA/\mu FV$)	0,24	0,36
	Résistance à écrasement (kg)	> 22,7	21,3
25	Aire superficielle BET (m^2/g)	0,21	0,19

Exemple 9.

Cet exemple démontre de plus l'efficacité de la désoxydation de la poudre de tantale après l'avoir formée en anodes. 275 anodes (poids total 23 g), représentant 5 quatre groupes différents d'anodes à une teneur en O_2 variable, ont été placées dans deux plateaux de tantale et chargées dans un four à vide comme précédemment décrit à l'exemple 1. Un morceau de feuille de zirconium, placé au sommet d'un troisième plateau de tantale, a été 10 également placé à l'intérieur de la zone chaude du four selon l'exemple 1.

Les anodes en tantale ont été chauffées sous vide à 1200°C. A cette température, les soupapes à vide du four ont été fermées et le four rempli à 200 mm de 15 pression avec H_2 . La température du four a alors été accrue à 1500°C sur une période de 9 minutes. Lorsque 1 on a atteint 1500°C, cette température a été maintenue pendant 60 minutes. Lorsque le cycle à 1500°C a été 20 terminé, l'énergie du four a été arrêtée et les anodes en tantale ont été refroidies à température ambiante sous vide. L'analyse chimique des anodes avant et après désoxydation est montrée ci-dessous :

25	Groupe d'anodes	Niveau O_2 initial (ppm)	Niveau O_2 désoxydé (ppm)
	No.		
	2	2200	1115
	4	2200	895
	5	2800	895
	8	3600	1040

Exemple 10.

Une expérience similaire à celle décrite à l'exemple 9 a également été effectuée à 1400°C pendant 60 minutes à 20 mm de H₂ en présence d'une feuille de Zr.

- 5 Des réductions similaires de la teneur en O₂ des anodes ont également été accomplies comme montré ci-dessous.

	Groupe d'anodes No.	Niveau initial de O ₂ (ppm)	Niveau de O ₂ désoxydé (ppm)
10	2	2200	1345
	4	2200	935
	5	2800	955
	8	3600	955

Exemple 11.

- 1,362 kg d'une poudre d'hydrure de tantale ont été régulièrement distribués dans trois plateaux de tantale et chargés dans un four à vide qui contenait également Zr métallique en tant qu'agent de dégazage. L'hydrure de tantale, qui contenait 1140 ppm de O₂, a été chauffé sous vide à 1000°C pour permettre l'élimination de H₂ chimiquement lié. Lorsque cela a été accompli comme mis en évidence par le manque de dégazage de la poudre de tantale, la température du four a été accrue à 1200°C. A 1200°C, les soupapes à vide du four ont été fermées et la chambre du four remplie jusqu'à une pression de 20 mm de H₂. On a permis à la température du four d'augmenter à 1250°C que l'on a maintenue pendant 60 minutes. Lorsque le cycle de maintien de 60 minutes a été terminé, du vide a été formé dans la chambre du four pour supprimer H₂ gazeux et l'énergie des éléments du four a été arrêtée. Le four a alors été rempli de gaz argon pour permettre à la chambre du four et à la poudre de tantale d'atteindre la température ambiante.

La surface de la poudre de tantale placée dans chaque plateau a été enlevée et analysée séparément de la masse du restant de la poudre de tantale. L'analyse de la surface de la poudre et de la masse des échantillons est 5 montrée.

	<u>Masse</u>	<u>O₂ désoxydé (ppm)</u>
	Plateau 1	1140
	Plateau 2	1185
	Plateau 3	1155
10	Surface composite	1145

La poudre désoxydée ci-dessus a alors reçu un second traitement de désoxydation à 1450°C x 60 minutes à 20 mm H₂. La poudre de tantale a été chargée dans le four en même temps que Zr métallique comme on l'a précédemment 15 décrit. La poudre a été chauffée à 1250°C sous vide. A 1250°C, la chambre du four a été isolée et remplie à 20 mm H₂. La température du four a alors été accrue à 1450°C et maintenue à cette température pendant 60 minutes. La surface de la poudre de tantale a été 20 échantillonnée et analysée ainsi que la masse de la poudre de chaque plateau.

	<u>Masse</u>	<u>O₂ désoxydé (ppm)</u>
	Plateau 1	1495
	Plateau 2	1340
25	Plateau 3	1340
	Surface composite	1075

Les données montrent qu'un double traitement thermique de la poudre de tantale en présence de H_2 gazeux et d'un agent métallique de dégazage ont aidé à contrôler l'augmentation de la teneur en O_2 dans les 5 poudres.

Exemple 12.

Comme autre exemple du contrôle de O_2 pendant le traitement thermique de la poudre de tantale, on a effectué une comparaison entre le traitement thermique de 10 la même poudre de tantale sous vide en fonction d'une désoxydation avec H_2 . On a traité thermiquement sous vide environ 100 g de poudre de tantale contenant à l'origine 950 ppm de O_2 à 1100°C pendant 6 heures. L'analyse 15 chimique de la poudre a montré que sa teneur en O_2 avait augmenté à 1535 ppm de O_2 . Une poudre de tantale du même type et à la même quantité a également été traitée thermiquement à 1100°C pendant 6 heures à une pression de 200 mm de H_2 et en présence d'environ 10 g d'une bande de Zr. Cette poudre de tantale a présenté une plus faible 20 augmentation de O_2 de 1360-1410 ppm, indiquant que les augmentations de O_2 étaient réduites grâce aux conditions de désoxydation avec H_2 .

REVENDICATIONS

1. Procédé pour la réduction de la teneur en oxygène dans un matériau de tantale et/ou de niobium, caractérisé en ce qu'il consiste à chauffer ledit matériau à une température comprise entre environ 900° et environ 2400°C sous une atmosphère contenant de l'hydrogène en présence d'un métal actif à l'oxygène choisi dans le groupe consistant en beryllium, calcium, cérium, hafnium, lanthane, lithium, praséodyme, scandium, thorium, titane, uranium, vanadium, yttrium, zirconium, leurs alliages et mélanges, et analogues.
5
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le matériau de tantale et/ou de niobium est chauffé à une température comprise entre environ 1100 et environ 2000°C.
10
3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le métal actif à l'oxygène est du titane, du zirconium ou leurs mélanges.
15
4. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le matériau de tantale est une poudre de tantale.
20
5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que la poudre de tantale est chauffée à une température comprise entre environ 1250° et environ 25 1450°C.
1450°C.
6. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le matériau de tantale a la forme d'anodes en tantale.
30
7. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que les anodes en tantale sont chauffées à une température comprise entre environ 1300 et environ 1550°C.