

钽粉的低温掺氮及氮在钽中的分布

何季麟¹, 潘伦桃¹, 郑爱国¹, 王向东²

(1. 中色有色集团公司, 宁夏 石嘴山 75300)

(2. 北京有色金属研究院, 北京 100038)



何季麟 院士

摘要: 叙述了钽粉在镁还原脱氧后引入氮气对钽粉进行掺氮, 在 200 ℃ 以下 0.1 MPa 以上, 保温时间大于 2 h 时, 得到的钽粉粒子间含氮差别率在 20% 以下。用俄歇电子能谱仪对掺氮的钽表面进行元素分布研究, 发现氮在钽中分布是不均匀的, 对于每个粒子也是外表面氮浓度大于钽内部的氮浓度。

关键词: 钽粉; 掺氮; 氮在钽中的分布

中图分类号: TG156.8⁺2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2010)02-0050-03

Method of Tantalum Powder Nitrogen Doping and the Distribution of Nitrogen in Tantalum

HE Jilin¹, PAN Luntao¹, ZHENG Aiguo¹, WANG Xiangdong²

(1. National Special Metal Materials Engineering Research Center of Tantalum and Niobium, Shizuishan 753000, China)

(2. Beijing General Research Institute for Nonferrous Metals, Beijing 100088, China)

Abstract: Tantalum powder after being reduced with magnesium was doped in an atmosphere of nitrogen with a pressure higher than 0.1 MPa for more than 2 hours at a temperature lower than 200 ℃. The maximum difference ratio of the nitrogen content between tantalum particles was lower than 20%. The non-uniform distribution of nitrogen in the surface layer of tantalum was observed with Auger electron spectrometry, and it was found that the nitrogen content in the outer layer is higher than that in the inner layer for every particle.

Key words: tantalum powder; nitrogen doping; distribution of nitrogen in tantalum

1 前言

电容器级钽粉的比表面积大, 氧含量高, 尤其是比容高于 30 000 $\mu\text{F} \cdot \text{V/g}$ 的钽粉的氧含量更高。用氧含量高的钽粉制作的钽电容器性能下降, 寿命短。

若在钽粉形成氧化膜之前将其氮化处理, 可以降低钽粉的氧含量, 同时能起到钝化的作用, 并且可以降低着火的可能性。还有, 用氮化的钽粉制造电容器, 有阻止烧结的作用, 因而可以降低烧结收缩率, 增加孔隙率, 有利于阴极材料的渗入, 提高电容器的容量, 降低钽电容器的等效串联电阻 (Equal Series Resistance, ESR), 且漏电流低, 工作电压高, 可靠性好^[1]。

在钽粉中掺氮和在烧结阳极过程中掺氮是提高钽粉和钽电容器的性能的一项重要技术^[2-6]。钽的氮化是通

过金属表面吸附氮气, 然后氮原子扩散到金属基体里实现的。其中扩散过程是影响金属粉末吸收氮量的主要过程。

本研究为了使钽粉粒子间含氮均匀, 开发了钽粉低温掺氮工艺^[7-8], 并研究了氮在钽中的分布情况。

2 钽粉低温掺氮

2.1 掺氮设备

温度是影响钽粉氮化速度的关键因素, 确保被掺氮的钽粉的各部位热场均匀和稳定便成为得到含氮均匀的钽粉的关键, 图 1 是本实验所采用的掺氮反应发生器设备的结构示意图。密闭的反应容器是用来进行掺氮的, 钽粉末被装在 3 个钽坩埚内, 多段电阻加热丝加热反应容器, 用热电偶测量反应容器里不同部位的温度。反应器内温度控制系统是用欧陆 2604 型 (Eurotherm Controls, 图中未标出) 程序控制仪器与测温系统相连接 (图中未

收稿日期: 2009-10-19

通信作者: 何季麟, 男, 1945 年生, 中国工程院院士

标出), 设定程序自动控制反应容器各部位温度。风筒把反应容器套住, 如果温度一旦有可能超过设定温度, 冷却气流从进口进入, 由可调速排气设施排出, 使反应容器冷却。在钽粉的渗氮过程中, 该设备可保持钽粉各部位的温度在设定温度 $T \pm 5^\circ\text{C}$ 范围内。反应器盖上有抽空和排气管道、充氮进气管道和氩气进气管道。

