

República Federativa do Brasil  
Ministério do Desenvolvimento, Indústria  
e do Comércio Exterior  
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) **PI 0510157-3 B1**

(22) Data de Depósito: 09/04/2005  
(45) Data da Concessão: 30/10/2012  
(RPI 2182)



**(51) Int.Cl.:**  
B22F 9/22  
C22B 5/12  
C22B 34/24  
H01G 9/042

---

(54) Título: **PROCESSO PARA A FABRICAÇÃO DE PÓS DE METAL DE VÁLVULA, BEM COMO PÓ DE TÂNTALO E PROCESSO PARA A FABRICAÇÃO DO MESMO.**

(30) Prioridade Unionista: 23/04/2004 DE 10 2004 020 052.1

(73) Titular(es): H.C. Starck GmbH & Co. KG, H.C. Starck Ltd.

(72) Inventor(es): Helmut Haas, Nobuyuki Sato, Tadashi Komeya, Ulrich Bartmann

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "**PROCESSO PARA A FABRICAÇÃO DE PÓS DE METAL DE VÁLVULA, BEM COMO PÓ DE TÂNTALO E PROCESSO PARA A FABRICAÇÃO DO MESMO**".

A presente invenção refere-se a um processo para a fabricação de pós de metal de válvulas de grande superfície específica a partir dos óxidos correspondentes, por meio de metais e/ou hidretos de metais redutores gasosos e além disso, a um processo para a fabricação de pós de tântalo, que é adequado como material de ânodo para condensadores eletrolíticos com alta capacidade específica.

O processo baseia-se na redução de pós de óxido de metal de válvula por meio de metais redutores em forma de vapor, tais como metais alcalinos, alumínio, magnésio, cálcio, bário e/ou lantânio e/ou seus hidretos, especialmente magnésio.

De acordo com a invenção, utilizam-se como óxidos de metal de válvula os óxidos de titânio, zircônio, háfnio, vanádio, nióbio, tântalo, molibdênio e/ou wolfrâmio, preferentemente de nióbio e/ou tântalo.

Um tal processo é conhecido da WO 00/67936 A1. De acordo com os exemplos ali publicados, o pentóxido de tântalo de partículas pequenas, parcialmente sinterizado, que em uma rede de arame de tântalo forma uma carga porosa, é reduzido no metal por meio de vapor de magnésio, que é produzido abaixo da rede através do aquecimento de aparas de magnésio, a 900 até 1000°C sob gás de proteção de argônio. A pressão parcial do vapor de magnésio perfaz nesta faixa de temperatura, cerca de 150 até 400 hPa (=mbar). O tempo de redução perfaz entre 2 até 12 horas. São obtidos pós de metal com superfícies específicas de 2 até 7 m<sup>2</sup>/g, em um caso (exemplo 4) é indicada uma superfície específica de 13,3 m<sup>2</sup>/g, todavia, neste exemplo faltam os dados do período de redução e do teor de oxigênio do produto de redução. Com base na temperatura de redução comparativamente elevada, deve-se partir do fato, de que neste caso trata-se de um pó parcialmente reduzido com alta estrutura defeituosa, no qual a redução é rompida após a desintegração inicial do óxido de partida em virtude do grande encolhimento de volume e antes da vedação cristalina e engrossamento da

estrutura primária que se seguem à temperatura de redução (diminuição da superfície específica).

De acordo com a EP 1.302.263 A2, em um primeiro estágio de redução com magnésio gasoso, deve ser efetuada uma redução incompleta para  $TaO_{0,6...0,35}$  e depois, em um segundo estágio com magnésio líquido, uma redução para formar o metal. Faltam dados sobre a superfície específica após o primeiro estágio de redução. Um recálculo dos exemplos com a suposição, de que o oxigênio residual do oxigênio superficial que impede a combustão na entrada de ar é de  $3000 \mu g/m^2$ , fornece superfícies específicas de  $6 m^2/g$  para  $TaO_{0,2}$  ou  $4,5 m^2/g$  para  $Ta_{0,15}$ . Com base na caracterização como "reduzida de forma incompleta" poderiam ser porções essenciais do oxigênio residual oxigênio volumétrico, de modo que a superfície específica real seja menor.

O objetivo da presente invenção foi indicar um processo, que permite a fabricação de pós de metal de válvula com alta superfície específica, em que as partículas dos aglomerados dos pós de metal de válvula, de acordo com a possibilidade, devem apresentar uma alta estabilidade.

Verificou-se, que no primeiro estágio de redução obtêm-se pós de metal de válvula com estrutura primária muito densa e grande superfície específica, cujo teor de oxigênio não ultrapassa o oxigênio de passivação superficial necessário contra a combustão de  $3000 \mu g/m^2$ , quando a redução do óxido de metal de válvula, especialmente do pentóxido de tântalo, é efetuada com baixa pressão de vapor do metal ou do hidreto de metal redutor e com baixa pressão do gás portador e desse modo, também com uma baixa pressão total no ambiente de reação.

Em conformidade com isso, o objeto da presente invenção é um processo para a fabricação de pós de metal de válvula mediante redução dos pós de óxido de metal de válvula correspondentes por meio de metais redutores em forma de vapor, tais como metais alcalinos, alumínio, magnésio, cálcio, bário e/ou lantânio e/ou seus hidretos, que é caracterizado pelo fato de que a redução é efetuada com uma pressão parcial de vapor do metal/hidreto de metal redutor de 5 até 110 hPa e a pressão total no ambiente

de reação durante todo ou uma parte do período de reação perfaz menos de 1000 hPa.

A pressão de vapor do metal redutor importa preferentemente em menos do que 80 hPa, especialmente de preferência, entre 8 e 50 hPa.

