



UNIVERSIDADE DE ÉVORA

Luis Manuel Valentim Carapinha

**OPTIMIZAÇÃO DO CONTROLO DE PROCESSO
NA OXIDAÇÃO ANÓDICA DE TÂNTALO**

Relatório de estágio para obtenção do grau de Mestre em
Engenharia Química

Orientador: Paulo Jorge Gomes Mendes

Co-orientador: Rui Alexandre Salgado Monteiro

ÉVORA

JUNHO DE 2012

Luis Manuel Valentim Carapinha

**OPTIMIZAÇÃO DO CONTROLO DE PROCESSO
NA OXIDAÇÃO ANÓDICA DE TÂNTALO**

Relatório de estágio para obtenção do grau de Mestre em
Engenharia Química

Orientador: Paulo Jorge Gomes Mendes

Co-orientador: Rui Alexandre Salgado Monteiro

ÉVORA

JUNHO DE 2012

Resumo

O processo de oxidação anódica de tântalo ocorre através da aplicação de uma corrente e uma voltagem com o tântalo submerso numa solução eletrolítica. Na KEMET Évora existem duas soluções eletrolíticas, uma composta por água e ácido fosfórico e outra por água, ácido fosfórico e etilenoglicol, em que são controladas as suas concentrações e condutividade. Para estas variáveis foram analisados dados de um ano de produção sendo necessário melhorar o seu controlo. A solução eletrolítica composta por ácido fosfórico e água, em que é controlada a condutividade, foi melhorada através da implementação de regras de correção e cartas de controlo estatístico de processo. Para a outra solução eletrolítica, em que é controlada a condutividade, % ácido fosfórico e % etilenoglicol, foi necessário partir para o desenvolvimento de uma linha de controlo automático.

Abstract

Process control and optimization in anodic oxidation of tantalum

The tantalum anodic oxidation process is done through the application of a voltage and a current with the tantalum submersed in an electrolytic solution. There are two electrolytic solutions in KEMET Évora, one with water and phosphoric acid and another one with water, phosphoric acid and ethylene glycol were the concentrations and conductivity are controlled process variables. For this variables were analyzed data from one year of production, being necessary to improve their control. The electrolytic solution of phosphoric acid with water, which is controlled by conductivity measurements, was improved through the implementation of rules and statistical process control charts. The other electrolytic solution, which is controlled by conductivity, % phosphoric acid and % ethylene glycol, was necessary to develop an automatic control line.

Agradecimentos

Gostaria de agradecer a todos os que me acompanharam neste trabalho e de alguma forma contribuíram para que o mesmo fosse terminado.

Em primeiro lugar gostaria de agradecer à minha família, à minha mãe Maria de Fátima, ao meu Pai João e à minha irmã Maria, pelo suporte e amor que sempre me deram e que sei que sempre me continuarão a dar.

Um agradecimento especial à Andreia Guerreiro pelo seu suporte, incentivo e amor, foi a minha motivação em todos os momentos.

Aos amigos que fiz na KEMET e que sempre me ajudaram a crescer tanto profissional como pessoalmente.

Aos meus amigos de sempre, que muita energia me dão.

Ao Rui Monteiro pelo suporte neste trabalho, e por me ter ajudado a crescer profissionalmente neste últimos dois anos.

Ao Professor Paulo Mendes, pela orientação deste trabalho.

Lista de Abreviaturas e Símbolos

E	Energia entre placas de um condensador
C	Capacitância
V	Diferença de potencial (Voltagem)
ϵ_0	Permissividade eletroestática do vácuo
ϵ_r	Constante relativa do dielétrico
A	Área entre placas do condensador
d	Distância entre placas do condensador
CA	Corrente alternada
CC	Corrente contínua
$+\sigma, -\sigma$	Densidade de carga superficial das placas de um condensador
ϕ_1, ϕ_2	Potencial das placas de um condensador
Q	Carga elétrica
CV	Produto da capacitância pela voltagem
DF	Fator de dissipação (dissipation factor)
LC	Corrente de fuga (Leakage current)
Z	Impedância
ESR	Resistência em série equivalente (Equivalent series resistance)

Índice Geral

1. Introdução	1
1.1 Enquadramento	1
1.2 Objetivo	1
1.3 A Fábrica de Évora	2
1.4 Estrutura do relatório	2
2. Condensadores eletrolíticos de tântalo	4
2.1 Funcionamento físico de um condensador	4
2.2 Processo Produtivo	6
2.2.1 Prensagem e Sinterização do pó de Tântalo	7
2.2.2 Formação do dielétrico	10
2.2.3 Formação do cátodo (MnO ₂).....	12
2.2.4. Camadas de contacto	13
2.2.5 Ligação dos terminais	15
2.2.6 Encapsulamento	15
2.2.7 Envelhecimento e mecanismo de auto-reparação.....	16
2.3 Características elétricas e testes elétricos	17
2.4 – Oxidação anódica de tântalo.....	18
3. Materiais e Métodos	22
3.1 Materiais.....	22
3.2 Métodos	23
3.2.1 Métodos analíticos	23
3.2.2 Métodos estatísticos	24
4. Análise e discussão de resultados.....	25
4.1 Solução eletrolítica de Ácido fosfórico	26
4.1.1 Análise de dados da produção	26
4.1.2 Determinação da correção.....	28
4.1.3 Análise de dados após implementação	29
4.2 Solução eletrolítica de glicol	31
4.2.1 Análise de dados da produção	31
4.2.2 Correção da solução eletrolítica de glicol	34
4.2.3 Desenho da linha de correção	38
4.2.4 Correção automática.....	43
4.3 Análises laboratoriais	43
5. Conclusão	45
6. Bibliografia.....	46
Anexos	48

Índice de figuras

Figura 1.1 Fábrica de condensadores de tântalo de Évora	2
Figura 2.1 Representação básica de um condensador [1]	4
Figura 2.2 Representação das cargas aplicadas e dos campos elétricos formados num condensador [2].....	5
Figura 2.3 Representação esquemática de um condensador de tântalo [3].....	7
Figura 2.4 Desenvolvimento de formas de grãos de pó de tântalo [5].....	8
Figura 2.5 Diferentes tipos de CV/g de pós de tântalo, ampliação x 4k [5]	8
Figura 2.6 Sequência de prensagem do pó de tântalo em torno do fio (adaptado de [6])	9
Figura 2.7 Representação esquemática das partículas de tântalo após sinterização (adaptado de [6])	10
Figura 2.8 Formação do dielétrico na presença de impurezas (adaptado de [5])	11
Figura 2.9 Representação esquemática da montagem do condensador nos terminais (adaptado de [5]).....	15
Figura 2.10 Formação do Mn_2O_3 pela aplicação de tensão no condensador na presença de um defeito no condensador (adaptado de [5])	17
Figura 2.11 Pentóxido de tântalo amorfo formado na superfície das partículas de tântalo [13].....	18
Figura 2.12 Ilustração da montagem em processo da reação de oxidação do Ta.....	19
Figura 2.13 Representação gráfica da corrente e da voltagem durante o processo de formação do dielétrico.....	20
Figura 4.1 Carta de controlo estatístico para medições de condutividade da solução eletrolítica de ácido fosfórico no período de 1 ano de produção	26

Figura 4.2 Carta de controlo estatístico para medições de condutividade da solução eletrolítica de ácido fosfórico no período de 2 meses de produção	26
Figura 4.3 Capacidade do processo para a solução eletrolítica de ácido fosfórico, valores dentro dos limites (Cpk) e todos os valores medidos (Ppk) .	27
Figura 4.4 Variação da condutividade com a % de ácido fosfórico	28
Figura 4.5 Carta de controlo estatístico para medições de condutividade após implementação de controlo de processo.....	30
Figura 4.6 Capacidade de processo para a condutividade após a implementação das melhorias de processo	30
Figura 4.7 Interação entre a % de ácido fosfórico e % etilenoglicol tendo como resposta a condutividade	33
Figura 4.8 Evaporação de ácido fosfórico numa máquina A, sem produção, e B com produção de condensadores de maior dimensão.....	35
Figura 4.9 Evaporação de etilenoglicol numa máquina A, sem produção, e B com produção de condensadores de maior dimensão.....	35
Figura 4.10 Variação da condutividade em função do volume de ácido fosfórico por litro de glicol	37
Figura 4.11 estudo de “bias” e linearidade feito para o condutivímetro escolhido	39
Figura 4.12 carta de controlo das médias e amplitudes obtidas pela medição de um padrão ao longo do tempo com o condutivímetro escolhido	39
Figura 4.13 Algoritmo programado na máquina na fase experimental	40
Figura 4.14 Representação da máquina de formação do dielétrico. Em cima - vista lateral, em baixo - vista frontal	41
Figura 4.15 Montagem experimental da linha de correção.....	42

Índice de Tabelas

Tabela 2.1 Resumo das características elétricas e condições de medição (adaptado de [3])	18
Tabela 2.2 Corrente de fuga em μA para ânodos de Ta formados em soluções eletrolíticas compostas por etilenoglicol e H_3PO_4 a várias concentrações com uma resistividade de $440\Omega\text{cm}$ (Adaptado de [12])	21
Tabela 4.1 Volume de solução de H_3PO_4 a 85% a adicionar à solução eletrolítica para subir uma determinada condutividade	29
Tabela 4.2 Comparação entre a capacidade de processo antes e após a implementação das melhorias de processo	31
Tabela 4.3 Capacidades de processo para as variáveis da solução eletrolítica de glicol	31
Tabela 4.4 Grupos de dados efetuados para se proceder ao estudo ANOVA.	33
Tabela 4.5 Cpk e Ppk para as variáveis controladas na solução eletrolítica de glicol antes e após a correção automática	43
Tabela 4.6 Dados de medições de pH para diferentes concentrações de H_3PO_4 e etilenoglicol.....	44

1. Introdução

1.1 Enquadramento

Os condensadores eletrolíticos de tântalo são componentes eletrónicos passivos usados em grande escala a nível mundial, em indústrias como as telecomunicações e a Automóvel. Uma das características destes condensadores é a sua eficiência volumétrica. Outra das características é a formação do seu dielétrico (pentóxido de tântalo - Ta_2O_5) ser obtida a partir da matéria-prima principal, o pó de tântalo. A formação do Ta_2O_5 dá-se através de uma reação de oxidação, bastante estudada. A qualidade desta formação tem um papel crucial no desempenho final do dielétrico e, conseqüentemente, do condensador, principalmente ao nível da passagem de corrente entre as duas placas de um condensador. Esta importância motivou o interesse, tanto da empresa como do estagiário, para desenvolver um projeto nesta área.

1.2 Objetivo

Este estágio tem como principal objetivo melhorar o controlo de processo das variáveis referentes às soluções eletrolíticas.

As variáveis a controlar são:

- a) Para a solução eletrolítica composta por água e ácido fosfórico – controlo da condutividade.
- b) Para a solução eletrolítica composta por água, ácido fosfórico e etilenoglicol - controlo da condutividade, da % de ácido fosfórico e da % de etilenoglicol.

Outro dos objetivos é reduzir o tempo despendido na medição da % de ácido fosfórico que é feita por titulação.

1.3 A Fábrica de Évora

A fábrica de Évora foi inaugurada em 1998 pela Siemens Matsuchita Components para a produção de condensadores sólidos de tântalo. Siemens Matsuchita Components tornou-se pública em 1999 com o nome de EPCOS AG. A fábrica sofreu uma expansão em 2000 e 2001. Em 2003, a EPCOS anunciou a transferência da produção de condensadores de tântalo de Heidenheim (Alemanha) para Évora e a sua expansão com uma nova linha para produção de condensadores de tântalo com polímero. Em 2006 a KEMET Corporation anunciou a aquisição do negócio do tântalo da EPCOS AG. Esta aquisição incluiu a fábrica de condensadores de tântalo em Évora (figura 1.1). Atualmente, a fábrica de Évora está a iniciar um projeto para produção de condensadores eletrolíticos, mantendo a sua produção principal nos condensadores de tântalo.



Figura 1.1 Fábrica de condensadores de tântalo de Évora.

1.4 Estrutura do relatório

Este ponto descreve a organização do relatório, mostrando-se o que se vai encontrar ao longo do mesmo.

No capítulo 1, *Introdução*, é feito um enquadramento para se perceber o que motivou um trabalho nesta área. São também descritos os objetivos e a história da fábrica em Évora.

Optimização do Controlo de Processo na Oxidação Anódica de Tântalo

No capítulo 2, *Condensadores eletrolíticos de tântalo*, começa-se por explicar o funcionamento de um condensador em geral, passando-se de seguida a uma explicação de todo o processo produtivo dos condensadores de tântalo e, por fim, do processo de oxidação anódica, descrevendo a importância das soluções eletrolíticas e da sua concentração na formação do dielétrico.

No capítulo 3, *Materiais e métodos*, são descritos todos os materiais e métodos usados ao longo de todo o trabalho.

No capítulo 4, *Análise e discussão de resultados*, são mostrados todos os resultados obtidos, a forma como foram obtidos e promove-se uma discussão dos mesmos.

No capítulo 5, *Conclusão*, são retiradas as conclusões do trabalho e indicado qual o caminho a seguir.

No capítulo 6, *Bibliografia*, é apresentada toda a bibliografia usada na elaboração deste relatório.

2. Condensadores eletrolíticos de tântalo

2.1 Funcionamento físico de um condensador

Um condensador é um componente eletrónico passivo que é usado para armazenar energia elétrica.

A estrutura básica de um condensador consiste em duas placas condutoras paralelas (elétrodos), isoladas por um material isolante, o dielétrico (Figura 2.1).

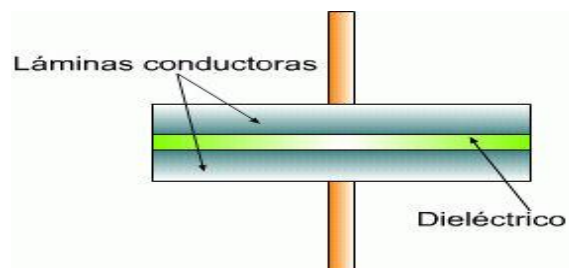


Figura 2.1 Representação básica de um condensador [1].

