

НОВЫЕ ВЕЩЕСТВА, МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ

УДК 620.186:669.294:621.762.242

ОСОБЕННОСТИ ВЫДЕЛЕНИЯ ОКСИДНОЙ ФАЗЫ ПРИ СПЕКАНИИ ПОРОШКОВ ТАНТАЛА С БОЛЬШОЙ УДЕЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ

© 2023 г. В. М. Орлов^a, *, Т. Ю. Прохорова^a, В. В. Семушин^a

^aИнститут химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева – обособленное подразделение Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра “Кольский научный центр Российской академии наук”,
Академгородок, 26А, Мурманская обл., Апатиты, 184209 Россия

*e-mail: v.orlov@ksc.ru

Поступила в редакцию 23.03.2022 г.

После доработки 11.12.2022 г.

Принята к публикации 11.01.2023 г.

В настоящей работе исследовано влияние содержания кислорода в танталовых порошках разного генезиса на токи утечки анодов конденсаторов. Установлено, что ток утечки анодов из магнетермических порошков с высокоразвитой поверхностью зависит от содержания в них кислорода в меньшей степени, чем у анодов из порошков с осколочной формой частиц, характеризующихся меньшей величиной поверхности. Этот факт объясняется тем, что основная часть кислорода естественного оксида при спекании анодов из порошков с большой удельной поверхностью взаимодействует с металлом, образуя частицы фазы Ta_2O_5 вне объема частиц тантала.

Ключевые слова: порошок тантала, удельная поверхность, анод конденсатора, спекание, пентаоксид тантала, ток утечки

DOI: 10.31857/S0044185623700353, **EDN:** SFHOSW

ВВЕДЕНИЕ

Ежегодно в мире более трети всего произведенного тантала потребляется конденсаторной промышленностью [1], в основном в виде порошка [2]. Изготовленные из него танталовые конденсаторы отличаются большим удельным зарядом, высокой надежностью и долговечностью при работе в широком температурном диапазоне. Это делает их востребованными в различных областях техники [3, 4]. Уникальные характеристики танталовых конденсаторов – следствие высоких диэлектрических свойств аморфного оксида, образующегося на поверхности металла при анодной поляризации. В свою очередь качество анодного оксида зависит от содержания примесей в порошках, особенно тех, которые уже при малых концентрациях образуют с танталом частицы второй фазы [5].

Современные танталовые конденсаторные порошки можно разделить на 2 класса: порошки с осколочной формой частиц и порошки с развитой формой частиц. Первые получают гидрированием слитков тантала, размолотом гидрида и дегидрированием порошка гидрида [6, 7]. Вторые – натриетермическим восстановлением гептафторотанталата калия (K_2TaF_7) [8–10] или магнетермическим

пентаоксида тантала (Ta_2O_5) [11–13]. Низкое содержание примесей в осколочных порошках – следствие глубокой очистки металла в условиях высокотемпературной вакуумной электронно-лучевой плавки. В порошках с развитой поверхностью это достигается использованием высокочистых исходных материалов. Современные методы очистки соединений от примесей позволяют получать порошки тантала с содержанием металлических примесей на уровне 0.001 мас. % и менее [13]. Особой примесью является кислород. На воздухе поверхность тантала всегда покрыта слоем естественного оксида толщиной около 2–3 нм [14, 15].

Количество кислорода в естественном оксиде, покрывающем квадратный метр поверхности порошка, составляет 0.0025–0.003 мг. В процессе спекания изготовленных из порошка прессовок (анодов конденсаторов) этот кислород растворяется в металле. Таким образом, содержание кислорода в прессовке, изготовленной из порошка с удельной поверхностью $1 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$, после термообработки будет не менее 0.25–0.3 мас. %. Это соответствует пределу растворимости кислорода в тантале. При более высоком содержании в металле образуются выделения оксидной фазы [16, 17].

