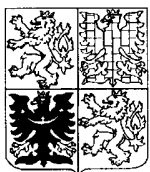


PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **09.02.1998**
(32) Datum podání prioritní přihlášky: **19.02.1997**
(31) Číslo prioritní přihlášky: **1997/19706416**
(33) Země priority: **DE**
(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **16.08.2000**
(Věstník č. 8/2000)
(86) PCT číslo: **PCT/EP98/00698**
(87) PCT číslo zveřejnění: **WO98/37248**

(21) Číslo dokumentu:

1999 - 2961

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl. ⁷:

C 22 C 1/04

H 01 G 9/042

(71) Přihlašovatel:

H. C. STARCK GMBH & CO. KG, Goslar, DE;

(72) Původce:

Reichert Karlheinz, Wolfenbüttel, DE;

Wolf Rüdiger, Vienenburg, DE;

Rawohl Christine, Hildesheim, DE;

(74) Zástupce:

Všetečka Miloš JUDr., Hálkova 2, Praha 2, 12000;

(54) Název přihlášky vynálezu:

**Práškový tantal, způsob jeho výroby, jakož i z
něj získatelné slinuté anody**

(57) Anotace:

Tantalové prášky prosté alkálií a fluoru, s velikostí primárních zrn 50 až 300 nm a s velikostí sekundárních zrn vzniklých slinutím primárních částic, nad 10 µm, ze kterých se mohou slinováním při 1200°C po dobu 10 minut a formování napětím 16 až 30 V získat slinuté anody se specifickým nábojem až 80 000 až 170 000 µmFV/g. Při způsobu výroby tantaliových prášků se směs chloridu tantalu a hydridů alkalických zemin nechá reagovat po zapálení v atmosféře inertního plynu, a vzniklý částečně slinutý porovitý reakční produkt se rozdrtí, promyje minerálními kyselinami a usuší se.

STÁTNÍ ÚSTAV
PRO VÝZKUM
V OBLASTI
FYZIKÁLNÍCH
VÝVOJŮ

Práškový tantal, způsob jeho výroby, jakož i z něj získatelné slinuté anody

Oblast techniky

Tento vynález se týká práškového tantalu, lisovaných nebo slinutých anod získatelných z tohoto práškového tantalu, jakož i způsobu výroby práškového tantalu.

Dosavadní stav techniky

Kovový práškový tantal se obvykle vyrábí redukcí K_2TaF_7 sodíkem. Fyzikální vlastnosti práškových tantalů, jako je například velikost zrna, nebo specifický povrch, se řídí přidáním inertních solí, jako je například KCl, NaCl, NaF. Se stoupajícím podílem inertních solí se výsledný práškový tantal zjemňuje, to znamená, že se tím zvětšuje výsledný povrch kovu. Výkonnost výroby kovového tantalu však se stoupající koncentrací inertních solí klesá.

Po vymytí solí se práškový tantal suší a podrobí se dalšímu čištění zpracováním za vysoké teploty ve vakuu, nebo v atmosféře inertního plynu. Při této aglomeraci se specifický povrch výrazně zmenšuje a obsah kyslíku v prášku se značně zvyšuje. Ten se tepelným zpracováním pomocí redukčně působících kovů, zejména hořčíku, opět odbourá. Dalším důsledkem této desoxidace (těchto desoxidací) je mírné zmenšení povrchu. Pro optimalizaci elektrických vlastností kondenzátorů, vyrobených z těchto práškových tantalů, se do práškového tantalu přidávají dotující přísady, obsahující fosfor, a/nebo bor.

Elektrické vlastnosti práškových tantalů, jako se specifický náboj, nebo svodový proud, se zkoušejí na lisované, slinované a pak anodicky oxidované, to znamená formované anodě. Specifický náboj, vyjádřený v $\mu\text{FV/g}$, je mírou kapacity kondenzátoru a chová se přímo úměrně k povrchu kovu. Svodový proud, vyjádřený v $\text{nA}/\mu\text{FV}$, je indikátorem toho, jak dobře udrží kondenzátor svůj náboj.

Při obvyklé technicky prováděné redukci K_2TaF_7 sodíkem v solné tavenině se hospodárně vyrábějí kondenzátorové prášky se specifickými náboji od 18 000 do 70 000 $\mu\text{FV/g}$. Pro docílení kondenzátorů s vysokou kapacitou potřebný tantalový prášek s malou velikostí primárních částic je potřebné, provádět redukci K_2TaF_7 sodíkem ve větším zředění (zředovací soli KCl , KF , NaCl), která vede k menším aglomerátům (velikost sekundárních částic 1 až 5 μm při velikosti primárních částic 0,3 μm). Malé rozměry aglomerátů vyvolávají potřebu tepelné aglomerace práškového tantalu (předslinování), při které se jednak odstraní nežádoucí nečistoty, jednak se ale dále sníží specifický povrch. Pórovitá struktura aglomerátů, výhodná pro výrobu kondenzátorů, již se po formování získají kondenzátory s nízkým svodovým proudem, se sice zachová, ale docílují se teprve několikanásobným předslinováním s rozmělnováním agregátů odtahováním mezi procesy slinování. Práškové tantaly pro kondenzátory s nejvyšší kapacitou jsou popisovány v DE 195 36 013 A1. U slinutých anod z nich vyrobených při upuštění od jinak obvyklých tepelných aglomeračních kroků byly docíleny specifické náboje až 91 810 $\mu\text{FV/g}$. Tyto práškové tantaly vykazují rušivé nečistoty, jako je například fluorid, v koncentracích > 100 ppm. Část vysokého obsahu fluoridu se odbourává při slinování anod. Při tom uvolněné fluoridy vyvolávají ve slinovacích pecích tepelné koroze. Fluorid, zbývající v tantalové anodě, pravděpodobně

vyvolává značně zvýšené svodové proudy. Tak práškový tantal, vyrobený podle příkladu 6 z DE 195 36 013 A1, má obsah F 460 ppm a obsah Mg 200 ppm. Dále mají tyto prášky nevýhodu v tom, že jejich sypná hustota je příliš nízká a mez pevnosti z nich vylisovaných anod je proti běžně dostupným práškům příliš nízká. Proto tyto prášky dosud nedosáhly technického významu. Dále mají tyto prášky nevýhodu v tom, že ještě obsahují zbytková množství alkálií, které značně zhoršují svodové proudy, i když jejich množství je v oblasti ppm.