Quando a voltagem é aplicada através das placas, estas começam a carregar criando um campo elétrico. A presença de um campo elétrico entre os elétrodos de um condensador polariza o dielétrico e produz um campo elétrico interno que se opõe ao campo aplicado (Figura 2.2).

A energia é armazenada no campo elétrico entre a superfície das placas do condensador na fronteira com o dielétrico (a carga positiva na fronteira da placa negativa e a carga negativa na fronteira da placa positiva), de acordo com a equação 2.1:

$$E = \frac{1}{2} CV^2 \quad (\text{eq. 2.1})$$

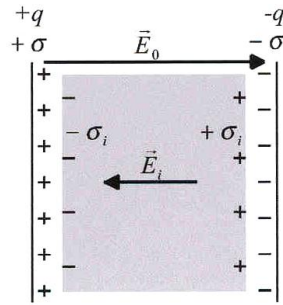


Figura 2.2 Representação das cargas aplicadas e dos campos elétricos formados num condensador [2].

V é a diferença de potencial ou voltagem entre as placas e C é a capacitância do condensador, dada pela equação 2.2:

$$C = \frac{\epsilon_r \epsilon_0 A}{d} \quad (\text{eq. 2.2})$$

ϵ_0 é a permissividade eletrostática do vácuo ($\epsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12} \text{F/m}$) e ϵ_r é a constante relativa do dielétrico (permissividade de um material relativa a um vácuo puro). Ao produto $\epsilon_r \epsilon_0$ é chamado permissividade do dielétrico. A é a área entre as placas e d é a distância entre elas.

A corrente passa pelo condensador quando a tensão entre as placas é alterada. Quanto maior for a alteração na tensão entre as placas maior será a corrente que passa pelas mesmas e que pode ser armazenada ou libertada quando o condensador carrega ou descarrega. Para carregar um condensador tanto podem ser usadas correntes alternadas (CA) como correntes contínuas (CC).

Um condensador que esteja carregado permanecerá carregado caso não existam caminhos para fugas de eletrões da placa negativa para a placa positiva. As placas têm densidades de carga superficiais $+\sigma$ e $-\sigma$, que são consideradas uniformes através da superfície dos elétrodos, e têm potenciais ϕ_1 e ϕ_2 . A diferença ($\phi_1 - \phi_2$) é a voltagem (V) do condensador. Este potencial é o trabalho por unidade de carga necessário para conduzir uma pequena carga de uma placa para a outra. Devido a esta diferença de potencial entre placas, existe um campo electrostático atrativo ($\sigma/\epsilon_r \epsilon_0$) que leva à equação 2.3:

$$V = E'd = \frac{\sigma}{\epsilon_r \epsilon_0} d = Q \frac{d}{\epsilon_r \epsilon_0 A} \quad (\text{eq. 2.3})$$

Onde $\pm Q$ é a carga total de cada placa. Contudo, para quaisquer dois condutores num espaço, separados por uma distância d , a voltagem será proporcional à carga ($+Q$ e $-Q$).

$$Q = CV \quad (\text{eq. 2.4})$$

A Capacitância (C) é o coeficiente de proporcionalidade entre a voltagem e a carga. A sua unidade SI é o Farad (F). A capacitância pode também ser definida como a relação entre a carga, Q , e energia (equação 2.5):

$$C = \frac{Q^2}{2E} \quad (\text{eq. 2.5})$$

No caso de uma fonte CC, o condensador irá alcançar o equilíbrio elétrico rapidamente e não passará mais corrente no circuito. Quando um condensador é submetido a CA, estará sendo alternadamente carregado, descarregado, e depois carregado e descarregado no sentido inverso.

2.2 Processo Produtivo

O processo de produção industrial de um condensador de tântalo é feito camada após camada. Começa com a prensagem e sinterização do pó de tântalo (ânodo), depois é construída a camada dielétrica (óxido de tântalo, Ta_2O_5) e, por fim, é depositado o dióxido de manganês (MnO_2 , cátodo) sendo estas as três principais camadas constituintes do condensador. Após estes processos, são adicionadas camadas de contacto (grafite e prata) para depois serem colocados os terminais e a resina epóxi. No final do processo é feito o envelhecimento, os condensadores são testados eletricamente e

inspecionados. A figura 2.3 mostra uma representação esquemática de todo o condensador.

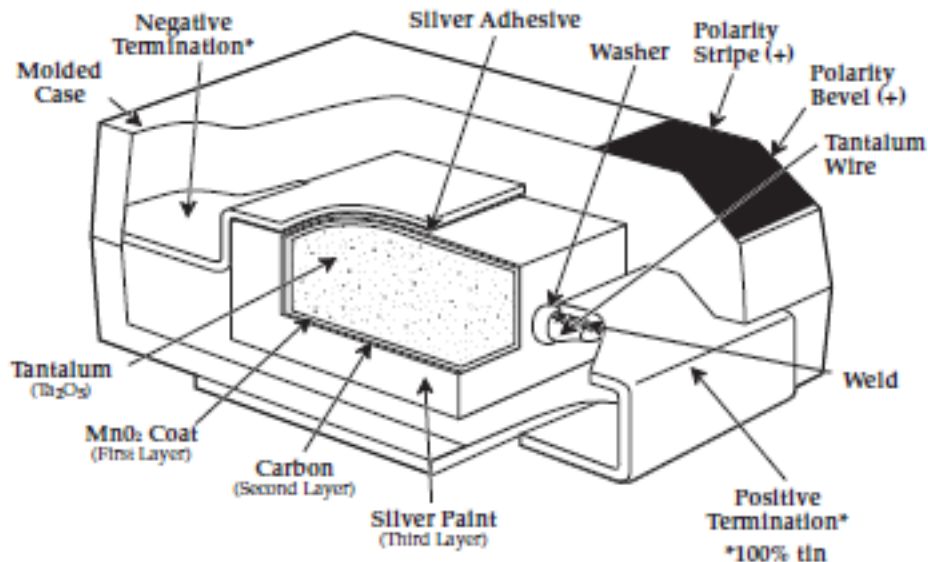


Figura 2.3 Representação esquemática de um condensador de tântalo [3].

2.2.1 Prensagem e Sinterização do pó de Tântalo

Pó de Tântalo

O tântalo foi descoberto em 1802 por Ekeberg que lhe deu nome, mas apenas em 1905 é que foi conseguido pela primeira vez o seu isolamento puro, por um cientista da SIEMENS, com a densidade de 16,6 Kg/l [4]. O pó de tântalo puro é o principal material no condensador de tântalo. É ele que dá forma ao condensador constituindo o ânodo e servindo de matéria-prima para a formação do dielétrico.

A escolha do tipo de pó tântalo de acordo com o código de capacitância-voltagem deve ser realizada cuidadosamente e a área superficial deve ser controlada. Pós com elevado tamanho de partículas são usados para produzir condensadores com voltagens maiores e vice-versa. Isto porque quando o dielétrico é produzido, este cresce cerca de 1/3 para o exterior do tântalo, sendo que os 2/3 restantes do dielétrico cresce para o seu interior. Se forem

usadas voltagens elevadas em pós com partículas pequenas, rapidamente as partículas vão ser consumidas e isoladas. Uma vez que a capacitância está relacionada com a área superficial, a carga de um condensador CV (produto da capacitância pela voltagem) está diretamente relacionada com a forma e o tamanho da partícula de pó como mostram as figuras 2.4 e 2.5 [5]. A tendência é para que sejam encontradas tecnologias para desenvolver pós com cargas cada vez maiores para dar resposta às necessidades do mercado, ou seja, maior capacitância por unidade de volume.

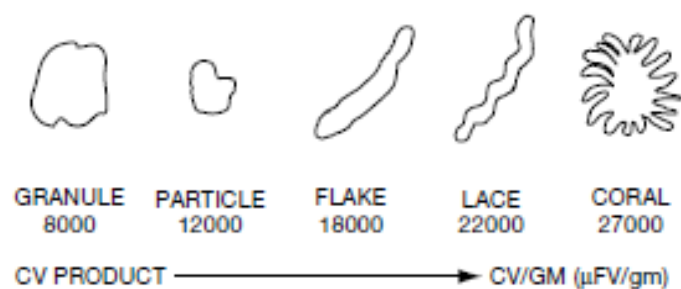


Figura 2.4 Desenvolvimento de formas de grãos de pó de tântalo [5].

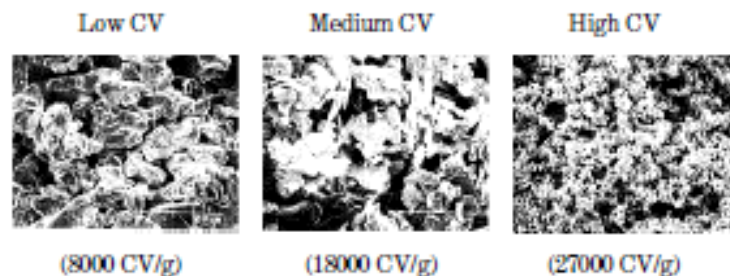


Figura 2.5 Diferentes tipos de CV/g de pós de tântalo, ampliação x 4k [5].

Prensagem

Na prensagem, o pó é misturado com um “binder”/lubrificante para assegurar uma correta adesão das partículas umas às outras durante a prensagem e para garantir um fluxo do pó de tântalo pela máquina de prensagem sem que este desgaste a máquina.

A prensagem é feita sobre várias formas, sendo a mais eficiente em carga/volume, a que ocupa a forma paralelepípedica. A prensagem é feita aplicando uma pressão de compressão elevada à volta do fio, formando o

ânodo (Figura 2.6). A pressão de compressão pode variar consoante a microestrutura do pó. Para granulações mais finas a pressão de compressão é mais baixa e para granulações mais grossas a pressão de compressão é mais alta. A pressão de compressão também varia consoante se quer uma estrutura mais aberta ou mais fechada do ânodo. Pressões de compressão muito altas resultam num bloco de tântalo com uma superfície muito baixa e uma estrutura muito fechada, enquanto pressões de compressões muito baixas trazem problemas de estabilidade mecânica do corpo. Após a prensagem, o “binder”/lubrificante é removido aquecendo a vácuo, a uma temperatura aproximada de 150 °C, durante alguns minutos.

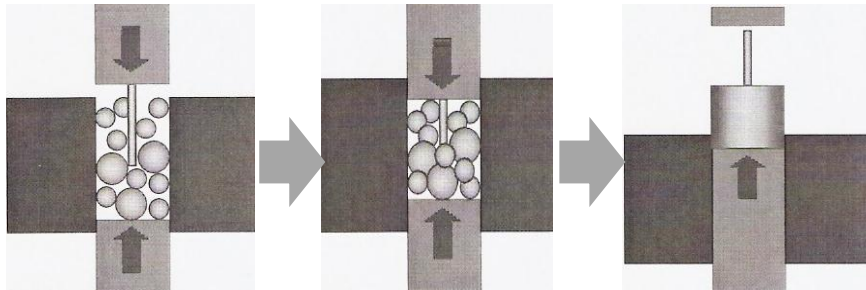


Figura 2.6 Sequência de prensagem do pó de tântalo em torno do fio (adaptado de [6]).

Sinterização

O processo após a prensagem é chamado de sinterização que se baseia em “unir” todas as partículas de tântalo umas às outras a alta temperatura (tipicamente entre 1500 e 2000°C) e sobre vácuo (figura 2.7). Este processo forma uma estrutura parecida a uma esponja com todas as partículas eletricamente ligadas entre elas e com ligação ao fio de tântalo. Esta estrutura tem uma elevada força mecânica, densidade, mas é também altamente porosa o que lhe confere uma elevada área superficial interna [5].

A sinterização é crítica porque é este processo que nos diz a capacitância que pode ser atingida para um determinado dielétrico. Se os ânodos forem sinterizados durante muito tempo ou a temperaturas demasiado altas, as partículas fundem-se demasiado, e a capacitância final do ânodo será demasiado baixa. Por outro lado, se os ânodos forem sinterizados por um

período de tempo muito baixo ou a temperaturas baixas a capacitância será demasiado alta.

O processo de sinterização, devido às temperaturas altas, também serve para diminuir a concentração de oxigénio no tântalo e para remover a maioria das impurezas para a superfície através de migração [5].

Após o processo de sinterização, os ânodos são soldados a barras metálicas para facilitar o seu transporte em “racks” ao longo do processo.

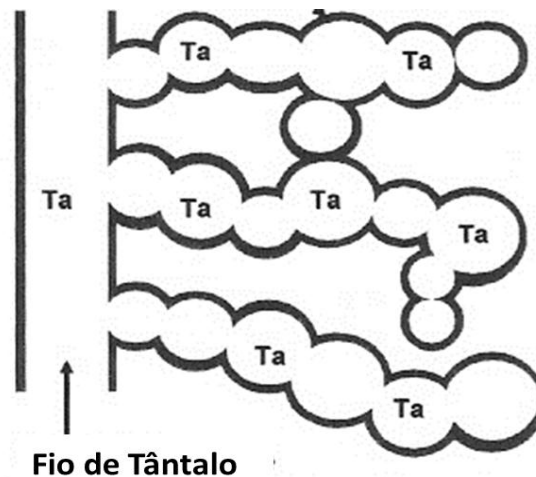


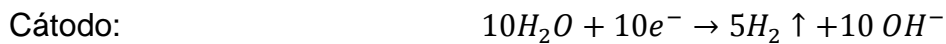
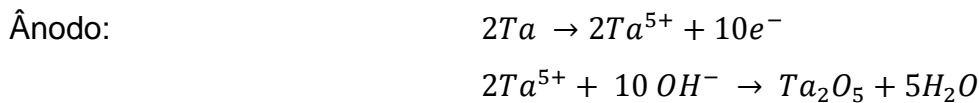
Figura 2.7 Representação esquemática das partículas de tântalo após sinterização (adaptado de [6]).

2.2.2 Formação do dielétrico

Após a formação dos ânodos e da sua soldadura às barras, ocorre o processo eletroquímico de oxidação anódica. Durante este processo é formada uma camada dielétrica de pentóxido de tântalo [5]. Antes da reação de oxidação, os ânodos são mergulhados numa solução eletrolítica. Sabe-se que o tântalo pode ser oxidado em quase todos os eletrólitos à exceção dos fluoretos, pois estes reagem com o tântalo e dissolvem-no [7]. O crescimento da camada anódica está dependente da voltagem. Inicialmente, a fonte de energia é mantida a uma corrente constante, até que a voltagem a que se quer fazer a formação seja atingida. Após ser atingida a voltagem, a corrente diminui gradualmente até próximo de 0, enquanto a voltagem se mantém constante.

