

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ И НОВЫХ МАТЕРИАЛОВ

DOI: 10.15593/2224-9400/2019.2.12

УДК 66.017

В.А. Гилёв, А.Г. Старостин, В.З. ПойловПермский национальный исследовательский
политехнический университет, Пермь, Россия

ИССЛЕДОВАНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ОСТАТОЧНОГО УГЛЕРОДА В ТАНТАЛОВЫХ АНОДАХ И ПУТЕЙ ЕГО УДАЛЕНИЯ В ПРОИЗВОДСТВЕ ТАНТАЛОВЫХ ЧИП-КОНДЕНСАТОРОВ

Настоящая работа посвящена исследованию зауглероживания танталового анода на разных этапах производства оксидных полупроводниковых конденсаторов. При ее выполнении проанализированы образцы на остаточный углерод с основных стадий получения танталового анода, который показал: основное загрязнение углеродом происходит на этапе возгонки связующего. Показано, что это происходит вследствие подсоса распыленного минерального масла из вакуум-насосов, которое оседает на стенках печи и анодах. На этапе спекания часть масла улетучивается, а часть осмояется и остается в анодах.

В ходе данной работы проведен термодинамический анализ установленных реакций и сравнение данных из научной и патентной литературы с условиями протекания процесса спекания, из чего сделан вывод, что, помимо сажи, наличие которой в анодном теле имеет свои пагубные последствия, углерод находится в аноде в виде соединения карбида тантала, образующегося в результате спекания анодов в среде высоких температур при глубоком вакууме.

Исследование научной литературы дало понять, что загрязнение анода сажей и карбидом тантала приводит к снижению качественных электротехнических показателей, поскольку слой диэлектрика, которым является аморфный пентаоксид тантала, формируется неравномерно, что приводит к снижению срока службы и потерям тока готового чип-конденсатора из-за пробития.

При выполнении данной работы была проведена оценка способов обезуглероживания и регенерации никелевых катализаторов и выбран наиболее подходящий для удаления углерода из объема анода после этапа спекания.

Научный и практический интерес данной работы состоит в том, что она не имеет конкретных аналогов.

Ключевые слова: карбид тантала, зауглероживание танталового анода, способы обезуглероживания танталового анода.

V.A. Giljov, A.G. Starostin, V.Z. Poilov

Perm National Research Polytechnic University,
Perm, Russian Federation

RESEARCH CONTENT OF RESIDUAL CARBON IN TANTAL ANODES AND WAYS HIS REMOVALS IN THE PRODUCTION OF TANTAL CHIP CONDENSERS

This paper is devoted to the study of carbonization of the tantalum anode at different stages of the production of oxide semiconductor capacitors. During its execution, samples for residual carbon were analyzed from the main stages of obtaining the tantalum anode, which showed that the main carbon contamination occurs at the stage of sublimation of the binder. It is shown that this occurs due to the suction of sprayed mineral oil from vacuum pumps, which deposits on the walls of the furnace and anodes. At the sintering stage, part of the oil evaporates, and part of it is cleared and remains in the anodes.

In the course of this work, a thermodynamic analysis of the established reactions was carried out and data from the scientific and patent literature were compared with the conditions of the sintering process, which concluded that, in addition to soot, the presence of which in the anode body has its detrimental effects, carbon is in the anode in the form of a compound of tantalum carbide formed as a result of sintering the anodes in an environment of high temperatures under high vacuum.

A study of scientific literature made it clear that contamination of the anode with soot and tantalum carbide leads to a decrease in quality electrical performance, since the dielectric layer, which is amorphous tantalum pentoxide, is unevenly formed, which leads to a decrease in service life and current loss of the finished chip capacitor due to penetration.

When performing this work, the methods for decarburization and regeneration of nickel catalysts were evaluated and the most suitable for removing carbon from the anode bulk after sintering was selected.

The scientific and practical interest of this work is represented by the fact that it has no specific analogues.

