

На правах рукописи



УДК 669.294

СТАРОСТИН СЕРГЕЙ ПЕТРОВИЧ

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ТЕХНОЛОГИИ
ПРОИЗВОДСТВА ТАНТАЛОВЫХ АНОДОВ И КАТОДОВ
КОНДЕНСАТОРОВ ИЗ АГЛОМЕРИРОВАННЫХ
НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ**

Специальность

05.16.06 - Порошковая металлургия и композиционные материалы

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Екатеринбург 2016

Научный руководитель: **ЛЕОНТЬЕВ Леопольд Игоревич**
академик, член президиума РАН,
председатель Научного совета по
металлургии и металловедению.

Официальные оппоненты: **КУЗНЕЦОВ Павел Алексеевич**
Доктор технических наук, начальник НИО
«Наноматериалы и нанотехнологии» ГНЦ
ФГУП ЦНИИ КМ «ПРОМТЕЙ».
ЛОПАТИН Владимир Юрьевич
кандидат технических наук, доцент НИТУ
«МИСиС», кафедры порошковой
металлургии и функциональных покрытий
Ведущая организация: ФГБОУ ВПО «Пермский национальный
исследовательский политехнический
университет» государственное научное
учреждение «Научный центр порошкового
материаловедения»

Защита диссертации состоится «20» апреля 2016 г. в 14 часов на заседании диссертационного совета Д 002.060.02 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук по адресу: г. Москва, Ленинский пр., 49.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ИМЕТ РАН <http://www.imet.ac.ru>

Отзывы на автореферат диссертации (в двух экземплярах, заверенных печатью, с указанием почтового адреса и контактного телефона) просьба отправлять по адресу: 119991, г. Москва, Ленинский проспект 49, Диссертационный совет Д 002.060.02. Копии отзывов в электронном виде направлять по e-mail: kalash.ds@mail.ru

Автореферат разослан «__» _____ 20 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
доктор технических наук



Калашников И.Е.

Актуальность. Тенденции современной электроники связаны с повышением КПД приборов и направлены на стимулирующее развитие электронных устройств нового поколения, в том числе и конденсаторов. Создание бездефектных нанокристаллических порошков тантала, полученных электрохимическим способом в расплаве солей, позволяет улучшить электрические характеристики конденсаторов.

Современные конденсаторы должны иметь низкий уровень энергетических потерь, обусловленный достигнутым сверхнизким сопротивлением и достаточно большой емкостью. Требования, предъявляемые к современным конденсаторам, заключаются в миниатюризации, существенному уменьшению массы, увеличению емкости и достижению высокой надежности.

Создание конденсаторов нового поколения из нанокристаллических металлических порошков с высокой удельной поверхностью и контролируемыми свойствами – актуальная задача порошкового материаловедения. Одним из наиболее распространенных методов получения подобных нанокристаллических металлических порошков, в том числе танталовых материалов, является электрохимический способ восстановления в расплаве солей. Восстановление металла протекает на границе раздела фаз, где число центров кристаллизации значительно выше, в результате чего вырастают ультрадисперсные металлические порошки. Данной технологии присущ недостаток – дефектная структура кристаллизирующегося оксида тантала.

Институтом металлургии УрО РАН совместно с ООО «Технологии тантала» и ОАО «Элеконд» разработана технология, позволяющая получать наноразмерные порошки электрохимическим способом в расплаве солей с правильной кристаллографической огранкой и без дефектов, с использованием в качестве сырья металлического тантала. Это достигается заданием режима, при котором восстановление происходит не на катоде, а в гомогенном расплаве электролита в условиях баланса реагентов практически с 100% выходом по току.

В электронной промышленности из танталовых порошков методом порошковой металлургии (ПМ) изготавливают аноды танталовых конденсаторов. Процесс изготовления включает в себя операции прессования, спекания и оксидирования. От выбора режимов перечисленных операций зависит качество анодов. Порошки тантала, полученные по разным технологиям, существенно отличаются по физико-химическим свойствам. Проведено детальное изучение процессов прессования, спекания и оксидирования порошков тантала для подбора соответствующих условий получения нанопорошков тантала, пригодных для изготовления конденсаторов нового поколения в условиях действующего производства при

минимизации финансовых и временных затрат на их внедрение.