Optimização do Controlo de Processo na Oxidação Anódica de Tântalo

O processo de oxidação anódica é descrito pelas seguintes equações químicas:



O cátodo mencionado refere-se ao cátodo usado na reação de oxidação do tântalo, que é construído em aço inoxidável. Durante o processo de formação existem impurezas que se encontram no ânodo (ver figura 2.8) e vão criar defeitos no dielétrico. Para uma dada espessura de dielétrico, as impurezas vão se encontrar estatisticamente distribuídas, pelo que se parte do pressuposto teórico de que um condensador que tenha o dobro da capacitância de outro com a mesma voltagem terá o dobro da corrente de fuga [5].

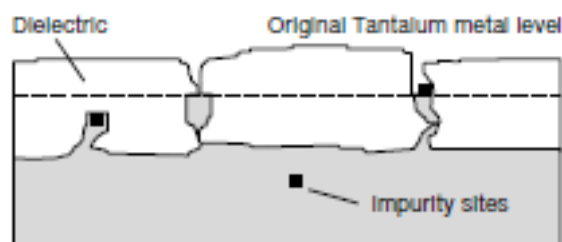


Figura 2.8 Formação do dielétrico na presença de impurezas (adaptado de [5]).

A voltagem aplicada é tipicamente 3 a 4 vezes maior do que a tensão nominal do condensador, para garantir uma boa fiabilidade do condensador. Esta voltagem também é aplicada porque quando o dielétrico é formado existe a criação de um óxido de tântalo semiconductor entre o metal e o óxido de tântalo pretendido, óxido este que torna o condensador de tântalo polar [5]. O óxido de tântalo semiconductor é mantido num nível mínimo através de um processo de têmpera, que consiste em aquecer os ânodos a temperaturas entre 300 e 400°C, que é feito após a formação anódica. Após o processo de têmpera os condensadores são sujeitos a uma nova formação, com uma duração menor, para que possíveis impactos causados na camada dielétrica pelo tratamento

térmico possam ser corrigidos. O processo de formação do dielétrico será explicado de forma mais pormenorizada mais à frente neste trabalho.

2.2.3 Formação do cátodo (MnO₂)

Após a formação do dielétrico passa-se à formação do cátodo do condensador. A formação do cátodo é conseguida através de uma reação de pirólise, em que nitrato de manganês (Mn(NO₃)₂) é transformado em dióxido de manganês (MnO₂).

Os ânodos são mergulhados numa solução de Mn(NO₃)₂ com densidades baixas, entre aproximadamente 1,1 e 1,4 g/cm³ [8]. Após cada imersão na solução de Mn(NO₃)₂, os ânodos passam por um forno de secagem e por um forno de pirólise, que se encontra a aproximadamente 250°C [5], onde é formada a camada de MnO₂. A seguinte equação química [5] mostra a reação, simplificada, que ocorre dentro do forno de pirólise:



Este ciclo repete-se entre 8 a 15 vezes, sendo que a densidade da solução de Mn(NO₃)₂ vai aumentando à medida que as imersões vão sendo realizadas. Este número de imersões e este aumento de densidades servem para que a estrutura interna e externa do ânodo esteja coberta com MnO₂ e para proporcionar uma boa adesão duma camada externa de MnO₂ mais espessa. Uma boa cobertura de MnO₂ é crítica para o fator de dissipação (DF), corrente de fuga (LC) e capacitância do condensador.

As pirólises são feitas em fornos de pirólise sobre uma atmosfera de vapor (pirólise molhada) ou sobre uma atmosfera de ar (pirólise seca). A pirólise seca leva a formação de uma camada de MnO₂ altamente porosa e irregular, enquanto uma pirólise molhada leva à formação de uma camada de MnO₂ muito menos porosa e regular. Durante o processo, as duas pirólises são usadas de forma intercalada.

No final do processo de criação do cátodo, para evitar que se façam demasiados ciclos de impregnação e para tornar a camada externa mais

espessa, é utilizada uma solução de nitrato de manganês com uma suspensão coloidal de dióxido de manganês, solução denominada por “slurry”.

Reformação do dielétrico

O processo de reformação do dielétrico ocorre ao longo do processo de formação do cátodo, após cada duas decomposições térmicas do nitrato de manganês. Durante o processo de pirólise ocorre a formação de gradientes de condutividade no óxido de tântalo. A reformação é utilizada para minimizar ou eliminar a formação destes gradientes e também para reparar qualquer falha ou quebra criada no dielétrico, devido às condições adversas da pirólise [9].

O processo de reformação consiste em mergulhar os ânodos numa solução de ácido acético e aplicar uma voltagem aproximadamente igual a metade da voltagem aplicada na formação do dielétrico, ocorrendo dois processos sucessivos: o condensador é carregado até uma voltagem crítica e é formada uma nova camada de óxido nos locais danificados.

2.2.4. Camadas de contacto

Após a formação do cátodo, o condensador já tem a sua estrutura principal construída. Já está formado o ânodo, o cátodo e o dielétrico a impedir que haja passagem de corrente entre estes. O próximo passo passa por criar uma camada condutora que possa garantir um bom contacto, o mínimo de resistência possível, entre o cátodo e o terminal negativo.

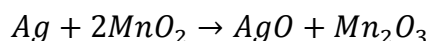
As camadas de contacto são constituídas por uma camada de grafite e uma de prata sobrepostas por cima da camada de “slurry”.

Grafite

A grafite é a primeira das camadas de contacto. Durante este processo, os ânodos são mergulhados numa dispersão de grafite, composta de partículas microscópicas de grafite, água destilada e amoníaco para evitar a sedimentação [4]. Esta dispersão está constantemente a ser agitada e filtrada para garantir uma boa dispersão e purificação da mesma. Após a imersão dos condensadores na dispersão de grafite é necessário evaporar o solvente para

garantir uma boa adesão da grafite ao MnO_2 . Para tal, é utilizado um forno de secagem/cura. A grafite utilizada possui partículas muito pequenas fazendo com que a camada de grafite criada seja muito fina. A grafite tem uma maior resistência que a prata, como tal, mantém-se a camada de grafite muito fina para garantir uma menor resistência à passagem de corrente.

A camada de grafite é utilizada para garantir que a camada de prata não entre em contacto direto com o dióxido de manganês. Se estiverem em contacto direto ocorre uma reação química e a prata será oxidada a um óxido de prata de alta resistividade e o dióxido de manganês será reduzido a óxido de manganês (III), que também tem alta resistividade [5]. Este acontecimento levaria o condensador a ter uma elevada resistividade e não funcionaria adequadamente.



Na KEMET, após o processo de grafite aplica uma camada de MnO_2 , em tudo semelhante ao processo de formação do cátodo, com uma solução de nitrato de manganês de baixa densidade. Esta camada faz com que a resistividade do condensador baixe devido a uma melhor adesão entre partículas de grafite e entre estas e a camada de “slurry”. Não há qualquer relato de qualquer reação redox entre esta camada de MnO_2 e a prata.

Prata

A imersão num banho de prata tem como objetivo melhorar o contacto entre o terminal negativo do condensador e a camada de MnO_2 , reduzindo a resistividade.

O banho de prata é constituído por prata, resina acrílica e um solvente [4]. A prata é usada para garantir um bom contacto elétrico e manter a resistividade no mínimo possível. A resina acrílica é usada para garantir uma adesão entre as partículas de prata e entre estas e a grafite. O solvente é utilizado para controlar a viscosidade durante a imersão.

2.2.5 Ligação dos terminais

Na ligação dos terminais existe uma banda de suporte à qual os ânodos são soldados. A banda normalmente é constituída por Fe/Ni mas também pode ser de ouro, prata ou cobre. Os condensadores vêm soldados em barras dos processos anteriores, aproximadamente 60 condensadores por barra, e são ligados a dois terminais. A parte positiva do condensador é soldada, por laser ou por resistência, através do fio de tântalo ao terminal. A parte negativa do condensador é ligada ao terminal através de um adesivo, que normalmente de prata. A figura 2.9 mostra como fica a montagem após o processo estar terminado.

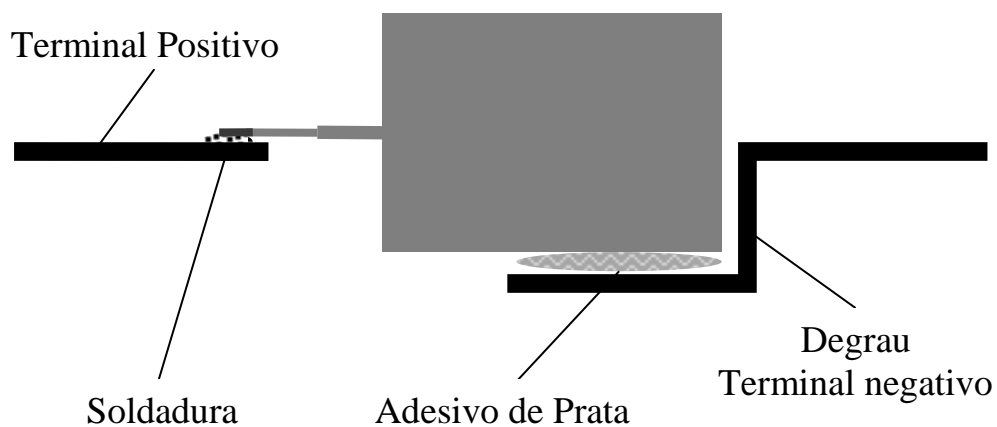


Figura 2.9 Representação esquemática da montagem do condensador nos terminais (adaptado de [5]).

2.2.6 Encapsulamento

O encapsulamento é usado para proteger o condensador da humidade, de ambientes corrosivos e do “stress” mecânico, garantindo também um excelente “pick-and-place” e um controlo apertado das dimensões dos condensadores. O encapsulamento é feito através de moldes, onde é injetada uma resina. A resina utilizada é uma resina epóxi misturada com um acelerador e um produto ignífugo, tudo prensado em forma de pastilhas. As pastilhas são aquecidas e pressurizadas até ficarem líquidas e depois são injetadas nos moldes [5].

O processo de endurecimento da resina é iniciado dentro dos moldes e terminado com um tratamento térmico num forno. Após este processo é feita a marcação dos condensadores, sendo marcada a polaridade, a voltagem e a capacitância do mesmo.

2.2.7 Envelhecimento e mecanismo de auto-reparação

Envelhecimento

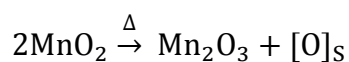
O processo de envelhecimento consiste em colocar as bandas com os condensadores em cima de paletes próprias, colocar as paletes numa estufa e aplicar tensão. É aplicada uma tensão superior à tensão nominal do condensador e a estufa é aquecida acima dos 100°C durante mais de uma hora.

O objetivo deste processo é, como o nome indica, dar tempo de utilização ao condensador e garantir a sua fiabilidade. Tem também como objetivo manifestar os pontos fracos da camada dielétrica.

Mecanismo de auto-reparação

Quando existe um defeito no dielétrico causado por contaminações, imperfeições no Ta₂O₅ ou concentração elevada de oxigénio, existe uma elevada densidade de corrente localizada. Esta densidade de corrente faz aumentar a temperatura e leva à formação de Ta₂O₅ cristalino (condutor). Com a formação do Ta₂O₅ cristalino passa mais corrente pelo ponto do defeito o que provoca um aumento ainda maior da temperatura. A partir desta situação podem ocorrer dois fenómenos, a auto-reparação do ponto de corrente ou a destruição da camada dielétrica e conseqüente destruição do condensador [5].

O fenómeno da auto-reparação tem por base a transformação do MnO₂. Quando, devido à passagem de corrente, a temperatura aumenta para valores superiores a 500°C, num determinado ponto do condensador (através do mecanismo explicado anteriormente), ocorre uma reação química em que o MnO₂ é convertido em Mn₂O₃:



A resistividade do Mn_2O_3 ($10 \times 10^3 \Omega \cdot cm$) é muito maior do que a resistividade do MnO_2 ($10 \Omega \cdot cm$). Assim, a formação do Mn_2O_3 no ponto danificado funciona como um tampão, reparando e reduzindo a corrente de fuga. A figura 2.10 mostra-nos esquematicamente a formação de Mn_2O_3 [5].

No fenómeno de destruição, o processo é em tudo idêntico ao processo de auto-reparação, com uma exceção. Quando ocorre a destruição do dielétrico/condensador, a passagem de corrente é tão elevada que não se forma Mn_2O_3 suficiente para travar o processo de “avalanche” descrito anteriormente. A temperatura sobe para valores muito elevados, o que faz com o tântalo entre em ignição e o condensador seja destruído [5].

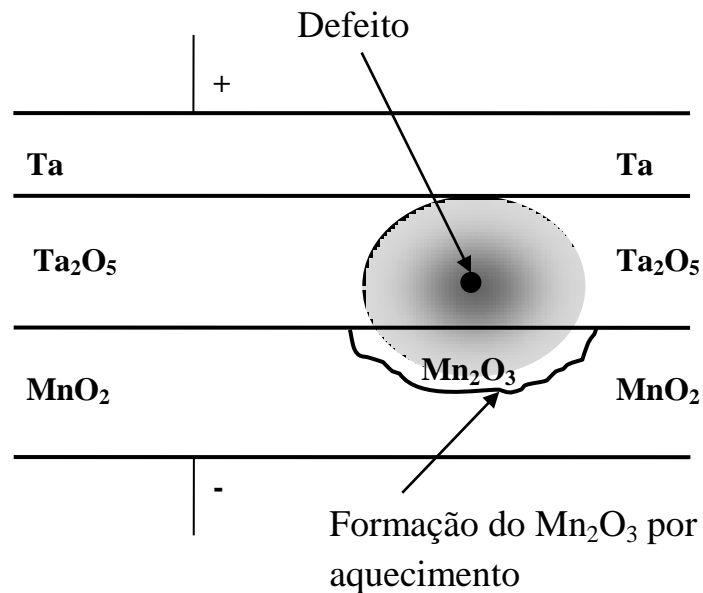


Figura 2.10 Formação do Mn_2O_3 pela aplicação de tensão no condensador na presença de um defeito no condensador (adaptado de [5]).