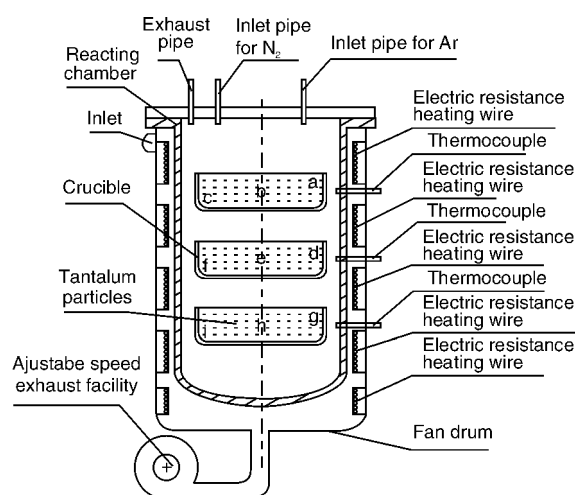


图1 渗氮设备示意图

Fig. 1 Schematic drawing of the nitrogen-doping facility

2.2 待渗氮钽粉

钠还原得到的钽粉经过固化热处理后作为待渗氮钽

粉, 其含O量为1.2%, 含N量为0.1%, BET(表面积测定)法测定比表面积为 $3.1\text{ m}^2/\text{g}$, 松装密度为 1.46 g/cm^3 , 这样的钽粉有充分的孔隙度, 氮气能够和钽粉表面充分接触。

2.3 渗氮工艺

将上述待渗氮钽粉混入钽粉质量的3%的镁粉, 均分成3份装入如图1所示的3个钽坩埚中, 反应器经过抽空后充入氩气, 加热到 800°C 保温3h进行镁还原脱氧, 充氩气冷却, 直到热电偶测定的温度都在 198°C , 将反应器抽空到约 $1.3 \times 10^{-4}\text{ MPa}$, 充入纯氮气, 压力保持在 0.1 MPa 以上, 如使反应器里的压力为 0.160 MPa , 保温8h, 在保温过程中, 热电偶计测定的温度分别在 $198 \sim 200^\circ\text{C}$, $199 \sim 200^\circ\text{C}$ 和 $197 \sim 199^\circ\text{C}$ 之间变化, 反应器内氮气压力在 $0.159 \sim 0.160\text{ MPa}$ 之间变化。保温完后充入氩气冷却至室温, 将钽粉取出, 按照图1所示的位置分别从3个坩埚的a, b, c, d, e, f, g, h和i9个部位(其中b, e和h分别是3个坩埚的中间部位; a, d和g分别是3个坩埚边缘的上层部位; c, f和i分别是和a, d和g相对的边缘下层部位)取样对钽粉进行氮含量分析, 钽粉的氮含量是采用蒸馏分离-奈斯勒分光光度法测定的, 然后将3个坩埚里的钽粉混合, 进行酸洗、水洗烘干, 分析钽粉的O, N含量, 结果列于表1中。

表1 渗氮后钽粉的N含量以及酸洗后的O, N含量($\times 10^{-6}$)

Table 1 N content of tantalum powder after nitrogen-doped and O, N contents after leaching($\times 10^{-6}$)

N content of tantalum powder after nitrogen-doped										O, N contents after leaching	
a	b	c	d	e	f	g	h	i	Average value	O	N
1 920	2 080	2 050	2 100	2 210	1 980	2 000	2 130	1 990	2 051	8 050	1 900

2.4 钽片的渗氮实验

为了弄清氮在钽的表面和内部的分布, 将经过抛光的 $40\text{ mm} \times 6\text{ mm} \times 0.5\text{ mm}$ 金属钽片放入钽粉中, 随着钽粉渗氮进行脱氧渗氮, 氮渗入钽片和钽粉中的深度应该基本相同。用这种渗过氮的钽片在0.01%的 H_3PO_4 溶液中60V进行赋能, 形成钽氧化膜, 氧化膜的厚度约为110nm。用PHI-610/SAM俄歇电子谱仪进行俄歇电子能谱分析, 采用CMA能量分析器, 同轴电子枪电压为3kV, 能量分辨率为0.3%, 真空度为 $3.9 \times 10^{-13}\text{ MPa}$; 用扫描型 Ar^+ 离子枪溅射, 溅射速度为 30 nm/min , 面积为 1 mm^2 , 能量为 3.0 keV , 发射电流为25mA。得到的结果如图2所示。

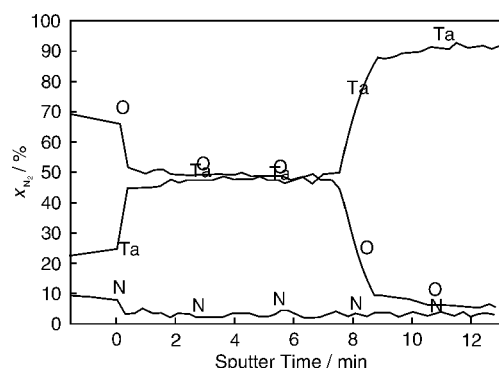


图2 钽表层的元素分布

Fig. 2 Element distribution of surface layer of tantalum

3 结果讨论

3.1 钽粉掺氮效果

从表 1 的结果看出, 从 3 个坩埚的 9 个不同部位取样的钽粉氮含量, 其中最低的为 0.19%, 最高的是 0.22%, 它们的平均值是 0.21%, 如果我们把任意 2 点所取钽粉试样的氮含量之差除以它们的平均氮含量认为是钽粉粒子间氮含量的差别率, 那么可以看出, 实验得到的钽粉粒子间氮含量差别率最高为 14.1%, 小于 20%。这说明钽粉粒子间的氮含量是比较均匀的。钽粉混合后经过酸洗, 氮含量为 0.19%, 有所降低。

