

УДК 62-405:546.85;539.211

О ФОРМИРОВАНИИ РЕЛЬЕФА НА ПОВЕРХНОСТИ ТАНТАЛА В ПРОЦЕССЕ ЕГО СПЕКАНИЯ

© 2022 г. Б. Е. Пушкарёв^а, *, Р. М. Никонова^а, В. И. Ладьянов^а,
С. В. Рыбин^б, А. В. Степанов^б

^аНаучный центр металлургической физики и материаловедения УдмФИЦ УрО РАН,
Ижевск, 426001 Россия

^бОАО “Электонд”, Сарапул, Удмуртская Республика, 427968 Россия

*e-mail: pbazhen@yandex.ru

Поступила в редакцию 17.08.2021 г.

После доработки 22.09.2021 г.

Принята к публикации 30.09.2021 г.

Методами рентгеноструктурного анализа и растровой электронной микроскопии исследованы структурные изменения танталовых конденсаторных порошков FTW60 и FTW800 после спекания при различных температурах. Спекание проводили в соответствии с действующим технологическим процессом, применяемом при производстве оксидно-полупроводниковых конденсаторов. В результате спекания были получены аноды, представляющие собой объемно-пористые тела в форме прямоугольного параллелепипеда с проволочным выводом. На свободной поверхности объемно-пористых анодов, полученных спеканием порошка FTW60 при температурах 1800 и 1920°C, обнаружено формирование волнообразного рельефа. После спекания порошка FTW800 при температуре 1250°C подобного рельефа обнаружено не было. После анализа структурного состояния и морфологии исходных порошков и полученных в результате спекания анодов предложена феноменологическая модель образования такого рельефа, основанная на собирательной рекристаллизации вблизи свободной поверхности в процессе высокотемпературного воздействия.

Ключевые слова: тантал, оксидно-полупроводниковые конденсаторы, спекание, рельеф, области когерентного рассеяния, растровая электронная микроскопия, рентгеновская дифракция.

DOI: 10.31857/S1028096022040124

ВВЕДЕНИЕ

Широкое применение тантала в промышленности обусловлено комплексом физических и химических свойств этого материала. Благодаря коррозионной стойкости и хорошей теплопроводности [1] тантал нашел применение в химической промышленности для изготовления реакторов, нагревателей и теплообменных устройств. Физико-химические свойства формирующегося на поверхности металла оксида Ta_2O_5 способствовали широкому применению тантала в электро-технической промышленности. К концу XX века до 50–60% производимого тантала использовалось в электронной промышленности [2]. К 2001 году доля конденсаторного порошка при производстве тантала упала до 34%, но к 2010 году доля потребления тантала электронной промышленностью вернулась к прежнему уровню [3–6]. Уменьшение потребления танталовых порошков в начале XIX века было связано с развитием технологии их производства и, как следствие, увеличением удельного заряда получаемых порошков.

В результате чего размеры конденсаторов существенно уменьшились без ухудшения характеристик. Последующее восстановление доли потребления танталового порошка обусловлено постоянно растущим спросом на конденсаторы [7–9]. Учитывая прогнозы Raumanok Publications [10, 11], Component market of Russia [12], Roskill [13], Инфотайм [14] и др., можно считать, что в ближайшее время потребность электронной промышленности в тантале будет стабильно возрастать.

При изготовлении объемно-пористых анодов в производстве используется тантал в виде порошка. В зависимости от способа получения порошков частицы отличаются своей формой, а спеченные изделия степенью пористости. Известно восемь форм: сферические, каплевидные, волокнистые, лепестковые, дендридные, осколочные, губчатые и сложные [15]. Для получения анодов с наибольшей удельной площадью поверхности наиболее используемыми являются порошки осколочной и губчатой формы.