Keywords: *tantalum carbide, carbonization of tantalum anode, decarburization method of tantalum anode.*

Производство танталовых оксидно-полупроводниковых конденсаторов сопряжено с многочисленными технологическими операциями, при которых возможно возникновение бракованной продукции. Так, при прессовании анодных таблеток важно чтобы она сохраняла свою форму во время прохождения последующих операций. Органические связующие позволяют это выполнить. Помимо этого добавление связки позволяет нивелировать истирание частиц, поскольку важно сохранение свободного пространства, тело анода должно представлять объемно-пористую структуру [1–9].

После прессовки необходимо провести процесс удаления связующего возгонкой в вакууме. Однако в результате анализа было уста-

новлено, что во время проведения возгонки углерод и углеродсодержащие компоненты вовсе не удаляются, а наоборот, накапливаются, что противоречит логике самой операции.

Углерод является одним из элементов, который может повлечь за собой нарушение функционирования готового чип-конденсатора, поскольку при термической обработке детали он может прореагировать с танталом с вероятным образованием карбидов, а также привести к образованию твердых растворов внедрения [8–14].

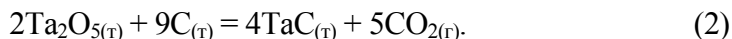
Процесс зауглероживания хорошо наблюдается при обработке данных анализа образцов танталовых анодов на приборе LECO CS-230, что позволяет определить наличие примесей углерода в диапазоне от 0,0004 % до высоких концентраций.

Результаты анализа образцов марки 2, 3 и 4 (таблица) показывают, что процесс зауглероживания наблюдается на стадии возгонки связки. Происходит это вследствие подсоса аэрозолей минерального масла во время работы вакуум-насосов и нагрева рабочего пространства печи возгонки. Количество загрязнений углеродом позволяет снизить установка ловушки на вакуум-насос для улавливания аэрозоли масла.

Результаты анализа образцов анодов на остаточный углерод

Стадия	Температура спекания, К	Содержание углерода	
		%	ppm
Образцы марки 1			
Прессование	1330	0,0837	837
Возгонка		0,0469	469
Спекание		0,0381	381
Образцы марки 2			
Прессование	1280	0,0339	339
Возгонка		0,0457	457
Спекание		0,327	327
Образцы марки 3			
Прессование	1280	0,0518	518
Возгонка		0,0650	650
Спекание		0,0805	805
Образцы марки 4			
Прессование	1400	0,0574	574
Возгонка		0,0592	592
Спекание		0,0496	496

Неизвестно, в какой форме находится углерод в объеме анода после процесса спекания помимо свободной в виде сажи, однако исходя из термодинамических расчетов можно сделать вывод, что при температурах спекания 1100–1900 °С возможно образование карбидов. Рассмотрим наиболее вероятные реакции, протекающие в ходе спекания:



Обработка расчетов термодинамического анализа реакций (1) и (2) представлена на рис. 1.

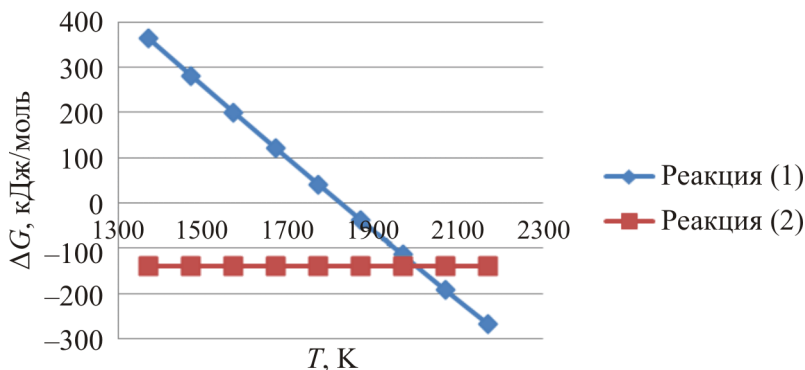


Рис. 1. Зависимость энергии Гиббса от температуры процесса образования карбида тантала

Исследования методом получения карбидов тантала путем восстановления его оксидов сажей, в котором описаны условия, схожие с условиями спекания анодов, показали, что вероятность образования карбидов тантала во время спекания высока.