Они способствуют нарушению сплошности растущего аморфного оксида диэлектрика. В результате в анодах, изготовленных из порошков тантала с осколочной формой частиц при содержании кислорода, превышающем предел растворимости, наблюдается резкое увеличение тока утечки. Кроме того, присутствующие в металле кристаллические включения Ta_2O_5 способствуют кристаллизации аморфного анодного оксида тантала под действием электрического поля, что также приводит к деградации его диэлектрических характеристик [18, 19].

В порошках с осколочной формой частиц требование к содержанию кислорода не более 0.3 мас. % легко соблюдается. Удельная поверхность используемых порошков — не более $0.5 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$, а заряд не превышает 8000 мКл г^{-1} . Для получения удельного заряда 80000, 100000 и $150000 \text{ мКл г}^{-1}$ используют магнетермические порошки тантала с удельной поверхностью на уровне 1.5, 2.1 и $3.5 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$. Содержание кислорода в них за счет слоя естественного оксида составляет около 0.4, 0.55 и 0.9 мас. % соответственно [20]. Это значительно превышает предел растворимости кислорода в тантале. Спекание анодов из таких порошков ведут в температурном интервале $1200\text{--}1300^\circ\text{C}$, что исключает возможность дополнительной очистки от кислорода. Более того, разрабатываются порошки с удельным зарядом 200000, 250000 и $300000 \text{ мКл г}^{-1}$, содержание кислорода в которых будет на уровне 1.2, 1.5 и 1.8 мас. % [13]. При этом аноды конденсаторов с таким высоким содержанием кислорода должны характеризоваться низким током утечки.

Цель настоящей работы — исследование зависимости тока утечки от содержания кислорода в анодах, изготовленных из осколочных и магнетермических порошков, а также особенностей образования кристаллических включений Ta_2O_5 в процессе спекания анодов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Порошки тантала с развитой поверхностью получали восстановлением парами магния пентаоксида тантала и танталата $Mg_4Ta_2O_9$. Процесс вели в течение 5 ч при температуре 830°C и остаточном давлении аргона в реакторе 5 кПа [21]. Удельная поверхность порошков, полученных восстановлением Ta_2O_5 и танталата, составляла 1.9–13.8 и $23.5\text{--}56.6 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$ соответственно. В качестве порошка с осколочной формой частиц использовали агломерированный порошок с удельной поверхностью $0.2 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$, полученный агломерацией порошка гидроксида [22]. Из порошков прессовали

аноды диаметром 2.7 мм, высотой 4.5 мм. Аноды из магнетермических порошков спекали в вакууме при температуре $1250\text{--}1300^\circ\text{C}$ и остаточном давлении не более $7 \times 10^{-3} \text{ Па}$ в течение 15 мин. Оксидирование (формовку) вели при температуре 80°C в 0.1% растворе ортофосфорной кислоты до напряжения 16 В при постоянной плотности тока 150 мА г^{-1} . Катод — танталовая пластина, выдержка при постоянном напряжении — 300 мин. Измерение емкости проводили в 38%-ном растворе серной кислоты с помощью прибора для измерения иммитанса Е7-20 (ОАО “МНИПИ”, Республика Беларусь) на частоте 50 Гц, катод — черненная платина. Ток утечки определяли при напряжении 0.7 от формовочного.

Аноды из осколочного порошка спекали при температуре 1650°C и остаточном давлении не более $7 \times 10^{-3} \text{ Па}$ в течение 45 мин. Для получения образцов с различным содержанием кислорода аноды оксидировали в 0.01% растворе H_3PO_4 до напряжения от 16 до 100 В, а затем термообработывали в вакууме при температуре 1300°C в течение 60 мин. В зависимости от толщины анодного оксида были получены образцы с содержанием кислорода от 0.3 до 1.54 мас. %. Их оксидировали в таком же растворе при постоянной плотности тока 35 мА г^{-1} до напряжения 82 В. Выдержка при постоянном напряжении в течение 180 мин. Измерение электрических характеристик проводили так, как описано выше.