Velmi jemnozrnné prášky se získávají redukcí TaCl_5 vodíkem v plynné fázi. Při tom se získají již netekoucí, v podstatě diskretní prášky. V důsledku technicky obtížného zpracování tyto prášky do technologie kondenzátorů nepronikly.

Úkolem vynálezu je poskytnout práškový tantal, který nemá uvedené nevýhody. Dalším úkolem tohoto vynálezu je poskytnout hospodárný způsob výroby práškového tantalu s nejvyššími kapacitami.

podstata vynálezu

Nyní se zjistilo, že zapálením směsi chloridu tantaličného a hydridu hořčíku se získají již předslinuté velmi jemnozrnné práškové tantaly (aglomeráty), které jsou velmi vhodné pro výrobu vysokokapacitních kondenzátorů. V důsledku rychle probíhající reakce, která je ukončena již po několika minutách, vznikají i bez použití zředovacích solí velmi malé primární částice s typickými velikostmi od 50 do 300 nm, které se v důsledku vysokého podílu tantalu v reakční směsi dostávají do styku, a během krátké reakční doby se díky své vysoké slinovací aktivitě slinují. Vzniká pěnovitý, částečně slinutý koláč s otevřenými póry, z něhož

se rozdrčením a proséváním získají výtečně tekoucí aglomeráty se střední velikostí sekundárních částic od 10 do 50 μm nebo více, které po promytí a usušení vykazují velmi vysoké specifické povrchy od 1,5 do 10 m^3/g podle BET.

V souladu s výše uvedeným je předmětem předkládaného vynálezu způsob výroby práškového tantalu zapálením směsi chloridu tantaličného a hydridu hořčíku v atmosféře zemního plynu a následné vymývání reakčního produktu minerálními kyselinami.

Reakce homogenizované směsi chloridu tantaličného a hydridu hořčíku se výhodně provádí v tantalové redukční nádobě. Dále se při tom výhodně do horní vrstvy této homogenizované směsi uloží tenký tantalový drát jako zápalka, který se zvláště elegantně přechodně spojí s vnějším zdrojem nízkého napětí a rozžhaví se do červena. Toto zápalné uspořádání se vloží do ochranné komory, proplachované argonem. Po ochlazení reakčního produktu, který je v důsledku silně exotermní reakce rozpálen do běla, a který je ve formě částečně slinutého pórovitého koláče, se tento rozdrtí na hrubo, promyje minerálními kyselinami a usuší. Jako promývací kapalina se výhodně použije roztok kyseliny sírové a peroxidu vodíku. Promývání pokračuje tak dlouho, až je promývací voda prostá chloridů.

Množstevní poměr výchozích látek pro reakční směs není kritický, protože pro redukci jsou k dispozici jak hořčík, tak i vodík po odštěpení z hydridu hořčíku. Na jeden mol pentachloridu se v souladu s tím mohou použít 1,25 až 3 moly hydridu hořčíku. V důsledku nízké teploty varu chloridu tantaličného a nízké rozkladné teploty hydridu hořčíku se však při nízkém molovém poměru výchozích surovin pozorují ztráty

na výtěžku. Proto je výhodný molový poměr chloridu tantaličného k hydridu hořčíku 2 až 3. Při tom se docílují výtěžky od 80 do 90 % na použitý tantal. Očekává se, že se výtěžky mohou ještě dále zvýšit, když reakce proběhne pod tlakem, například v autoklávu.

Jako redukční prostředek se výhodně používá hydrid hořčíku o vzorci MgH_x , kde x je větší než 1,2, obzvláště výhodně větší než 1,6.

Pomocí vynálezu se poprvé získaly práškové tantaly, tvořené slinutými primárními částicemi, kde primární částice mají velikost od 30 do 300 nm, výhodně od 30 do 150 nm, obzvláště výhodně méně než 100 nm, a kde slinutím primárních částic získané sekundární částice vykazují velikost D-50 nad 10 μm , výhodně nad 13 μm .

Hodnota D-50 se při tom stanovuje po ošetření ultrazvukem po dobu 15 minut k desaglomeraci metodou Mastersizer podle ASTM B 822.

V důsledku struktury sekundárních částic prášků podle vynálezu vykazují tyto vynikající tekutost, která je významná pro další zpracování. Hodnoty tekutosti, stanovené zkušebním přístrojem tekutosti Hall Flow ASTM-B-213, činí u prášků podle vynálezu při použití nálevky 2,54 mm 100 až 140 sekund, u nálevky 5,08 mm hodnoty 15 až 25 sekund.

Prášky podle vynálezu jsou dále prosté alkálií a fluoridů. Zejména obsahy alkálií leží pod 2 ppm a obsahy fluoridů pod tolerovatelnou hranicí 20 ppm, výhodně pod 5 ppm. Fluor, sodík a draslík jsou zejména v prášcích podle vynálezu obecně neprokazatelné. Obsahy kyslíku činí 4 000 až

20 000 ppm.

Specifický povrch podle BET je v rozmezí od 1,5 do 10 m²/g, výhodně nad 2 m²/g, obzvláště výhodně mezi 3 a 6 m²/g.

