

PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

292 448

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLového
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: 1994 - 179

(22) Přihlášeno: 28.07.1992

(30) Právo přednosti:
31.07.1991 US 1991/738852

(40) Zveřejněno: 16.08.1995

(Věstník č. 8/1995)

(47) Uděleno: 25.07.2003

(24) Oznámeno udělení ve Věstníku: 17.09.2003
(Věstník č. 9/2003)

(86) PCT číslo: PCT/US92/06262

(87) PCT číslo zveřejnění: WO 93/003191

(13) Druh dokumentu: B6

(51) Int. Cl. ⁷:

C 22 C 1/04
H 01 G 9/042

(73) Majitel patentu:

CABOT CORPORATION, Boston, ME, US;

(72) Původce vynálezu:

Fife James A., Bristol, GB;

(74) Zástupce:

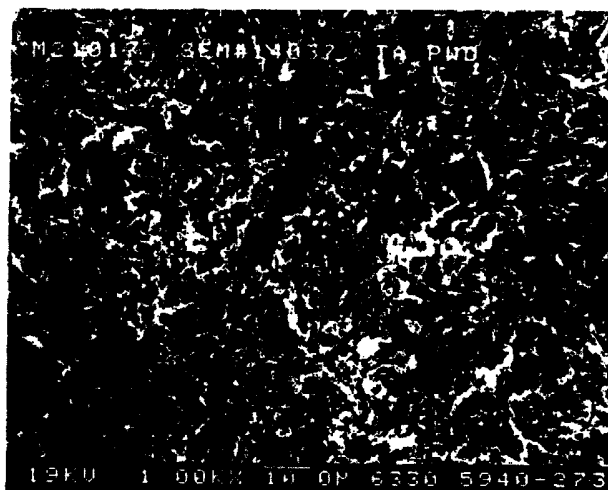
Čermák Karel JUDr. advokát, Národní 32, Praha 1, 11000;

(54) Název vynálezu:

Vločkovitý tantalový prášek a způsob jeho výroby, aglomerovaný vločkovitý tantalový prášek a způsob jeho výroby, a způsob výroby kondenzátorové elektrody

(57) Anotace:

Vločkovitý tantalový prášek, obsahující vločky o redukované velikosti, bez podstatného zahrocení jejich obvodových hran, má průměrnou velikost částic mezi 2 až 55 mikrometry. Vločky redukované velikosti mají specifický povrch BET mezi 0,7 a 5 m²/g a poměr stran D/T, definovaný vzorcem $D/T = (K)(MPS)(BET)$, mezi 2 a 50, kde K = 2, konstanta, MPS = průměrná velikost částic v mikrometrech a BET = specifický povrch podle metody BET v m²/g. Způsob výroby vločkovitého tantalového prášku, který je tekutý a lisovatelný, je-li aglomerován, zahrnuje krok přípravy vločkovitého tantalového prášku z chemicky redukováného tantalového prášku nebo z tantalového prášku připraveného z ingotu, krok křehnutí vločkovitého tantalového prášku a krok rozlámání zkřehlého vločkovitého tantalového prášku na redukovanou velikost bez podstatného zahrocení jeho obvodových hran za vzniku vločkovitého tantalového prášku majícího nižší průměrnou velikost částic, která leží mezi 2 a 55 mikrometry.



CZ 292448 B6

Vločkovitý tantalový prášek a způsob jeho výroby, aglomerovaný vločkovitý tantalový prášek a způsob jeho výroby, a způsob výroby kondenzátorové elektrody

5 Oblast techniky

Vynález se týká vločkovitých tantalových prášků používaných často pro elektrické kondenzátory a způsobů použití takových prášků pro přípravu pelet o nízké hustotě, používaných pro výrobu kondenzátorů. Konkrétněji se vynález týká vločkovitých tantalových prášků, majících specifický poměr stran, které, jestliže se aglomerují, poskytují dobré vlastnosti zpracování, například tekutost, pevnost výlisku a lisovatelnost. Z těchto vločkovitých tantalových prášků se mohou také vytvářet kondenzátory mající nízký rozptyl a vysoké důrazné napětí.

15 Dosavadní stav techniky

Tantalové kondenzátory, vyrobené z tantalového prášku, měly hlavní podíl na miniaturizaci elektronických obvodů a umožnily aplikaci takových obvodů v extrémních prostředích. Tantalové kondenzátory se typicky vyrábějí slisováním aglomerovaného tantalového prášku do formy pelety, sintrováním pelety v píce za vzniku porézního tantalového tělesa (elektrody) a potom podrobením porézního tělesa anodizaci ve vhodném elektrolytu za vzniku kontinuálního dielektrického oxidového filmu na sintrovaném tělese.

Vývoj prášků vhodných pro výrobu tantalových kondenzátorů vycházel z úsilí jak výrobců kondenzátorů, tak zpracovatelů tantalu dosahovat charakteristik požadovaných pro tantalové prášky tak, aby co nejlépe sloužily při výrobě kvalitních kondenzátorů. Takové charakteristiky zahrnují specifický povrch, čistotu, smrštění, pevnost výlisku a tekutost.

Jako první z nich by prášek měl poskytovat adekvátní elektrodový povrch, je-li tvarován do porézního tělesa a sintrován. $\mu\text{FV/g}$ tantalového kondenzátoru je úměrný specifickému povrchu sintrovaného porézního tělesa připraveného sintrováním pelety tantalového prášku, přičemž čím větší je specifický povrch pro sintrování, tím větší je $\mu\text{FV/g}$. Specifický povrch tantalového prášku je vztažen k maximu $\mu\text{FV/g}$ dosažitelnému v sintrovaném porézním tělese.

Čistota prášku je důležitým požadavkem. Kovové a nekovové kontaminace mají sklon degradovat elektrický oxidový film v tantalových kondenzátorech. Zatímco vysoké sintrovací teploty slouží k odstranění některých těkavých nečistot, mají vysoké teploty sklon smršťovat porézní těleso redukcí jeho čistého specifického povrchu a tím i snižovat kapacitu výsledného kondenzátoru. Minimalizace ztráty specifického povrchu za podmínek sintrování, tj. smrštění, je nezbytná za účelem produkce tantalových kondenzátorů s vysokým $\mu\text{FV/g}$.

Tekutost tantalového prášku a pevnost výlisku (mechanická pevnost lisovaných nesintrovaných práškových pelet) jsou také důležitými charakteristikami pro výrobce kondenzátorů pro dosažení efektivní výroby. Tekutost aglomerovaného tantalového prášku je podstatná pro vhodné tlaky při výrobě pelet. Dostačující pevnost výlisku umožňuje manipulaci a transport lisovaného produktu, například pelety bez nadbytečného lámání.