Цель и задачи исследования. Основная цель работы – разработка основных элементов технологии производства, физико-химическое обоснование и определение критериев качества нанокристаллических поверхностно-оксидированных отечественных порошков тантала для производства анодов танталовых конденсаторов и разработка основных элементов технологии их производства, а также разработка технологии создания нового типа катода для полной реализации свойств анодов, изготовленных из нанокристаллических порошков.

Отдельной задачей стоит замещение используемых в конденсаторостроении импортных порошков нанокристаллическими танталовыми порошками отечественного производства.

В соответствии с поставленной целью решались следующие задачи:

1. Исследование физико-химических свойств нанокристаллических танталовых порошков в зависимости от режимов получения.
2. Изучение процессов формования из нанокристаллических танталовых порошков изделий методом прессования, процессов, протекающих при спекании и оксидирования для создания анодов.
3. Разработка технологии производства анодов конденсаторов из нанокристаллических танталовых порошков.
4. Разработка технологии получения композиционных материалов тантал/рутений/оксид рутения, лежащих в основе создания высокоэффективных катодных покрытий для танталовых объемно-пористых электролитических конденсаторов, позволяющей реализовать до 100% анодную емкость из танталовых нанокристаллических порошков.
5. Разработка методов получения катодной обкладки с высокой емкостью, не меняющей свои электро-физические параметры при заряде, разряде конденсатора и обеспечивающей надежную работу в широком диапазоне температур.

На защиту выносятся следующие положения:

1. Результаты исследований физико-химических свойств новых танталовых порошков.
2. Физико-химическое обоснование требований к танталовым порошкам по дисперсности и морфологии, химической чистоте для использования их в производстве современных конденсаторов.
3. Результаты экспериментальных исследований физико-химических свойств анодов, полученных из нового типа нанокристаллических порошков тантала, и катодов с композиционным покрытием, подтверждающих обоснование принятых условий.

Научная новизна работы.

1. Создано новое направление производства танталовых конденсаторов на основе отечественных нанопорошков тантала, с электротехническими характеристиками, превышающие ранее производимые в десятки раз.
2. Разработаны новые, защищенные двумя патентами РФ, технологии изготовления анодов из нанокристаллических порошков и катодов на основе композиционных материалов тантал/рутений/оксид рутения;
3. Установлены закономерности изменения пористости и процента реализации емкости танталовых анодов от дисперсности и морфологии исходных частиц нанопорошков тантала по ТУ 1795-001-77166923-2010, а также режимов прессования, спекания и оксидирования;
4. Определены влияния химического состава танталовых нанопорошков на электрофизические параметры анодов (ток утечки, емкость и др.)
5. Установлены влияния дефектности структуры нанокристаллических порошков на электрические свойства танталовых конденсаторов. (удельный заряд и токи утечки)
6. Установлен и обоснован эффект роста емкости катодов с нанесенным покрытием из рутения в процессе их анодной поляризации.

Практическая значимость работы.

1. Предложено создание танталовых нанокристаллических порошков, совместно с ООО «Тантал» г.Верхняя-Пышма. Электрические параметры нанокристаллических порошков по току утечки в пять раз меньше по сравнению с используемыми в производстве танталовыми порошками различных зарубежных производителей.
2. Разработана технология, позволяющая создавать конденсаторы из танталовых нанопорошков с высоким удельным зарядом.
3. Предложено применение в качестве пластификатора для прессования порошков тантала вместо камфары ДИСЕДа, что позволило уменьшить температуру спекания нанопорошков на 200⁰С меньше, чем на порошках Германии и Китая. При этом токи утечки анодов из нанопорошков в пять раз меньше плотности тока оксидирования, и в 2-3 раза меньше, чем из порошков Германии и Китая. Танталовые нанокристаллические порошки использованы для снижения массы и габаритов конденсаторов новых разработок. Применение нанокристаллических порошков возможно во всех типах конденсаторов серии К52-..., К53-..., выпускаемых ОАО «Элеконд».
4. На способ изготовления объемно-пористых электролитических конденсаторов из нанокристаллических металлических порошков тантала выдан патент № 2446499 (приоритет изобретения 01 ноября 2010 г., зарегистрирован 27 марта 2012 г.).
5. На способ изготовления катодной обкладки танталового объемно-пористого конденсатора выдан патент № 2538492 (приоритет изобретения 06 августа 2013 г., зарегистрирован 27 ноября 2014 г.).

6. В ОАО «Элеконд» проведена оценка использования нанокристаллических танталовых порошков ЭНП-2, ЭНП-3 в технологическом процессе изготовления анодов конденсаторов серии К53-69: изготовлены конденсаторы, успешно проведены испытания. Разработаны и утверждены технические условия на нанопорошки тантала ТУ 1795-001-77166923-2010 г.