2.3 Características elétricas e testes elétricos

Para serem comercializados, os condensadores têm que corresponder a determinadas características elétricas básicas e passar em testes elétricos com parâmetros definidos. As características básicas testadas são a capacitância (C), corrente de fuga (LC), fator de dissipação (DF), impedância (Z) e resistência equivalente de série (ESR). Estas características variam com a

voltagem, temperatura e frequência a que são testadas. A tabela 2.1 mostra um resumo das características elétricas testadas e as condições a que são testadas.

Dependendo do tipo de condensador e da aplicação, assim são definidos os limites mínimos e máximos dessas características elétricas, que se encontram no catálogo KEMET.

Tabela 2.1 Resumo das características elétricas e condições de medição (adaptado de [3])

Característica Medida	Condições de medição	Intervalo de Temperatura	Voltagem
LC	300s Carga @ 25°C	-55°C a +125°C	Voltagem Nominal
C, DF	120Hz		Até 1V rms e até 2V CC
Z, ESR	100kHz – 1MHz		

2.4 – Oxidação anódica de tântalo

O processo de oxidação anódica do tântalo leva à formação de um filme de pentóxido de tântalo amorfo (Ta_2O_5) na superfície do tântalo, como ilustrado pela figura 2.11. A constante dielétrica do Ta_2O_5 é de aproximadamente 27.

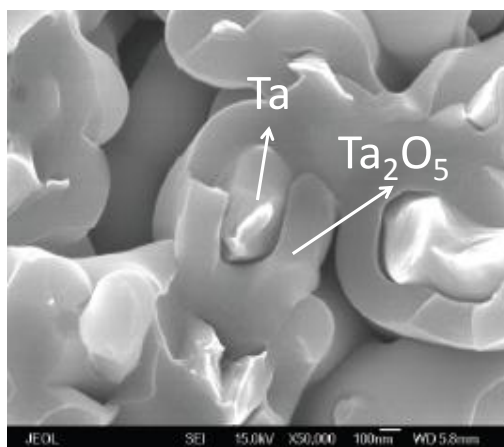


Figura 2.11 Pentóxido de tântalo amorfo formado na superfície das partículas de tântalo [13].

Optimização do Controlo de Processo na Oxidação Anódica de Tântalo

No processo, os ânodos são mergulhados numa solução contendo ácido fosfórico em concentrações muito baixas (aprox. 0,2 M), que pode também ter etilenoglicol, dependendo da voltagem a aplicar durante a formação. Após os ânodos estarem mergulhados na solução eletrolítica, é programada numa fonte elétrica a voltagem e a corrente a aplicar entre o ânodo e o contra-eléctrodo, consoante a carga do ânodo e dimensões. A figura 2.12 ilustra como é feita a montagem do processo. A temperatura da solução também é controlada, variando entre os 60 e 80°C, dependendo do tipo de solução eletrolítica a utilizar.

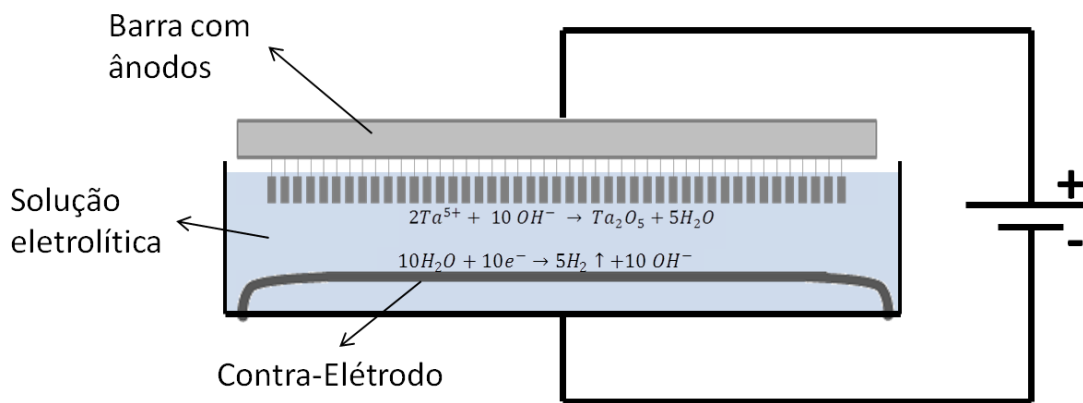


Figura 2.12 Ilustração da montagem em processo da reacção de oxidação do Ta.

As voltagens e correntes aplicadas pela fonte são controladas pelo autómato da máquina. Inicialmente, a máquina fixa a corrente no valor programado, inicia-se então o processo de oxidação do tântalo. A voltagem sobe de forma gradual, sendo a própria formação do pentóxido de tântalo a permitir esta subida. Quando é atingida a voltagem pretendida, tem-se a espessura do dieléctrico formada, o autómato deixa de controlar a corrente e passa a controlar a voltagem, fixando-a no valor inicialmente programado. A este ponto chama-se “cross over”. Após o “cross over”, como a espessura do dieléctrico está atingida, apenas se tem passagem de corrente por partes do dieléctrico que não estejam totalmente finalizadas, que estejam fissuradas e, ou imperfeitas. Nesta altura, à medida que o tempo em processo aumenta, a corrente vai diminuindo até ser atingido um valor de corrente final. Este valor tem que estar abaixo de um limite mínimo definido, limite a partir do qual o dieléctrico tem a qualidade

suficiente para seguir o processo. A figura 2.13 mostra graficamente o processo.

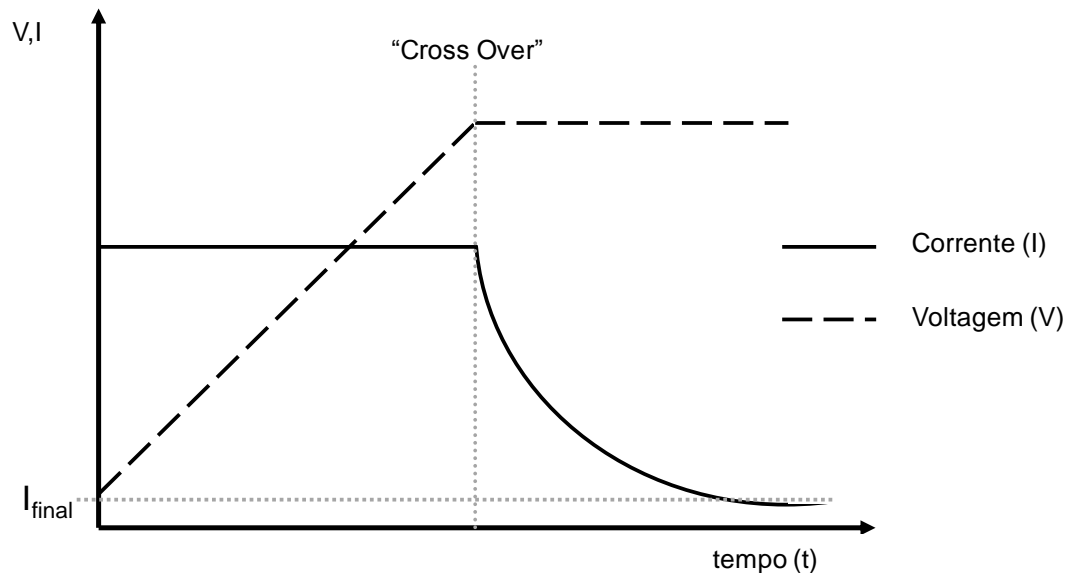


Figura 2.13 Representação gráfica da corrente e da tensão durante o processo de formação do dielétrico.

A corrente que flui durante o processo de formação do dielétrico é a soma de uma componente iónica e de uma componente eletrónica. A corrente iónica é responsável pelo crescimento do dielétrico (Ta_2O_5). No final do processo de formação, a corrente que flui através do dielétrico é principalmente eletrónica. Esta corrente de fuga elétrica (LC) é confinada a áreas pequenas na superfície do dielétrico.

Foi demonstrado que a composição química da solução eletrolítica tem um efeito significativo nas propriedades do dielétrico. Isto deve-se ao facto de as espécies eletrolíticas se incorporarem no mesmo, o que está dependente de vários fatores, como a densidade de corrente aplicada, a temperatura, a natureza e a concentração do eletrólito [10]. Como Isa Charrua refere no seu trabalho realizado na Kemet Évora, a variação da condutividade e da temperatura influenciam as características eléctricas do condensador [11]. Como mencionado em 2.2.2, para a oxidação do tântalo podem ser usados quase todo o tipo de eletrólitos à exceção de fluoretos [10]. Contudo, o ácido

fosfórico, H_3PO_4 , é provavelmente o eletrólito mais usado na formação de filmes dielétricos presentes nos condensadores eletrolíticos de tântalo [12], tendo sido mostrado que o ácido fosfórico tem um efeito determinante na redução da formação de cristais [14], cristais estes que são locais de passagem de corrente. A concentração de H_3PO_4 na solução eletrolítica também causa variações na qualidade do dielétrico. À medida que a concentração aumenta, faz com que a incorporação de fósforo seja maior e, conseqüentemente, a contante dielétrica diminui, podendo variar de 26,7 para concentrações de 0,001 M até 17,8 para concentrações de 14,7 M. [10]

As soluções eletrolíticas compostas apenas por água e por um eletrólito são normalmente usados para voltagens de formação mais baixas. À medida que a voltagem aumenta, aumenta também o risco de ocorrer um fenómeno de rutura do dielétrico, sendo a voltagem à qual o fenómeno ocorre a “voltagem de cintilação”. Para voltagens de formação mais elevadas, são adicionados às soluções electrolíticas solventes orgânicos, tais como o etilenoglicol, para aumentar a “voltagem de cintilação” e reduzir o risco de rutura do dielétrico [12]. A tabela 2.2 mostra o efeito da concentração de etilenoglicol na corrente de fuga de um condensador.

Tabela 2.2 Corrente de fuga em μA para ânodos de Ta formados em soluções eletrolíticas compostas por etilenoglicol e H_3PO_4 a várias concentrações com uma resistividade de $440\Omega cm$ (Adaptado de [12]).

Conc. Etilenoglicol	Corrente de Fuga (μA)
10%	0,400
15%	0,025
25%	0,012
55%	0,010

3. Materiais e Métodos

3.1 Materiais

No decorrer do projeto foram utilizados os materiais usados na preparação das soluções eletrolíticas bem como para as análises efetuadas às mesmas. Os materiais usados são materiais standards utilizados pela KEMET na produção de condensadores de tântalo. Foram também adquiridos materiais novos para usar na linha de correção.

Em baixo estão listados todos os materiais:

Ácido fosfórico da Merck, utilizado na preparação das soluções eletrolíticas, com uma concentração de 85% (V/V), uma densidade de $1,71 \text{ g/cm}^3$, uma massa molar de 98 g/mol e constantes de acidez $K_{a1} = 7,5 \times 10^{-3}$, $K_{a2} = 6,2 \times 10^{-8}$ e $K_{a3} = 4,8 \times 10^{-13}$ [15].

Etilenoglicol da SARCOL, usado na preparação das soluções eletrolíticas, com uma concentração de 99.85% (w/w) e densidade de $1,113 \text{ g/cm}^3$.

Hidróxido de sódio (solução) fornecido pela Merck, com concentração de $0,1 \text{ mol/l}$, usado na titulação.

Fenolftaleína fornecida pela Merck, com ponto de viragem entre 8,2 e 9,8. O indicador é preparado juntando $0,25 \text{ g}$ de fenolftaleína a 200 ml de álcool.

Soluções padrão de condutividade fornecidas pela HANNA Instruments, de $1413 \text{ } \mu\text{S/cm}$, $5000 \text{ } \mu\text{S/cm}$ e $12880 \text{ } \mu\text{S/cm}$ a 25°C .

Condutímetro manual da WTW , com uma sonda TetraCon 325.

Titulador automático da marca BRAND, modelo Liquid Handling station LHS 100.

Placa de agitação da marca Machita, modelo 690/5.

Optimização do Controlo de Processo na Oxidação Anódica de Tântalo

Medidor de pH por potenciometria, da marca ATC, modelo HI 9210N.

Refratómetros portátil da marca MISCO, modelo PA203X.

Controlador da marca EMERSON/ROSEMOUT, modelo 1056, com uma sonda de condutividade toroidal modelo 228.

Bomba pneumática, da marca SMC, modelo de acionamento automático, série PAF3000, caudal até 20 l/min.

Electroválvula de 2/3 vias para químicos, da marca SMC, Série LVM.

Tubo em PTFE Ø10 e Ø6 adquirido à SMC.

Material de laboratório corrente e água ultrapura usada no processo da fábrica.

Tanque de 50 litros em Inox 316 para a linha de correção.

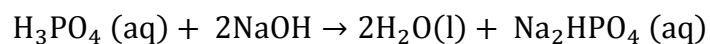
Acessórios pneumáticos diversos.

3.2 Métodos

Para determinar as concentrações das soluções eletrolíticas foram usados vários métodos experimentais bem como métodos estatísticos para tratar os dados de produção e dados obtidos nas experiências efetuadas.

3.2.1 Métodos analíticos

Para a determinação da % de H_3PO_4 foi usada a titulação. No ponto de equivalência, detetado pela fenolftaleína, tem-se a seguinte reação:



Para, a partir da titulação, se calcular a percentagem em volume de ácido fosfórico a 85% presente na solução procedeu-se da seguinte forma (foram usados nas titulações 5 ml de solução eletrolítica):

$$n_{\text{H}_3\text{PO}_4} = \frac{n_{\text{NaOH}}}{2}$$

$$n_{\text{H}_3\text{PO}_4} = \frac{V_{\text{NaOH}} \times C_{\text{NaOH}}}{2}$$
$$m_{\text{H}_3\text{PO}_4} = \frac{V_{\text{NaOH}} \times C_{\text{NaOH}}}{2} \times M_{\text{H}_3\text{PO}_4}$$
$$V_{\text{H}_3\text{PO}_4 \text{ 85\%}} = \frac{V_{\text{NaOH}} \times C_{\text{NaOH}} \times M_{\text{H}_3\text{PO}_4}}{2 \times 0.85 \times \rho_{\text{H}_3\text{PO}_4}}$$
$$\%(V/V)_{\text{H}_3\text{PO}_4} = \frac{V_{\text{H}_3\text{PO}_4 \text{ 85\%}}}{V_{\text{solução}}} \times 100$$
$$\%(V/V)_{\text{H}_3\text{PO}_4} = 0.0674 \times V_{\text{NaOH}}(\text{ml}) \quad (\text{eq. 3.1})$$

A equação 3.1 será usada ao longo do trabalho para calcular a % de H_3PO_4 na solução eletrolítica.