Použitý výraz „peleta“ znamená v tomto popisu porézní hmotu nebo těleso slisovaných tantalových částic. Pevnost výlisku se měří jako mechanická pevnost pelety. Výraz „lisovatelnost“ popisuje schopnost tantalového prášku být lisován do pelety. Tantalový prášek, tvořící pelety, které si udržují svůj tvar a mají dostatečnou pevnost výlisku, aby odolaly obvyklým podmínkám zpracování/výroby bez výrazného rozlámání, má dobrou lisovatelnost.

V současnosti se tantalové prášky vhodné pro použití ve vysoce výkonných kondenzátorech vyrábějí několika postupy. Jeden postup výroby prášku zahrnuje chemickou redukci, např.

redukci fluorotantalátu draselného, K_2TaF_7 , sodíkem. V jiném postupu se prášek vyrábí hydridací taveného (typicky obloukem nebo elektronovým paprskem taveného) tantalového ingotu, mletím hydridovaných šupinek a dehydridací.

5 Jak bylo dříve uvedeno, $\mu FV/g$ tantalové pelety je funkcí specifického povrchu sintrovaného prášku. Většího čistého specifického povrchu může být dosaženo, samozřejmě, zvýšením množství (gramů) prášku na peletu, ale požadavky na náklady a velikost pelety směřovaly vývoj na způsoby zvýšení specifického povrchu tantalového prášku.

10 Jednou z metod navržených pro zvýšení specifického povrchu tantalového prášku je zplošťování práškových částic do tvaru vloček.

Úsilí o zvýšení specifického povrchu výrobou tenčích tantalových vloček bylo zabráněno doprovodnými ztrátami charakteristik zpracování; například u velmi tenké vločky se předpokládá, že 15 má špatné tokové charakteristiky, špatnou lisovatelnost, nízkou pevnost výlisku a nízké pracovní napětí. Tenčí vločky jsou žádoucí, protože by mohly poskytovat méně nákladné pelety o nízké hustotě, které by mohly být použity k výrobě kondenzátorů, majících vysoké průrazné napětí a malé ztráty rozptylem.

20

Podstata vynálezu

Úkolem předloženého vynálezu je poskytnutí způsobu přípravy lámaných vloček tantalového 25 prášku, majících BET specifický povrch a průměrnou velikost částic představovanou rozsahem poměru stran (D/T) od asi 2 do asi 50.

Dalším úkolem tohoto vynálezu je poskytnutí lámaných vloček tantalového prášku s BET speci- 30 fickým povrchem větším než $0,7 \text{ m}^2/g$ a průměrnou velikostí částic v rozmezí vybraném pro poskytnutí poměru stran (D/T) tak, že prášek má vlastnosti vhodné pro použití v ekonomických velmi rychlých postupech pro výrobu tantalových kondenzátorů, s poměrem stran například v rozmezí od asi 2 do 50.

Dalším úkolem předloženého vynálezu je poskytnutí aglomerátu vločkovaného tantalového práš- 35 ku, který má dobré charakteristiky tekutosti a lisovatelnosti.

Dalším úkolem předloženého vynálezu je poskytnutí pelet vločkovaného tantalu o nízké hustotě, 40 majících vysokou pevnost výlisku.

Dalším úkolem předloženého vynálezu je poskytnutí pelet vločkovaného tantalu s nízkou husto- 40 tou, majících sníženou citlivost k teplotám sintrování, tj. pelet, které mohou být sintrovány v širokém rozsahu teplot, vzhledem ke stavu techniky, za vzniku elektrody použitelné v tantalovém kondenzátoru.

Dalším úkolem vynálezu je poskytnutí tantalové elektrody, mající sníženou citlivost k pracov- 45 nímu napětí, tj. dielektrické oxidy mohou být na elektrodách vytvořeny v širokém rozsahu napětí.

Dalším úkolem vynálezu je poskytnutí tantalové elektrody, mající nízký rozptyl a vysoké průraz- 50 né napětí.

Uvedený úkol splňuje vločkovitý tantalový prášek, obsahující vločky o redukované velikosti, bez 50 podstatného zahrocení jejich obvodových hran, mající průměrnou velikost částic mezi 2 až 55 mikrometry, podle vynálezu, jehož podstatou je, že vločky redukovatelné velikosti mají speci- 55 fický povrch BET mezi $0,7$ a $5 \text{ m}^2/g$ a poměr stran D/T , definovaný vzorcem $D/T = (K)(MPS)(BET)$, mezi 2 a 50, kde $K = 2$, konstanta MPS = průměrná velikost částic v mikro- 55 metrech a BET = specifický povrch podle metody BET v m^2/g .

Poměr stran je s výhodou v rozmezí 5 až 20.

Specifický povrch podle metody BET je s výhodou menší než $1,5 \text{ m}^2/\text{g}$.

5

Uvedený úkol dále splňuje aglomerovaný vločkovitý tantalový prášek připravený z vločkovitého tantalového prášku podle vynálezu, přičemž jeho podstatou je, že velikost částic aglomerovaného vločkovitého tantalového prášku je menší než asi $425 \text{ } \mu\text{m}$ (40 mesh).

10

Uvedený úkol dále splňuje způsob výroby vločkovitého tantalového prášku, který je tekutý a lisovatelný, je-li aglomerován, zahrnující krok přípravy vločkovitého tantalového prášku z chemicky redukovaného tantalového prášku nebo z tantalového prášku připraveného z ingotu, krok zkřehnutí vločkovitého tantalového prášku a krok rozlámání zkřehlého vločkovitého tantalového prášku na redukovanou velikost bez podstatného zahrocení jeho obvodových hran za vzniku vločkovitého tantalového prášku majícího nižší průměrnou velikost částic, která leží mezi 2 a 55 mikrometry, podle vynálezu, jehož podstatou je, že vločkovitý tantalový prášek o redukované velikosti má specifický povrch podle metody BET mezi $0,7$ a $5 \text{ m}^2/\text{g}$ a poměr stran D/T , jak je definován vzorcem $D/T = (K)(MPS)(BET)$, mezi 2 a 50, kde $= 2$, konstanta, MPS = průměrná velikost částic v mikrometrech a BET = specifický povrch podle metody BET v m^2/g .

20

Vločkovitý tantalový prášek má s výhodou poměr stran v rozmezí 5 až 20.

Vločkovitý tantalový prášek má s výhodou specifický povrch podle metody BET menší než $1,5 \text{ m}^2/\text{g}$.

25

Způsob dále s výhodou zahrnuje krok aglomerace vloček o redukované velikosti tepelným zpracováním ve vakuu nebo inertoní atmosféře při teplotě v rozmezí $1\,300$ až $1\,600 \text{ }^\circ\text{C}$ za vzniku aglomerovaného tepelně zpracovaného prášku a krok rozlámání uvedeného aglomerovaného tepelně zpracovaného prášku za vzniku aglomerovaného vločkovitého tantalového prášku, majícího velikost částic ne větší než asi $425 \text{ } \mu\text{m}$ (40 mesh).