Величину удельной поверхности порошков измеряли адсорбционным статическим методом БЭТ на приборе Micromeritics TriStar II 3020. Содержание кислорода определяли методом газодсорбционной хроматографии в сочетании с импульсным нагревом на анализаторе К-671. Фазовый состав исследовали с помощью рентгеновского дифрактометра LabX SHIMADZU XRD-6000 (CuK_α -излучение) с использованием базы данных PDF-4. Состав локальных участков спеченных анодов получен рентгеноспектральным микрозондовым анализом (РМА) на сканирующем электронном микроскопе SEM LEO 420 (CARL ZEISS, Германия) с энергодисперсионной микрозондовой приставкой INCA Energy 400 (OXFORD Instruments, Великобритания).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Полученная зависимость тока утечки от содержания кислорода в анодах из осколочного порошка (рис. 1) показывает, что при увеличении содержания кислорода в аноде с 0.3 до 0.86 мас. % ток утечки увеличился на порядок.

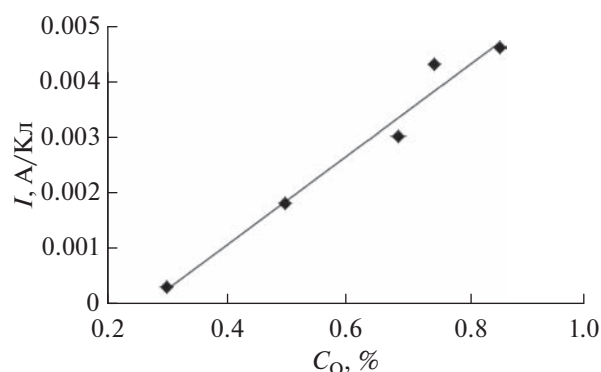


Рис. 1. Зависимость тока утечки анодов (I) из осколочных порошков от содержания кислорода (C_O).

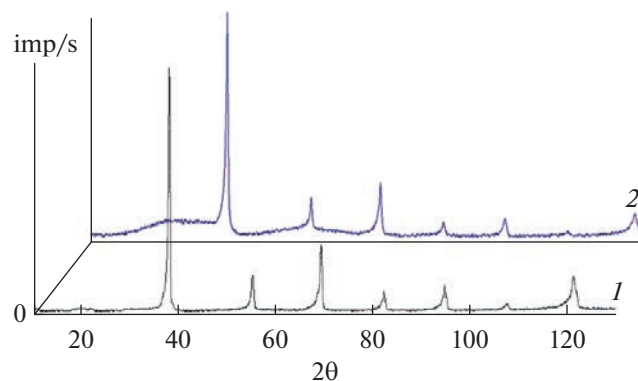


Рис. 2. Рентгенограммы магниетермических порошков с удельной поверхностью, $\text{м}^2 \text{г}^{-1}$: 1 – 27; 2 – 56.

Содержание кислорода в магниетермических порошках, обладающих высокоразвитой поверхностью, многократно превышает предел его растворимости (табл. 1). При этом рентгенофазовый анализ порошков (РФА) фиксирует только металлическую фазу (рис. 2). О наличии большого количества аморфного естественного оксида свидетельствует гало в области углов 2θ от 20 до 40 градусов [23]. В процессе спекания кислород поверхностного оксида должен диффундировать в металл, образуя кристаллическую фазу Ta_2O_5 . Действительно, по данным рентгенофазового анализа эта фаза присутствовала практически во всех анодах, изготовленных из магниетермических порошков. Интенсивность пиков (рис. 3) свидетельствует, что чем больше содержание кислорода в исходном порошке, тем больше количество оксидной фазы в спеченных анодах. Такое количество инородных включений на компактном металле делало бы невозможным выращивание качественного анодного оксида. Однако, как видно из табл. 1 и зависимости, приведенной на рис. 4, превышение предела растворимости кис-