5            Como material redutor utiliza-se preferentemente magnésio e/ou hidreto de magnésio.

Preferentemente, é reduzido na presença de um gás portador inerte, sendo que a pressão parcial do gás portador importa preferentemente, em 50 até 800 hPa, de modo particularmente preferido, em menos do que  
10    600 hPa, de modo especialmente preferido, em 100 até 500 hPa.

Como gás portador inerte, são adequados gases inertes, tal como hélio, neônio, argônio ou suas misturas. Pequenas adições de hidrogênio podem ser vantajosas. O gás portador é preferentemente preaquecido à temperatura do reator antes ou durante a introdução no reator, de modo a  
15    evitar uma condensação de vapor do metal redutor.

A pressão total no ambiente de reação compõe-se de pressão de vapor do metal/hidreto de metal redutor e pressão parcial do gás portador inerte e encontra-se de acordo com a invenção, durante a redução, pelo menos de vez em quando, abaixo de 1000 hPa (1 bar). Por exemplo, a pressão  
20    total durante pelo menos a metade do período de redução encontra-se abaixo de 1000 hPa, preferentemente durante pelo menos 60 % do período de redução.

A pressão total durante a redução encontra-se preferentemente pelo menos de vez em quando, entre 55 e 910 hPa, de modo especialmente  
25    preferido, entre 105 e 610 hPa.

A temperatura de reação é mantida na ou pouco acima da temperatura, na qual se ajusta a pressão de vapor do metal redutor, no entanto, pelo menos a uma temperatura, na qual a redução ainda progride suficientemente rápida. No caso, de usar o meio de redução magnésio preferido, a  
30    temperatura de reação perfaz preferentemente 680 até 880°C, preferentemente menos do que 850°C, de modo especialmente preferido, 690 até 800°C e de modo ainda mais preferido, menos do que 760°C.

A invenção é preferentemente utilizada para a fabricação de pó de nióbio ou tântalo, especialmente para a redução de pó de pentóxido de tântalo para pó de tântalo ou pó de pentóxido de nióbio para pó de nióbio.

Em conformidade com isso, o objeto da presente invenção também é um processo para a fabricação de pó de tântalo através da redução de pentóxido de tântalo por meio de metais redutores em forma de vapor, tais como metais alcalinos, alumínio, magnésio, cálcio, bário e/ou lantânio e/ou seus hidretos, especialmente magnésio, preferentemente sob um gás portador inerte, que é caracterizado pelo fato de que a redução é efetuada em uma pressão parcial de vapor do metal/hidreto de metal redutor de 5 até 110 hPa e a pressão total no ambiente de reação durante todo ou uma parte do período de redução importa em menos de 1000 hPa.

A redução e a produção do vapor do metal redutor é preferentemente efetuada em um reator uniforme, de modo que a temperatura do reator determine ao mesmo tempo a pressão do vapor do metal redutor.

Como pó de pentóxido de tântalo utiliza-se preferentemente um pó esponjoso, poroso com distribuição do tamanho de partículas determinada de acordo com ASTM B 822 (aparelho Malvern MasterSizer Sp) de D10: 3 até 25  $\mu\text{m}$ , D50: 15 até 80  $\mu\text{m}$  e D90: 50 até 280  $\mu\text{m}$  e com uma superfície (BET) determinada de acordo com ASTM D 3663 de 0,05 até 0,5  $\text{m}^2/\text{g}$ .

Após o término da redução, é realizada uma passivação dos pós de metal obtidos através da oxidação da superfície das partículas de pó mediante introdução de oxigênio gradual controlada no reator após resfriamento a uma temperatura abaixo de 100°C e lavagem do óxido formado do material redutor por meio de ácidos e água.

Neste caso, os pós de tântalo com superfícies específicas de 6 até 15  $\text{m}^2/\text{g}$ , preferentemente 8 até 14  $\text{m}^2/\text{g}$  são obtidos essencialmente com a obtenção da distribuição do tamanho da partícula do óxido de partida com estabilidade mecânica já destacada das partículas. O teor de oxigênio do pó de tântalo após a passivação encontra-se em cerca de 3000  $\mu\text{g}/\text{m}^2$ .

A invenção permite abaixar a temperatura de redução para 680 até 880°C, sem prolongamento essencial do tempo de redução. Na utiliza-

ção de pós de aglomerados de óxido de tântalo ou de nióbio com tamanhos de partículas primárias (diâmetro com partículas primárias esféricas, menor medição com partículas primárias não-esféricas) de 0,1 até 5  $\mu\text{m}$ , bastam tempos de redução entre 6 e 12 horas, preferentemente de até 9 horas. Não  
5 menos, a menor temperatura de reação condiciona uma economia não insignificante de energia e a conservação de aparelhos técnicos industriais necessários na redução.

Preferentemente, a pressão parcial de vapor do metal redutor é gradualmente aumentada durante a redução, para compensar a taxa de redução e a exotermia decrescente devido ao teor de oxigênio decrescente do  
10 pó de metal de válvula usado. Por exemplo, no caso do magnésio, a temperatura que determina a pressão de vapor no início da redução pode encontrar-se na faixa de 700 até 750°C e até o término da redução, pode ser aumentada para uma temperatura na faixa de 750 até 850°C. Preferentemente,  
15 a temperatura é elevada em torno de uma diferença de 50 até 100°C.

O processo pode ser efetuado com pressão gasosa estacionária, isto é, em um reator fechado, que contém a quantidade de gás portador inerte necessária para a pressão parcial de gás na temperatura de trabalho. No entanto, é preferível, que o reator e a carga porosa do óxido a ser reduzido  
20 sejam atravessados pelo gás portador inerte. Isso pode ser efetuado pelo fato, que em um ponto do reator o gás portador seja constantemente ou intermitentemente removido e em um ponto, através de uma válvula reguladora de pressão correspondente, o gás portador inerte seja constantemente ou intermitentemente aduzido ao reator, sendo que a fonte de evaporação do  
25 metal ou do hidreto de metal a ser reduzido, localmente separada da carga do óxido a ser reduzido em relação ao sentido da corrente do gás portador inerte, está disposta a montante devido à carga de óxido.