После спекания следует процесс электрохимического оксидирования, при котором танталовые аноды помещают в электролит и формируют слой оксидной пленки при определенном напряжении и плотности тока. Важно образование бездефектной тонкой пленки аморфного пентаоксида тантала, являющегося диэлектриком. Наличие примесей (в нашем случае – углеродсодержащих) приводит к неравномерному распределению напряжения при формовке, вследствие чего на участках с примесями создаются более высокие токи и наблюдается перегрев, из-за чего не будет достигнуто необходимое напряжение. Кроме того, кристаллический карбид тантала будет встраиваться в состав пленки аморфного пентаоксида тантала. Все это приводит к формированию дефектов в диэлектрике и недостаточной его толщины [1, 2].

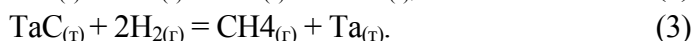
Примеси, дефекты и недостаточная эффективная толщина слоя пентаоксида тантала повысят значения токов утечки конденсатора, тангенсы угла диэлектрических потерь, приведут к снижению надежности и пробую конденсатора, из-за чего он выйдет из строя.

Свободный углерод в свою очередь также может увеличить число дефектов в оксидном слое и, помимо этого, возможно образование уг-

лерода в виде сажи в порах анодного тела, из-за чего значительно снижается емкость готового чип-конденсатора [12].

Эксперимент. Анализ научной и патентной литературы [8–11] показал, что наиболее подходящим и приемлемым методом обезуглероживания на примере регенерации никелевого катализатора является обработка в атмосфере водорода при нагревании до температуры порядка 350–400 °С. Данный метод обеспечивает удаление от 60 до 100 % углерода.

При теоретическом рассмотрении процесса обезуглероживания танталового анода после спекания в токе водорода был получен ряд реакций:



Проведен их термодинамический анализ на вероятность протекания. Результаты термодинамического анализа представлены на рис. 2. Анализ показал, что термодинамически возможна реакция удаления свободного углерода посредством его взаимодействия с водородом (1) при температуре ниже 500 °С.

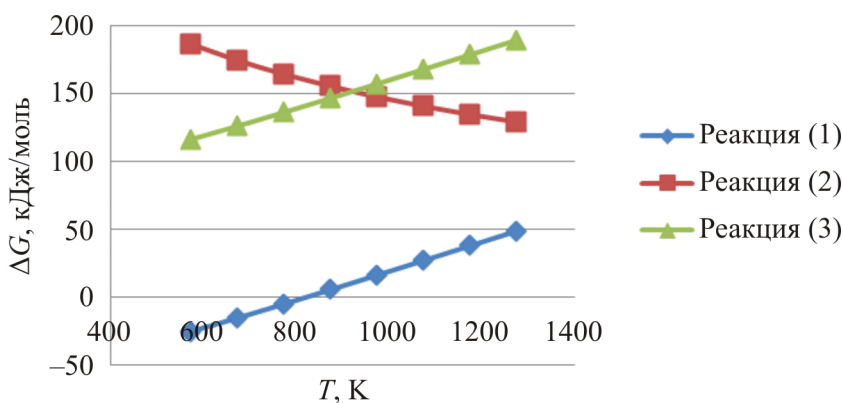


Рис. 2. Зависимость энергии Гиббса от температуры реакций декарбонизации

Анализ десорбции, восстановления и окисления при программируемой температуре вплоть до 1100 °С проводились с помощью прибора ChemiSorb фирмы Micromeritics [17].

Для проведения экспериментов по обезуглероживанию использовали образцы танталовых объемно-пористых анодов, прошедшие этап формовки со связующим (3 мас. % камфоры + танталовый порошок) и этап возгонки связующего при температуре около 160 °С [15–17]. Методика проведения данного эксперимента включала предварительное вытравли-

вание воздуха из системы прибора инертным газом (азотом) с последующим продуванием водородом при нагревании до 500 °С.

Результатом опыта стало изменение окраски образца с черного на серо-белый, а анализ на приборе LECO CS-230 показал, что остаточная концентрация углерода в объеме анода ниже порога чувствительности прибора (0,0001 мас. %).