30

Uvedený úkol dále splňuje způsob výroby kondenzátorové elektrody, podle vynálezu, jehož podstatou je, že zahrnuje lisování vločkovitého tantalového prášku podle vynálezu do pelet a sintrování pelet za vzniku pórovitého tantalového tělesa.

35

Způsob dále s výhodou zahrnuje krok anodizace pórovitého tantalového tělesa pro vytvoření dielektrického oxidového filmu na sintrovaném tělese. Přitom anodizace znamená podrobení kovu elektrolytickému působení jako anody článku pro potažení ochrannou nebo dekorativní vrstvou.

40

Předložený vynález také poskytuje aglomerát výše popsaného tantalového vločkovitého prášku, mající zlepšené charakteristiky tekutosti a lisovatelnosti. Aglomerovaný vločkovitý tantalový prášek podle předloženého vynálezu může být připraven jakýmkoliv obvyklým postupem pro přípravu aglomerátů, jako je například zahřívání tantalových vloček, popsané v předchozích odstavcích, na teplotu asi 1300 až $1600 \text{ }^\circ\text{C}$ v inertoní atmosféře nebo za vakua po dobu asi 30 až 60 minut a rozlámáním výsledného produktu na velikost v rozmezí od asi 40 mesh (otvor síta $425 \text{ } \mu\text{m}$) až 60 mesh (otvor síta $250 \text{ } \mu\text{m}$).

45

Předložený vynález také poskytuje pelety o nízké hustotě, připravené z vločkovitého tantalového prášku a/nebo aglomerátu popsaného v předcházejících odstavcích.

50

Předložený vynález také poskytuje kondenzátorovou elektrodu vytvořenou z pelet popsaných v předcházejících odstavcích. Obecně se kondenzátory připraví sintrováním pelet popsaných výše s anodizací sintrovaných pelet.

55

Přehled obrázků na výkresech

5 Další podrobnosti, objekty a výhody vynálezu a způsobu výroby a použití budou zřejmé z následujícího podrobného popisu a připojených obrázků. Popis na spodní části skenovacího elektronového mikroskopu (SEM) na obrázcích uvádí napětí, zvětšení, např. 400x, a referenční stupnici v mikrometrech.

- 10 Obr. 1 je SEM při zvětšení 1000x, z ingotu získaného vločkovitého tantalového prášku podle stavu techniky, majícího hustotu podle Scotta $13,4 \text{ g/in}^3$ ($0,82 \text{ g/cm}^3$);
- obr. 2 je SEM při zvětšení 1000x, z ingotu získaného vločkovitého tantalového prášku, majícího hustotu podle Scotta $59,8 \text{ g/in}^3$ ($3,65 \text{ g/cm}^3$), připraveného podle vynálezu;
- 15 obr. 3 je SEM při zvětšení 1000x, vločkovitého tantalového prášku podle stavu techniky připraveného podle příkladu II, vzorek H patentu US 3 647 415 Yano a spol., a který je příkladem tantalových vloček, které nejsou připraveny v souladu s poznatkami předloženého patentu;
- 20 obr. 4 je SEM při zvětšení 1000x, vločkovitého tantalového prášku připraveného zpracováním vloček z obr. 3 způsobem podle předloženého vynálezu;
- obr. 5 je SEM při zvětšení 1000x, vločkovitého tantalového prášku podle stavu techniky, připraveného v souladu s příkladem I, vzorek C, patentu US 3 747 415, který je reprezentantem tantalových vloček, zahrnutých v poznatkách tohoto patentu;
- 25 obr. 6 je SEM při zvětšení 500x, vločkovitého tantalového prášku, produkovaného zpracováním vloček podle obr. 5 způsobem podle vynálezu;
- 30 obr. 7 je SEM při zvětšení 1000x, vločkovitého tantalového prášku připraveného podle vynálezu a podobného prášku na obr. 2 a 4 s tím rozdílem, že částice jsou menší a mají asi o jednu polovinu menší tloušťku; a
- 35 obr. 8 je graf, představující distribuci velikosti částic vločkovitého tantalového prášku znázorněného na obr. 3 až 6.

Příklady provedení vynálezu

- 40 Vločkovitý tantalový prášek může být připraven deformováním nebo zploštěním granulárního tantalového prášku. Odborníkům obeznámeným se stavem techniky bude zřejmé, že tuto deformaci je možno provést obvyklými mechanickými technikami za použití kulových mlýnů, tyčových mlýnů, válcových mlýnů a podobně. Vločkovitý tantalový prášek podle předloženého vynálezu může být připraven z konvenčním způsobem připraveného vločkovitého tantalového
- 45 prášku redukcí velikosti vločkových částic tak, že průměrná velikost částic je ve výhodném rozmezí od asi 2 do asi 45 mikrometrů, výhodně asi 3 až asi 20 mikrometrů a BET specifický povrch je v rozmezí od asi 0,5 do asi 5,0 m^2/g , výhodně asi 0,5 až asi 5,0 m^2/g . Proces redukce velikosti může být uskutečněn tak, že se konvenční vločky učiní křehkými obvyklými technikami jako je hydridace, oxidace, ochlazení na nízké teploty a podobně, pro zvýšení lámavosti při
- 50 redukcí velikosti vločkových částí mechanickými způsoby jako je drcení nebo jiné způsoby snižování velikosti. Střední velikost částic a BET specifický povrch jsou, jak zde bylo popsáno, ve vzájemném vztahu a tento vztah může být vyjádřen jako hodnota, tj. poměr stran (D/T). S překvapením bylo zjištěno, že BET specifický povrch může překročit 0,7 až 5,0 m^2/g a je výhodně v rozsahu od asi 0,5 až asi 1,5 m^2/g bez ztráty požadovaných vlastností, pokud se střední

velikost částic upraví tak, že se udržuje poměr stran (D/T) v rozsahu od asi 2 do asi 50, výhodněji asi 5 až asi 20.

V předloženém vynálezu se velikost vloček redukuje bez podstatného zašpičatění periferních hran vloček. V souladu s tím je vločkovitý tantalový prášek podle jednoho provedení vynálezu charakterizován vločkami v podstatě jednotné tloušťky od hrany ke hraně, které zde jsou popisovány jako „lámané vločky“. Tloušťka může být vztažena k hodnotám BET dusíkového specifického povrchu, které jsou typicky v rozmezí od asi 0,5 do asi 1,5 m²/g. Je však třeba mít na paměti, že požadované vlastnosti vloček mohou být také dosaženy s podstatně tenčími vločkami (vyšší BET dusíkové specifické povrchy, např. větší než 1,5), je-li střední velikost částic upravena tak, že udržuje poměr stran menší než asi 50. Preferují se poměry stran v rozsahu od asi 5 do asi 20.