Segundo uma forma de realização preferida da invenção, a redução é efetuada com pressão parcial decrescente do gás portador inerte,  
30 sendo que a pressão final importa em 50 até 250 hPa, de modo particularmente preferido, em 50 até 150 hPa.

Segundo uma alternativa técnica industrial, no início da reação a

pressão de gás pode ser aumentada acima da pressão normal, de modo que a velocidade de difusão inicial do vapor de metal ou do hidreto de metal seja reduzida correspondentemente ao teor de oxigênio ainda elevado do óxido. Com isso, evita-se um aquecimento inicial do pó de óxido através de exo-  
5 termia.

Por exemplo, a pressão do gás portador inerte pode encontrar-se entre 1000 e 2000 hPa, preferentemente em até 1500 hPa.

Além disso, pode ser vantajoso efetuar a redução com pressão parcial pulsante do gás portador inerte, sendo que a pressão parcial oscila  
10 preferentemente em torno de uma pressão média de 50 até 500 hPa com uma amplitude de 100 até 150 hPa. A frequência de oscilação pode perfazer vantajosamente 20 até 300 s, de modo particularmente preferido, 30 até 120 s. Por este meio, o gás portador inerte livre de magnésio é "bombeado para fora" dos poros da carga e o gás portador inerte contendo magnésio é "bombeado  
15 para dentro" dos poros.

Os pós de tântalo com grande superfície específica obtidos de acordo com a invenção são adequados para a fabricação de condensadores de eletrólitos com capacidades especificadas na faixa de 200.000 até 300.000  $\mu\text{FV/g}$  de maneira em si conhecida, mediante engrossamento da estrutura  
20 primária desoxidante, compressão para formar estruturas de ânodos, sinterização das estruturas de ânodos para formar corpos de ânodos, moldagem e instalação do contra-eletrodo.

Além disso, verificou-se, que os pós de tântalo obtidos são adequados de maneira acentuada, para a fabricação de condensadores com  
25 capacidades específicas na faixa de 60.000 até 160.000  $\mu\text{FV/g}$ , quando estes são submetidos a um engrossamento da estrutura primária em torno de pelo menos um fator de 2,5, preferentemente em torno de pelo menos um fator de 3, de modo especialmente preferido, em torno de um fator de 4 até 6, isto é, a superfície específica é reduzida em torno de um fator de 2,5 ou 3,  
30 preferentemente em torno de um fator de 4 até 6. O engrossamento da estrutura primária é efetuado pela mistura dos pós de tântalo com quantidades superestequiométricas de magnésio em relação ao teor de oxigênio dos pós

e aquecimento com gás inerte.

De acordo com a invenção, após o engrossamento da estrutura primária, obtêm-se pós de tântalo com uma superfície específica de 0,9 até 6 m<sup>2</sup>/g, preferentemente de 0,9 até 4 m<sup>2</sup>/g, que consistem em aglomerados de estruturas primárias com a menor medida média de 0,15 até 0,8 µm, sendo  
5 que as partículas de aglomerados apresentam uma acentuada estabilidade, que é atribuída às pontes de sinterização entre as partículas primárias.

Os pós de tântalo com estrutura primária engrossada de acordo com a invenção consistem preferentemente em aglomerados com uma distribuição do tamanho de partículas com um valor D10 de 5 até 30 µm, um  
10 valor D50 de 20 até 100 µm e um valor D90 de 40 até 250 µm segundo ASTM B 822 (aparelho Malvern MasterSize Sµ), sendo que a distribuição do tamanho de partículas corresponde essencialmente à distribuição do tamanho de partículas dos pós de tântalo reduzidos com óxido.

15 Foi verificado, especialmente, que os aglomerados de pós apresentam uma elevada estabilidade ao aglomerado comparada ao tratamento com ultra-som, medida como quociente do valor D50 segundo ASTM B 822 (aparelho Malvern Mastersizer) e do valor D50 após tratamento com ultra-som (valor D50<sub>US</sub>).

20 Em conformidade com isso, o objeto da invenção também são pós de tântalo com uma estabilidade comparada ao tratamento com ultra-som, que são caracterizados por um quociente D50/D50<sub>US</sub> de menos de 2, preferentemente menos de 1,5. Para sua determinação, dispersa-se em cada caso tanto pó de tântalo em 700 ml de água com 30 mg do agente de umidificação Daxad 11 sob agitação, até o enfraquecimento da luz encontrar-se na  
25 faixa de cerca de 20 %, para evitar reflexões múltiplas do raio laser no método de determinação. A concentração do pó de tântalo na suspensão encontra-se então, em cerca de 0,02 até 0,05 % em volume. Depois, o valor D50 é determinado segundo ASTM B 822. Em seguida, com o excitador de ultra-som do aparelho MasterSizer Sµ com agitação adicional por 5 minutos, introduz-se uma potência de ultra-som de 60 Watt. Nesse caso, pontes de sinterização fracas das partículas de aglomerado são quebradas entre si atra-  
30



vés de choques das partículas. Uma duração mais prolongada de efeito do ultra-som não provoca nenhuma outra modificação da distribuição das partículas. Em seguida, determina-se novamente o valor D50 segundo ASTM B 822 (valor "D50<sub>US</sub>").

- 5 Objeto da invenção é também o processo para a fabricação de tais pós de tântalo com alta estabilidade à aglomeração, que é caracterizado pelo fato que em um primeiro estágio o pentóxido de tântalo é reduzido por meio de metais redutores em forma de vapor com uma pressão parcial de vapor de 5 até 110 hPa para metal de tântalo, o pó é passivado após resfriamento, liberado do óxido aderente do metal redutor e em seguida, através de mistura com magnésio e aquecimento a 680 até 850°C, é engrossado com respeito à sua estrutura primária.