лорода в данном случае не препятствует росту достаточно качественного анодного оксида. Катастрофического увеличения тока утечки не произошло. Даже в анодах из магниетермического порошка с содержанием кислорода на уровне 15 мас. % (№ 5, табл. 1) ток утечки только в три раза выше, а у анодов из порошка с содержанием кислорода 3.2 мас. % (№ 3, табл. 1) не превышает ток утечки анодов из осколочного порошка с содержанием кислорода всего 0.82 мас. %. Более низкий удельный заряд анодов из порошка 5 — следствие значительно меньшей величины поверхности металлической составляющей. Расчетное в соответствии с содержанием кислорода количество Ta_2O_5 в этом случае в 4 раза превышает количество металла (табл. 2).

Такая зависимость тока утечки анодов из высокочастотных магниетермических порошков от содержания в них кислорода может быть объяснена, если представить, что образующиеся в процессе спекания частицы кристаллического Ta_2O_5 находятся вне частиц металла. В этом случае содержа-

Таблица 1. Характеристики магниетермических порошков тантала и изготовленных из них анодов

Порошок			Аноды		
№	S , $\text{м}^2 \text{г}^{-1}$	C_O , мас. %	$T_{\text{сп}}$, °C	$\Delta d/d$, %	Q , мкКл/г
1	1.9	0.56	1300	4.8	89 200
2	4.7	1.1	1250	8.9	117 900
3	13.8	3.2	1250	11.1	120 300
4	23.5	4.4	1250	13.2	145 000
5	56.6	15*	1250	17.6	62 300

Примечание: * — расчетное по величине удельной поверхности, S — удельная поверхность порошка, C_O — содержание кислорода в порошке, $T_{\text{сп}}$ — температура спекания, $\Delta d/d$ — радиальная усадка анодов, Q — удельный заряд.

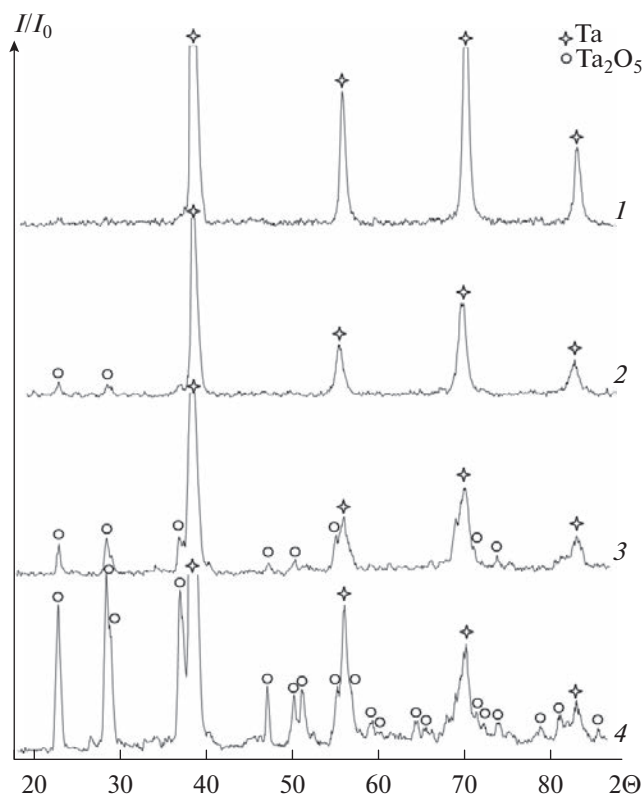


Рис. 3. Рентгенограммы анодов, полученных из порошков Ta с содержанием кислорода, мас. %: 1 – 0.56; 2 – 3.2; 3 – 4.4; 4 – 15.