7. В ОАО «Элеконд» проведено изготовление и испытания конденсаторов К52-18 с катодной обкладкой на основе композиционного материала тантал/рутений/оксид рутения. Проведено сравнение конденсатора изготавливаемого по текущей технологии, с конденсатором, имеющим катод на основе композиционного материала тантал/рутений/оксид рутения. Созданы конденсаторы с новым катодом, который позволяет полностью реализовать анодную емкость из танталовых нанокристаллических порошков.

8. Создано новое направление производства танталовых конденсаторов на основе нанопорошков производства ООО «Тантал» г. Верхняя-Пышма, отличающиеся электротехническими характеристиками, превышающие прежние в десятки раз.

Методология и методы диссертационного исследования.

Методологической основой диссертационного исследования является комплексный анализ и системный подход к изучению проблемы создания моделей конденсаторов с улучшенными характеристиками из нанокристаллических танталовых порошков и новых композиционных катодных материалов. При выполнении диссертационной работы использовались современные методы анализа и системный подход при анализе научной литературы и патентов в области конденсаторостроения и порошковой металлургии.

Достоверность результатов и выводов подтверждается применением апробированных методик и современного оборудования в ходе экспериментальных исследований, воспроизводимостью получаемых результатов и проверкой их независимыми методами исследований, а также их соответствием имеющимся литературным данным.

Личный вклад автора заключается в постановке задач исследований, организации и проведении экспериментальных, исследовательских и производственных работ, интерпретации и обобщении полученных результатов.

Апробация работы.

Основные результаты работы докладывались и обсуждались на следующих научно-технических конференциях: на международной конференции в г. Женева (Швейцария), на Бутлеровских сообщениях в г. Казани, на коллоквиумах (под руководством академика РАН В.Н. Анциферова), в Научном центре Порошкового материаловедения в г. Перми,

9 всероссийской конференции г. Ижевск.

Структура и объем диссертации.

Диссертация состоит из введения, трех глав, общих выводов по работе, списка использованной литературы из 72 наименований. Работа изложена на 94 страницах машинописного текста, содержит 32 рисунка, 24 таблиц и 2 приложения.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обосновывается актуальность работы, формулируются цель и задачи исследования, перечислены основные положения, выносимые на защиту, показана научная новизна и практическая значимость работы.

В первой главе дан обзор способов получения и особенностей свойств танталовых порошков. Тантал и его оксиды широко используются в микроэлектронике, химической промышленности, перспективны в качестве катализаторов и кислородных сенсоров. Особое значение имеют мелкодисперсные порошки тантала, поскольку они являются исходным материалом для производства высокочастотных конденсаторов. Диэлектриком в танталовых конденсаторах служит аморфный оксид тантала, получаемый электрохимическим окислением агломерированных порошков тантала.

В настоящее время в мире для производства танталовых конденсаторов используются два типа порошков, получаемых различными способами:

- порошки осколочного типа, производимые измельчением гидрированного тантала характеристики которых отражены в таблице 3 [ТУ 647РК 30054230-436-2000, Ульбинский Metallургический Завод];

- порошки, полученные восстановлением фтортанталата калия в расплаве солей (металлотермический способ восстановления),

Рассмотрены различные способы получения танталового порошка. В настоящее время разработаны способы получения танталового порошка путем:

- восстановления хлорида тантала гидридом магния или водородом; недостаток способа высокая гигроскопичность применяемого хлорида тантала, требующая дополнительные операции обезвоживания;

- восстановления пентаоксида тантала Ta_2O_5 газообразным магнием; недостаток способа заключается в повышенной прочности получаемой губки тантала, которую достаточно трудно перевести в дисперсный порошок;

- электролиза расплава фторида или хлорида тантала в присутствии пентаоксида тантала; получаемый порошок имеет дендритно-игольчатую форму частиц и обладает очень низкой текучестью;

- восстановления фторотанталата калия K_2TaF_7 металлическим натрием, (натрийтермический метод, широко распространен в порошковой металлургии).