Para determinação da % de etilenoglicol foram medidos os índices de refração das soluções que o próprio aparelho converte em %.

Foi utilizado método de potenciometria para determinar o pH das soluções.

3.2.2 Métodos estatísticos

Para a análise de dados foram usados vários métodos estatísticos, através dos *softwares* Microsoft Excel® e Minitab®. Foram usados os seguintes métodos:

Cartas de controlo;

Regressões lineares;

Testes ANOVA, mais precisamente o modelo linear geral.

4. Análise e discussão de resultados

Com este trabalho pretende-se controlar as variáveis de processo inerentes às soluções eletrolíticas usadas na formação do filme de pentóxido de tântalo. Na fábrica de Évora são usadas duas soluções eletrolíticas. Uma composta por água ultrapura e ácido fosfórico que se chamará Ácido e outra com água ultrapura, ácido fosfórico e etilenoglicol que se chamará Glicol. Para a solução electrolítica de ácido apenas é controlada e especificada a variável condutividade, enquanto para a solução eletrolítica de glicol são controladas e especificadas a % de ácido fosfórico (V/V), a % de Etilenoglicol (V/V) e a condutividade. A temperatura da solução também é controlada e especificada, mas ficará de fora deste trabalho.

Foi feito inicialmente um estudo das variáveis em causa, aproveitando os dados da produção entre Janeiro de 2011 e Janeiro de 2012, e qual a relação entre elas. Foi também feito uma análise estatística através de cartas de controlo para analisar comportamentos e uma análise de capacidades de processo para identificar quais as variáveis mais críticas a nível de controlo.

As soluções eletrolíticas trabalham a temperaturas compreendidas entre 60 e 80°C, pelo que se observa algum grau de evaporação. Existe também o desgaste e um consumo pela própria reação e pelo fato da entrada e saída das peças da máquina arrastar os componentes da solução. A máquina apenas repõe este nível com água ultrapura, havendo uma diminuição dos outros componentes ao longo do tempo.

4.1 Solução eletrolítica de Ácido fosfórico

4.1.1 Análise de dados da produção

Para analisar os dados da solução electrolítica de ácido foram usadas cartas de controlo (figura 4.1 e 4.2) e estudos de capacidade de processo (Figura 4.3) para verificar o controlo do mesmo.

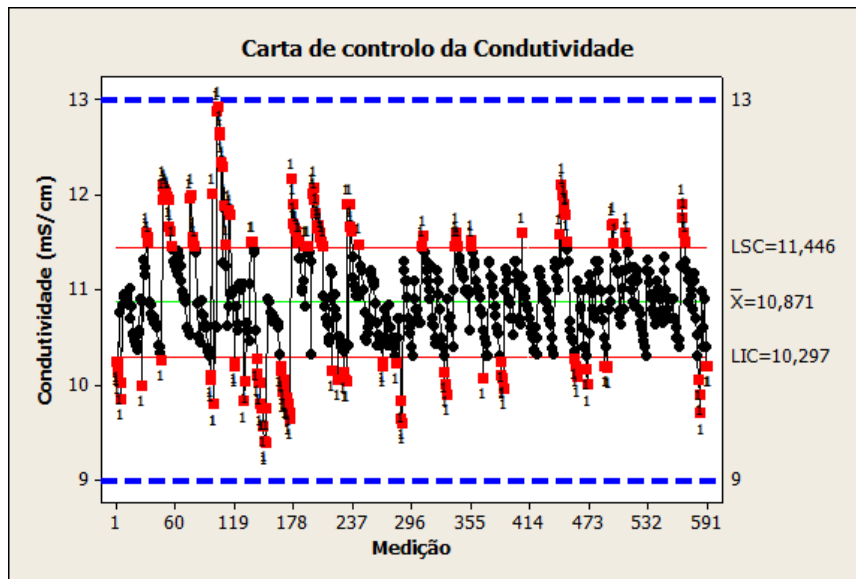


Figura 4.1 Carta de controlo estatístico para medições de condutividade da solução eletrolítica de ácido fosfórico no período de 1 ano de produção.

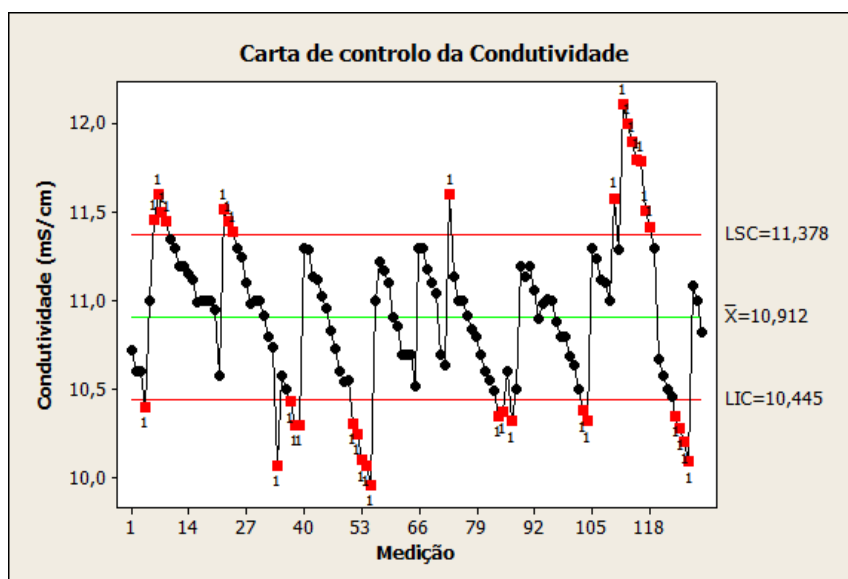


Figura 4.2 Carta de controlo estatístico para medições de condutividade da solução eletrolítica de ácido fosfórico no período de 2 meses de produção.

Optimização do Controlo de Processo na Oxidação Anódica de Tântalo

Na figura 4.1 podem-se ver os dados de produção de um ano numa máquina representativa do parque de máquinas. A especificação de processo encontra-se assinalada pela linha azul a tracejado e não se encontram valores fora deste limite. A vermelho, encontram-se os limites inferior e superior de controlo (LIC e LSC), calculados pelo software, e consegue-se ver um número considerável de pontos fora de controlo, assinalados a vermelho, o que evidencia a necessidade de melhorar o controlo de processo. Na figura 4.2 analisou-se um período mais curto, retirado dos dados que deram origem à figura 4.1. Nesta figura consegue-se ver claramente que o processo tem uma tendência de descida da condutividade ao longo do tempo. Os aumentos de condutividade mostrados no gráfico são quase sempre dados pela ocorrência de manutenções e reenchimento da máquina.

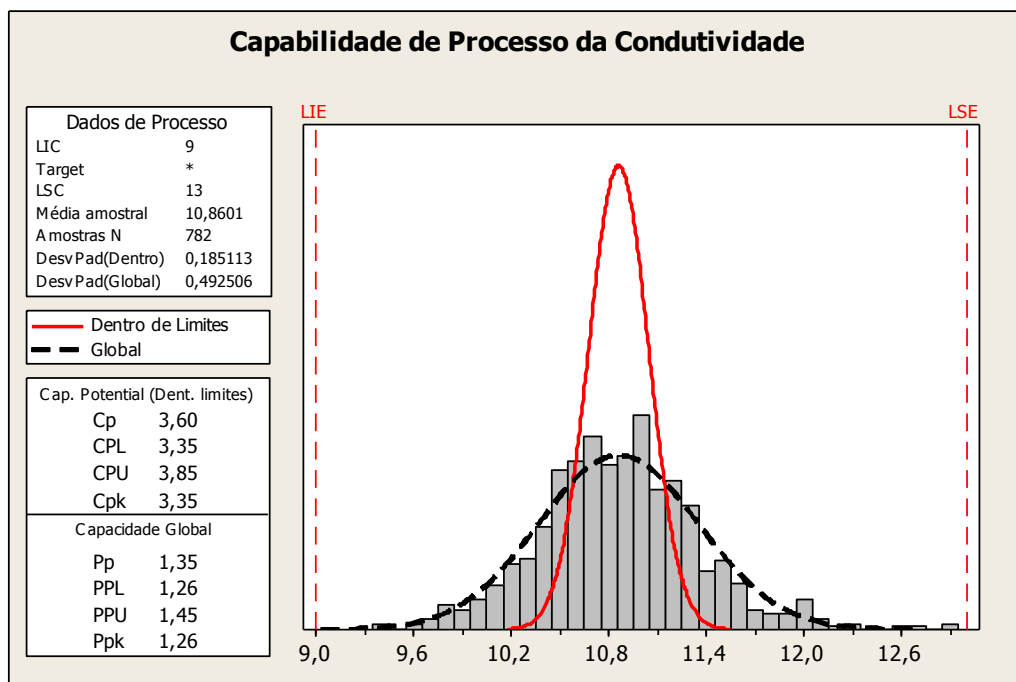


Figura 4.3 Capacidade do processo para a solução eletrolítica de ácido fosfórico, valores dentro dos limites (Cpk) e todos os valores medidos (Ppk).

Na figura 4.3 pode-se ver que a média do processo está próximo do valor objetivo de 11 mS/cm e que tem um Cpk de 3.3 (calculado com os pontos dentro dos limites de controlo estatístico) mas um Ppk de 1,16 (calculado com todos os pontos do processo), sendo este valor abaixo dos 1,33, definido como mínimo pela norma da qualidade ISO/9001. A diferença entre o Cpk e o Ppk,

também evidencia que o processo atual é capaz, não possuindo, no entanto, um controlo e regras de controlo bem definidas.

Devido aos factos detetados anteriormente foi necessário implementar uma carta de controlo na produção (carta em anexo), em que fossem definidas regras de reação a tendências e a pontos fora de limite de controlo. As reações passam sobretudo pela adição de ácido fosfórico à solução eletrolítica. Por isso, será feita uma avaliação das concentrações de ácido em função da condutividade medida e assim determinar quais as quantidades usadas na correção.

4.1.2 Determinação da correção

Para as correções da condutividade, haverá sempre um valor definido que se pretende atingir. Para se atingir esse valor, tem que se saber qual a quantidade de ácido que é necessária adicionar para ter a subida pretendida.

Para se obter esta resposta, prepararam-se 5 amostras com água ultrapura e ácido fosfórico, à temperatura de produção e com valores de condutividade a cobrirem a especificação definida. Mediram-se as condutividades das amostras e a respetiva % de ácido. Os resultados obtidos apresentam-se na figura 4.4.

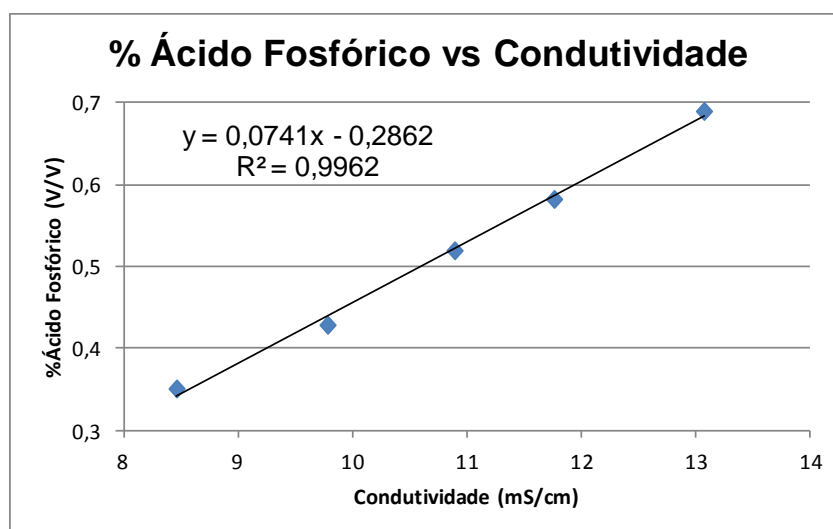


Figura 4.4 Variação da condutividade com a % de ácido fosfórico.

Da figura 4.4 retira-se a equação seguinte:

$$\Delta(\%H_3PO_4) = 0,0741 \times \text{condutividade} \quad (\text{eq. 4.1})$$

Com esta equação pode-se calcular a % de H_3PO_4 necessária para aumentar a condutividade no valor desejado. As máquinas de produção tem em média 300 litros de solução eletrolítica pelo que, para saber o volume de H_3PO_4 a adicionar, basta multiplicar a % de H_3PO_4 pelo volume total de solução. A tabela 4.1 mostra, para um determinado valor que se pretende subir, qual o volume de H_3PO_4 que tem que ser adicionado.

Tabela 4.1 Volume de solução de H_3PO_4 a 85% a adicionar à solução eletrolítica para subir uma determinada condutividade.

Varição de condutividade (mS/cm)	$V_{H_3PO_4}$ (ml)
0,1	22
0,2	44
0,3	67
0,5	111
1,0	222

4.1.3 Análise de dados após implementação

Como referido anteriormente, foram implementadas regras de correção e cartas de controlo. Um exemplo de uma carta encontra-se em anexo. Após tratamento dos dados, que se encontram na figura 4.5, pode-se ver que o processo tem muito menor variação e que houve uma redução dos pontos fora de controlo.