Poměry stran „D/T“ vločkovitých tantalových prášků mohou být vypočteny z jejich střední velikosti částic v mikrometrech a BET (dusík) specifického povrchu v m²/g v souladu s následujícím vzorcem:

$$D/T = (K)(MPS)(BET)$$

kde: K= 2, konstanta,

MPS = střední velikost částic v mikrometrech,

a BET = BET specifický povrch (dusík).

Techniky pro měření MPS a BET jsou detailněji popsány dále.

Porovnání obr. 1 až 8 ilustruje, že vločkovitý tantalový prášek podle předloženého vynálezu je tvořen podstatně menšími částicemi než vločky podle známého stavu techniky. Tantalové vločky podle známého stavu techniky uvedené na obr. 1 byly připraveny ze tříděných 20 x 44 mikrometrových tantalových lupínků získaných z ingotu (tavení elektronovým paprskem). Lupínky byly odplyněny ve vakuové pícce pro odstranění vodíku a prosety sítím 325 mesh (otvor síta 45 μm).

Výsledný materiál byl pak mlet ve vibračním kulovém mlýně po dobu 10 hodin pro zploštění lupínků na vločky. Tyto vločky se kysele louhují nejprve ve směsi HCl/HNO₃ a pak v HF pro odstranění kovových nečistot. Výsledná vločka má hustotu podle Scotta 10,8 g/in³ (0,66 g/cm³) a zahřívá se na 1600 °C po dobu 30 minut za vzniku aglomerovaného materiálu, který se potom čelistmi drtí na aglomeráty o velikosti 40 mesh (otvor síta 425 μm), které mají hustotu podle Scotta 13,4 g/in³ (0,82 g/cm³).

Vločkovitý tantalový prášek podle vynálezu, uvedený na obr. 2, byl připraven z tantalových lupínků o velikosti 325 mesh (otvor síta 45 μm) získaných z ingotu (tavení paprskem elektronů). Lupínky byly odplyněny ve vakuové peci pro odstranění vodíku a prosety sítím 325 mesh (otvor síta 45 μm). Výsledný materiál byl mlet ve vibračním kulovém mlýně po dobu 10 hodin pro zploštění lupínků na vločky. Tyto vločky byly kysele louhovány nejprve ve směsi HCl/HNO₃ a pak v HF pro odstranění kovových nečistot. Výsledná vločka má specifický povrch měřený metodou BET pomocí dusíku o velikosti 0,38 m²/g a hustotu podle Scotta v rozmezí 10 až 15,2 g/in³ (0,61 až 0,93 g/cm³). Tyto vločky se hydridují a zpracují izostatickým lisováním za studena při tlaku 207 MPa pro rozbíjení vloček na menší kousky, které po slisování mají tvar pevné tyčky. Pevná tyčka se drtí v čelistech na vločky o velikosti do 60 mesh (250 μm), které mají specifický povrch měřený metodou BET pomocí dusíku o velikosti 0,54 m²/g a hustotu podle Scotta 59,8 g/in³ (3,65 g/cm³).

Porovnání vločkovitého tantalového prášku uvedeného na obr. 1 (podle dosavadního stavu techniky) a obr. 2 (podle vynálezu) demonstruje skutečnost, že vločka podle vynálezu sestává z podstatně menších částic.

5 Vločkovitý tantalový prášek podle dosavadního stavu techniky podle obr. 3 byl vyroben ze sodíkem redukováného tantalového prášku, který má velikost až do 60 mesh ($<250\ \mu\text{m}$). Prášek byl deformován do vločkovitého tvaru mletím ve vibračním kulovém mlýnu po 10 hodin. Vločky mleté koulemi byly kysele louhovány pro odstranění kovových nečistot za použití 15 % HCl a 2 % HF. Tato metoda odpovídá metodě popsané v patentu US 3 647 415 pro přípravu vzorku H
10 v příkladu II. Hustota podle Scotta výsledné vločky byla $12,54\ \text{g/in}^3$ ($0,77\ \text{g/cm}^3$) a 90 % vloček nemělo žádný rozměr větší než 126 mikrometrů, jak je uvedeno v tabulce 1.

Vločkovitý tantalový prášek podle vynálezu je uveden na obr. 4 a byl vyroben ze sodíkem redukováného tantalového prášku do velikosti 60 mesh ($<250\ \mu\text{m}$). Prášek byl deformován do
15 vločkovitého tvaru mletím ve vibračním kulovém mlýně po dobu 10 hodin. Vločky mleté koulemi byly kysele louhovány pro odstranění kovových nečistot za použití 15 % HCl a 2 % HF. Vločky byly potom zahřívány v uzavřené nádobě až do dosažení teploty asi $850\ ^\circ\text{C}$. Potom byly zahřáté tantalové vločky hydridovány tak, že se nechaly vychladnout na teplotu místnosti při udržování kladného tlaku vodíku $+34,5\ \text{kPa}$. Velikost hydridovaných vloček byla redukována
20 mletím vločkovitého materiálu v nárazovém mlýnu Vortec M1 firmy Vortec Products Co., Long Beach California, USA, při otáčkách 10 000 1/min. Výsledné vločky měly hustotu podle Scotta $21,45\ \text{g/in}^3$ ($1,31\ \text{g/cm}^3$) a asi 90 % vloček nemělo žádný rozměr větší než asi 37 mikrometrů.

Tantalový vločkovitý prášek uvedený na obr. 5 byl vyroben ze sodíkem redukováného tantalového prášku o velikosti do 60 mesh ($<250\ \mu\text{m}$). Tento prášek měl obsah absorbovaného vodíku
25 asi 125 ppm (125 mg/kg). Prášek byl deformován na vločkovitý tvar mletím ve vibračním kulovém mlýnu po dobu 6 hodin. Potom byly vločky rozemleté koulemi kysele louhovány pro odstranění nečistot za použití 15 % HCl a 2 % HF. Výsledné vločky měly hustotu podle Scotta $12,7\ \text{g/in}^3$ ($0,78\ \text{g/cm}^3$) a asi 90 % vloček nemělo žádný rozměr větší než asi 131,8 mikrometrů.
30 Tato metoda odpovídá postupu popsaném v patentu US 3 647 415 pro přípravu vzorku C v příkladu I.