#### Exemplos 1 até 16

##### A) Redução de pentóxido de tântalo

- 15 É utilizado um pentóxido de tântalo de partida de partículas pequenas, parcialmente sinterizado, com um tamanho médio de partículas primárias de cerca de 0,01  $\mu\text{m}$  (determinado visualmente por imagens REM (REM = microscópio eletrônico de exploração)), com uma distribuição do tamanho de partículas determinada de acordo com ASTM B 822 (aparelho
- 20 Malvern MasterSize S $\mu$ ) correspondente a um valor D10 de 17,8  $\mu\text{m}$ , com um valor D50 de 34,9  $\mu\text{m}$  e um valor D90 de 71,3  $\mu\text{m}$  e uma superfície específica (BET) determinada de acordo com ASTM D 3663 de 0,14 m<sup>2</sup>/g. As partículas individuais do pó são altamente porosas. Das imagens REM pode ser
- 25 reconhecido, que as partículas consistem em aglomerados fortemente sinterizados de partículas primárias aproximadamente esféricas com um diâmetro médio de 2,4  $\mu\text{m}$ . A figura 2 mostra uma imagem REM do pentóxido de partida.

- O pentóxido de tântalo de partida é colocado sobre um trançado de arame de tântalo em um reator revestido com chapa de tântalo acima de
- 30 uma tigela, que contém a quantidade estequiométrica 1,1 vez maior (em relação ao teor de oxigênio do pentóxido) de magnésio. O reator é aquecido por um forno. Abaixo da tigela contendo o magnésio encontra-se no reator

uma abertura de entrada de gás bem como acima da carga de pentóxido de tântalo, uma abertura de saída de gás. A pressão interna do gás do forno pode ser medida através de um cabo de derivação que penetra a parede do forno. Como gás de proteção utiliza-se argônio, que corre lentamente pelo  
5 forno. Antes do início do aquecimento à temperatura de redução, o reator é lavado com argônio. Antes de alcançar a temperatura de redução, a pressão de argônio é ajustada para a redução. Após a conclusão da reação e resfriamento do reator, coloca-se pouco a pouco ar no reator, para passivar o pó de metal contra combustão. O óxido de magnésio formado é removido atra-  
10 vés de lavagem com ácido sulfúrico e em seguida, com água desmineralizada até a neutralidade.

A tabela 1 mostra as condições de redução e propriedades dos pós dos exemplos 1 até 16 obtidos após o resfriamento e passivação. Os valores "Mastersizer D10, D50, D90" são determinados de acordo com  
15 ASTM B 822. Na coluna à direita está indicado, além disso, o teor de oxigênio do tântalo reduzido em relação à superfície específica, isto é, o quociente do teor de oxigênio em ppm e da superfície específica medida de acordo com BET. É necessário um teor de oxigênio superficial de cerca de 3000 ppm/(m<sup>2</sup>/g), pois de outro modo, o pó de tântalo seria piróforo e queimaria  
20 em contato com o ar ambiente.

Os exemplos 1 até 9 foram efetuados com pressão de argônio essencialmente constante e temperatura do reator constante. A temperatura do reator define em cada caso, também, a pressão parcial de vapor de magnésio: 8 hPa a 700°C, 19 hPa a 750°C, 29 hPa a 780°C, 39 hPa a 800°C, 68  
25 hPa a 840°C, 110 hPa a 880°C.

A figura 3 mostra uma imagem REM do produto de acordo com o exemplo 9. A figura 4 mostra uma imagem REM do produto de acordo com o exemplo 3.

Nos exemplos 10 até 13, foi reduzido essencialmente com tem-  
30 peratura do reator constante de 700, 750, 800 ou 850°C, no entanto, inicialmente foi reduzido por 1,5 hora com uma alta pressão de argônio de 1,5 atmosfera e depois, por 4,5 horas com pressão de argônio decrescente de 850 hPa

para 100 hPa. O decurso de pressão e a temperatura estão representados na figura 1. A pressão elevada no início da redução causa um retardamento da velocidade de redução no início da reação exotérmica, de modo que ao todo, é causada uma compensação da velocidade de redução.

5 Os exemplos 14 até 16 foram efetuados com temperatura que aumenta essencial uniformemente durante 7 horas de 700 para 780°C ou 720 para 800°C ou 730 para 800°C.

O tamanho do grão primário foi mantido em todas as amostras conservadas, do mesmo modo como a distribuição do tamanho do grão, que  
10 é reconhecível do Mastersizer D10, D50 e D90. Mas resultou uma superfície específica dependente da pressão parcial de vapor do metal redutor. O teor de oxigênio de todas as amostras encontrava-se essencialmente em cerca de 3000  $\mu\text{g}/\text{m}^2$  (ppm/( $\text{m}^2/\text{g}$ )) de superfície, isto é, o teor de oxigênio ultrapassou pouco o teor de oxigênio necessário, para que os pós não queimassem  
15 em contato com o ar ambiente.

Em seguida, as amostras foram submetidas a um tratamento padronizado no banho de ultra-som, sendo que pontes de sinterização fracas dos aglomerados foram destruídas. A determinação da distribuição do tamanho do grão após o tratamento com ultra-som resultou nos valores  
20 D10<sub>US</sub>, D50<sub>US</sub> e D90<sub>US</sub> também indicados na tabela. A proporção D50/D50<sub>US</sub> pode ser considerada como medida relativa para a estabilidade das pontes de sinterização produzidas na redução. Demonstra-se que as pontes de sinterização evidentemente já após a redução são tanto mais estáveis, quanto mais baixa é a temperatura na qual se realizou a redução.

25 B) Desoxidação dos pós de tântalo

Os pós dos exemplos 1 até 16 foram embebidos com solução de dihidrogenofosfato de amônio e secados, de modo que resultou uma dopagem de fósforo de 150 ppm.