Optimização do Controlo de Processo na Oxidação Anódica de Tântalo

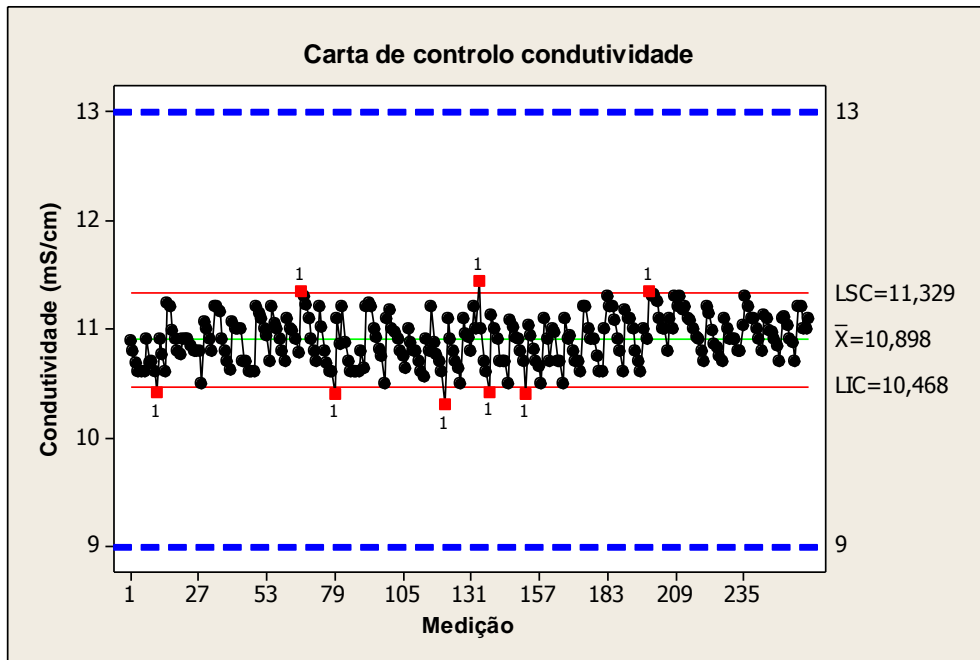


Figura 4.5 Carta de controlo estatístico para medições de condutividade após implementação de controlo de processo.

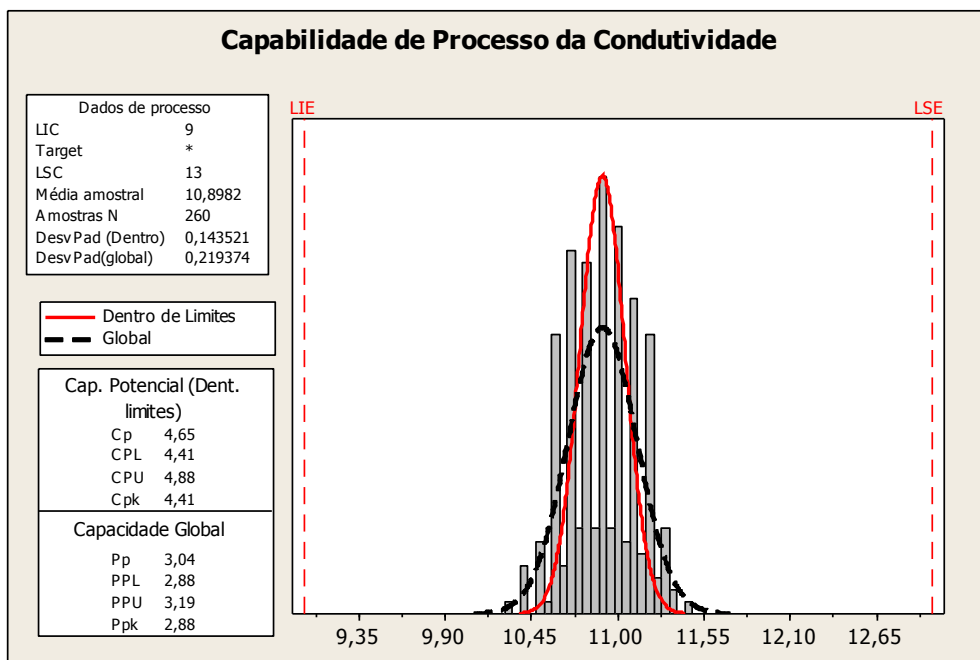


Figura 4.6 Capacidade de processo para a condutividade após a implementação das melhorias de processo.

Tabela 4.2 Comparação entre a capacidade de processo antes e após a implementação das melhorias de processo

Capacidade de Processo	Antes	Após
Cpk	3,35	4,41
Ppk	1,26	2,88

4.2 Solução eletrolítica de glicol

4.2.1 Análise de dados da produção

A solução eletrolítica de glicol tem o controlo de condutividade semelhante à do ácido fosfórico mas adicionalmente são controladas as concentrações de ácido fosfórico e de etilenoglicol em %(V/V).

Para a análise desta solução eletrolítica foram usados dados de um ano de produção e calculados os Cpk destas 3 variáveis (Tabela 4.3), escolhendo uma máquina representativa do restante parque de máquinas. Verificou-se que a % de H_3PO_4 tem um valor adequado de capacidade de processo, mas a % de etilenoglicol e a condutividade têm valores muito abaixo do limite mínimo aceitável de 1,33. Verifica-se também que os valores Cpk são muito próximos dos de Ppk, o que evidencia que o processo está em controlo estatístico. Este controlo estatístico com uma baixa capacidade de processo mostra que para se aumentar a capacidade tem de ser feito algo diferente, não bastando apenas definir regras e implementar a carta de controlo estatístico como para a solução eletrolítica de ácido fosfórico.

Tabela 4.3 Capacidades de processo para as variáveis da solução eletrolítica de glicol.

Variável	Cpk	Ppk
Condutividade	0,75	0,76
%Etilenoglicol	0,88	0,82
% H_3PO_4	1,69	1,66

Antes de partir para testes no processo ou a análise de percas na % de etilenoglicol ou ácido fosfórico, foi necessário avaliar o comportamento destas duas variáveis e como é que as mesmas afetam a condutividade. Para verificar as relações entre variáveis usaram-se os mesmos dados que foram aplicados nos estudos de capacidade de processo.

O método estatístico usado foi a ANOVA, mais especificamente o Modelo Linear Geral. Para usar este método foi necessário agrupar os factores por grupos de dados, como mostra a tabela 4.4. O método, entre outras interpretações, diz-nos se estatisticamente vários factores influenciam significativamente a variável de resposta, para um intervalo de confiança determinado, através do “p-value”. O intervalo de confiança usado foi de 95 %. Para este intervalo, o “p-value” obtido para que o fator influencie significativamente a resposta tem de ser menor que 0,05. Os “p-values” obtidos foram de 0,743 para a % de ácido fosfórico e de 0 para a % de etilenoglicol, o que mostra que apenas a % de etilenoglicol influencia significativamente a condutividade para os valores usados no processo.

Através da figura 4.7 pode-se ver graficamente as interações entre os dois factores e a condutividade. Consegue-se ver que, no gráfico superior direito, para todas as % de ácido fosfórico utilizadas a condutividade varia sempre de forma inversa e linear com a % de etilenoglicol. No gráfico inferior esquerdo consegue-se ver que a % de ácido fosfórico para as diferentes % de etilenoglicol não faz praticamente variar a condutividade.

A fraca influência da % de ácido na condutividade deve-se, possivelmente, ao facto de a relação entre o etilenoglicol e o ácido ser de 60:1. O facto de o etilenoglicol diminuir a condutividade é devido a este aumentar a viscosidade da solução e com isso diminuir a mobilidade dos iões em relação à sua mobilidade na água.

Tabela 4.4 Grupos de dados efetuados para se proceder ao estudo ANOVA.

%H ₃ PO ₄	% Glicol
<0,66	<039
≥0,66 e <0,68	≥39 e <41
≥0,68 e <0,70	≥41 e <43
≥0,70 e <0,72	≥43 e <45
≥0,72	≥45

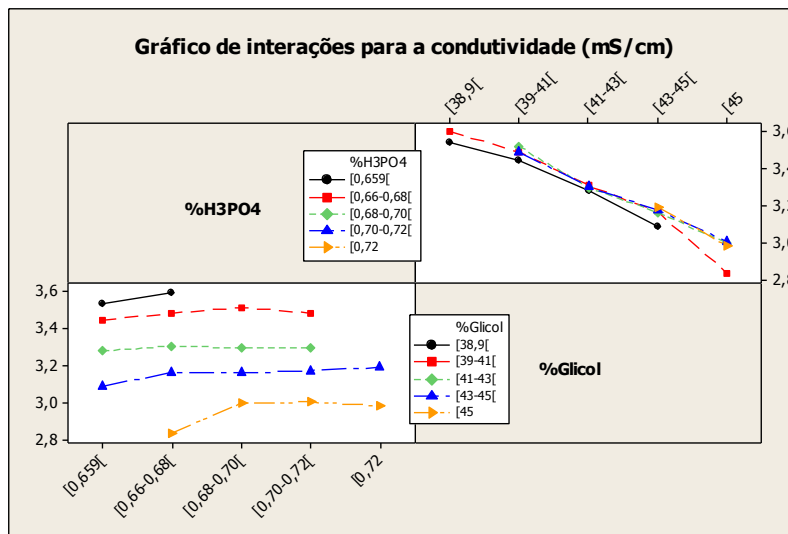


Figura 4.7 Interação entre a % de ácido fosfórico e % etilenoglicol tendo como resposta a condutividade.

Colocados estes fatos, para controlar a condutividade, é necessário compensá-la com etilenoglicol, controlando ao mesmo tempo a % em solução deste último. Contudo, a % de ácido fosfórico não é tão fácil de controlar pois não se tem forma rápida de medir a mesma. A forma atual para a medir é por titulação ácido-base, que para um controlo apertado de processo, não é adequada.

Com base nestes dados, decidiu-se partir para uma linha de correção automática. A entrada de água ultrapura para compensar o nível do banho já existia na máquina.

Existem duas opções de correção:

- 1) duas linhas de correção, uma para cada componente da solução;

- 2) uma linha de correção, para os dois componente da solução.

A primeira opção seria uma mais-valia, pois poderia ser aproveitada em simultâneo para a correção da solução eletrolítica de ácido fosfórico. No entanto, como foi visto anteriormente, esta solução consegue-se controlar mais facilmente com medição discretas e correções manuais. Existem também outras desvantagens importantes como o custo do projeto, que aumentaria com mais uma linha de correção, e a dificuldade de controlar a quantidade de ácido adicionada, visto as concentrações do mesmo serem muito baixas. Posto isto, decidiu-se avançar com a segunda opção como sendo a mais viável a nível de controlo e económico.

4.2.2 Correção da solução eletrolítica de glicol

Definição das quantidades

Para avançar com a segunda opção é necessário saber qual a concentração que tem de ter a solução de correção. A solução eletrolítica perde componentes de várias formas. Uma delas é por evaporação, pois as temperaturas de trabalho situam-se entre os 70 e 80°C. Outra forma de perder é através do manuseamento das peças. O fato de colocar e retirar peças ao longo do dia faz com que estas arrastem solução eletrolítica com elas. Neste caso, quanto maior a dimensão das peças maior é a quantidade de solução arrastada. Como foi dito anteriormente, esta perda associada ao fato de a correção do nível ser feita apenas com água ultrapura, leva às variações encontradas no processo e à falta de capacidade do mesmo.

O componente principal da solução de correção irá ser o etilenoglicol que irá servir para controlar a condutividade e ao mesmo tempo a sua % na solução eletrolítica. O ácido fosfórico usado na solução será uma quantidade que consiga absorver as perdas do mesmo na solução.

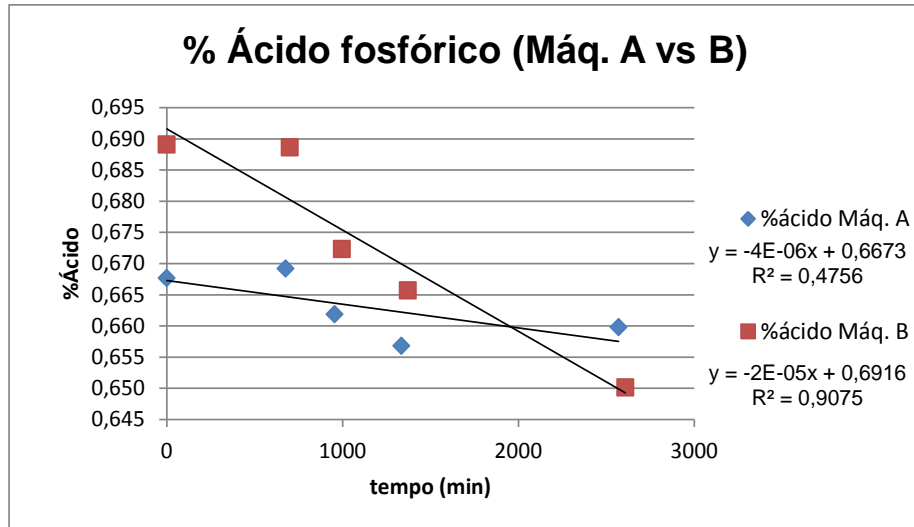


Figura 4.8 Evaporação de ácido fosfórico numa máquina A, sem produção, e B com produção de condensadores de maior dimensão.

Para chegar às quantidades que compõem a solução de correção foram determinadas experimentalmente a perda de etilenoglicol e ácido fosfórico ao longo do tempo. A análise foi feita retirando amostras ao longo de dois dias de uma máquina sem produção (A), que apenas perde solução eletrolítica por evaporação, e uma máquina com produção de condensadores com maior dimensão (B), que para além da evaporação arrasta solução com as peças. Figura 4.8 e 4.9 mostram os gráficos dos dados obtidos bem como as respetivas regressões lineares.