Одной из наиболее востребованных технологий получения порошков с развитой формой частиц является технология металлотермического восстановления тантала из фтортанталата калия натрием [16, 17]. Меняя температурный режим и соотношение фтортанталата калия с инертной шлакообразующей солью, можно менять величину удельной поверхности порошка тантала в широких пределах. Последующее формирование анода происходит в процессе спекания полученных порошков с сохранением высокой площади удельной поверхности, что является необходимым условием при производстве конденсаторов.

В настоящее время ведутся исследования по расширению методик спекания порошков. В частности, в работе [18] рассмотрено получение пористых танталовых анодов для электролитических конденсаторов при помощи послойного поточечного электроимпульсного спекания. Несмотря на это, основным промышленным методом по прежнему остается спекание порошка Ta в вакууме при высоких температурах (1300–2000°C). Структурные изменения, происходящие в процессе высокотемпературного нагрева порошков Ta, могут оказывать существенное влияние на последующее формирование наносимого оксидного слоя Ta₂O₅, являющегося в конденсаторах диэлектриком. Поэтому анализ поверхности порошков после их спекания очень важен при выборе режимов технологических операций.

Цель настоящей работы – исследование морфологии и структурного состояния исходных конденсаторных порошков FTW60 и FTW800 и полученных спеканием анодов, а также анализ причин появления на поверхности волнообразного рельефа.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Объектами исследования являлись объемно-пористые аноды, полученные спеканием исходных высокочастотных конденсаторных порошков FTW60 (TaK6) и FTW800 (TaK80) с удельным зарядом 6000 и 80000 мкКл/г соответственно. Порошки этих марок, полученные методом натриетермического восстановления тантала из фтортанталата калия и последующей агломерации, имеют губчатую форму частиц. Анализируемые порошки спекали при различных температурах: FTW800 при 1250°C, FTW60 при 1800 и 1920°C. Спекание спрессованных анодов проводили в вакуумной печи при давлении 5×10^{-5} мм рт. ст. При достижении температуры ~150°C происходит удаление органического связующего вещества (камфоры) в течение 10–15 мин. Дальнейшее нагревание до температуры спекания производится в течение 60 минут. Остаточное давление в камере до напуска аргона не превышало 3×10^{-3} мм рт. ст.

Время выдержки при температуре спекания составляло 10 минут. Выгрузку анодов проводили при температуре не более 80°C с предварительным напуском инертной среды (аргона) для предотвращения образования кристаллической оксидной пленки на поверхности спеченных анодов. Полученные в результате спекания аноды представляют собой объемно-пористое тело в форме параллелепипеда размером $4 \times 2.5 \times 0.9$ мм с танталовым выводом диаметром 0.3 мм и длиной 7 мм. Анализ кристаллической структуры исходных порошков и полученных после спекания анодов выполнен методом рентгеновской дифракции на дифрактометре Bruker AXS Advance D8 в монохроматизированном CuK_α-излучении и последующей обработкой с помощью программ EVA и Topas 4.2. Съемка проводилась в диапазоне углов 2θ от 20° до 115° с шагом 0.02°, время экспозиции составляло 5 с. Исследование морфологии образцов проводилось методом растровой электронной микроскопии (РЭМ). Использовали сканирующий электронный микроскоп FEI Quanta S при ускоряющем напряжении 30 кВ и токе электронного зонда 78 пА.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены общий вид (рис. 1а, 1в) и детализация (рис. 1б, 1г) поверхности отдельных частиц исходных порошков FTW60 и FTW800. Видно, что они представляют собой объемно-пористые тела, размеры которых соразмерны. Основным отличием этих порошков является различная дисперсность структурных составляющих частиц порошка (рис. 1б, 1г). Структурные составляющие агломерированных частиц порошка FTW800 существенно мельче, чем порошка FTW60, что указывает на большую удельную поверхность порошков FTW800. За счет этого при дроблении (в процессе получения порошков) сформировались частицы более правильной формы (рис. 1в). Более грубые структурные компоненты порошка FTW60 обусловили формирование частиц менее округлой формы.