Vločkovitý tantalový prášek podle vynálezu uvedený na obr. 6 byl vyroben ze sodíkem redukováného tantalového prášku do velikosti 60 mesh ($<250\ \mu\text{m}$). Prášek byl deformován na
35 vločkovitý tvar mletím ve vibračním kulovém mlýnu po dobu 6 hodin. Potom byly vločky rozemleté koulemi kysele louhovány pro odstranění nečistot za použití 15 % HCl a 2 % HF. Vločky pak byly zahřívány v uzavřené nádobě, dokud teplota vloček nedosáhla $850\ ^\circ\text{C}$. Potom byly zahřáté tantalové vločky hydridovány tak, že se nechaly vychladnout na teplotu místnosti při udržování kladného tlaku vodíku $+34,5\ \text{kPa}$. Velikost hydridovaných vloček byla redukována
40 mletím vločkovitého materiálu v nárazovém mlýnu Vortec M1 při otáčkách 10 000 1/min. Výsledné vločky měly hustotu podle Scotta $28,30\ \text{g/in}^3$ ($1,73\ \text{g/cm}^3$) a asi 90 % vloček nemělo žádný rozměr větší než asi 23,2 mikrometrů.

Vločkovitý tantalový prášek podle vynálezu uvedený na obr. 7 byl vyroben ze sodíkem redukováného tantalového prášku o velikosti 100 mesh ($150\ \mu\text{m}$). Prášek byl deformován na vločkovitý
45 tvar mletím v organickém rozpouštědle za použití roztíracího kulového mlýnu Model 15S firmy Union Process Inc., Akron Ohio, USA, po dobu 15 hodin na specifický povrch měřený metodou BET pomocí dusíku větší než asi $1,0\ \text{m}^2/\text{g}$, což znamená, že se jedná o tenkou vločku. Potom byly vločky rozemleté koulemi kysele louhovány pro odstranění nečistot za použití 15 % HCl a
50 2 % HF. Vločky pak byly zahřívány v uzavřené nádobě, dokud teplota vloček nedosáhla $850\ ^\circ\text{C}$. Potom byly zahřáté tantalové vločky ochlazeny na teplotu místnosti a hydridovány/zkřehčeny pod vodíkem při tlaku vodíku $+34,5\ \text{kPa}$. Velikost hydridovaných vloček byla potom redukována mletím vločkovitého materiálu v nárazovém mlýnu Vortec M1 při otáčkách 15 000 až 20 000 1/min. Vyšší otáčky byly účinné pro lámání tenkých zkřehčených vloček pro dosažení
55 poměrů stran v požadovaném rozmezí.

Z obr. 8 a 9 a granulometrických údajů uvedených v tabulce 1 je zřejmé, že velikost částic vločky podle vynálezu je podstatně menší, než velikost vločky podle známého stavu techniky. Je také zřejmé, že distribuce velikosti částic vločkovitého prášku podle vynálezu je užší než distribuce velikosti částic vloček podle známého stavu techniky.

Střední velikost částic, specifický povrch měřený metodou BET pomocí dusíku a hustota podle Scotta výše uvedených vločkovitých prášků byly měřeny tak, jak je uvedeno dále.

10 Střední velikost částic:

Distribuce střední velikosti částic vzorků vločkovitého tantalovitého prášku se stanoví za použití MICROTRAC II^R analyzátoru velikosti částic dodávaného na trh firmou Leeds and Northrup Unit of General Signal Corporation, USA. Je to zařízení určené pro měření velikosti částic suspendovaných v kapalině pomocí rozptýleného světla a laserových optických metod. Částice mezi 0,34 a 60 mikrometry se měří množstvím rozptýleného laserového světla a částice mezi 0,12 a 0,34 množstvím rozptýleného monochromatického světla, dopadajícím na fotodetektor. Pomocí počítače stanoví zařízení distribuci střední velikosti částic. Návod k obsluze pro MICROTRAC II^R dále popisuje měřicí metodu.

Čísla vzorků v tabulce 1 (F3 až F6) odpovídají vločkám uvedeným na obr. 3 až 6. Měření uvedená v tabulce 1 byla provedena na granulometru, který je uveden v poznámce pod čarou. Výsledky granulometrové distribuce velikosti částic jsou uvedeny v tabulce 1 a graficky znázorněny na obr. 8. Na obr. 8 nepřerušované čáry označují vločkovitý tantalový prášek podle předloženého vynálezu uvedený na obr. 4 a 6 a přerušované čáry označují vločkovitý prášek podle známého stavu techniky uvedený na obr. 3 a 5.

Přehled údajů v tabulce 1 prozrazuje, že velikost částic vloček podle předloženého vynálezu je podstatně menší než u vloček podle známého stavu techniky, což je v souladu se porovnávacími měřeními síťové distribuce. Dále křivky na obr. 8 a 9 ukazují, že distribuce velikosti částic vloček podle předloženého vynálezu je mnohem užší než u vloček podle známého stavu techniky.

Specifický povrch měřený metodou BET pomocí dusíku:

Specifický povrch vločkovitých tantalových práškových vzorků může být měřen pomocí MONOSORB^R analyzátoru specifického povrchu, který je dodáván na trh firmou Quantachrome Corporation, Syosset, NY, USA. Toto je zařízení určené pro měření množství adsorbátů plynného dusíku adsorbovaného na pevném povrchu snímáním změny v tepelné vodivosti tekoucí směsi adsorbátu a inertního nosného plynu jako je helium. Metody a postupy pro provedení těchto měření jsou popsány v návodu pro obsluhu zařízení Monosorb^R. Všechna BET měření specifického povrchu, která jsou zde uváděna, byla provedena s dusíkatým adsorbátovým plynem.

Hustota podle Scotta:

Tato hustota je stanovena zařízením obsahujícím odměrnou nálevku pro tekoucí prášek, pohárek pro stanovení hustoty a stojan pro nálevku a pohárek, dodávaným na trh jako sada firmou Alcan Aluminum Corp., Elizabeth, NJ, USA. Měření se provádí nalitím vločkovitého vzorku nálevkou do pohárku (niklový, objem jeden krychlový palec) až vzorek pohárek zcela naplní a přetéká přes jeho okraje. Potom se vzorek zarovná špachtlí, bez přechování, takže vzorek je v rovině s okrajem pohárku. Upravený vzorek se přenese na váhy a zváží na nejbližší 0,1 gramu. Hustota podle Scotta je hmotnost kubického palce vzorku.

Tabulka I

Vzorek č.	F3 (st. tech.)	F4	F5 (st. tech.)	F6
distribuce sítím (% zadrženého vzorku)				
% větší než 325 mesh ($>45\ \mu\text{m}$)	61,40	3,34	67,88	1,59
% 325/500 mesh (od 30 do $45\ \mu\text{m}$)	13,08	4,19	8,45	1,24
% menší než 500 mesh ($<30\ \mu\text{m}$)	25,52	92,47	23,67	97,18
hustota podle Scotta				
(g/in ³)	12,54	21,45	12,70	28,30
(g/cm ³)	0,77	1,31	0,78	1,73
granulometrický souhrn ⁺				
(D) 10% ^x	33,5	6,7	41,6	4,6
(D) 50% ^{xx}	83,5	17,4	93,2	11,1
(D) 90% ^{xxx}	126,5	37,0	130,8	23,2

Poznámky:

- 5 + Měřeno na zařízení Compagnie Industrielle Des Laser, Cilas Alcatel Granulometr Model 715.
- 10 x Délka v mikrometrech, která je větší než změřený průměr nejmenších 10 procent objemu částic ve vzorku.
- xx Délka v mikrometrech, která je větší než změřený průměr nejmenších 50 procent objemu částic ve vzorku.
- 15 xxx Délka v mikrometrech, která je větší než změřený průměr nejmenších 90 procent objemu částic ve vzorku.