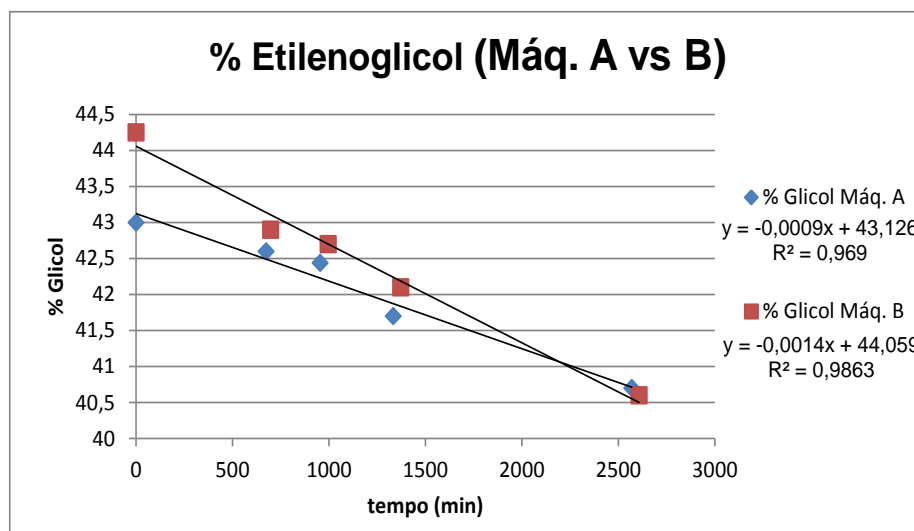


Figura 4.9 Evaporação de etilenoglicol numa máquina A, sem produção, e B com produção de condensadores de maior dimensão.

Optimização do Controlo de Processo na Oxidação Anódica de Tântalo

Analisando os declives das retas conseguiu-se ver qual a % de etilenoglicol e ácido fosfórico que se perde ao longo do tempo para os dois extremos de evaporação. O objetivo agora será calcular qual a quantidade de ácido que se perde por cada litro de glicol em cada máquina. Utilizando a média das duas máquinas, obtêm-se a concentração que terá a nossa solução de correção.

O ácido fosfórico nas condições atuais de controlo já é uma variável com um Cpk elevado. O fato de se usar uma média para a solução de correção e não um valor exato para cada tipo de máquina não é expetável que altere negativamente esta situação.

Sabendo que cada máquina têm em média 300 litros de solução tem-se que:

Máquina A

$$\Delta(\%Glicol_A) = 0.0009 \times t \quad (\text{eq. 4.2})$$

1 litro de etilenoglicol evaporado equivale a 0,333% de Glicol o que significa que evapora 1 litro de glicol a cada 370,38 min.

$$\Delta(\%Ácido_A) = 4 \times 10^{-6} \times t \quad (\text{eq. 4.3})$$

Por cada litro de etilenoglicol perdem-se 0,00148 % de ácido fosfórico a 85% o que equivale a 4,44 ml.

Para a máquina B os cálculos são feitos de forma análoga através das seguintes equações:

$$\Delta(\%Glicol_B) = 0.0014 \times t \quad (\text{eq. 4.4})$$

$$\Delta(\%Ácido_B) = 2 \times 10^{-5} \times t \quad (\text{eq. 4.5})$$

Onde se obtém que têm que ser adicionados 14,3 ml de ácido fosfórico por cada litro de Glicol.

Conclui-se que a máquina com a produção de condensadores maiores, para a mesma % de glicol perdida, perde aproximadamente 3 vezes mais ácido. Na solução de correção usada para os testes aplicou-se a média aritmética do valor obtido para estas duas máquinas, que corresponde a 9,4 ml de ácido por cada litro de Glicol.

Controlo da solução

Para evitar erros na preparação da solução, que levem ao excesso ou défice de ácido e a um descontrolo desta variável na máquina, foi determinada qual a variação da condutividade da solução com várias concentrações de ácido fosfórico à temperatura ambiente.

Foi medido o glicol puro que tem uma condutividade de 0,1 $\mu\text{S}/\text{cm}$ e em seguida foram adicionadas várias quantidades de ácido, obtendo-se a regressão linear mostrada na figura 4.10.

Da regressão retira-se a seguinte equação:

$$\text{Condutividade} = 1,1629 \times Qt_{H_3PO_4} \left(\frac{\text{ml}}{\text{l glicol}} \right) + 4,1305 \quad (\text{eq. 4.6})$$

Admitir-se-á uma variação máxima em relação ao objetivo de 9,4 ml, de 15% para cima e para baixo. Obtém-se como limite inferior e superior, respectivamente, 8 ml e 10,8 ml. Aplicando a equação anterior têm-se como limites para controlo da solução de correção 13,4 $\mu\text{S}/\text{cm}$ e 16,7 $\mu\text{S}/\text{cm}$, e como objetivo 15 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

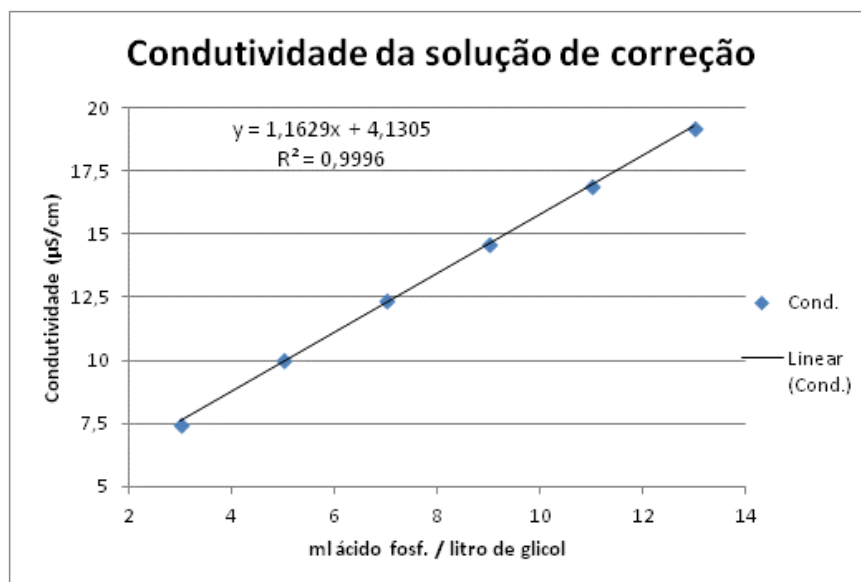


Figura 4.10 Variação da condutividade em função do volume de ácido fosfórico por litro de glicol.

Estes valores serão usados para controlar a solução aquando do seu uso na produção.

4.2.3 – Desenho da linha de correção

Conduvímémetro

O ácido fosfórico é bastante corrosivo e, ao estar em contacto contínuo e prolongado com a superfície dos elétrodos de um conduvímémetro, podem levar à degradação do mesmo e a leituras erróneas. Estes factos podem ser comprovados com a experiência da Kemet Évora que possui em algumas máquinas estes conduvímémetros a ler em contínuo mas que não têm estabilidade, alterando os seus valores em relação ao valor padrão num espaço de poucas horas.

Devido a este fato, escolheu-se um conduvímémetro toroidal, que funciona através de um sistema de bobines. Estes equipamentos criam um campo magnético com uma das bobines e com a outra medem a intensidade do mesmo que é tanto maior quanto maior for a condutividade do líquido. Como a sonda toroidal está completamente revestida com material polimérico, e não entra em contacto direto com o líquido, torna-a muito mais resistente à corrosão.

Foram efectuados testes de “bias”, linearidade e estabilidade. O “bias” de um equipamento de medição é a diferença entre a leitura do equipamento e um padrão, sendo a linearidade o “bias” do equipamento ao longo de várias escalas de medição e a estabilidade o “bias” ao longo do tempo. Analisando a figura 4.11, pode-se ver o “bias” e a linearidade para o nosso equipamento. Vê-se no gráfico à esquerda que para valores próximos da especificação da solução eletrolítica de glicol, os valores de “bias” são praticamente 0. À esquerda vê-se um gráfico que nos dá a percentagem de contribuição do “bias” e da linearidade para a variação de processo, considerando um desvio padrão do de 0,2 (calculado com base nos dados de processo usados anteriormente). Neste gráfico vê-se uma possível contribuição muito baixa tanto da linearidade do aparelho, com contribuição de 0,2 % como do “bias” com uma contribuição

Optimização do Controlo de Processo na Oxidação Anódica de Tântalo

de 0,4 %. A estabilidade foi feita ao longo do tempo, tendo sido feitas medições com o padrão de 5,000 mS/cm em três períodos de tempo. Os dados estão apresentados na figura 4.12 e mostram estabilidade durante este período, com a média a encontrar-se em 5,0005 mS/cm, os limites de controlo a variarem 0,0025 mS/cm e a amplitude de cada medição a ser de 0,0065mS/cm.

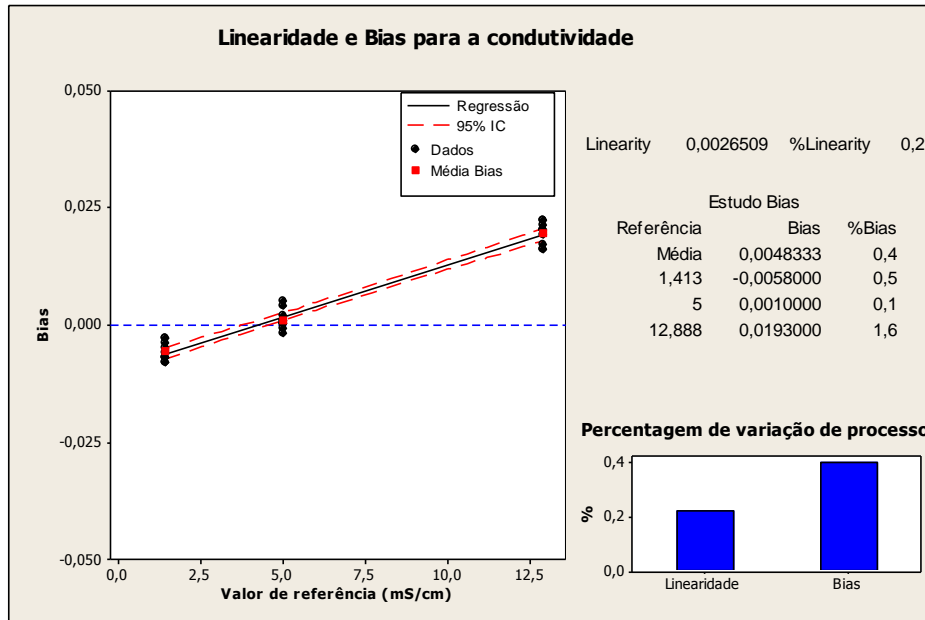


Figura 4.11 Estudo de “bias” e linearidade feito para o condutímetro escolhido.

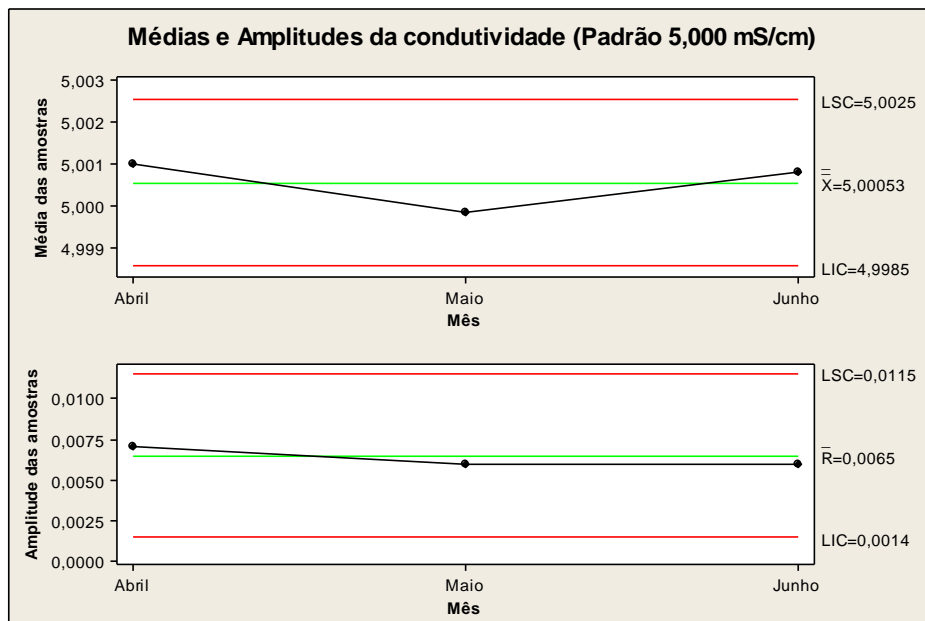


Figura 4.12 carta de controlo das médias e amplitudes obtidas pela medição de um padrão ao longo do tempo com o condutímetro escolhido.

Algoritmo

O algoritmo para a fase experimental é composto apenas por um limite ao qual a electroválvula abre e um limite inferior que será o valor ao qual a electroválvula fecha. O algoritmo é apresentado na figura 4.13.

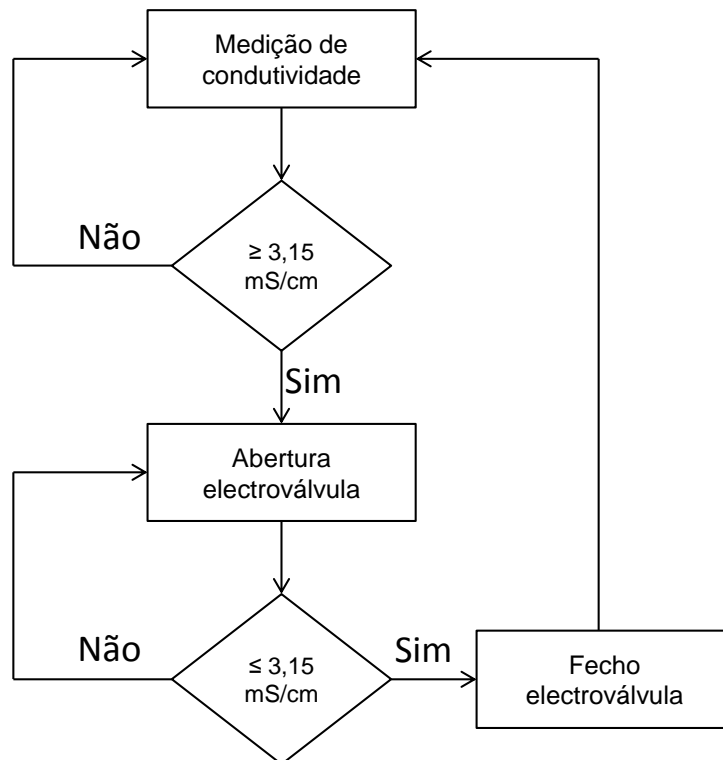


Figura 4.13 Algoritmo programado na máquina na fase experimental.