Em seguida, os pós foram misturados com uma quantidade estequiométrica 1,2 vez maior de magnésio em relação ao seu respectivo teor  
30 de oxigênio e aquecidos sob gás de proteção de argônio por 2 horas a 700°C ou 800°C, resfriados, passivados, lavados até a liberação de óxido de

magnésio e triturados por uma peneira com uma largura da malha de 300  $\mu\text{m}$ . A distribuição do tamanho de partículas dos pós obtidos (como valor D10, D50 e D90 de acordo com ASTM B 822, bem como valores correspondentes após tratamento com ultra-som padronizado) e a superfície específica são indicados na tabela 2.

5 A partir dos pós foram fabricados corpos prensados com a medida de 3 mm de diâmetro e 3,96 mm de comprimento com uma densidade de compressão de  $5,0 \text{ g/cm}^3$ , sendo que na matriz de compressão, antes do enchimento dos pós, foi encaixado um arame de tântalo de 0,2 mm de espessura como arame de contato. Os corpos prensados foram sinterizados a 10  $1210^\circ\text{C}$  no alto vácuo durante 10 minutos.

Os corpos dos ânodos foram imersos em ácido fosfórico a 0,1 % e formados com uma intensidade de corrente limitada para 150 mA, até uma tensão de formação de 16 V. Após a queda da intensidade da corrente, manteve-se a tensão por mais uma hora. Para medir as propriedades do condensador, utilizou-se um cátodo de ácido sulfúrico a 18 %. Foi medido com 15 uma tensão alternada de 120 Hz.

A capacidade específica e corrente residual são indicados na tabela 2.

Tabela 1

| Exemplo<br>n° | Condições de redução |                          |                       | Propriedades do produto  |                    |      |      |     |     |                           |  |      |      |                       |
|---------------|----------------------|--------------------------|-----------------------|--------------------------|--------------------|------|------|-----|-----|---------------------------|--|------|------|-----------------------|
|               | Pressão<br>do gás    | Temperatura<br>do reator | Duração da<br>redução | superfície<br>específica | Masterziser<br>D90 |      |      | D10 | D50 | Teor<br>de O <sub>2</sub> | Mastersizer de acordo com<br>US <sup>1</sup> D10 <sub>US</sub> D50 <sub>US</sub> D90 <sub>US</sub> |      |      | D50/D50 <sub>US</sub> |
|               |                      |                          |                       |                          | µm                 | µm   | µm   |     |     |                           | µm   | µm   | µm   |                       |
|               | hpa                  | °C                       | h                     | m <sup>2</sup> /g        | µm                 | µm   | µm   | µm  | µm  | µm/m <sup>2</sup>         | µm   | µm   | µm   |                       |
| 1             | 50                   | 700                      | 8                     | 13,4                     | 14,6               | 30,5 | 52,7 |     |     | 3441                      | 0,59   | 12,7 | 28,3 | 2,40                  |
| 2             | 200                  | 750                      | 8                     | 10,1                     | 16,0               | 33,1 | 66,0 |     |     | 2765                      | 0,59   | 13,6 | 33,7 | 2,43                  |
| 3             | 350                  | 750                      | 8                     | 12,3                     | 14,9               | 31,1 | 53,4 |     |     | 3064                      | 0,58   | 10,1 | 29,7 | 3,08                  |
| 4             | 500                  | 780                      | 8                     | 7,3                      | 14,2               | 29,7 | 49,7 |     |     | 4063                      | 0,53   | 9,5  | 24,1 | 3,13                  |
| 5             | 500                  | 840                      | 8                     | 6,3                      | 12,9               | 26,9 | 43,7 |     |     | 2492                      | 0,53   | 8,0  | 23,5 | 3,36                  |
| 6             | 550                  | 860                      | 8                     | 4,4                      | 11,8               | 26,8 | 44,8 |     |     | 2654                      | 0,61   | 8,2  | 25,9 | 3,27                  |
| 7             | 580                  | 880                      | 8                     | 4,7                      | 9,3                | 26,6 | 48,4 |     |     | 2787                      | 0,55   | 5,9  | 21,8 | 4,51                  |
| 8             | 580                  | 900                      | 8                     | 3,8                      | 16,2               | 32,7 | 59,7 |     |     | 2872                      | 0,67   | 6,3  | 19,2 | 5,19                  |
| 9             | 1000                 | 940                      | 8                     | 2,7                      | 16,7               | 34,6 | 60,3 |     |     | 2798                      | 0,71   | 14,1 | 27,7 | 2,45                  |
| 10            | s. fig. 1            | D. fig. 1                | s. fig. 1             | 12,9                     | 15,7               | 37,2 | 61,7 |     |     | 3362                      | 0,61   | 13,2 | 29,7 | 2,82                  |
| 11            | s. fig. 1            | C. fig. 1                | s. fig. 1             | 9,7                      | 14,3               | 35,6 | 58,7 |     |     | 3257                      | 0,63   | 11,3 | 26,8 | 3,15                  |
| 12            | s. fig. 1            | B. fig. 1                | s. fig. 1             | 7,3                      | 16,1               | 38,5 | 62,2 |     |     | 2912                      | 0,55   | 10,5 | 25,7 | 3,67                  |
| 13            | s. fig. 1            | A. fig. 1                | s. fig. 1             | 5,9                      | 17,2               | 40,2 | 59,5 |     |     | 2974                      | 0,58   | 11,2 | 27,1 | 3,59                  |
| 14            | 250                  | 700>780                  | 7                     | 11,7                     | 16,8               | 39,5 | 58,3 |     |     | 3196                      | 0,60   | 14,6 | 31,3 | 2,71                  |
| 15            | 350                  | 720>800                  | 7                     | 10,2                     | 18,2               | 42,9 | 63,7 |     |     | 3027                      | 0,64   | 15,1 | 32,4 | 2,84                  |
| 16            | 450                  | 730>800                  | 7                     | 10,4                     | 16,9               | 43,4 | 62,6 |     |     | 3065                      | 0,63   | 15,0 | 33,6 | 2,89                  |