Кристаллическая структура исследованных порошков характеризуется ОЦК-решеткой, пространственная группа *Im3m*. В области углов 34°–37° наблюдаются небольшие пики, указывающие на присутствие следов нитрида тантала (рис. 2). Рентгеноструктурные исследования образцов после их спекания показали, что структурно-фазовый состав после высокотемпературного воздействия не изменился. Результаты обработки дифрактограмм исходных порошков и полученных после спекания анодов сведены в табл. 1. Анализ данных табл. 1 показывает, что после спекания во всех анализируемых образцах наблюдается уменьшение микронапряжений. Изменение размера областей когерентного рассеяния (ОКР) для

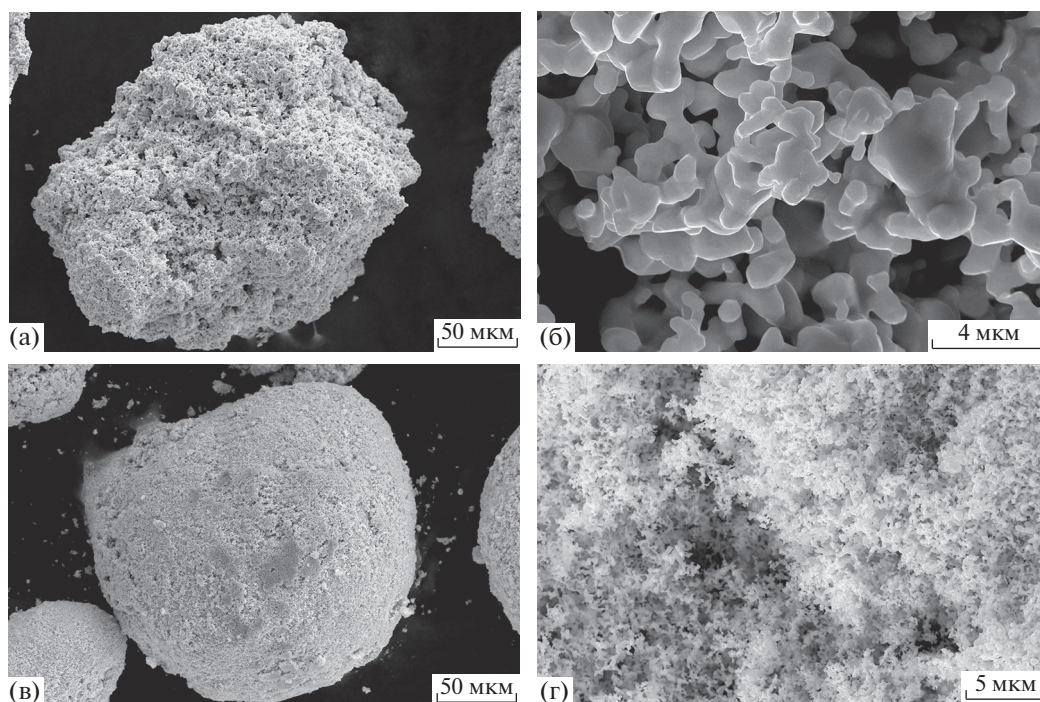


Рис. 1. РЭМ-изображения исходного порошка FTW60 (а, б) и FTW800 (в, г).

разных температур спекания различны. При температурах 1800 и 1920°C наблюдается существенный рост области когерентного рассеяния от 149.6 до 274.6 нм и 566.1 нм соответственно. Тогда как при температуре спекания 1250°C область когерентного рассеяния, наоборот, уменьшается от 169.6 до 106.2 нм.