Для превращения первичного порошка тантала в конденсаторный его подвергают агломерации, легированию и деоксидированию. Эти операции

важны при получении порошков с высокой удельной емкостью и низкими токами утечки, а также для повышения насыпной плотности порошка, придания ему хорошей сыпучести, обеспечения малой усадки анода при спекании. При термообработке первичного танталового порошка происходит рекристаллизация его частиц, приводящая к росту кристаллитов, снижению удельной площади поверхности порошка. Чем выше температура термообработки порошка, тем ниже удельная поверхность, и больше насыпная плотность конденсаторного порошка. Так, порошок конденсаторного класса с емкостью 13-15 мКл/г имеет насыпную плотность 2,6-2,7 г/см³, а емкостью 70-100 мКл/г – 1,4-1,6 г/см³. Изменение режимов агломерации позволяет получать порошки тантала с различной удельной площадью поверхности и удельным зарядом (таблица 1). С ростом температуры агломерации удельная поверхность и удельный заряд изготовленных из него анодов снижаются. Увеличение температуры агломерации с 800 до 1200 °С приводит к значительному снижению удельной поверхности порошка с 5,21 м²/г до 2,58 м²/г соответственно. При 1400°С она уменьшается до 1,7 м²/г, а при 1500°С – до 0,5 м²/г.

Однако применение вышеупомянутых технологий ограничивается примесным составом при высокой удельной поверхности порошков и, как следствие, высокими уровнями токов утечки. Данный фактор значительно снижен для порошков получаемых электрохимическим способом в расплаве солей.

Таблица 1 – Зависимость удельного заряда и удельной площади поверхности нанокристаллического порошка от температуры агломерации

Температура агломерации, °С	Удельная площадь поверхности, м ² /г	Удельный заряд, мКл/г
-	5,6	96
800	5,21	76
1000	4,17	64
1200	2,58	46

Термообработка исходного нанокристаллического порошка тантала приводит к росту его кристаллитов и более сглаженной (округлой) форме частиц, что обеспечивает лучшую текучесть, а, следовательно, и лучшую прессуемость порошка.

При агломерации кислород диффундирует от поверхности вглубь металла, насыщая его. Для снижения содержания кислорода порошок тантала подвергают деоксидированию.

Показано, что гранулометрический состав нанопорошков металлов и

тугоплавких соединений может регулироваться как в процессе их получения при плазмохимическом восстановлении и синтезе, так и при последующей термообработке. Нанопорошки отличаются низкой прессуемостью, но хорошей формуемостью. Плотность прессовок составляет 0,2 – 0,3 от теоретической. Размер пор прессовок определяется размером частиц исходного порошка и давлением прессования. С увеличением давления прессования происходит сокращение суммарного объема пор и уменьшение их размеров.

Во второй главе даны характеристики используемых порошков и методики исследования. Проведены исследования функциональных свойств нанокристаллических порошков для изготовления танталовых анодов. Исследуемые образцы – нанокристаллические порошки тантала, полученные в ООО «Технологии тантала» по электрохимической технологии. Исследовались девять образцов с заводским обозначением ЭНП-1, ЭНП-2,, ЭНП-9.

В качестве исходного материала в исследованиях использовался тантал листовой (Ta) марки ТУ 95.311.-82.

В таблице 2 приведены режимы электролиза и полученная удельная поверхность порошков. Температуры ванны варьировали от 700 до 850 °С, плотность тока от 30 до 300 А/см². Продолжительность электролиза – от 45 минут до 3,5 часов.

Таблица 2 – Режимы получения и удельная поверхность порошков, полученных электрохимическим способом

№ п/п	Номер пробы	Температура электролита, °С	Ток, А/см ²	Время электролиза, час	Удельная поверхность, м ² /г
1	ЭНП-1	700	30	3,5	6,5
2	ЭНП-2	730	30	3,5	8
3	ЭНП-3	760	30	3,5	6
4	ЭНП-4	790	30	3,5	3,1
5	ЭНП-5	820	30	3,5	4,6
6	ЭНП-6	790	100	2	3,2
7	ЭНП-7	790	150	2	2,1
8	ЭНП-8	850	150	2,2	2,4
9	ЭНП-9	850	200	1	3,4
10	ЭНП-10	850	300	1	1,6
11	ЭНП-11	850	350	0,75	1,2
12	ЭНП-12	850	300	2,5	1,6

В ходе проведенных исследований установлены закономерности зависимости удельной поверхности получаемых металлических частиц от температуры и величины тока электрохимического процесса. Полученные