Podle jedné výhodné formy provedení vynálezu se do reakční směsi již před zapálením přidávají látky brzdící růst zárodků a brzdící slinování, takže výsledný prášek je jimi dotován. Jako dotovací prostředky jsou výhodné látky, obsahující fosfor, a/nebo dusík.

Práškové tantaly podle vynálezu tedy výhodně mají obsahy fosforu od 30 do 2000 ppm, výhodně od 300 do 2000 ppm. Obsah dusíku výhodných práškových tantalů podle vynálezu může činit 100 až 15 000 ppm, obzvláště nejméně 500 ppm dusíku.

Jako fosforový dotovací prostředek se výhodně používá elementární fosfor, výhodně jako práškový červený fosfor. Dotovací prostředek se může přidávat v množství až 5000 ppm zápalné směsi.

Jako dusíkatý dotovací prostředek jsou vhodné amonné soli s těkavou složkou aniontu, jako je například chlorid amonný, nebo též dusík, nebo amoniak.

Při současném dotování dusíkem a fosforem se mohou jako dotovací prostředek výhodně použít fosforečnany amonné.

I když byl vynález vyvinut s použitím hydridu hořčíku jako redukčního prostředku, je nutné vycházet z toho, že jako redukční prostředek se může též použít hydrid vápníku.

Hydrid vápníku se od hydridu hořčíku liší v podstatě tím, že se rozkládá již při nižší teplotě od 280 do 300 °C, avšak má teplotu tavení nad 1000 °C. Je však nutné vycházet z toho, že reakce po zapálení probíhá tak rychle, že mezistav, který je vyznačen rozkladem hydridu hořčíku, nemá na reakci žádný podstatný vliv. Mohou se očekávat pouze nevýznamné vlivy na reakční produkt. Obecně řečeno je předmětem vynálezu způsob výroby práškového tantalu zapálením směsi chloridu tantaličného a hydridů alkalických zemin, přičemž směs případně obsahuje dotovací prostředky, obsahující fosfor a/nebo dusík.

Po ukončené reakci se takto získaný práškový tantal izoluje promytím minerální kyselinou, jako je například kyselina sírová, zejména s přísadou peroxidu vodíku. Takto promytý práškový tantal, prostý chloridů, se může zatížit za účelem dalšího dotování prostředky, obsahujícími fosfor. Když je obsah kyslíku při předem zadaném specifickém povrchu po usušení v požadované koncentraci, může se materiál bez dalšího zpracování použít přímo k výrobě tantalových kondenzátorů. Když se požaduje snížení koncentrace kyslíku v práškovém tantalu, izolovaný a usušený práškový tantal se výhodně podrobí desoxidaci. Ta probíhá výhodně přísadou přimíšených hořčíkových hoblin při nižší teplotě od 650 do 900 °C, výhodně od 750 do 850 °C, v době od ½ hodiny do 10 hodin, výhodně od 2 do 4 hodin. Takto získaný práškový tantal se pak zbaví zbytků hořčíku promytím minerální kyselinou s případným přídavkem peroxidu vodíku a usuší se. Jako vhodná se ukázala zejména kyselina sírová. Po vyloužení zbytků hořčíku může dojít znovu k dotování fosforem. To se může výhodně provést smočením roztokem daného dotovacího prostředku. Obsah kyslíku v práškovém tantalu, používaném pro výrobu tantalových kondenzátorů, je výhodně při daném

specifickém povrchu mezi 4 000 a 20 000 ppm. Dále se výhodně upraví obsah dusíku na hodnoty od 100 do 15 000 ppm, což se dociluje zejména během desoxidace přísadou amoniaku. "Desoxidace" se výhodně provádí i tehdy, když je obsah kyslíku v prášku již v požadovaném rozmezí. "Desoxidace" pak slouží k redukci zbytků hořčíku a chloru z reakce zápalné směsi. Přítomnost hořčíku při tom způsobuje, že při šetrném tepelném zpracování do prášku nedifunduje žádný další kyslík. Slinuté anody, vyrobené z odpovídajících práškových tantalů, se vyznačují nízkými svodovými proudy, výhodně $< 2 \text{ nA}/\mu\text{FV}$, výhodně zejména méně než $1 \text{ nA}/\mu\text{FV}$.

Práškový tantal podle vynálezu se dále vyznačuje tím, že je vhodný pro výrobu elektrolytických kondenzátorů se specifickým nábojem 120 000 až 180 000 $\mu\text{FV/g}$ při specifickém svodovém proudu nižším než $2 \text{ nA}/\mu\text{FV}$ desetiminutovým slinováním při teplotě od 1100 °C do 1300 °C a formováním při 16 V.

Z práškového tantalu podle vynálezu se mohou získat lisované anody, které mají překvapivě vysokou mez pevnosti. Tyto lisované anody jsou rovněž předmětem vynálezu. Mez pevnosti těchto lisovaných anod podle vynálezu, měřená podle Chatillona při stupni slisování 5 g/cm^3 , činí mezi 3 a 8 kg, výhodně mezi 4 a 7 kg. Zkoušení se při tom provádělo na válcových lisovaných zkušebních anodách s hmotností 0,521 g, průměrem 5,1 mm a délkou 5,1 mm a stupněm slisování $5,0 \text{ g/cm}^3$. Lisované anody, získané podle DE 1 9536 013 A1, naproti tomu vykazují mez pevnosti pouze $< 4 \text{ kg}$.