Детальный фрактографический анализ анодов, спеченных из порошков FTW800 и FTW60, показал, что наблюдаются различия в морфологии сравниваемых образцов (рис. 3). При температуре спекания 1250°C фактически полностью сохраняется исходное состояние структурных компонентов порошка FTW800 (рис. 3в, 3г). Видно, что крупные поры между крупными частицами заполнены обломками, образовавшимися в процессе предварительного прессования. Само губчатое тело частиц порошка, не подвергшееся разрушению, состоит из таких же, как в исходном порошке, мелких структурных компонентов. В то же время в случае спекания Ta-порошков FTW60 при более высоких температурах (1800 и 1920°C) наблюдается формирование крупных агломератов и уменьшение пористости (рис. 3а). При этом наблюдается формирование волнообразного рельефа по типу “речного дна” (рис. 3б), который не был зафиксирован в исходных порошках и в образцах, температура спекания которых составляла 1250°C. Отметим, что фрактографические снимки на рис. 3б, 3г представлены с одинаковым разрешением, что наглядно демонстрирует раз-

личия размеров составляющих частиц сравниваемых порошков.

Температура плавления Ta превышает 3000°C. Максимальная температура спекания исследованных объектов достигала 1920°C. Следовательно, спекание являлось твердофазным. С энергетической точки зрения существенным отличием порошка от плотного твердого тела из такого же материала равной массы является избыточная

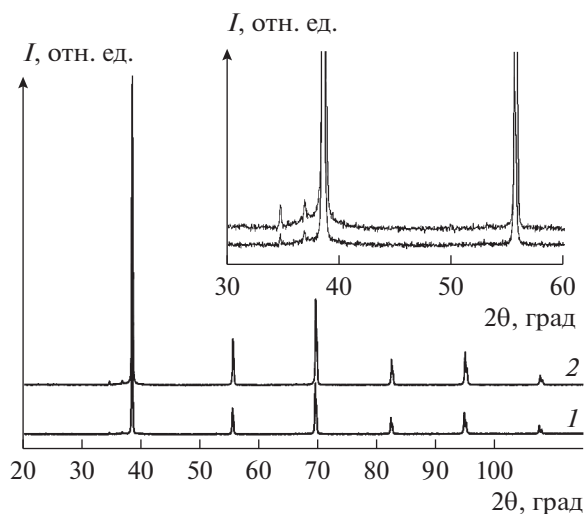


Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы исходных конденсаторных порошков FTW60 (1) и FTW800 (2).

Таблица 1. Результаты рентгеноструктурного анализа исходных порошков и спеченных анодов FTW60 и FTW800

Объекты		Параметр решетки, Å	Область когерентного рассеяния, нм	Микронапряжения
FTW60	Исходный	3.3086 ± 0.0006	149.2 ± 6.4	0.12 ± 0.03
	1800°C	3.3094 ± 0.0006	274.6 ± 28.3	0.03 ± 0.01
	1920°C	3.3102 ± 0.0005	566.1 ± 69.0	0.05 ± 0.01
FTW800	Исходный	3.3049 ± 0.0003	169.6 ± 4.5	0.14 ± 0.03
	1250°C	3.3156 ± 0.0004	106.2 ± 10.7	0.08 ± 0.02

свободная энергия, связанная с наличием на поверхности оборванных связей [19]. Отмечая основополагающую роль этого обстоятельства, можно определить твердофазное спекание как перенос вещества под действием движущей силы поверхностной энергии [19]. При анализе этого процесса рассматривается несколько стадий, деление на которые в значительной степени условно. Выделяются следующие стадии: 1) возникновение и развитие контактного взаимодействия между частицами спекаемого порошка; 2) формирование и рост шеек межчастичных контактов; 3) уменьшение размеров пор и закрытие сквозной пористости; 4) сфероидизация пор; 5) усадка за счет схлопывания изолированных пор; 6) коалесценция пор [20]. Для производства анодов танталовых конденсаторов наиболее важными являются первая и вторая стадии. Остальные стадии процесса спекания в производстве конденсаторов яв-

ляются нежелательными, поскольку уменьшают удельную поверхность. Полностью подавить эти стадии не представляется возможным, поэтому их стараются замедлить. К способам замедления нежелательных стадий можно отнести уменьшение температуры и времени спекания.