Aglomerace:

- 20 Vločkovité tantalové prášky jsou aglomerovány jakýmkoliv obvyklým způsobem za účelem poskytnutí produktu, který je vhodný pro následující tváření do pelet, ze kterých mohou být vyráběny kondenzátorové elektrody. Typicky zahrnuje aglomerace zpracování vloček ve vakuu nebo inertní atmosféře při teplotách v rozmezí od asi 1300 do 1600 °C po dobu v rozmezí od asi 30 do 60 minut. Specifická aglomerační technika, která zde byla použita, je popsána dále.
- 25 Aglomeráty byly připraveny použitím vloček uvedených na obr. 3, 4, 5 a 6. Vločky z obr. 3, 4, 5 a 6 byly ve vakuu zahřívány individuálně na teplotu 1440 °C po dobu 30 minut a čelistmi rozdrceny na velikost do 40 mesh ($<425\ \mu\text{m}$). Vločky byly dopovány 100 ppm (100 mg/kg) fosforu a potom podrobeny druhému zahřátí na 1500 °C po dobu 30 minut a rozdrceny čelistmi
- 30 na velikost do 40 mesh ($<425\ \mu\text{m}$). Výsledné vločky byly deoxidovány smísením s 2,5 % práškového hořčíku a zahřívány pod tlakem argonu o velikosti 20,7 kPa na teplotu 950 °C po dobu 320 minut. Výsledné aglomeráty byly kyselé louhovány pro odstranění MgO a přebytku Mg za použití 15 % HNO₃ a potom promyty a sušeny.
- 35 Sklon k toku je velmi špatný a bylo by nepraktické komerčně lisovat pelety z aglomerátů, které netečou.

Výroba pelet a pevnost v tlaku:

5 Aglomerovaný vločkový tantalový prášek se lisuje na obvyklém lisu na pelety bez pomoci pojiv použitím vloženého tantalového drátu. Dva vzorky tantalového prášku, jeden o hmotnosti 1,29 g a druhý o hmotnosti 1,33 g byly separátně zavedeny do lisovnice peletového lisu, mající průměr 6,4 mm. Lis vylisuje peletu o délce 8,4 mm. Použitím výše uvedených hmotností a délek se dosáhne přibližné hustoty vylisku $5,0 \text{ g/cm}^3$.

10 Vločkovitý tantalový prášek uvedený na obr. 7 byl aglomerován a lisován do pelet za podmínek podobných podmínkám popsaným výše. Výsledné pelety měly pevnost vylisku větší než 50 při hustotě $5,0 \text{ g/cm}^3$.

15 I když výše byla uvedena výhodná provedení vločkovitého tantalového prášku podle vynálezu a způsobů jeho výroby, je nutno chápat, že předložený vynález jimi není nijak omezen a je možno jej důrazně v rozsahu předložených nároků obměňovat.

20 PATENTOVÉ NÁROKY

1. Vločkovitý tantalový prášek, obsahující vločky o redukované velikosti, bez podstatného zahrocení jejich obvodových hran, mající průměrnou velikost částic mezi 2 až 55 mikrometry, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že vločky redukované velikosti mají specifický povrch BET mezi 0,7 a $5 \text{ m}^2/\text{g}$ a poměr stran D/T , definovaný vzorcem $D/T = (K)(MPS)(BET)$, mezi 2 a 50, kde

$K = 2$, konstanta,

30 MPS = průměrná velikost částic v mikrometrech a

BET = specifický povrch podle metody BET v m^2/g .

2. Vločkovitý tantalový prášek podle nároku 1, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že poměr stran je v rozmezí 5 až 20.

3. Vločkovitý tantalový prášek podle kteréhokoliv z nároku 1 nebo 2, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že specifický povrch podle metody BET je menší než $1,5 \text{ m}^2/\text{g}$.

40 4. Aglomerovaný vločkovitý tantalový prášek připravený z vločkového tantalového prášku podle kteréhokoliv z nároků 1 až 3, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že velikost částic aglomerovaného vločkovitého tantalového prášku je menší než asi $425 \mu\text{m}$ (40 mesh).

5. Způsob výroby vločkovitého tantalového prášku, který je tekutý a lisovatelný, je-li aglomerován, zahrnující krok přípravy vločkovitého tantalového prášku nebo tantalového prášku z chemicky redukovaného tantalového prášku nebo z tantalového prášku připraveného z ingotu, krok zkřehnutí vločkovitého tantalového prášku a krok rozlámání zkřehlého vločkovitého tantalového prášku na redukovanou velikost bez podstatného zahrocení jeho obvodových hran za vzniku vločkovitého tantalového prášku majícího nižší průměrnou velikost částic, která leží mezi 2 a 55 mikrometry, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že vločkovitý tantalový prášek o redukované velikosti má specifický povrch podle metody BET mezi 0,7 a $5 \text{ m}^2/\text{g}$ a poměr stran D/T , jak je definován vzorcem $D/T = (K)(MPS)(BET)$, mezi 2 a 50, kde

K = 2, konstanta,

MPS = průměrná velikost částic v mikrometrech a

5 BET = specifický povrch podle metody BET v m²/g.

6. Způsob podle nároku 5, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že vločkovitý tantalový prášek má poměr stran v rozmezí 5 až 20.

10 7. Způsob podle nároku 5, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že vločkovitý tantalový prášek má specifický povrch podle metody BET menší než 1,5 m²/g.

15 8. Způsob podle kteréhokoliv z nároků 5 až 7, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že dále zahrnuje krok aglomerace vloček o redukované velikosti tepelným zpracováním ve vakuu nebo inertní atmosféře při teplotě v rozmezí 1300 až 1600 °C za vzniku aglomerovaného tepelně zpracovaného prášku a krok rozlámání uvedeného aglomerovaného tepelně zpracovaného prášku za vzniku aglomerovaného vločkovitého tantalového prášku, majícího velikost částic ne větší než asi 425 μm (40 mesh).

20 9. Způsob výroby kondenzátorové elektrody, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že zahrnuje lisování vločkovitého tantalového prášku podle kteréhokoliv z nároků 1 až 4 do pelet a sintrování pelet za vzniku pórovitého tantalového tělesa.