3.2 俄歇电子能谱图

通过对阳极氧化后的钽片的俄歇电子能谱分析得到如图 2 所示的钽表面的元素分布。图中横坐标是溅射的时间, 可表征从钽片表面向内的深度, 纵坐标是原子比。从图中可以看到 N 原子的分布是: 氮原子浓度从钽金属的外表面约为 10% 向内逐步降低到约为 3%, 这说

明氮在钽片中厚度方向的分布是不均匀的, 也就是说氮在单个钽粒子内分布是不均匀的, 外表面氮含量高于内表面氮含量。

3.3 讨论

温度是影响掺氮钽粉氮含量的重要因素。因为钽的氮化是通过钽金属表面吸附氮气, 氮原子然后扩散到金属基体里实现的。其中扩散过程是影响金属粉末吸收氮量的主要过程。G. L. Miller 的著作叙述了 N 在钽中的扩散系数 D_{Ta} 为^[9]:

$$D_{Ta} = 0.0123e^{-39800/RT}$$

计算 200 °C, 300 °C, 400 °C, 500 °C, 600 °C 和 800 °C 时氮在钽中的扩散系数, 数据列于表 2 中, 可以看出, 温度对扩散系数影响非常大。可见若在高温掺氮, 氮向钽中扩散很快, 并且氮很快与钽结合成氮化钽。如果大量向体系供应氮气, 钽粉含氮量将超过预定目标; 如果限量向体系供应氮气, 钽粉粒子间掺氮量不均匀。

表 2 不同温度下氮在钽中的扩散系数

Table 2 Diffusion coefficient of nitrogen in tantalum at different temperature

Temp. /°C	200	300	400	500	600	800
D_{Ta}	4.98×10^{-21}	8.09×10^{-18}	1.46×10^{-15}	6.88×10^{-14}	1.34×10^{-12}	9.58×10^{-11}

对于具有一定比表面积的钽粉低温掺氮时, 通过控制温度、掺氮时间及氮气的压力, 可以均匀地使钽粉掺入一定量的氮。

4 结 论

本研究采用在压力大于 0.1 MPa 的纯氮气下低温长时间对钽粉进行掺氮, 得到的钽粉任意粒子间含氮差别率低于 20%。对于具有一定比表面积的钽粉, 通过控制温度和掺氮时间, 控制氮气的压力, 可以均匀地使钽粉掺入一定量的氮。本研究用俄歇电子能谱仪对掺氮的钽表面进行元素分布研究, 发现低温掺氮时氮在钽中分布是外表面的浓度大于钽内部的浓度。

参考文献 References

- [1] Tripp Terrance B. *The Effect of Nitrogen on the Thermal Stability of Tantalum Capacitors* [R]. San Francisco: 41th TIC Symposium, 2000.
- [2] 石旭山崎正. 窒化タンタル固体电解コンデンサの阳极体の制造方法: JP, 特开平 4-69914 [P]. 1992-03-12.
- [3] Pozdeev Yuri L. *Doped Sintered Tantalum Pellets with Nitrogen in a Capacitor*: US, 5825611 [P]. 1998-10-20.
- [4] Chang Hongju. *A Process for Making an Improved Tantalum Pow-*

- der and High CV Low Leakage Electrode Made Therefrom*: US, 19940914812 [P]. 1994-04-15.
- [5] Oda Yukio, Izumi Tomo, Noguchi Yoshikazu. *Nitrogen Containing Metal Powder, Production Process thereof, and Porous Sintered Body and Solid Electrolytic Capacitor Using the Metal Powder*: US, 7066975 [P]. 2006-06-27.
- [6] Oda Yukio, Horio Isayuki. *Nitrogen Containing Metal Powder, Production Process therefore, and Porous Sintered Body and Solid Electrolytic Capacitor Using Same*: US, 6876542 [P]. 2005-04-05.
- [7] Pan Luntao (潘伦桃), Zheng Aiguo (郑爱国), Ma Yaozhong (马跃忠), et al. *Method for Valve Metal Power Doping Nitrogen, and Tantalitan Powder Containing Nitrogen and Niobium Power Containing Nitrogen Made Therefrom* (阀金属粉末的掺氮方法及由此获得的含氮钽粉和含氮铌粉): China, 101113510 [P]. 2008-01-30.
- [8] Li Bin (李 彬), Pan Luntao (潘伦桃), Zheng Aiguo (郑爱国), et al. *Valve Metal Power with Homogeneous Nitrogen Content and Its Manufacturing Methods, Valve Metal Compacts, and Valve Metal Sintered Body and Electrolytic Capacitor Anode* (含氮均匀的阀金属粉末及其制造方法, 阀金属坯块及阀金属烧结体及电解电容器阳极): China, 101234425 [P]. 2008-08-06.
- [9] Miller G L. *Tantalum & Niobium* [M]. London: London Butterworths Scientific Publications, 1960: 479.