Несмотря на то, что процессы спекания достаточно хорошо изучены [20], информацию о механизме формирования рельефа на поверхности спеченных анодов в литературе нам найти не удалось. Вероятно, это связано с тем, что такой рельеф формируется нечасто, а в случае формирования его не рассматривают в качестве возможной причины образования дефектов, выявляемых при производстве конденсаторов [21]. При этом условия спекания (температура и среда) его продолжительность, а также характеристики исходного материала (их чистота, структурное состоя-

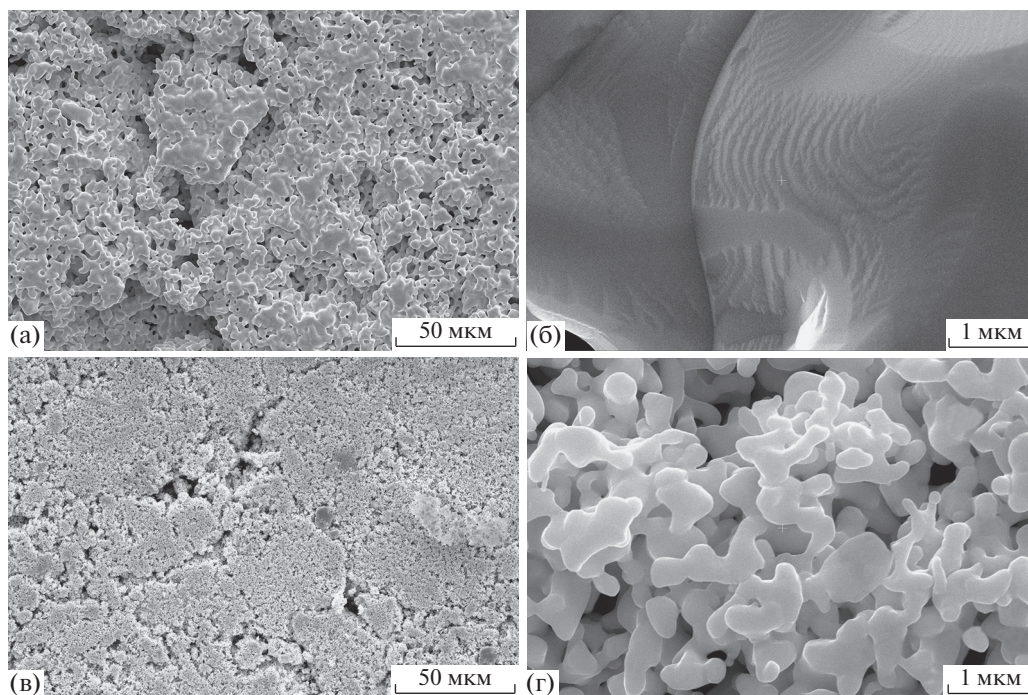


Рис. 3. РЭМ-изображения анода, спеченного из порошка FTW60 при температуре 1920°C (а, б), и анода, спеченного из порошка FTW800 при температуре 1250°C (в, г).

ние и др.) в совокупности приводят к формированию определенного состояния поверхности частиц. Исходные порошки, полученные методом натриетермического восстановления из фтортанталата калия в присутствии шлакообразующей соли, являются высокочистыми (~99.4%). Температура металлотермического восстановления натрия находится в диапазоне 800–1000°C [16, 17]. При натриетермическом восстановлении тантала из фтортанталата калия с последующей агломерацией формируется неупорядоченная, дефектная структура, что соответствует неравновесному состоянию как всей дисперсной системы, так и отдельных ее частиц [22]. Последующий нагрев в процессе спекания приводит систему в более равновесное состояние, что должно проявляться в снятии микронапряжений и, соответственно, минимизации свободной энергии системы.