25 10. Způsob podle nároku 9, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že zahrnuje krok anodizace pórovitého tantalového tělesa pro vytvoření dielektrického oxidového filmu na sintrovaném tělese.

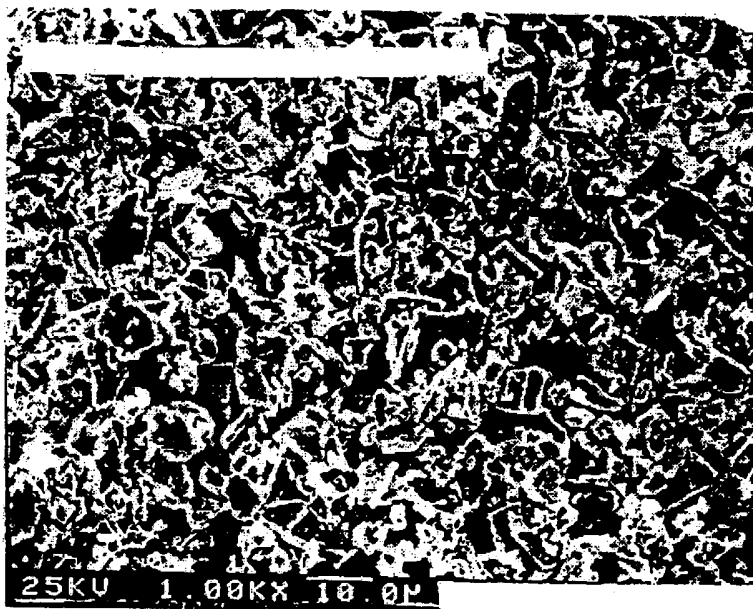
30

5 výkresů

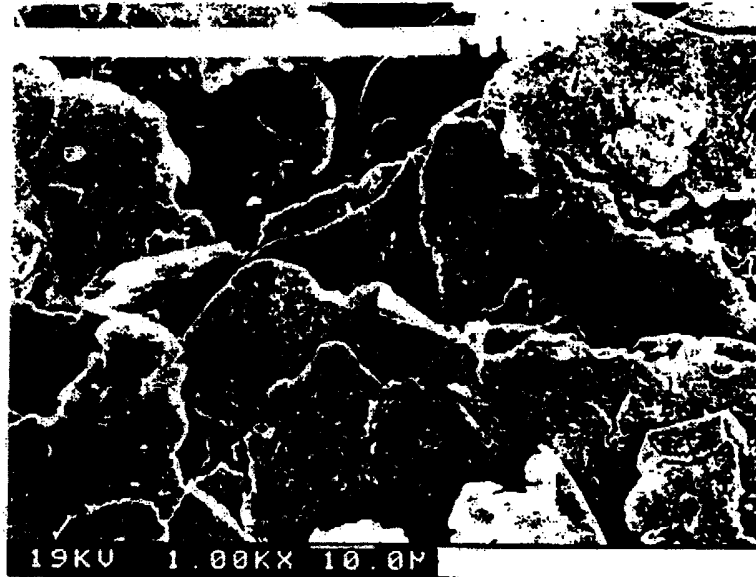
obr. 1 běžná tantalová vločka
zvětšení 1000x



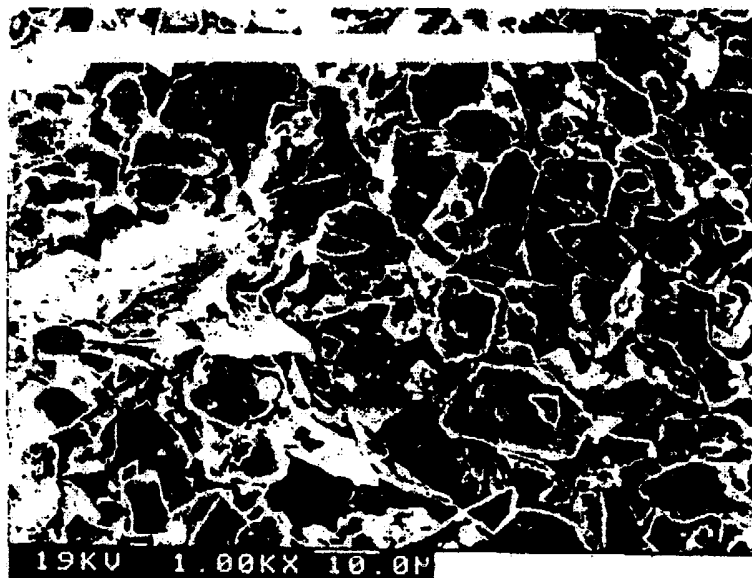
obr. 2 lámaná tantalová vločka
zvětšení 1000x