Обсуждение результатов и выводы. Анализ образцов на остаточный углерод показал, что повышение концентрации углерода в объеме анодного тела происходит на этапах возгонки и спекания. Это связано с тем, что на стадии возгонки связующего под вакуумом возможно протекание подсоса аэрозоли масла, образующегося в результате работы вакуум-насосов.

Термодинамический анализ реакций образования карбидов тантала и анализ научной и патентной литературы показали, что образование карбидов тантала в объеме пористого анода вероятно, но термодинамически возможно только при температурах выше 1400 °С. Таким образом, операцию обезуглероживания необходимо проводить до стадии спекания танталовых анодов.

Представленный метод обезуглероживания оказался достаточно эффективным: обработка полученных анодов после этапа возгонки связующего в среде водорода при нагревании до 500 °С позволила снизить количество углеродных загрязнений до уровня ниже порога чувствительности прибора (0,0001 мас. %), но отличен эффект наводороживания, с которым можно бороться введением нормированного количества кислорода в систему и требует дальнейших исследований.

Список литературы

1. Закгейм Л.Н. Электролитические конденсаторы / под ред. Д.М. Казарновского, О.С. Житниковой. – М.: Госэнегроиздат, 1963. – 284 с.
2. Upadhyaya G.S. Powder metallurgical processing and metal purity: A case for capacitor grade sintered tantalum // Bull. Mater. Sci. – 2005. – Vol. 28, no. 4. – P. 305–307.
3. Долматов В.С. Электрохимические процессы при синтезе карбида тантала, двойных карбидов молибдена с никелем и кобальтом и карбида кремния: дис. ... канд. техн. наук. – Екатеринбург, 2016. – 134 с.
4. Виноградов Ю.В. Основы электронной и полупроводниковой техники. – М.: Энергия, 1972. – 536 с.
5. Angerer P., Neubauer E. Texture and structure evolution of tantalum powder samples during spark-plasma-sintering (SPS) and conventional hot-

pressing // International Journal of Refractory Metals & Hard Materials. – 2007. – Vol. 25. – P. 280–285.

6. Самсонов Г.В., Упадхья Г.Ш., Нешпор В.С. Физическое материаловедение карбидов. – Киев: Наукова думка, 1974. – 454 с.

7. Ситтиг М. Извлечение металлов и неорганических соединений и отходов: пер. с англ. – М.: Металлургия, 1985. – 408 с.

8. Способ регенерации никелевого катализатора: пат. 2539986 Рос. Федерация / Асхабова Х.Н., Исаева С.Х., Оздыханов М.С. – № 2013119922/04; заявл. 29.04.2013; опубл. 10.11.2014, Бюл. № 31.

9. Регенерированный катализатор гидроочистки углеводородного сырья, способ регенерации дезактивированного катализатора и процесс гидроочистки углеводородного сырья: пат. 2484896 Рос. Федерация / Будуква С.В., Климов О.В., Корякина Г.И., Леонова К.А., Перейма В.Ю., Дик П.П., Носков А.С. – № 2012113883/04; заявл. 09.04.2012; опубл. 20.06.2013, Бюл. № 17.

10. Способ регенерации отработанного катализатора для гидроочистки нефтяного сырья: пат. 2299095 Рос. Федерация / Иконников В.Г., Левтринская Н.А., Шарыпина Н.Н. – № 2005104057/04; заявл. 15.02.2005; опубл. 20.05.2007, Бюл. № 14.

11. Способ реактивации никельсодержащих катализаторов гидрирования жиров: пат. 2001941 Рос. Федерация / Меламуд Н.Л., Носкова Н.Ф., Рыжова Р.Я., Савельев С.Р., Корнеев Н.Н., Храпова И.М. – № 5033034/13; заявл. 31.01.1992; опубл. 30.10.1993, Бюл. № 39-40.