Низкие значения областей когерентного рассеяния в исходных порошках и уменьшение микронапряжений после спекания (табл. 1) обусловлены неравновесностью исходного порошка Та. Релаксация упругих напряжений в порошке FTW800, который спекался при температуре 1250°C, пройти успела, а укрупнение областей когерентного рассеяния – нет. При спекании порошка FTW60 применяли более высокие температуры спекания (1800 и 1920°C). В результате процессы релаксации упругих напряжений, формирования контактного взаимодействия между частицами, возникновение и рост шеек, зарастание пор, приводящие к образованию агломератов, укрупнение областей когерентного рассеяния происходят с более значительной скоростью.

Области когерентного рассеяния представляют собой соседние области с разориентировкой кристаллической решетки, разделенные межзеренной границей. В случае субзеренной структуры разориентация соседних субзерен отличается малым углом. Границы между такими субзернами являются малоугловыми. Процессу коррекции такой разориентировки энергетически более выгодно начинаться от свободной поверхности. Упрощенная двумерная схема процесса объединения областей когерентного рассеяния изображена на рис. 4. В исходном состоянии (рис. 4а) свободная поверхность, изображенная черной линией, ровная. В процессе спекания с ростом температуры нагрева в результате взаимного скольжения с доворотом вдоль малоугловой границы соседних субзерен на свободной поверхности начинает формироваться рельеф (рис. 4б). Продолжение процесса взаимного скольжения субзерен с доворотом (рис. 4в) приводит к огрублению рельефа на свободной поверхности. Если спекание прекратить на этом этапе (рис. 4г), то на поверхности будет виден волнообразный рельеф с характерным шагом порядка размеров субзерен. Именно такой рельеф и наблюдается на микро-

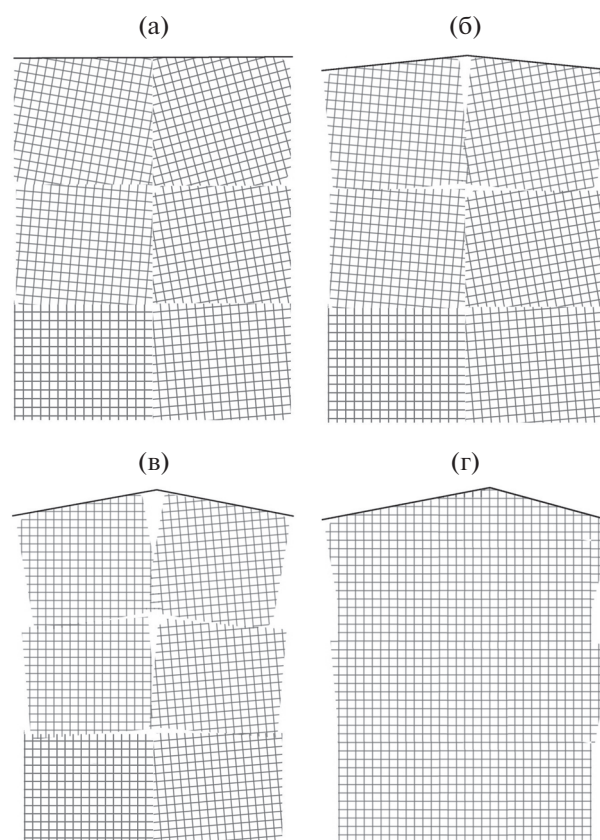


Рис. 4. Схематическая иллюстрация механизма образования рельефа при объединении областей когерентного рассеяния.

фотографии (рис. 3б). Несмотря на то, что формирование такого рельефа на свободной поверхности увеличивает ее площадь, это изменение незначительно. Гораздо более значительно для системы уменьшение площади малоугловых субзеренных границ. Увеличение времени спекания (вероятнее всего) приведет к сглаживанию поверхностных неровностей за счет поверхностной диффузии. Однако в результате этого в процессе зарастания пор будет уменьшаться и удельная поверхность анода. Таким образом, формирование рельефа на поверхности в процессе спекания анодов представляет собой собирательную рекристаллизацию вблизи свободной поверхности.