1°US = tratamento com ultra-som

Tabela 2

| Exem-<br>plo nº | Temperatura<br>de desoxidação | Propriedades do produto após o engrossamento da estrutura primária |                         |                         |  |                         |                         |                       |                          |                          |                                      | Condensador |  |
|-----------------|-------------------------------|--|-------------------------|-------------------------|--|-------------------------|-------------------------|-----------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------------------|-------------|--|
|                 |                               | Mastersizer  |                         |                         | Mastersizer de acordo com<br>US <sup>1</sup> |                         |                         | D50/D50 <sub>US</sub> | Superfície<br>específica | Capacidade<br>específica | Corrente<br>residual es-<br>pecífica |             |  |
|                 |                               | D10 <sub>US</sub><br>µm  | D50 <sub>US</sub><br>µm | D90 <sub>US</sub><br>µm | D10 <sub>US</sub><br>µm                      | D50 <sub>US</sub><br>µm | D90 <sub>US</sub><br>µm |                       |                          |                          |                                      |             |  |
|                 | °C                            |  |                         |                         |  |                         |                         |                       |                          |                          |                                      |             |  |
| 1               | 700                           | 18,9   | 49,9                    | 215,9                   | 12,3   | 40,6                    | 72,3                    | 1,23                  |                          | 2,79                     | 142084                               | 1,22        |  |
| 2               | 700                           | 18,5   | 39,9                    | 216,7                   | 6,9  | 23,9                    | 74,6                    | 1,67                  |                          | 3,02                     | 153836                               | 0,49        |  |
| 3               | 700                           | 18,3   | 38,7                    | 213,3                   | 7,1  | 25,0                    | 71,8                    | 1,55                  |                          | 2,89                     | 144489                               | 1,42        |  |
| 4               | 700                           | 15,9   | 32,4                    | 75,5                    | 0,89   | 17,1                    | 40,1                    | 1,89                  |                          | 3,11                     | 156347                               | 0,67        |  |
| 5               | 800                           | 14,2   | 28,8                    | 47,8                    | 0,79   | 15,8                    | 32,1                    | 1,82                  |                          | 1,83                     | 103484                               | 0,46        |  |
| 6               | 800                           | 15,2   | 31,4                    | 67,1                    | 1,52   | 15,9                    | 38,5                    | 1,98                  |                          | 1,87                     | 106705                               | 0,64        |  |
| 7               | 800                           | 18,8   | 35,8                    | 67,1                    | 0,96   | 18,7                    | 43,4                    | 1,91                  |                          | 1,92                     | 107931                               | 0,86        |  |
| 8               | 700                           | 18,9   | 36,5                    | 72,8                    | 1,05   | 15,2                    | 47,5                    | 2,40                  |                          | 2,90                     | 145131                               | 0,97        |  |
| 9               | 800                           | 17,3   | 34,8                    | 63,2                    | 6,38   | 16,5                    | 51,2                    | 2,11                  |                          | 1,90                     | 105393                               | 0,46        |  |

Tabela 2 - continuação -

| Exem-<br>plo nº | Temperatura<br>de desoxidação | Propriedades do produto após o engrossamento da estrutura primária |                   |                   |                                  |                   |                   |                       |                          |                          |                                      | Condensador |  |
|-----------------|-------------------------------|--|-------------------|-------------------|----------------------------------|-------------------|-------------------|-----------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------------------|-------------|--|
|                 |                               | Mastersizer  |                   |                   | Mastersizer de acordo com<br>US¹ |                   |                   | D50/D50 <sub>us</sub> | Superfície<br>específica | Capacidade<br>específica | Corrente<br>residual es-<br>pecífica |             |  |
|                 |                               | D10 <sub>us</sub>  | D50 <sub>us</sub> | D90 <sub>us</sub> | D10 <sub>us</sub>                | D50 <sub>us</sub> | D90 <sub>us</sub> |                       |                          |                          |                                      |             |  |
|                 | °C                            | µm   | µm                | µm                | µm                               | µm                | µm                |                       | m²/g                     | µFV/g                    | nA/µFV                               |             |  |
| 10              | 700                           | 17,9   | 40,6              | 201,5             | 10,1                             | 30,1              | 70,7              | 1,35                  | 2,85                     | 140711                   | 1,35                                 |             |  |
| 11              | 800                           | 18,1   | 41,7              | 199,7             | 11,3                             | 27,6              | 71,8              | 1,51                  | 1,93                     | 101444                   | 1,01                                 |             |  |
| 12              | 800                           | 16,1   | 31,8              | 80,4              | 1,03                             | 20,1              | 42,3              | 1,58                  | 1,81                     | 100913                   | 0,68                                 |             |  |
| 13              | 700                           | 15,4   | 31,5              | 140,9             | 1,95                             | 15,2              | 41,4              | 2,07                  | 3,05                     | 150709                   | 0,88                                 |             |  |
| 14              | 800                           | 17,7   | 39,3              | 190,7             | 8,4                              | 29,8              | 69,5              | 1,32                  | 1,68                     | 96631                    | 1,21                                 |             |  |
| 15              | 800                           | 17,9   | 40,5              | 180,3             | 11,7                             | 29,1              | 70,5              | 1,39                  | 1,75                     | 98770                    | 1,41                                 |             |  |
| 16              | 700                           | 17,8   | 36,3              | 187,8             | 6,3                              | 21,1              | 65,3              | 1,72                  | 2,99                     | 143576                   | 1,29                                 |             |  |