ние кислорода в самом металле на уровне предела растворимости. Присутствие отдельных частиц кристаллического Ta_2O_5 , являющегося диэлектриком, не приводит к катастрофической деградации свойств анодного оксида, растущего на поверхности тантала.

Для экспериментального подтверждения возможности образования оксидной фазы в виде отдельных включений из анодов были приготовле-

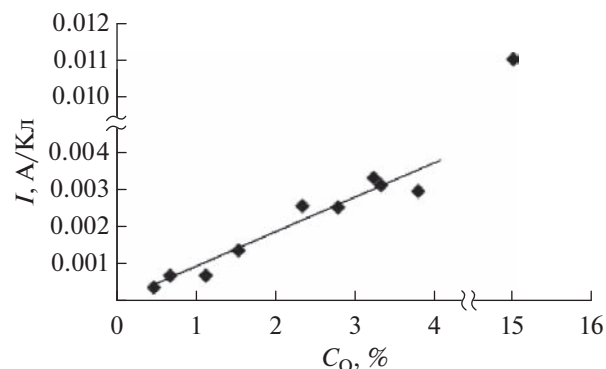


Рис. 4. Зависимость тока утечки анодов (I) из магнетермических порошков от содержания кислорода (C_O).

ны шлифы, которые исследовали на электронном микроскопе с приставкой для рентгеновского микроанализа. Изображение шлифов анодов с указанием исследованных областей приведены на рис. 5, а их состав в табл. 2. В аноде, изготовленном из порошка 1, участков с повышенным содержанием кислорода не обнаружено (рис. 5а). Это может свидетельствовать о том, что размеры включений Ta_2O_5 значительно меньше “пятна” электронного пучка и состав анализируемого участка определяется как тантал. С ростом содержания кислорода в порошках увеличивалось содержание кислорода в исследованных участках. Это свидетельствует об увеличении размеров частиц оксидной фазы. Соответственно уменьшается влияние на содержание кислорода захватываемого “пятном” металлического тантала. В аноде из порошка 5 (рис. 5г), судя по содержанию кислорода в исследованных областях, размеры частиц Ta_2O_5 коррелируют с размерами “пятна”. Следует отметить высокую хрупкость анода из-за большого количества оксидной фазы, что приве-

Таблица 2. Состав отдельных областей сканирования РМА

№	Содержание, мас. %								
	Ta ₂ O ₅	область 1		область 2		область 3		область 4	
		О	Ta	О	Ta	О	Ta	О	Ta
1	3.1	—	100	—	100	—	100	—	—
2	6.1	—	100	—	100	15.5	84.5	—	100
3	17.8	10.7	89.3	—	100	—	100	8.6	91.4
4	24.4	9.4	90.6	16.2	83.8	—	100	11.1	88.9
5	83.3	14.0	86.0	16.7	83.3	14.3	85.7	18.0	82.0