Подобные структурные изменения, происходящие при спекании, могут оказывать влияние на качество наносимого оксидного слоя Ta_2O_5 при производстве конденсаторов. Поэтому при выборе режимов технологических операций необходимо проводить детальный анализ изменений структурного состояния порошка тантала (морфологии частиц, изменение размеров кристаллитов, перераспределение дефектов кристаллической структуры и др.).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методами рентгеновской дифракции и растровой электронной микроскопии исследованы исходные конденсаторные порошки FTW60 и FTW800 и полученные из них аноды. Обнаружено, что при спекании порошка FTW60 при температурах 1800 и 1920°C на поверхности спеченных анодов формируется волнообразный рельеф. На поверхности анода спеченного при температуре 1250°C из порошка FTW800 такого рельефа не зафиксировано. Спекание (независимо от выбранной температуры) приводит к уменьшению величины микронапряжений. При этом в случае FTW800 (1250°C) наблюдается уменьшение областей когерентного рассеяния, а для FTW60, спекавшегося при более высоких температурах (1800 и 1920°C), наблюдается значительное (2–3 кратное) увеличение ОКР. В результате анализа структурного состояния исходных порошков и спеченных анодов была предложена феноменологическая модель формирования такого рельефа, основанная на собирательной рекристаллизации вблизи свободной поверхности.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП “Центр физических и физико-химических методов анализа, исследования свойств и характеристик поверхности, наноструктур, материалов и изделий” и “Научного центра металлургической физики и материаловедения” УдмФИЦ УрО РАН.