экспериментальные данные приведены на рис. 1, 2

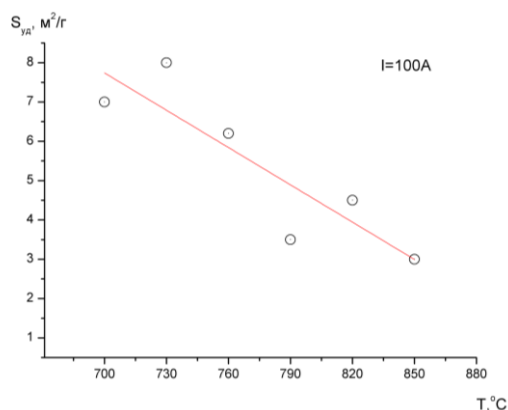


Рисунок 1 - Зависимость удельной поверхности от температуры электролита при оптимальной силе тока

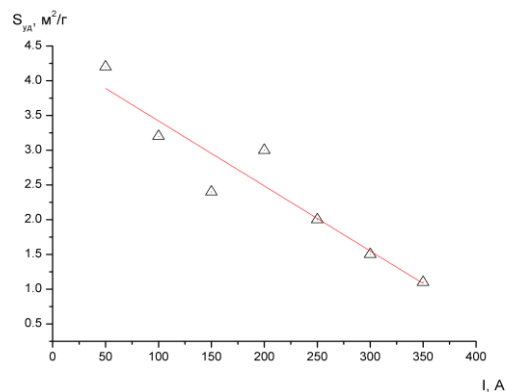


Рисунок 2 - График зависимости удельной поверхности получаемых частиц тантала от силы тока ведения электрохимического процесса ($T=700-800^{\circ}C$)

Аттестацию нанокристаллических порошков тантала проводили методами рентгеновской дифракции (XRD), динамического светорассеяния (ДСР) и атомно-силовой микроскопии (АСМ). Исследования проводились на оборудовании Центра коллективного пользования ИМЕТ УрО РАН (ЦКП «Урал-М»).

Аттестацию методом рентгеновской дифракции проводили на рентгеновском дифрактометре D8 ADVANCE (Bruker AXS, Германия). Аттестацию методом динамического светорассеяния проводили на лазерном анализаторе размера частиц DelsaNanoC (Beckman Coulter, США). Для расчета распределения частиц по размерам из измеренной автокорреляционной функции использовали метод неотрицательных наименьших квадратов (NNLS), как самостоятельно, так и в сочетании с анализом собственной функции (CONTIN).

Аттестацию методом атомно-силовой микроскопии проводили на атомном силовом микроскопе SolverNext (NT-MDT, Россия). Исследования спектров КРС производилось с помощью рамановского спектрометра, оснащенного микроскопом (микро-раман). Химический анализ порошка тантала выполняли с помощью индуктивно-связанной плазмы на спектрометре Perkin-Elmer.

По результатам атомно-силовой спектроскопии отдельные частицы размером 1 мкм и менее являются агломератами наночастиц размером 50-70 нм (рис. 3).

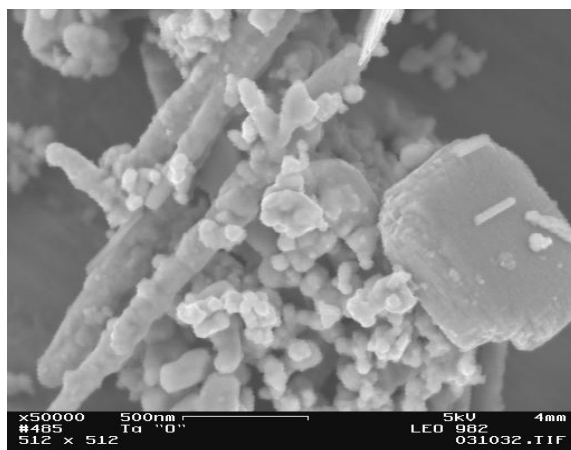
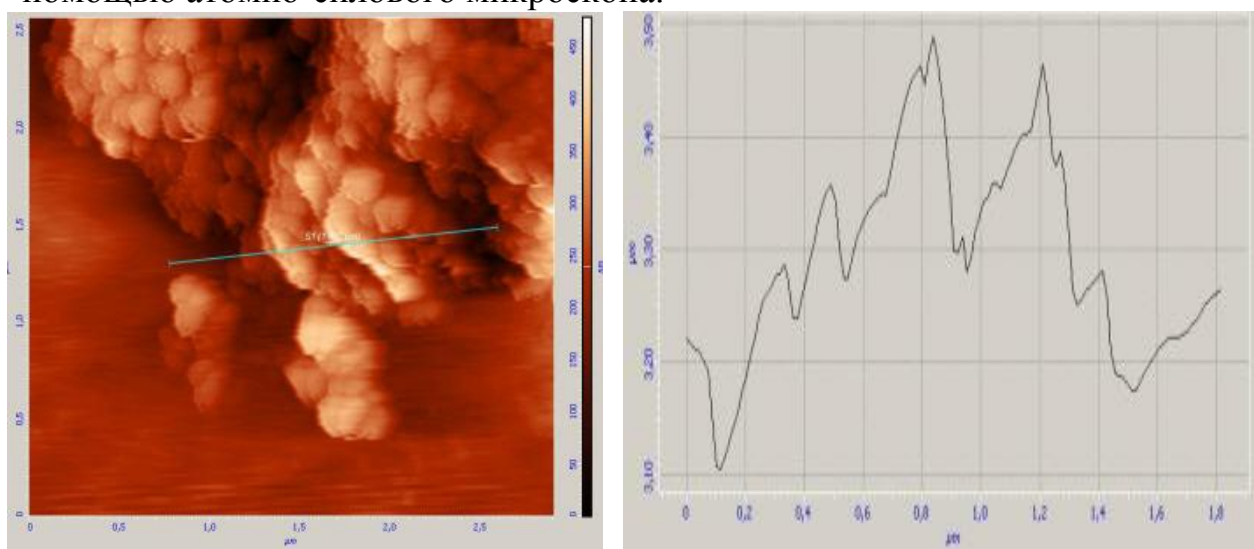