Slinuté anody, vyrobené z práškového tantalu podle vynálezu, získané 10 minutovým slinováním prášku při teplotách od 1 150 do 1 300 °C a formováním při 16 - 30 V,

vykazují specifické náboje od 80 000 do 170 000 $\mu\text{FV/g}$, výhodně od 90 000 do 160 000 $\mu\text{FV/g}$. Obzvláště výhodně činí svodové proudy těchto slinutých anod podle vynálezu $\leq 2 \text{ nA}/\mu\text{FV}$.

Příklady provedení vynálezu

P ř í k l a d 1

1.krok: Redukce

Směs 200 g TaCl_5 a 22 g MgH_2 (obsah MgH_2 90 %) se rozdělila na tři stejné dávky a ty se odděleně od sebe uvedly elektrickým zapálením do reakce pod argonovou atmosférou. Při tom se uvolnil chlorovodík. Reakce proběhly během několika málo minut.

2.krok: Promývání a sušení

Vychladlý reakční produkt se po prosátí na síti s velikostí ok 400 μm promýval roztokem kyseliny sírové a peroxidu vodíku, až byla promývací voda prakticky prostá chloridů. Materiál se opakovanou dekantací zbavil většiny kyseliny a na nuči se vodou vymyl od zbytků kyseliny, šetrně se usušil při 45 °C a prosil na méně než 220 μm .

Takto vyrobený práškový tantal vykazoval následující analytické údaje:

Kyslík	3,3 %
Hořčík	1770 ppm
Sodík	< 1 ppm

Draslík	< 1 ppm
Fluorid	< 2 ppm
Chlorid	361 ppm

Velikost zrna pomocí Fisher Sub Sieve Sizer	0,37 μm
Sypná hmotnost podle Scotta	0.58 g/cm^3
Specifický povrch podle BET (Quantasorb 3-Punkt)	9,12 m^2/g
Mastersizer (ASTM-B-822)	D 10 1,03 μm
Úprava ultrazvukem 15 min.	D 50 10,50 μm
	D 90 32,33 μm

Získané množství kovového tantalu: 74 g, což odpovídá
výtěžku 73,7 %.

3.krok: Desoxidace a kyselé loužení

40 g primárního prášku se smíchalo s 7,8 g hořčíkových hoblin (dvojnásobek stechiometrického množství, počítáno na obsah kyslíku) a v zakryté tantalové lodičce se v trubkové peci udržovalo po dobu 2 hodin při 900 °C pod ochranným plynem (argon). Po ochlazení se materiál pozvolným vpouštěním vzduchu po asi 18 hodin pasivoval, takže se s ním mohlo bez nebezpečí manipulovat na vzduchu. Zbytky hořčíku se z práškového tantalu rozpustily roztokem, obsahujícím 8 % kyseliny sírové a 1,8 % peroxidu vodíku. Pak se materiál vodou zbavil kyseliny, usušil a prosil na < 220 μm .

Analýza:

Kyslík	7700 ppm
Dusík	2600 ppm
Specifický povrch dle BET (Quantasorb 3-Punkt)	2,35 m^2/g

Výsledný prášek se slisoval na anody, slinoval a formoval, aby se pak stanovily specifické náboje a svodové proudy. Podmínky pro výrobu anod, jakož i na nich naměřené elektrické vlastnosti jsou uvedené v tabulce 2 (viz vzorek 1).

P ř í k l a d 2

1.krok: Redukce

Směs 200 g TaCl_5 a 22 g MgH_2 (obsah MgH_2 90 %) se uvedla elektrickým zapálením do reakce pod argonovou atmosférou.

2.krok: Promývání a sušení

Viz příklad 1.

Takto vyrobený práškový tantal vykazoval následující analytické údaje:

Kyslík	2,2 %
Hořčík	730 ppm
Sodík	<1 ppm
Draslík	<1 ppm
Fluorid	<2 ppm
Chlorid	409 ppm

Velikost zrna pomocí Fisher Sub Sieve Sizer	0,33 μm
Sypná hmotnost podle Scotta	0,78 g/cm^3
Specifický povrch podle BET (Quantasorb 3-Punkt)	4,73 m^2/g
Mastersizer (ASTM-B-822)	D 10
	0,94 μm

Úprava ultrazvukem 15 min.	D 50	9,84 μm
	D 90	31,88 μm

Získané množství kovového tantalu: 151 g, což odpovídá
výtěžku 69 %.

3.krok: Dotování a nízkoteplotní desoxidace, jakož i loužení
kyselinou

110 g práškového tantalu se smíchalo s 7,26 g hořčíkových hoblin (dvojnásobek stechiometrického množství, počítáno na obsah kyslíku) a v zakrytém tantalovém kelímku se zahřívalo v retortě po 2 hodiny na 850 °C pod ochranným plynem (argon). Po ochlazení se materiál pozvolným vpouštěním vzduchu po asi 18 hodin pasivoval, takže se s ním mohlo na vzduchu bezpečně zacházet. Zbytky hořčíku se rozpustily roztokem, obsahujícím 8 % kyseliny sírové a 1,8 % peroxidu vodíku. Pak byl práškový tantal vodou zbaven kyseliny a materiál, vlhký z nuče, se dotoval napouštěním 11 ml roztoku dihydrogenfosforečnanu amonného, který obsahoval 1 mg P v ml, na 100 ppm fosforu, usušil se a prosil na velikost < 220 μm .

Analýza:

Kyslík	7550 ppm
Mg	80 ppm
Dusík	2820 ppm
Cl	59 ppm
Spec. povrch podle BET (Quantasorb 3-Punkt)	2,2 m^2/g

Výsledný prášek se slisoval na anody, slinoval a for-

moval, aby se pak stanovil specifický náboj a svodové proudy. Podmínky pro výrobu anod, jakož i na nich naměřené elektrické vlastnosti jsou uvedené v tabulce 2 (viz vzorek 2).