Конфликт интересов: Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Schussler M., Pokross Ch.* // Metall Handbook. Ohio: Metals Park. 1987. V. 13. P. 725.
2. *Jones A.* // Proc. Int. symp. On Tantalum and Niobium. Brussels: Tantalum-Niobium International Study Center. 1990. P. 19.
3. *Наумов А.В., Наумова М.А.* // Цветная металлургия. 2009. № 10. С. 38.
4. *Омарова Д.К.* // Бюллетень Восточно-Сибирского Научного Центра СО РАН. 2012. № 1(83). С. 143.
5. *Wickens, Judy.* // Niobium and Tantalum. San Francisco: Proctor International Symposium Tantalum and Niobium, International Study Center. 2014. P. 108.
6. *Никишина Е.Е., Дробот Д.В., Лебедева Е.Н.* // Известия вузов. Цветная металлургия. № 5. 2013.
7. *Небера А.Л., Маркушкин Ю.Е., Азаров В.Д., Ермолаев Н.М., Лебедев Е.П., Цыплаков Л.Н.* // Цветные металлы. 2005. № 7. С. 89.
8. *Орлов В.М., Колосов В.Н., Мирошниченко М.Н., Прохорова Т.Ю., Бочарова В.И., Мудролюбов Ю.М., Роцин Л.Н.* // Научные основы химии и технологии переработки комплексного сырья и синтеза на его основе функциональных материалов, Часть 1. Апатиты: КНЦ РАН. 2008. С. 240.
9. *Орлов В.М., Колосов В.Н., Прохорова Т.Ю., Сухорук В.В., Мирошниченко М.Н.* // Научные основы химии и технологии переработки комплексного сырья и синтеза на его основе функциональных материалов, Часть 1. Апатиты: КНЦ РАН. 2008. С. 244.
10. Global Tantalum Products Market 2021 by Manufacturers, Regions, Type and Application, Forecast to 2026. Paumanok Publications., 2021. <https://www.marketresearch.com/GlobalInfoResearch-v4117/Global-Tantalum-Products-Manufacturers-Regions-14523266/>
11. Tantalum Capacitors: World Markets, Technologies & Opportunities: 2019–2023. Paumanok Publications, 2019. <https://www.marketresearch.com/Paumanok-Publications-v3037/Tantalum-Capacitors-Technologies-Opportunities-12151662/>
12. Динамика рынка материалов для конденсаторов. Component market of Russia, 2020. <https://commarketr.com/dinamika-rynka-materialov-dlya-kondensatorov/>
13. Tantalum, Outlook to 2030, 16th Edition Roskill, 2020. <https://roskill.com/market-report/tantalum/>
14. Обзор рынка тантала и его продуктов в России и мире (7 издание). Инфолайн., 2019. <http://www.infomine.ru/research/38/51>
15. *Гропянов А.В., Ситов Н.Н., Жукова М.Н.* Порошковые материалы. Учебное пособие. Санкт-Петербург: ВШТЭ СПбГУПТД, 2017. 74 с.
16. *Киффер Р., Браун Х.* Ванадий, ниобий, тантал. Москва: Металлургия, 1968. 310 с.
17. *Berry V.E., Miller G.L., Williams S.V.* Tantalum – BIOS. Final Report. London. 1946. 803p.
18. *Елькин И.А., Солбов К.С., Волков В.А., Барышев О.Б., Бельтюков А.Н., Гончаров О.Ю., Рыбин С.В., Степанов А.В., Чулкина А.А.* // Химическая физика и мезоскопия. 2020. Т. 22. № 4. С. 421. <https://doi.org/10.15350/17270529.2020.4.40>
19. *Physical Metallurgy.* Edited by R.W. Cahn and P. Haasen. North-Holland: Physics Publishing. Amsterdam-Oxford-New York-Tokio. 1983. 2740p.
20. *Либенсон Г.А., Лопатин В.Ю., Комарницкий Г.В.* Процессы порошковой металлургии в 2-х томах. Том 2. Москва: МИСИС, 2002. 318 с.
21. *Freeman Yuri* Tantalum and Niobium-Based Capacitors. Science, Technology, and Applications. Springer International Publishing AG. 2018. 139 p. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-67870-2>
22. *Трещёв С.Ю., Ладьянов В.И., Старостин С.П., Канунникова О.М., Михайлова С.С., Гильмутдинов Ф.З., Пушкарев Б.Е., Лебедев В.П.* // Физика и химия обработки материалов. 2015. № 5. С. 72.

On the Formation of the Relief on the Surface of the Tantalum in the Process of Its Sintering

B. E. Pushkarev^{1, *}, R. M. Nikonova¹, V. I. Lad'yanov¹, S. V. Rybin², A. V. Stepanov²

¹*Scientific Center of Metallurgical Physics and Materials Science, UdmFIC UB RAS, Izhevsk, 426001 Russia*

²*JSC "Elecond", Sarapul, Udmurt Republic, 427968 Russia*

**e-mail: pbazhen@yandex.ru*

Structural changes in FTW60 and FTW800 tantalum capacitor powders after sintering at different temperatures have been investigated by X-ray diffraction analysis and scanning electron microscopy. Sintering was carried out in accordance with the current technological process used in the production of oxide-semiconductor capacitors. As a result of sintering, anodes were obtained, which are volumetric-porous bodies in the form of a rectangular parallelepiped with a wire lead. On the free surface of bulk-porous anodes, obtained by sintering FTW60 powder at temperatures of 1800 and 1920°C, the formation of a wavy relief was found. No such relief was found after sintering the FTW800 powder at 1250°C. After analyzing the structural state and morphology of the initial powders and the anodes obtained as a result of sintering, a phenomenological model of the formation of such a relief is proposed, based on collective recrystallization near the free surface during high-temperature exposure.

Keywords: tantalum, oxide-semiconductor capacitors, sintering, relief, coherent scattering regions, scanning electron microscopy, X-ray diffraction.