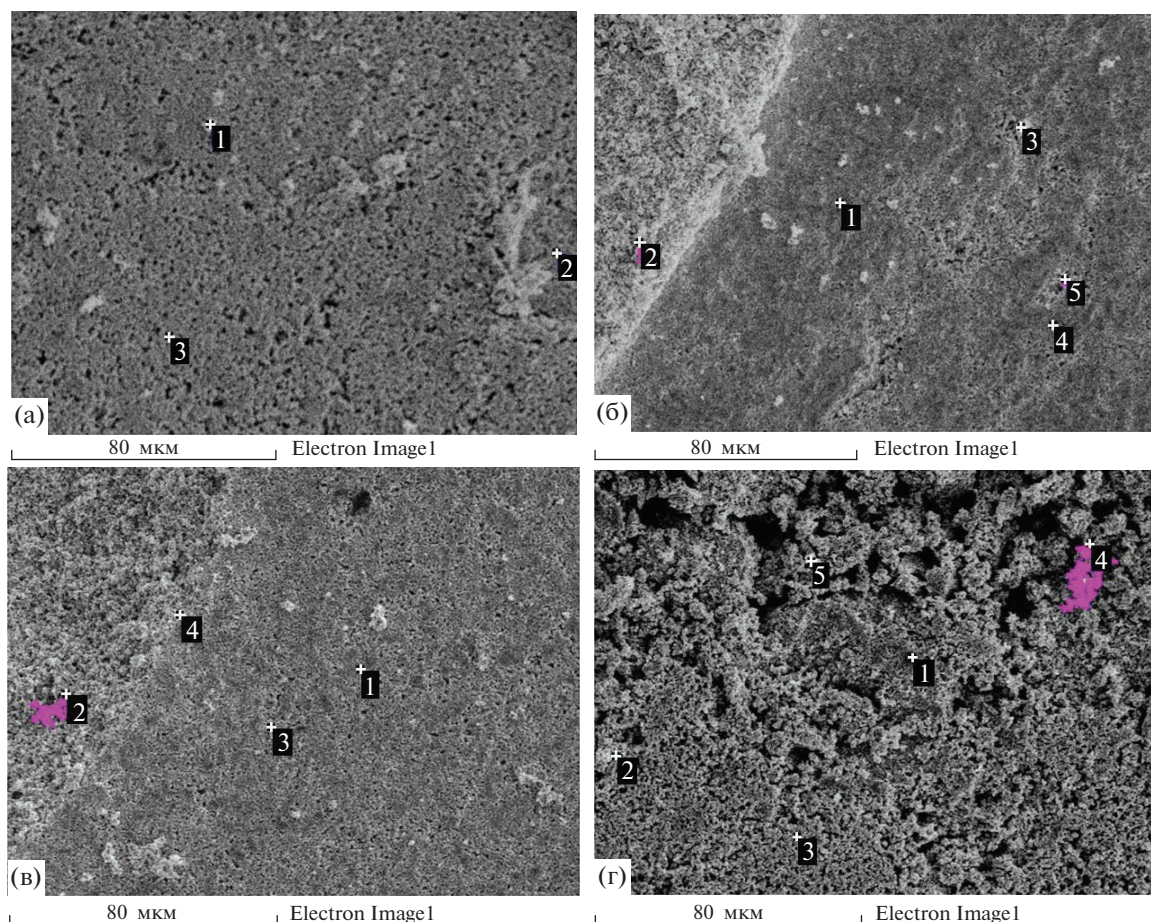


Рис. 5. Микрофотографии шлифов анодов с обозначением областей, исследованных РМА (образцы табл. 2): (а) 1; (б) 3; (в) 4; (г) 5.

ло к частичному его разрушению с образованием больших пор в процессе изготовления шлифа.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучено влияние содержания кислорода в анодах танталовых конденсаторов, изготовленных из порошков с осколочной формой частиц и магнетермических порошков с развитой удельной поверхностью, на величину тока утечки и особенности выделения оксидной фазы Ta_2O_5 в процессе спекания анодов.

В процессе спекания осколочных порошков кислород поверхностного оксида диффундирует в металл и в случае концентрации, превышающей предел растворимости, образует включения кристаллического Ta_2O_5 в металле. Это приводит к деградации свойств аморфного оксида, который формируют в качестве диэлектрика анодной поларизацией в электролите.

При спекании анодов конденсаторов из магнетермических порошков, в которых количе-

ство кислорода в поверхностном оксиде многократно превышает предел его растворимости в металле, реализуется другой механизм. Основное количество кислорода взаимодействует с металлом, образуя частички кристаллического Ta_2O_5 вне объема частиц металла. Содержание кислорода в металле при этом не превышает предел растворимости. Количество и размеры включений зависят от удельной поверхности используемого порошка.