Рисунок 3 – Образец нанопорошков тантала при увеличении $\times 50000$ крат

Проведен анализ химического состава порошка. Данные химического анализа порошка тантала, выполненного с помощью индуктивно-связанной плазмы на спектрометре Perkin-Elmer. Главными примесями является ниобий, вольфрам, молибден, кальций. На уровне десятитысячных процентов фиксируются марганец, магний, хром и кобальт. Чистота тантала составляет 99,98%.

На рис. 4 представлена морфология порошка ЭНП-4, полученная с помощью атомно-силового микроскопа.



а

б

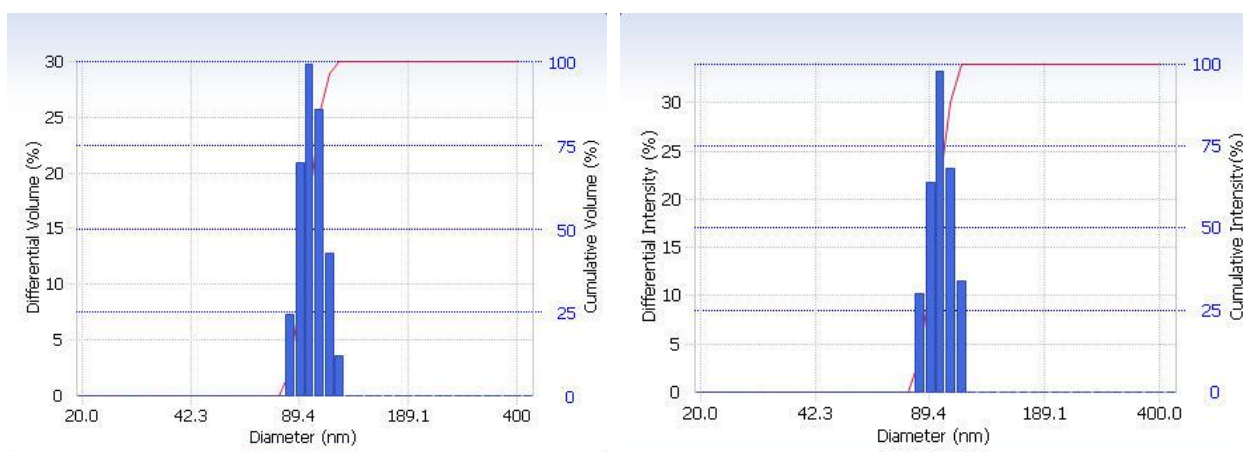
Рисунок 4 – АСМ-изображение поверхности порошка ЭНП4: общий вид (а) и рельеф поверхности снимка (б)

Проведены исследования термической стабильности нанопорошков тантала. С целью исследования термической стабильности нанопорошков тантала была проведена серия отжигов образцов на воздухе в температурном диапазоне от 150 °С до 500 °С. Для экспериментов были отобраны образцы ЭНП-2, ЭНП-3, ЭНП-9, как наиболее существенно отличающиеся по

фазовому составу и удельной поверхностью. Отжиги проводились при температурах 150, 200, 300, 400, 500 °С. Выдержка при каждой температуре составляла 1 час. Температурный диапазон и незначительное время выдержки при каждой температуре обусловлены способом получения и характерными наномасштабными размерами порошков. После каждого эксперимента проводилось рентгенографическое исследование образцов.