<sup>1</sup>: US = tratamento com ultra-som

## REIVINDICAÇÕES

1. Processo para a fabricação de pós de metal de válvula mediante redução de pós de óxido de metal de válvula correspondentes por meio de metais redutores em forma de vapor e/ou seus hidretos, caracterizado pelo fato de que a redução é efetuada com uma pressão de vapor do metal/hidreto de metal redutor de 5 até 110 hPa e a pressão total no ambiente de reação durante toda ou uma parte do período de reação importa em menos de 1000 hPa.
2. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a pressão de vapor do metal redutor importa em menos do que 80 hPa.
3. Processo de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato de que a pressão de vapor do metal redutor importa entre 8 e 50 hPa.
4. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, caracterizado pelo fato de que se utilizam como óxidos de metal de válvula, óxidos de titânio, zircônio, háfnio, vanádio, nióbio, tântalo, molibdênio e/ou wolfrâmio, preferentemente nióbio e/ou tântalo.
5. Processo de acordo com a reivindicação 4, caracterizado pelo fato de que o pentóxido de tântalo é usado como óxido de metal de válvula.
6. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, caracterizado pelo fato de que a redução é efetuada na presença de um gás portador inerte.
7. Processo de acordo com a reivindicação 6, caracterizado pelo fato de que a pressão parcial do gás portador inerte importa em 50 até 800 hPa, preferentemente em menos do que 600 hPa, de modo especialmente preferido, em 100 até 500 hPa.
8. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 7, caracterizado pelo fato de que a fonte do metal ou hidreto redutor é localmente separada do óxido de metal de válvula redutor.
9. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 8, caracterizado pelo fato de se utilizar como metal redutor gasoso, vapor de magnésio.



10. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 9, caracterizado pelo fato de que é usado como pó de óxido de metal de válvula, o pentóxido de tântalo e o pó de metal de tântalo formado é misturado em mais um estágio com magnésio e aquecido a 680 até 850°C, de modo  
5 que a superfície específica do pó de metal de tântalo é reduzida para menos de um terço da superfície específica do pó de metal de tântalo antes do próximo tratamento.

11. Processo para a fabricação de pó de tântalo, a partir do qual, mediante compressão e sinterização a 1200 até 1250°C, são fabricáveis  
10 condensadores com uma capacidade específica de 60.000 até 160.000  $\mu\text{FV/g}$ , caracterizado pelo fato de que um pó de pentóxido de tântalo é reduzido por meio de vapor de magnésio com uma pressão de vapor de 5 até 110 hPa e com uma temperatura de menos de 880°C, de modo que se forma um pó de metal com uma superfície específica de 6 até 15  $\text{m}^2/\text{g}$ , em seguida, a superfície do pó de metal é reduzida após misturar com uma quantidade levemente superestequiométrica de magnésio a uma temperatura de  
15 680 até 850°C em torno de pelo menos um fator 3 para 0,9 até 4  $\text{m}^2/\text{g}$ .

12. Pó de tântalo, caracterizado pelo fato de que apresenta uma superfície específica de 0,9 até 6  $\text{m}^2/\text{g}$ , que apresenta uma estabilidade ao  
20 aglomerado medida como quociente do valor D50 de acordo com ASTM B 822 e do valor D50<sub>US</sub> medido após o tratamento com ultra-som de menos de 2, preferentemente menos do que 1,7, de modo especialmente preferido, menos de 1,5.

13. Pó de tântalo de acordo com a reivindicação 12, caracteriza-  
25 do pelo fato de que apresenta uma superfície específica de 1,5 até 2  $\text{m}^2/\text{g}$  e um valor de estabilidade ao aglomerado D50/D50<sub>US</sub> de menos do que 1,7.

14. Pó de tântalo de acordo com a reivindicação 12, caracteriza-  
do pelo fato de que apresenta uma superfície específica de 2,7 até 3,3  $\text{m}^2/\text{g}$  e um valor de estabilidade ao aglomerado D50/D50<sub>US</sub> de menos do que 1,7.