12. Покрытый карбидом тантала углеродный материал и способ его получения: пат. 2337899 Рос. Федерация / Фудзирава Хироказу, Ямада Норимаса, Абе Йосихиса – № 2006131563/03; заявл. 07.02.2006; опубл. 10.11.2008, Бюл. № 31.

13. Углеродный материал с покрытием из карбида тугоплавкого металла и способ его получения: пат. 2516405 Рос. Федерация / Казаков Л.И., Минков О.Б., Молев Г.В. – № 2012118731/03; заявл. 10.05.2012; опубл. 20.11.2013, Бюл. № 32.

14. Состав для синтеза карбидов тугоплавких металлов: пат. 2043967 Рос. Федерация / Анфиногенов А.И., Горшков А.В., Добрынин А.И., Илющенко Н.Г., Ряпосов Ю.А., Чебыкин В.В., Чернов Я.Б., Чуб А.В. – № 94000494/02; заявл. 05.01.1994; опубл. 20.09.1995, Бюл. № 13.

15. Кай А. Танталовые конденсаторы. Особенности применения [Электронный ресурс] // Электронные компоненты. – 2000. – № 3. – URL: compel.ru/lib/articles/tantalovyie-kondensatoryi-osobennosti-primeneniya (дата обращения: 21.03.2019).

16. Киффер Р., Бенезовский Ф. Твердые сплавы: пер. с нем. – М.: Металлургия, 1971. – С. 392.

17. Косолапова Т.Я. Карбиды. – М.: Металлургия, 1968. – С. 147–148.

References

1. Zakgeim L.N. Elektroliticheskie kondensatory [Electrolytic capacitors]. Eds. Kazarnovskii D.M., Zhitnikova O.S. Moscow, Gosudarstvennoe energeticheskoe izdatel'stvo, 1963, 284 p.
2. Upadhyaya G.S. Powder metallurgical processing and metal purity: A case for capacitor grade sintered tantalum // Bull. Mater. Sci. – 2005. – Vol. 28, no. 4. – P. 305–307.
3. Dolmatov V.S. Elektrokhimicheskie protsessy pri sinteze karbida tantala, dvoynykh karbidov molibdena s nikel'm i kobal'tom i karbida kremniia [Electrochemical processes in the synthesis of tantalum carbide, double molybdenum carbides with nickel and cobalt and silicon carbide]. Ph. D. thesis. Ekaterinburg, 2016.
4. Vinogradov Iu.V. Osnovy elektronnoi i poluprovodnikovoi tekhniki [Fundamentals of electronic and semiconductor technology]. Moscow, Energiia, 1972, 536 p.
5. Angerer P., Neubauer E. Texture and structure evolution of tantalum powder samples during spark-plasma-sintering (SPS) and conventional hot-pressing. International Journal of Refractory Metals & Hard Materials. Vol. 25, March 2007, pp. 280–285.
6. Samsonov G.V., Upadkhaia G.Sh., Neshpor V.S. Fizicheskoe materialovedenie karbidov [Physical material science car species]. Kiev, Naukova dumka, 1974, 454 p.
7. Sittig M. Izvlechenie metallov i neorganicheskikh soedinenii i otkhodov [Extraction of metals and inorganic compounds and waste]. Ed. Emanuel' M.N. Moscow, Metallurgii, 1985, 408 p.
8. Askhabova Kh.N., Isaeva S.Kh., Ozdykhanov M.S. Sposob regeneratsii nikel'evogo katalizatora [Method of nickel catalyst regeneration]. Patent Rossiiskaia Federatsiia no. 2013119922/04 (2014).
9. Budukva S.V., Klimov O.V., Koriakina G.I., Leonova K.A., Pereima V.Iu., Dik P.P., Noskov A.S. Regenerirovannyi katalizator gidroochistki uglevodorodnogo syr'ia, sposob regeneratsii dezaktivirovannogo katalizatora i protsess gidroochistki uglevodorodnogo syr'ia [Regenerated hydrocarbon hydrotreating catalyst, method of regeneration of deactivated catalyst and process of hydrotreating hydrocarbon raw materials]. Patent Rossiiskaia Federatsiia no. 2012113883/04 (2013).
10. Ikonnikov V.G., Levtrinskaia N.A., Sharypina N.N. Sposob regeneratsii otrabotannogo katalizatora dlia gidroochistki neftianogo syr'ia [Method of regeneration of spent catalyst for hydrotreating of crude oil]. Patent Rossiiskaia Federatsiia no. 2005104057/04 (2007).
11. Melamud N.L., Noskova N.F., Ryzhova R.Ia., Savel'ev S.R., Korneev N.N., Khrapova I.M. Sposob reaktivatsii nikel'soderzhashchikh katalizatorov gidrirovaniia zhirov [Method of reactivation of nickel-containing catalysts for the hydrogenation of fats]. Patent Rossiiskaia Federatsiia no. 5033034/13 (1993).
12. Fudzirava Khirokazu, Iamada Norimasa, Abe Iosikhisa. Pokrytyi karbidom tantala uglerodnyi material i sposob ego polucheniia [Tantalum carbide-coated carbon material and method for producing it]. Patent Rossiiskaia Federatsiia no. 2006131563/03 (2008).
13. Kazakov L.I., Minkov O.B., Molev G.V. Uglerodnyi material s pokrytiem iz karbida tugoplavkogo metalla i sposob ego polucheniia [Carbon material coated with a carbide refractory metal and method thereof]. Patent Rossiiskaia Federatsiia no. 2012118731/03 (2013).
14. An-finogenov A.I., Gorshkov A.V., Dobrynin A.I., Iliushchenko N.G., Riaposov Iu.A., Chebykin V.V., Chernov Ia.B., Chub A.V. Sostav dlia sinteza karbidov tugoplavkikh