4.krok: Nová desoxidace a loužení kyselinou, nové dotování

70 g výše získaného materiálu se smíchalo s 1,6 g hořčíkových hoblin, jak bylo popsáno v kroku 3, znovu se 2 hodiny desoxidovalo po dobu 2 hodin při 850 °C, pak se zpracovalo roztokem, obsahujícím 8 % kyseliny sírové a 1,8 % peroxidu vodíku, promytím se zbavilo kyseliny a ještě jednou dotovalo 50 ppm fosforu, takže celkový obsah fosforu nyní činil 150 ppm.

Analýza:

Kyslík	6170 ppm
Mg	60 ppm
Dusík	3210 ppm
Spec. povrch podle BET (Quantasorb 3-Punkt)	1,75 m ² /g

Výsledný prášek se slisoval na anody, slinoval a formoval, aby se pak stanovil specifický náboj a svodové proudy. Podmínky pro výrobu anod, jakož i na nich naměřené elektrické vlastnosti jsou uvedené v tabulce 2 (viz vzorek 2B).

P ř í k l a d 3

1.krok: Redukce

Směs 1000 g TaCl₅ a 115,5 g MgH₂ (obsah MgH₂ 90 %) se dotovala 71 mg červeného fosforu a pak se uvedla do reakce,

jako v příkladu 2.

2.krok: Promývání a sušení

Viz příklad 1.

Práškový tantal vykazoval tyto analytické údaje:

Kyslík	2,6 %
Dusík	2820 ppm
Fosfor	150 ppm
Hořčík	14 ppm
Sodík	<1 ppm
Draslík	<1 ppm
Fluorid	<2 ppm
Chlorid	784 ppm

Velikost zrna pomocí Fisher Sub Sieve Sizer	0,34 μm
Sypná hmotnost podle Scotta	0,82 g/cm^3
Specifický povrch podle BET (Quantasorb 3-Punkt)	5,74 m^2/g
Mastersizer (ASTM-B-822)	D 10 0,87 μm
Úprava ultrazvukem 15 min.	D 50 10,12 μm
	D 90 30,19 μm

Získané množství kovového tantalu: 329 g, což odpovídá
výtěžku 65 %.

Výsledný prášek se slisoval na anody, slinoval a formoval, aby se pak stanovil specifický náboj a svodové proudy. Podmínky pro výrobu anod, jakož i na nich naměřené elektrické vlastnosti jsou uvedené v tabulce 2 (viz vzorek 3A).

3.krok: Nízkoteplotní desoxidace, jakož i loužení kyselinou

100 g práškového tantalu se smíchalo s 7,8 g hořčíkových hoblin (dvojnásobek stechiometrického množství, počítáno na obsah kyslíku) a podrobilo se desoxidaci při 750 °C po dobu 4 hodin, jak bylo popsáno v příkladu 2. Zbytky hořčíku se rozpustily roztokem s 26 % kyseliny sírové a 6 % peroxidu vodíku. Materiál se vodou zbavil kyseliny, sušil při 45 °C, prosil na velikost pod 220 μm a homogenizoval.

Analýza: Kyslík	9770 ppm
Dusík	6090 ppm
Spec. povrch podle BET (Quantasorb 3-Punkt)	3,12 m^2/g

Výsledný prášek se slisoval na anody, slinoval a formoval, aby se pak stanovil specifický náboj a svodové proudy. Podmínky pro výrobu anod, jakož i na nich naměřené elektrické vlastnosti jsou v tabulce 2 (viz vzorek 3B).

4.krok: Dotování

Část desoxidovaného prášku se dodatečně dotovala napuštěním roztokem dihydrogenfosforečnanu amonného na 150 ppm fosforu, usušila se a prosila na < 220 μm .

Výsledný prášek se slisoval na anody, slinoval a formoval, aby se pak stanovil specifický náboj a svodové proudy. Podmínky pro výrobu anod, jakož i na nich naměřené elektrické vlastnosti jsou uvedené v tabulce 2 (viz vzorek 3C).

P ř í k l a d 4

1.krok: Redukce

Směs 300 g TaCl_5 a 63 g MgH_2 (obsah MgH_2 90 %) se dotovála 151 mg červeného fosforu (=151 mg P) a pak se uvedla do reakce, jako v příkladu 2. Spálení proběhlo při sníženém proudu argonu. V důsledku toho byla během redukce docílena částečná nitridace dusíkem ze vzduchu.

2.krok: Promývání a sušení

Viz příklad 1.

Práškový tantal vykazoval tyto analytické údaje:

Kyslík	1,2 %
Dusík	1,2 %
Fosfor	680 ppm
Hořčík	1200 ppm
Sodík	<1 ppm
Draslík	<1 ppm
Fluorid	<2 ppm
Chlorid	71 ppm

Velikost zrna pomocí Fisher Sub Sieve Sizer	0,57 μm
Sypná hmotnost podle Scotta	1,05 g/cm^3
Specifický povrch podle BET (Quantasorb 3-Punkt)	3,99 m^2/g
Mastersizer (ASTM-B-822)	D 10 1,09 μm
Úprava ultrazvukem 15 min.	D 50 13,63 μm
	D 90 40,18 μm

Získané množství kovového tantalu: 129 g, což odpovídá
výtěžku 85 %.

3.krok: Nízkoteplotní desoxidace, jakož i loužení kyselinou

75 g práškového tantalu se smíchalo s 2,7 g hořčíkových
hoblin (dvojnásobek stechiometrického množství, počítáno na
obsah kyslíku) a podrobilo se desoxidaci při 750 °C po dobu
4 hodin, jako v příkladu 2, a jako v příkladu 1 se zpracova-
lo kyselinou.