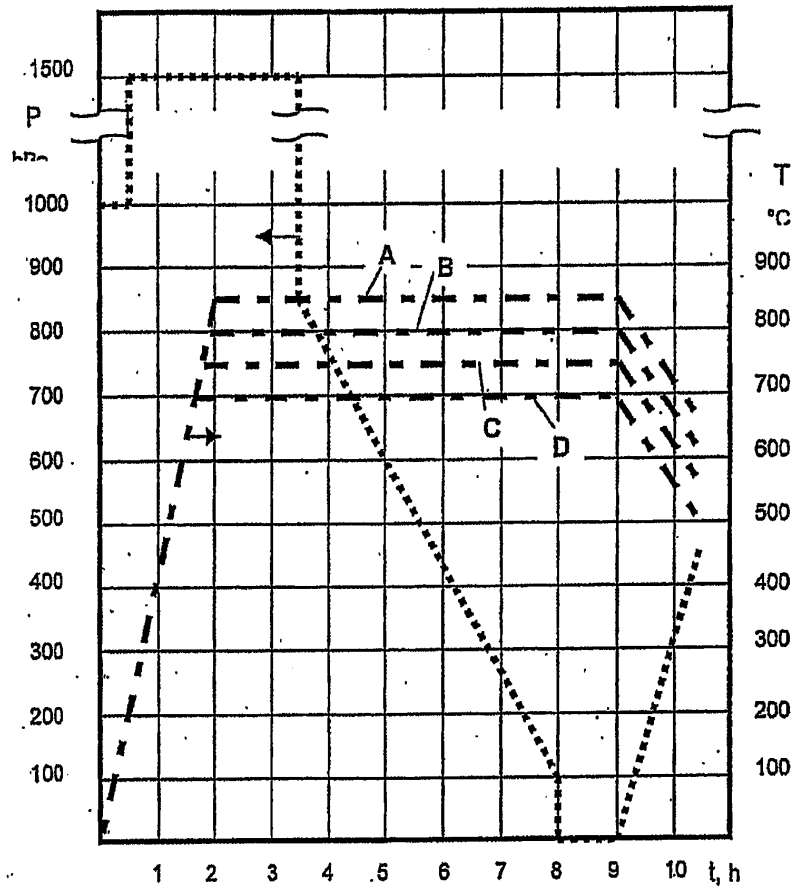


FIG 1

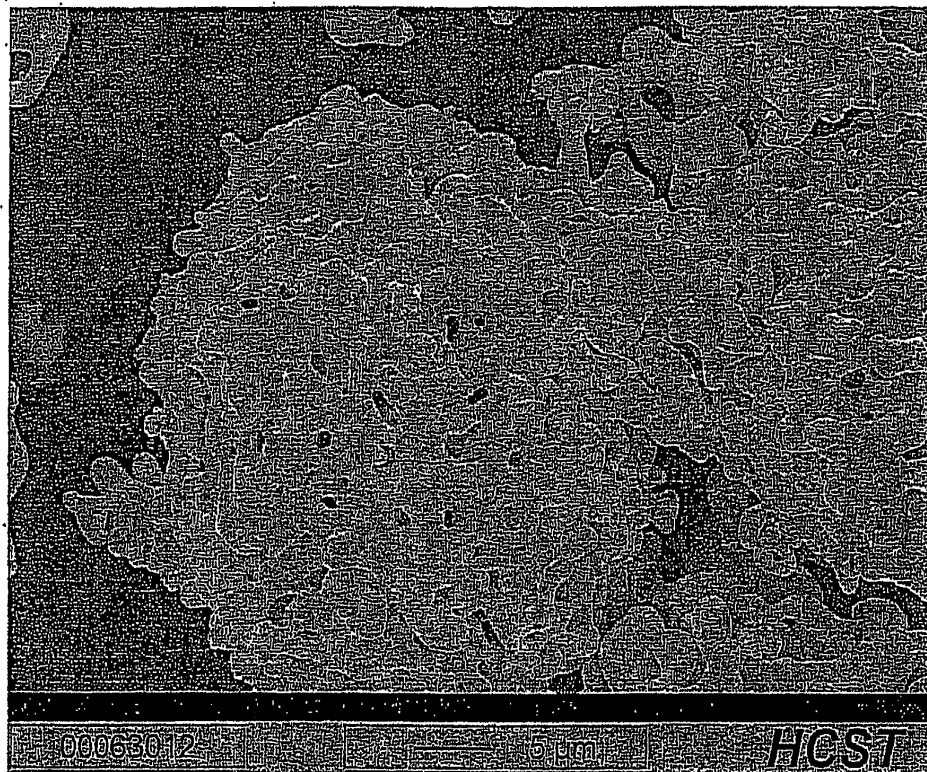


FIG 2

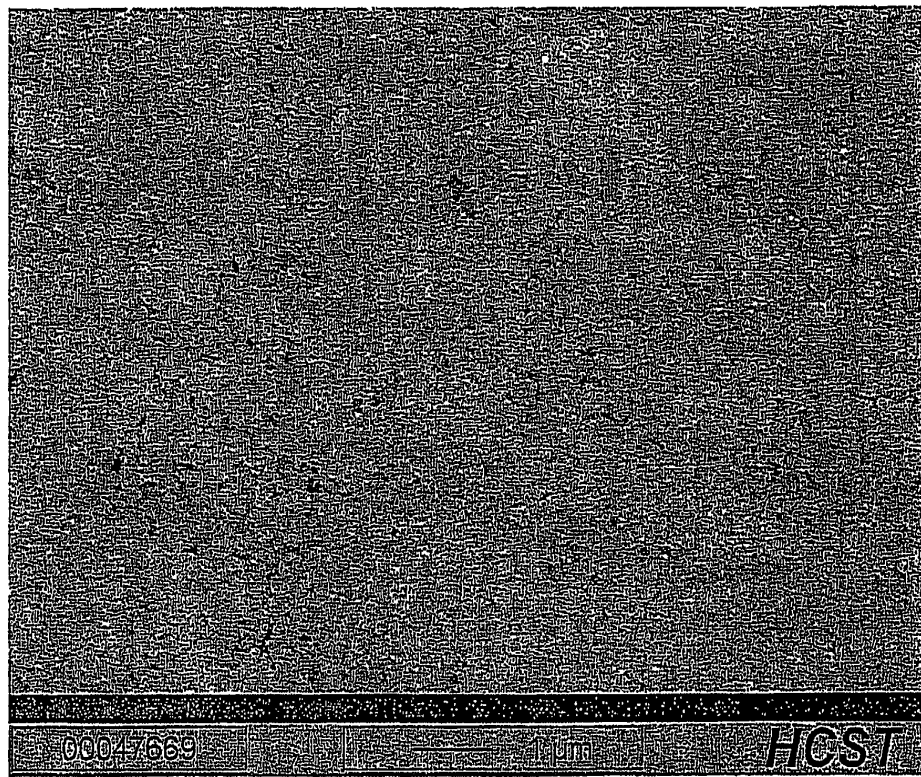


FIG 3



FIG 4

## RESUMO

Patente de Invenção "**PROCESSO PARA A FABRICAÇÃO DE PÓS DE METAL DE VÁLVULA, BEM COMO PÓ DE TÂNTALO E PROCESSO PARA A FABRICAÇÃO DO MESMO**".

- 5           A presente invenção refere-se a um processo para a fabricação de pós de metal de válvula, especialmente de pós de nióbio e de tântalo através da redução dos pós de óxido de metal de válvula correspondentes por meio de metais redutores em forma de vapor e/ou de seus hidretos, preferentemente na presença de um gás portador inerte, sendo que a redução é
- 10   efetuada com uma pressão parcial de vapor do metal/hidreto de metal redutor de 5 até 110 hPa e uma pressão total de menos de 1000 hPa e o pó de tântalo assim obténível com uma alta estabilidade das partículas de aglomerado em pó.