metallov [The composition for the synthesis of carbides of refractory metals]. Patent Rossiiskaia Federatsiia no. 94000494/02 (1995).

15. A. Kai. Tantalovyie kondensatory. Osobennosti primeneniia [Tantalum capacitors. Application features]. *Elektronnye komponenty*, 2000, no. 3, available at: compel.ru/lib/articles/tantalovyie-kondensatoryi-osobennosti-primeneniya (accessed 21 Mart 2019).

16. Kiffer R., Benezovskii F. Tverdye splavy [Hard alloys]. Ed. Tret'iakov V.I. Moscow, Metallurgiiia, 1971, 392 p.

17. Kosolapova T.Ia. Karbidy [Carbides]. Moscow, Metallurgiiia, 1968, 300 p.

Получено 14.04.2019

Об авторах

Гилёв Виктор Алексеевич (Пермь, Россия) – студент кафедры химических технологий направления «Технология неорганических веществ» Пермского национального исследовательского политехнического университета (614990, г. Пермь, Комсомольский пр., 29, e-mail: vitya.gilyov.84@bk.ru).

Старостин Андрей Георгиевич (Пермь, Россия) – кандидат технических наук, доцент кафедры химических технологий Пермского национального исследовательского политехнического университета (614990, г. Пермь, Комсомольский пр., 29, e-mail: starostin26@yandex.ru).

Пойлов Владимир Зотович (Пермь, Россия) – доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой химических технологий Пермского национального исследовательского политехнического университета (614990, г. Пермь, Комсомольский пр., 29, e-mail: vladimirpoilov@mail.ru).

About the authors

Viktor A. Giljov (Perm, Russian Federation) – Student of the Department of Chemical Technologies of the “Technology of Inorganic Substances”, Perm National Research Polytechnic University (29, Komsomolsky av., Perm, 614990, e-mail: vitya.gilyov.84@bk.ru).

Andrej G. Starostin (Perm, Russian Federation) – Ph.D. in Technical Sciences, Associate Professor, Department of Chemical Technologies, Perm National Research Polytechnic University (29, Komsomolsky av., Perm, 614990, e-mail: starostin26@yandex.ru).

Vladimir Z. Poilov (Perm, Russian Federation) – Doctor of Technical Sciences, Professor, Head of Department of Chemical Technologies, Perm National Research Polytechnic University (29, Komsomolsky av., Perm, 614990, e-mail: vladimirpoilov@mail.ru).