Analýza:

Kyslík	12000 ppm
Mg	85 ppm
Dusík	12000 ppm
Cl	23 ppm
Spec. povrch podle BET (Quantasorb 3-Punkt)	3,92 m ² /g

Výsledný prášek se slisoval na anody, slinoval a for-
moval, aby se pak stanovil specifický náboj a svodové prou-
dy. Podmínky pro výrobu anod, jakož i na nich naměřené
elektrické vlastnosti jsou uvedené v tabulce 2 (viz vzorek
4).

P ř í k l a d 5

1. krok: Redukce

Směs 300 g TaCl₅ a 63 g MgH₂ (obsah MgH₂ 90 %) a 76 mg
červeného fosforu se uvedla do reakce, jako v příkladu 4.

2.krok: Promývání a sušení

Viz příklad 1.

Práškový tantal vykazoval tyto analytické údaje:

Kyslík	1200 ppm
Dusík	14000 ppm
Fosfor	360 ppm
Hořčík	460 ppm
Sodík	<1 ppm
Draslík	<1 ppm
Fluorid	<2 ppm
Chlorid	71 ppm

Sypná hmotnost podle Scotta		1,18 g/cm ³
Specifický povrch podle BET (Quantasorb 3-Punkt)		3,35 m ² /g
Mastersizer (ASTM-B-822)	D 10	1,73 μm
Úprava ultrazvukem 15 min.	D 50	19,08 μm
	D 90	56,31 μm

Získané množství kovového tantalu: 131 g, což odpovídá
výtěžku 86,4 %.

3.krok: Nízkoteplotní desoxidace, jakož i loužení kyselinou

Viz příklad 3.

Analýza:

Kyslík	10000 ppm
Mg	75 ppm
Dusík	14000 ppm

Cl 30 ppm
 Spec. povrch podle BET (Quantasorb 3-Punkt) 3,18 m²/g

Výsledný prášek se slisoval na anody, slinoval a formoval, aby se pak stanovil specifický náboj a svodové proudy. Podmínky pro výrobu anod, jakož i na nich naměřené elektrické vlastnosti jsou uvedené v tabulce 2 (viz vzorek 5).

P ř í k l a d 6

1.krok: Redukce

Směs 300 g TaCl₅ a 63 g MgH₂ (obsah MgH₂ 90 %) se pod proudem argonu uvedla do reakce jako v příkladu 1.

2.krok: Promývání a sušení

Viz příklad 1.

Práškový tantal vykazoval tyto analytické údaje:

Kyslík	1,1 %
Dusík	4360 ppm
Fosfor	<1 ppm
Hořčík	980 ppm
Sodík	<1 ppm
Draslík	<1 ppm
Fluorid	<2 ppm
Chlorid	258 ppm

Primární zrno (z REM) ≤300 nm
 Sypná hmotnost podle Scotta 1,40 g/cm³

Specifický povrch podle BET (Quantasorb 3-Punkt)	2,45	m ² /g
Mastersizer (ASTM-B-822)	D 10	3,30 μm
Úprava ultrazvukem 15 min.	D 50	33,14 μm
	D 90	114,95 μm

Získané množství kovového tantalu: 133 g, což odpovídá
výtěžku 87,7 %.

3.krok: Nízkoteplotní desoxidace, jakož i loužení kyselinou

75 g práškového tantalu a 2,47 g hořčíkových hoblin
(dvojnásobek stechiometrického množství, počítáno na obsah
kyslíku) - další zpracování viz příklad 3.

Analýza: Kyslík	7100 ppm
Dusík	4460 ppm
Spec. povrch podle BET (Quantasorb 3-Punkt)	1,99 m ² /g

Výsledný prášek se slisoval na anody, slinoval a formoval, aby se pak stanovil specifický náboj a svodové proudy. Podmínky pro výrobu anod, jakož i na nich naměřené elektrické vlastnosti jsou uvedené v tabulce 2 (viz vzorek 6).

P ř í k l a d 7

1.krok: Redukce

Směs 300 g TaCl₅ a 63 g MgH₂ (obsah MgH₂ 90 %) a 152 mg červeného fosforu se uvedla do reakce pod intensivním proudem argonu, takže byl vyloučen přístup vzduchu.

2.krok: Promývání a sušení

Viz příklad 1.

Práškový tantal vykazoval tyto analytické údaje:

Kyslík	1,4 %
Dusík	144 ppm
Fosfor	780 ppm
Hořčík	45 ppm
Sodík	<1 ppm
Draslík	<1 ppm
Fluorid	<2 ppm
Chlorid	100 ppm

Primární zrno (z REM)	≤150 nm
Sypná hmotnost podle Scotta	1,10 g/cm ³
Velikost zrna podle Fisher Sub Sieve Sizer	0,76 μm
Specifický povrch podle BET (Quantasorb 3-Punkt)	4,02 m ² /g
Mastersizer (ASTM-B-822)	D 10 2,25 μm
Úprava ultrazvukem 15 min.	D 50 23,51 μm
	D 90 58,43 μm

Získané množství kovového tantalu: 128 g, což odpovídá
výtěžku 84,3 %.

3.krok: Nízkoteplotní desoxidace, jakož i loužení kyselinou

94 g práškového tantalu a 4,00 g hořčíkových hoblin
(dvojnásobek stechiometrického množství, počítáno na obsah
kyslíku) - další zpracování viz příklad 3.

Analýza: Kyslík 11000 ppm
Dusík 752 ppm
Spec. povrch podle BET (Quantasorb 3-Punkt) 3,52 m²/g

Výsledný prášek se slisoval na anody, slinoval a formoval, aby se pak stanovil specifický náboj a svodové proudy. Podmínky pro výrobu anod, jakož i na nich naměřené elektrické vlastnosti jsou uvedené v tabulce 2.