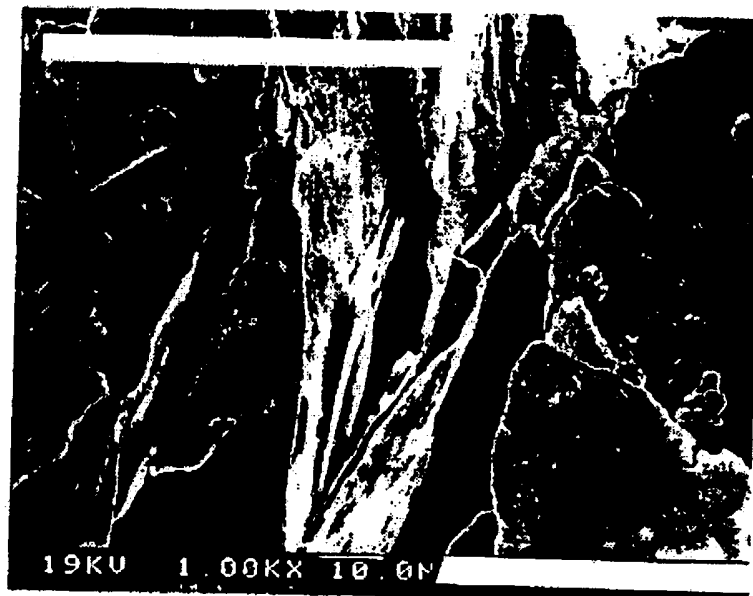
Obr. 3



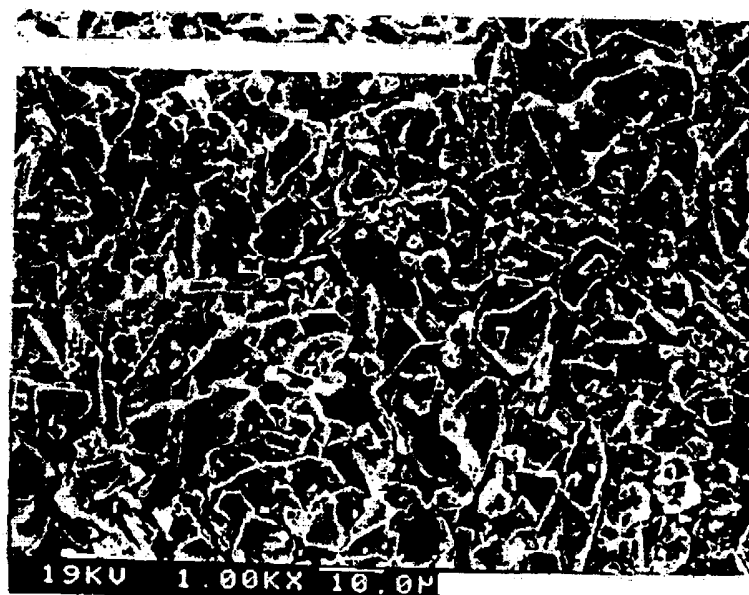
Obr. 4



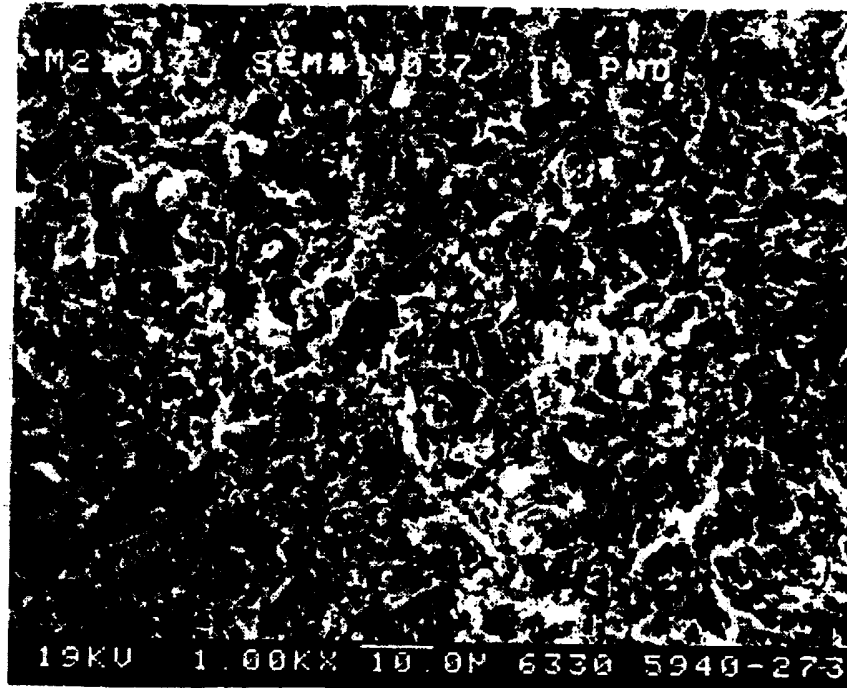
Obr. 5



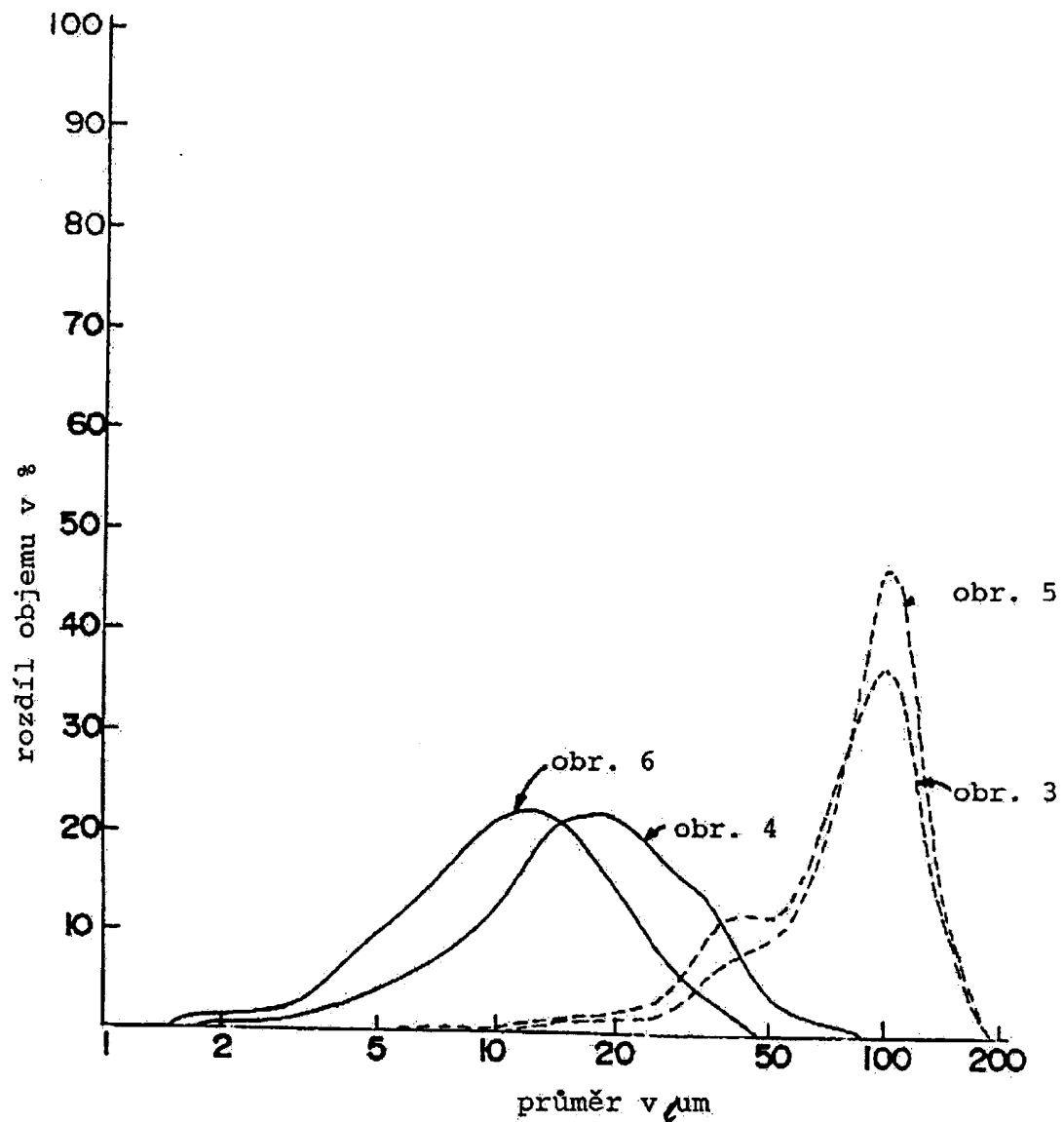
Obr. 6



Obr. 7



rozložení velikosti částic



obr. 8

Konec dokumentu