Это объясняет возможность получения качественных конденсаторов из высокочастотных порошков с большой удельной поверхностью, содержание кислорода в которых многократно превышает предел его растворимости в тантале.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Stratton P., Anderson J., Baylis R. // T.I.C. bulletin. 2018. 172. P. 16–21.
2. Knudson D. // T.I.C. bulletin. 2020. № 180. P. 10–15.
3. Zednicek T. // T.I.C. bulletin. 2019. № 176. P. 15–21.

4. Zednicek T. // T.I.C. bulletin. 2021. № 184. P. 13–15.
5. Одынец Л.Л., Орлов В.М. Анодные оксидные пленки. Л.: Наука, 1990. 200 с.
6. Balaji T., Purushotham Y., Kumar A. et al. // Metals, Materials and Processes. 2002. № 14. P. 155–162.
7. Калинин В.Т., Касиков А.Г., Орлов В.М. и др. // Химическая технология. 2009. Т. 10. № 3. С. 177–182.
8. Purushotham Y., Ravindranath K., Kumar A. et al. // International J. Refractory Metals and Hard Materials. 2009. V. 27. № 3. P. 571–576.
<https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2008.08.001>
9. Колосов В.Н., Орлов В.М., Мирошниченко М.Н., Прохорова Т.Ю. // Неорганические материалы. 2015. Т. 51. № 2. С. 157–162.
<https://doi.org/10.7868/S0002337X15010078>
10. Sim J.-J., Choi S.-H., Lee Y.-K. et al. // Metals and Materials International. 2021. № 27. P. 1980–1987.
<https://doi.org/10.1007/s12540-020-00948-7>
11. Hwang S.-M., Park S.-J., Wang J.-P. et al. // International J. Refractory Metals and Hard Materials. 2021. № 100. P. 105620.
<https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2021.105620>
12. Nersisyan H., Ryu H.S., Lee J.H. et al. // Combustion and Flame. 2020. 219. P. 133–146.
<https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2020.05.019>
13. Haas H., Schnitter Ch., Sato N. et al. // CARTS Europe 2008 Proceedings, Helsinki, Finland 20–23 October 2008. 2008. P. 157–167.
14. Розенберг Л.А., Штельман С.В. // Известия АН СССР. Металлы. 1985. № 4. С. 163–164.
15. Freeman Y., Lessner P., Kramer A.J. et al. // J. Electrochemical Society. 2010. V.157. Iss. 7. P. G161–G165.
<https://doi.org/10.1149/1.3391671>
16. Орлов В.М., Федорова Л.А. // Известия АН СССР. Металлы. 1978. № 4. С. 67–70.
17. Pozdeev-Freeman Y., Rozenberg Y., Gladkikh A. et al. // J. Mater. Sci.: Mater. Electronics. 1998. V. 9. Iss. 4. P. 309–311.
<https://doi.org/10.1023/A:1008884924762>
18. Pozdeev-Freeman Y., Gladkikh A. // JEM. 2001. V. 30. Iss. 8. P. 931–936.
<https://doi.org/10.1007/BF02657713>
19. Freeman Y. Tantalum and Niobium-Based Capacitors Science, Technology, and Applications. Springer, 2018. 120 p.
<https://doi.org/10.1007/978-3-319-67870-2>
20. Haas H. Magnesium Vapour Reduced Tantalum Powders with Very High Capacitances // CARTS Europe 2004: 18 Annual Passive Components Conference, Nice, France, October 18–21, 2004. P. 5–8.
21. Орлов В.М., Крыжанов М.В. Получение нанопорошков тантала магнетермическим восстановлением танталатов // Металлы. 2015. № 4. С. 93–97.
22. Орлов В.М., Колосов В.Н., Прохорова Т.Ю., Мирошниченко М.Н. // Цветные металлы. 2011. № 11. С. 30–35.
23. Орлов В.М., Осауленко Р.Н., Крыжанов М.В., Лобов Д.В. // Неорганические материалы. 2017. Т. 53. № 4. С. 386–391.
<https://doi.org/10.7868/S0002337X17040133>