P ř í k l a d 8

1.krok: Redukce

Směs 300 g TaCl₅ a 63 g MgH₂ (obsah MgH₂ 90 %) a 304 mg červeného fosforu se uvedla do reakce pod intenzivním proudem argonu, takže je vyloučen přístup vzduchu.

2.krok: Promývání a sušení

Viz příklad 1.

Práškový tantal vykazoval tyto analytické údaje:

Kyslík	1,5 %
Dusík	240 ppm
Fosfor	1700 ppm
Hořčík	65 ppm
Sodík	<1 ppm
Draslík	<1 ppm
Fluorid	<2 ppm
Chlorid	79 ppm

Primární zrno (z REM)		≤100 nm
Sypná hmotnost podle Scotta		1,05 g/cm ³
Velikost zrna podle Fisher Sub Sieve Sizer		0,55 μm
Specifický povrch podle BET (Quantasorb 3-Punkt)		4,82 m ² /g
Mastersizer (ASTM-B-822)	D 10	1,33 μm
Úprava ultrazvukem 15 min.	D 50	15,89 μm
	D 90	49,19 μm

Velikost zrna byla znázorněna na snímku REM.

Získané množství kovového tantalu: 126 g, což odpovídá
výtěžku 83 %.

3.krok: Nízkoteplotní desoxidace, jakož i loužení kyselinou

99 g práškového tantalu a 4,47 g hořčíkových hoblin (dvojnásobek stechiometrického množství, počítáno na obsah kyslíku) se smíchalo a desoxidovalo po 4 hodiny při 750 °C. Zbytky hořčíku se rozpustily roztokem, obsahujícím 8 % kyseliny sírové a 1,8 % peroxidu vodíku.

Analýza: Kyslík	12000 ppm
Dusík	1440 ppm
Spec. povrch podle BET (Quantasorb 3-Punkt)	3,66 m ² /g

Výsledný prášek se slisoval na anody, slinoval a formoval, aby se pak stanovil specifický náboj a svodové proudy. Podmínky pro výrobu anod, jakož i na nich naměřené elektrické vlastnosti jsou uvedené v tabulce 2 (vzorek 8).

Tabulka 1: Elektrické zkoušky

Vzorek	PD-stupeň slisování (g/cm ³)	Mez pevnosti anod Chatillog (kg) PD=5g/cm ³	Teplota slinování (°C)	Hustota slinky (g/cm ³)	Formování (V)	Kapacita (CV/g)	Svodový proud (nA/μFV)
1	5	nestanoveno	1200	4,6	16	79119	8,18
2A	5	nestanoveno	1200	4,9	16	84712	3,95
2B	5	3,1	1200	4,5	16	92113	3,97
3A	5,75	5,34	1200	6,1	16	114456	1,63
3B	5	nestanoveno	1200	4,9	16	119121	1,63
3C	5	nestanoveno	1200	4,9	16	123678	2,01
4	5	5,81	1200	4,6	16	149910	2,19
	5		1250	4,8	16	143936	0,77
	5		1300	5,5	16	111879	4,1
	5		1250	5	30	84724	2,7
	5		1250	5	20	106701	1,95
5	5	7,05	1200	4,7	16	133428	3,52
	5		1250	4,8	16	123626	0,973
	5		1300	5,6	16	104041	4,48
	5		1300	5,9	30	80184	3,24
6	5	4,56	1200	5	16	95742	4,57
	5		1250	5	16	88500	1,39
7	5	6,5	1200	4,8	16	155911	1,58
	5		1250	5,2	16	144255	0,69
8	5	6,3	1200	4,8	16	151745	1,22
	5		1250	5,8	16	130031	0,67

Hmota anod : 0,05 g

Doba slinování: 10 minut

P ř í k l a d 9 až 16

1.krok: Redukce

Směs 300 g TaCl_5 , 63 g MgH_2 , x g červeného fosforu a y g NH_4Cl se elektrickým zapálením uvedla do reakce v atmosféře argonu (viz tabulka 2).

Tabulka 2

Příklad	P x (mg)	NH_4Cl y (mg)
9	0	0
10	152	0
11	304	0
12	0	2,32
13	0	4,64
14	152	1,16
15	152	2,32
16	152	4,64

2.krok: Promývání a sušení

Vychladlý reakční produkt se promýval roztokem kyseliny sírové a peroxidu vodíku, aby se odstranil chlorid hořeč-

natý. Materiál se jednou až dvěma dekantacemi zbavil větší části kyseliny a na nuči se vodou zbavil kyseliny, usušil se při 45° C a prosil na menší velikost než 400 µm. Souvislost mezi obsahem dotujících látek s povrchem je uvedena v následující tabulce 3.

Tabulka 3

Příklad	P x ppm	N y ppm	Spec. povrch dle BET (Quantasorb) (m ² /g)	Obsah Na/K (ppm)	Obsah F (ppm)
9	0	0	2,30	<2	<5
10	1000	0	4,02	<2	<5
11	2000	0	4,82	<2	<5
12	0	4000	3,24	<2	<5
13	0	8000	4,05	<2	<5
14	1000	2000	3,94	<2	<5
15	1000	4000	4,15	<2	<5
16	1000	8000	5,29	<2	<5

3.krok: Nízkoteplotní desoxidace, jakož i loužení kyselinou

Práškový tantal se nyní smísil s dvojnásobkem stechiometrického množství hořčíkových hoblin (počítáno na obsah kyslíku) a v zakrytém tantalovém kelímku se udržoval v retortě pod ochranným plynem (argon) na teplotě 750 °C po dobu 4 hodin. Po ochlazení se materiál pasivoval pozvolným připouštěním vzduchu během asi 18 hodin, aby se s ním mohlo bez nebezpečí na vzduchu zacházet. Zbytky hořčíku se rozpustily roztokem, obsahujícím 8 % kyseliny sírové a 1,8 % peroxidu

vodíku. Potom se práškový tantal zbavil kyseliny vymytím vodou, usušil se při 45 °C a prosil na méně než 400 µm.