Съемка велась на дифрактометре ДРОН-3 в медном $Cu-K_{\alpha}$ излучении при напряжении 30 кВ и токе трубки 30 мА. В целом из данных рентгеноструктурного анализа (РСА) можно сделать вывод, что размеры кристаллитов танталового порошка варьируются от 40 до 300 нм, в зависимости от условий получения.

На рис. 5 представлена корреляционная зависимость Гаусса относительно распределения частиц по размерам для образцов ЭНП-2 и ЭНП-3, измеренных методом сканирующей электронной и атомно-силовой микроскопии.



а

б

Рисунок 5 – Гауссовское распределение частиц по размерам для образцов ЭНП-2 (а) и ЭНП-3 (б)

На снимке хорошо виден конгломерат с характерным размером в несколько микрон, состоящий из агломерированных частиц размером 90 – 100 нанометров. Частицы в основном характеризуются квазисферической формой.

Высокая степень чистоты полученных порошков не менее 99,98%, подтверждается аналитическими данными. Структура танталовых порошков имеет явно выраженную дендритную структуру (рис. 6).

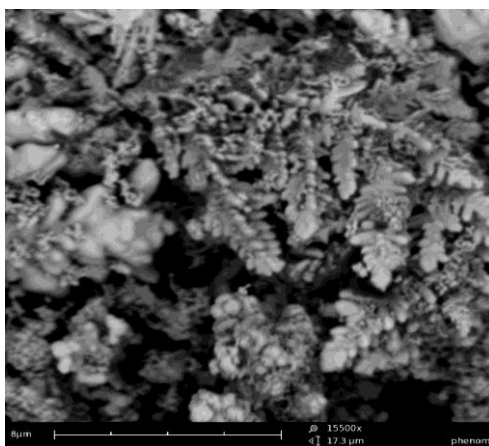


Рисунок 6 – Морфология порошка тантала при увеличении $\times 15500$ крат

Проведены оптические и структурные исследования аморфной фазы оксида тантала Ta_2O_5 . Установлен качественный вид спектра КРС аморфного оксида Ta_2O_5 . Методами спектроскопии КРС показано, что диэлектрические пленки оксида Ta на анодах танталовых конденсаторов являются, в целом, аморфными, что подтверждает данные рентгеноструктурного анализа (рис. 7).