O algoritmo experimental é bastante simples, mas terá que ser melhorado para evitar erros de medição ou problemas com a linha de correção. O novo programa tem de ter:

- 1) Limites de controlo que lancem um aviso e informem o operador que algo fora do normal ocorreu.
- 2) Limites de segurança que parem a máquina, protegendo o produto.

Linha de correção

Na máquina, a tubagem que vem da linha de correção foi colocada diretamente no tanque da mesma, pois é o local onde se faz a mistura da solução eletrolítica antes de esta ir para a parte superior da máquina onde está a

Optimização do Controlo de Processo na Oxidação Anódica de Tântalo

ocorrer a formação. A sonda do condutivímetro foi colocada na tubagem da máquina, após a bomba de circulação, isto para evitar deposição de matéria na sonda. A figura 4.14 ilustra uma representação da máquina de formação do dielétrico, vista frontalmente e lateralmente. Na vista lateral pode-se ver com o número 1 e 2 o posicionamento do condutivímetro e da electroválvula.

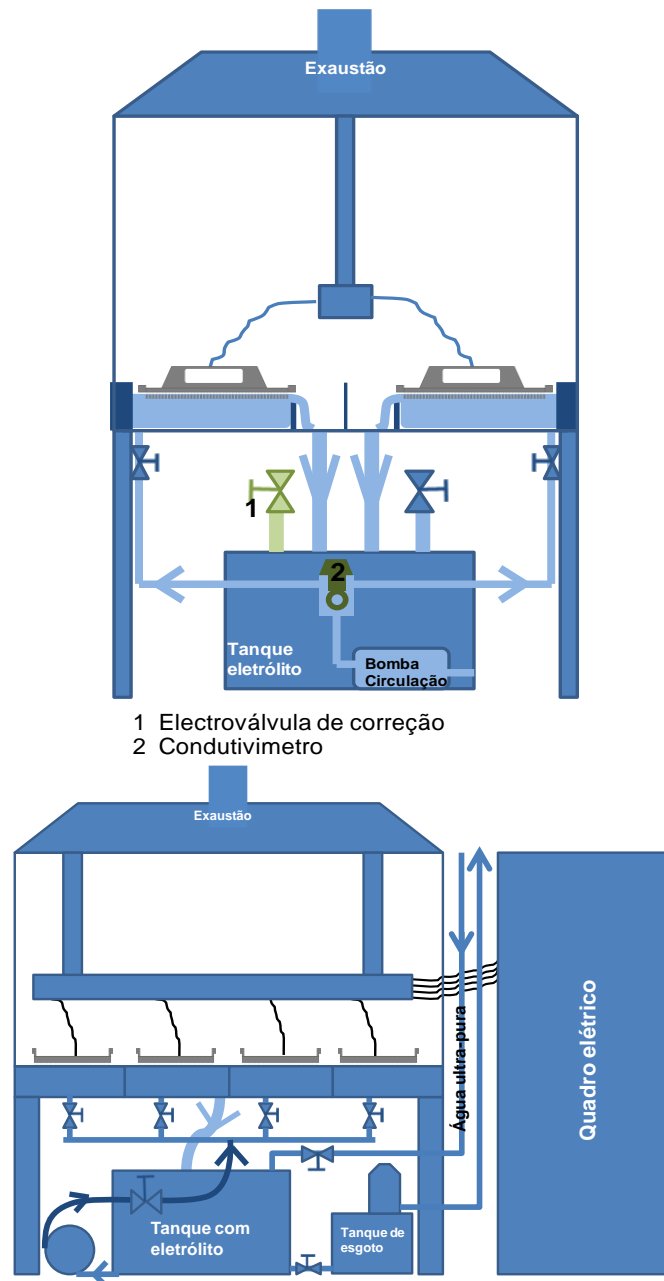


Figura 4.14 Representação da máquina de formação do dielétrico. Em cima - vista lateral, em baixo - vista frontal.

Optimização do Controlo de Processo na Oxidação Anódica de Tântalo

A montagem experimental da linha será composta um tanque de correção em inox 316 com um volume de 50 litros, uma bomba pneumática de membrana, uma electroválvula e tubo de Ø10 e Ø6, como mostra a figura 4.15.

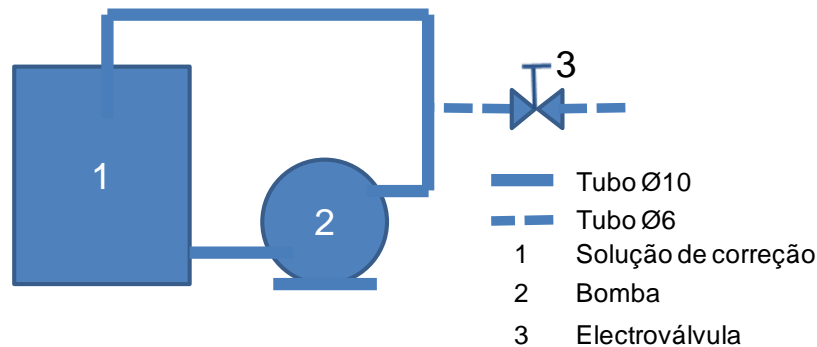


Figura 4.15 Montagem experimental da linha de correção.

A linha de correção final vai estar ligada a 20 máquinas, e dimensionada para um máximo de 15 máquinas ligadas em simultâneo. Para saber quanto é que cada máquina consome de etilenoglicol, para uma correção da condutividade entre 3,25 e 3,15 mS/cm, é necessário fazer uma regressão linear dos dados usados em 4.2. Da regressão feita em Minitab obteve-se a seguinte equação:

$$\%Glicol = 68,3 - 7,89 \times Condutividade \quad (\text{eq. 4.7})$$

Através da equação 4.7, calculou-se a % de etilenoglicol que é necessária adicionar, que é de 0,789 %. Como cada máquina tem 300 litros de solução, é adicionado aproximadamente 2,4 litros em cada correção.

Do capítulo 4.3 tira-se que, em média, uma máquina precisa de 1 litro de etilenoglicol a cada 304 minutos. De acordo com este dado, a máquina vai precisar dos 2,4 litros necessários para a correção, conforme algoritmo, a cada 730 min. Cada máquina irá consumir, aproximadamente, 4,8 litros de glicol a cada 24 horas, o que a trabalhar no extremo de 15 máquinas ligadas, nos dá um consumo de 72 litros por dia.

Com base nos dados anteriores foi decidido ter um tanque com 250 litros para a linha de correção e uma bomba com um caudal de pelo menos 5 l/min, para

que o tempo de resposta seja rápido e que possa responder bem a alguma simultaneidade que exista.

4.2.4 Correção Automática

Após implementação do dispositivo de correção experimental, foram retiradas amostras da máquina diariamente e registada a condutividade com o condutímetro montado na máquina. Posteriormente, foram analisadas as concentrações da solução. Os dados obtidos foram analisados estatisticamente e foram obtidos os Cpk e Ppk para cada variável. Na tabela 4.5 estão representados os Cpk e Ppk obtidos em 4.2.1, dados sem implementação da condutividade automática, e os dados obtidos na máquina com a correção automática. Da análise da tabela pode-se ver que houve uma melhoria significativa, obtendo valores muito superiores ao valor aceitável de 1,33 e ao valor óptimo que é de 1,66.

Tabela 4.5 Cpk e Ppk para as variáveis controladas na solução electrolítica de glicol antes e após a correção automática.

Variável	Antes		Após	
	Cpk	Ppk	Cpk	Ppk
Condutividade	0,75	0,76	4,71	4,9
%Etilenoglicol	0,88	0,82	2,67	2,88
%H ₃ PO ₄	1,69	1,66	4,37	3,52

4.3 Análises laboratoriais

Um dos objetivos deste trabalho era também reduzir o tempo despendido em análises de laboratório. Estas análises são feitas pela produção. Uma das análises é medir o índice de refração que é bastante simples e não ocupa muito tempo. A outra das análises efetuada é a titulação ácido-base. Esta operação é morosa na preparação das amostras, visto que são tituladas 3 amostras por máquina, e envolve o manuseamento de muito material.

Inicialmente pensou-se fazer uma curva de correlação entre a condutividade, a % de H₃PO₄ e a % de etilenoglicol. O que era pretendido era medir apenas a %

Optimização do Controlo de Processo na Oxidação Anódica de Tântalo

de etilenoglicol e a condutividade, que são análises rápidas e simples, e a partir destas determinar a % de H_3PO_4 com a curva obtida. Com os resultados obtidos em 4.2.1, do estudo ANOVA efetuado aos dados de produção e da interação de variáveis feita (figura 4.7), este estudo deixou de fazer sentido pois a % de H_3PO_4 para estas concentrações não influencia a condutividade como tinha sido previsto inicialmente.

Fracassada a primeira ideia, tentou-se fazer a medição por potenciometria. Neste caso, pretendia-se apenas colocar a amostra num potenciómetro, medir o seu pH e correlacionando o valor de pH obtido com a % de H_3PO_4 . Foram preparadas 4 amostras em laboratório com % de H_3PO_4 e de etilenoglicol nos dois extremos e duas amostras apenas com etilenoglicol. Os resultados obtidos encontram-se na tabela 4.6. A variação de pH obtida é muita baixa, para as diferentes % de H_3PO_4 . Isto torna o método não viável pois a medição ficaria com uma discriminação muito baixa.

Tabela 4.6 Dados de medições de pH para diferentes concentrações de H_3PO_4 e etilenoglicol.

%Glicol	% H_3PO_4	pH
38	0,0	6,75
38	0,5	1,86
38	0,9	1,68
48	0,0	6,70
48	0,5	1,94
48	0,9	1,67

Outra possibilidade, que fica em aberto, vem na sequência dos bons resultados obtidos em 4.2.4, em que se observa uma melhoria de tal forma significativa no controlo das variáveis que, através da criação de um algoritmo de controlo da solução robusto, que possa reagir a variações bruscas e informar o operador, possa reduzir o número de análises a efectuar.

5. Conclusão

Do estudo da solução eletrolítica de ácido fosfórico pode-se concluir que as cartas de controlo estatístico aliadas a uma boa definição de regras são uma boa ferramenta no controlo de variáveis simples que possam facilmente ser influenciadas pelo homem. A condutividade desta solução eletrolítica melhorou significativamente o seu Cpk e Ppk.

Para a solução eletrolítica de glicol, a dificuldade do controlo aumenta, pois existem três variáveis. A % de ácido fosfórico não influencia significativamente a condutividade para as concentrações envolvidas o que torna mais difícil o seu controlo. Contudo, a linha de montagem automática mostrou resultados iniciais muito positivos com os Cpk e Ppk de processo a melhorarem significativamente. Neste caso, implementar uma linha de correção que cubra todas as máquinas irá ajudar a dar um salto qualitativo considerável no controlo de processo. De acordo com a literatura, este salto no controlo de processo vai levar a um aumento da qualidade do dielétrico produzido na KEMET Évora.

A redução do tempo de despendido nas análises não foi efetivada, sendo a titulação o melhor método até ao momento encontrado. Contudo, com os dados obtidos na fase experimental da correção automática, a redução do número de análises aliada a um algoritmo robusto, pode ser o caminho a seguir.

6. Bibliografia

- [1] <http://www.ucontrol.com.ar/wiki/index.php/Condensador> (Novembro 2011)
- [2] <http://www.defi.isep.ipp.pt/~emn/fisica3/teorica/semana3.pdf> (Outubro 2011)
- [3] Catálogo da KEMET para o tântalo, 2006
- [4] Documentação interna, Siemens Matsushita Components
- [5] J. GILL; *Basic Tantalum Capacitor Technology*; AVAX Ltd, Tantalum Division, England
- [6] Documentação interna, KEMET, Évora
- [7] G. Amsel, C. Cherki, G. Feuillade, J. P. Nadai; *The Influence of the Electrolyte on the Composition of 'Anodic Oxide Filmes' on Tantalum*; Paris
- [8] H. Auer; US Patent 4,984,342; Published in 1991.
- [9] Terrance B. Tripp; *The Effects of Thermal Treatment on the Dielectric Properties of Anodic Oxide Films on Tantalum and Niobium: A. Oxygen Migration*; carts 2003: 23rd Capacitor And Resistor Tecnology Symposium, USA 2003
- [10] J. J. Randall Jr; *The Effect of Phosphorous Incorporation on the Dielectric Constant and Ionic Conductivity of Anodic Tantalum Oxide*; *Electrochimica Acta*, 1975, Vol. 20, pp 663-667
- [11] Isa Charrua; *Condensadores de Tântalo – Novos Métodos e Electrólitos na Anodização Electroquímica*; Universidade de Évora, Évora, Portugal, 2010
- [12] M. Fernández, J. Baonza, J. M. Albella and J. M. Martinez-Duart; *Influence of Electrolytes in the Electrical Characteristics of Anodic Films on Tantalum*; Instituto de fisica del estado Sólido, Madrid, Spain, 1980.

Optimização do Controlo de Processo na Oxidação Anódica de Tântalo

[13] Yuri Pozdeev Freeman; *Effects of thermal Oxide of Ta on Anodic Oxide of Ta*; Carts Europe, USA, 2006

[14] Yuri Pozdeev-Freeman, Alexander Gladkikh; *The Effects of Thermal Treatment on the Dielectric Properties of Anodic Oxide Films on Tantalum and Niobium: B. Cristalization*; carts 2003: 23rd Capacitor and Resistor Technology Symposium USA 2003

[15] Raymond Chang; *Química; 5ª Edição*; Williams College; McGraw-Hill 1994

Optimização do Controlo de Processo na Oxidação Anódica de Tântalo

General Linear Model: Condutividade versus %Acido_Int; %Glicol_int

Factor	Type	Levels	Values
%Acido	fixed	5	[0,659[; [0,66-0,68[; [0,68-0,70[; [0,70-0,72[; [0,72
%Glicol	fixed	5	[38,9[; [39-41[; [41-43[; [43-45[; [45

Analysis of Variance for Condutividade, using Adjusted SS for Tests

Source	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	P
%Acido	4	0,68501	0,02968	0,00742	0,49	0,743
%Glicol	4	2,18260	2,18260	0,54565	36,05	0,000
Error	123	1,86180	1,86180	0,01514		
Total	131	4,72942				

Modelo linear (Anova), Fatores: % de Ácido fosfórico e de Glicol, Resposta: condutividade