Výsledný prášek se slisoval na anody, slinoval a formoval, aby se pak stanovil specifický náboj a svodové proudy (viz tabulka 4).

Hmotnost anod : 0,0466 g
 Stupeň slisování: 5,0 g/cm³
 Formovací napětí: 16 V

Tabulka 4

Vzorek	Mez pevnosti anod Chatillon (kg) PD=5g/cm ³	Teplota slinování (°C)	Hustota slinky (g/cm ³)	Kapacita (CV/g)	Svodový proud (nA/µFV)
9	6,64	1200 1250	5,1 5,3	103027 80681	3,0 1,8
10	6,50	1200 1250	4,6 5,2	147489 143895	0,5 1,7
11	6,50	1200 1250	4,4 5,5	155621 133532	0,6 1,9
12	4,96	1200 1250	5 5,5	107201 84343	2,0 1,9
13	5,14	1200 1250	5,3 5,7	109480 86875	2,9 1,3
14	5,48	1200 1250	5 5,3	148921 127065	1,8 4,0
15	7,37	1150 1200 1200	5 5,1 5,1	173696 160922 108526	0,8 1,7
16	7,52	1200	5,2	173300	1,4

PRÁŠKOVÝ TANTAL
s obsahem 30 až 3 000 ppm fosforu
a 4 000 až 20 000 ppm kyslíku a 100 až 15 000 ppm dusíku.

Patentové nároky

1. Práškový tantal prostý alkálií a fluoru s velikostí primárních zrn 50 až 300 nm a hodnotou D-50 velikosti sekundárních zrn (ASTM-B-288) nad 10 μm .
2. Práškový tantal podle nároku 1 s obsahem 30 až 3 000 ppm fosforu.
3. Práškový tantal podle nároku 1 nebo 2 s obsahem 4 000 až 20 000 ppm kyslíku a 100 až 15 000 ppm dusíku.
4. Práškový tantal podle některého z nároků 1 až 3 se specifickým povrchem dle BET od 2 do 6 m^2/g .
5. Práškový tantal podle některého z nároků 1 až 4 s obsahem méně než 2 ppm alkálií.
6. Práškový tantal podle některého z nároků 1 až 5 s obsahem méně než 20 ppm fluoru, výhodně méně než 5 ppm.
7. Práškový tantal, který po slinování při teplotě mezi 1100 a 1300 $^{\circ}\text{C}$ po dobu 10 minut a po formování při 16 V vykazuje specifický náboj 120 000 až 180 000 $\mu\text{FV/g}$ při svodovém proudu nižším než 2 $\text{nA}/\mu\text{FV}$.
8. Lisované anody, získatelné z práškového tantalu podle jednoho nebo více nároků 1 až 7,
v y z n a č u j í c í s e t í m , že mez pevnosti anod, měřená dle Chatillona při stupni slisování 5,0 g/cm^3 a hmotnosti anod 0,521 g, leží mezi 3 a 8 kg, výhodně mezi 4 a 7 kg.

9. Slinuté anody, získané desetiminutovým slinováním lisovaných práškových tantalů podle jednoho nebo více nároků 1 až 5 při teplotách od 1150 do 1300 °C a formováním při 16 až 30 V,

v y z n a č u j í c í s e t í m , že vykazují specifické náboje od 80 000 do 170 000 $\mu\text{mFV/g}$.

10. Způsob výroby práškových tantalů podle některého z nároků 1 až 7,

v y z n a č u j í c í s e t í m , že se směs chloridu tantalu a hydridů alkalických zemin nechá reagovat po zapálení v atmosféře inertního plynu a při tom vzniklý práškový tantal se izoluje vymytím minerálními kyselinami a usuší se.

11. Způsob podle nároku 10,

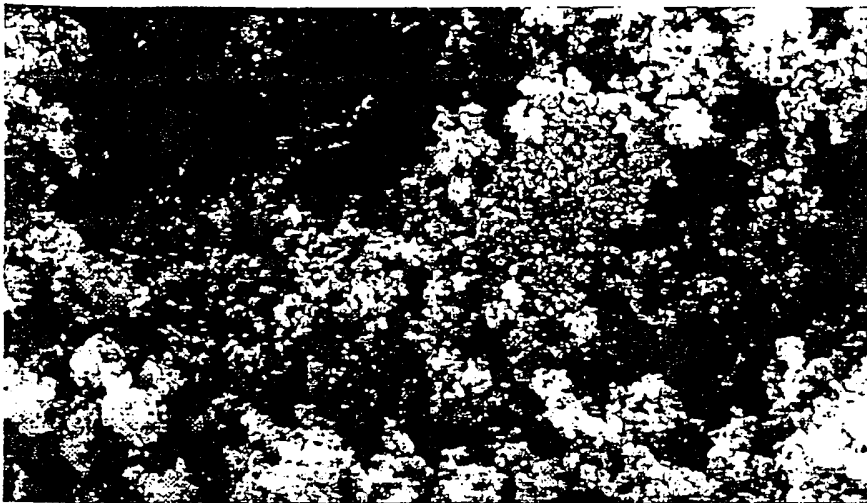
v y z n a č u j í c í s e t í m , že směs obsahuje jako dotovací prostředek látky, obsahující fosfor a/nebo dusík.

12. Způsob podle některého nároku 10 nebo 11,

v y z n a č u j í c í s e t í m , že se izolovaný a usušený práškový tantal podrobí desoxidaci.

PV 1999- 2961
15:00:00

obr. 1



8109 25KV X10,000 1 μ m WD14