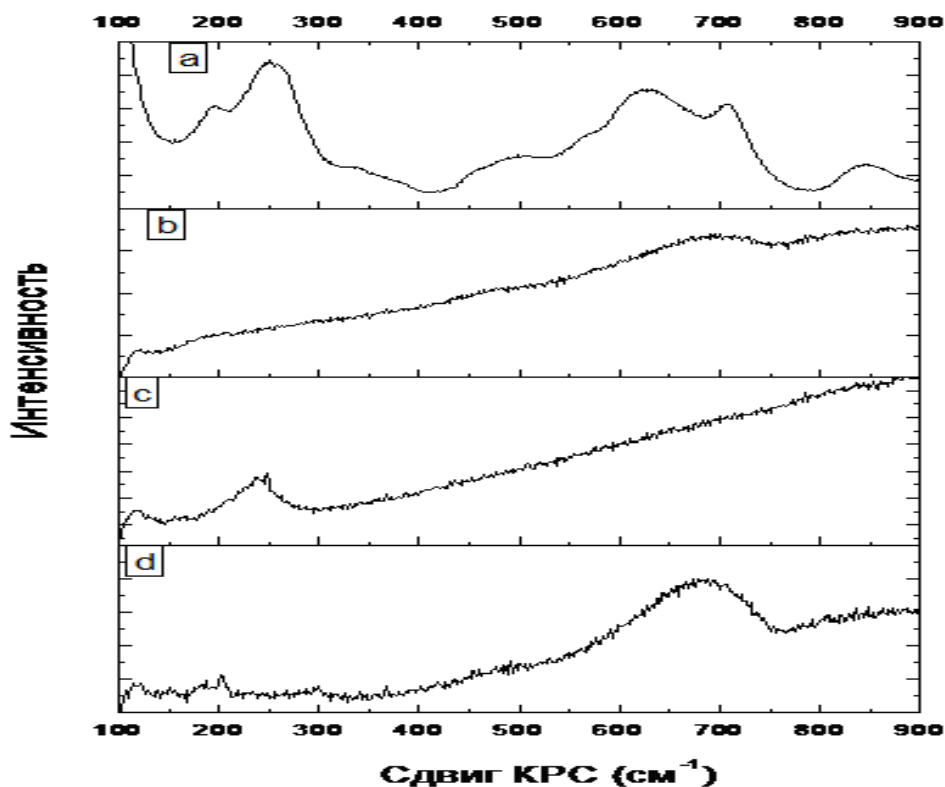


Рисунок 7 – Спектры КРС: а – аморфного Ta_2O_5 , б – кристаллической фазы TaO_x в аморфном Ta_2O_5 , в – кристаллического порошка Ta_2O_5 , д - кристаллической фазы Ta_2O_5 в аморфном Ta_2O_5 .

При создании анодов конденсаторов аморфность оксидной пленки является основополагающей. Кристаллическая структура оксидной пленки приводит к отказу конденсаторов в период ресурсной наработки, поскольку ее электропроводность на порядок больше аморфной оксидной пленки.

приводящая к росту дендридов и как следствие пробую оксидной пленки.

В третьей главе приведена разработка технологии производства и исследование эксплуатационных характеристик анодов из нанопорошков тантала. Приведена технология разработки композиционных материалов тантал/рутений/оксид рутения, лежащих в основе создания высокоэффективных катодных материалов для танталовых объемно-пористых электролитических конденсаторов.

Характерной особенностью высокоемкого (50 мКл/г и выше) порошка тантала является зависимость удельного заряда от массы спеченного анода (рис. 8).

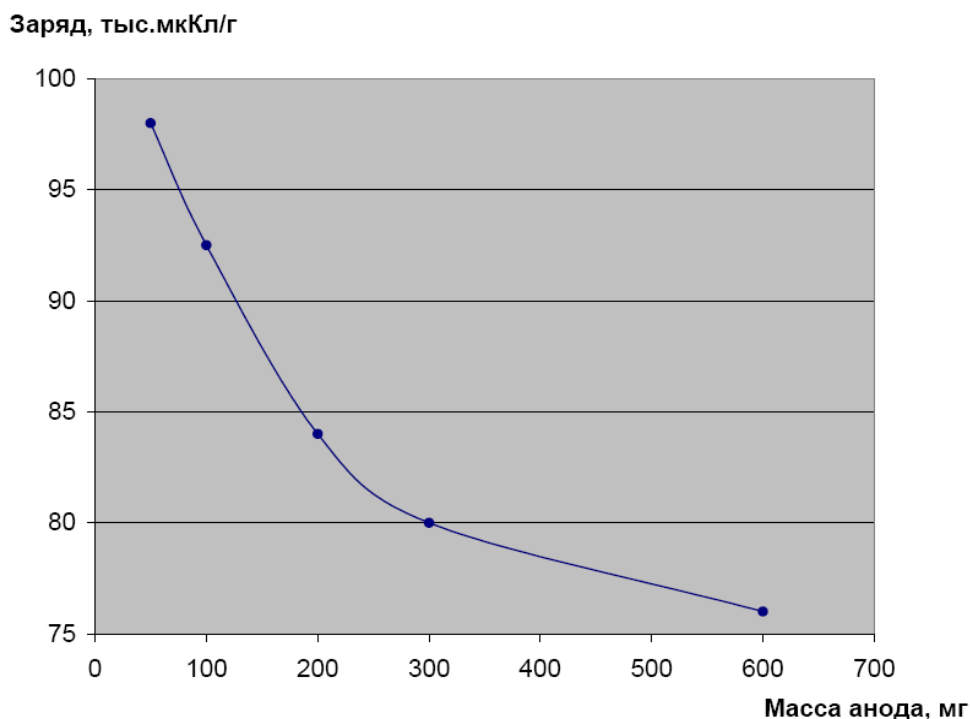


Рисунок 8 – Зависимость удельного заряда от массы анода, спеченного при температуре 1200 °С

Анод формировали из танталового порошка путем прессования. Сущность процесса прессования заключается в обжати некоторого объема сыпучего порошкового тела. Объем его уменьшается в результате заполнения межчастичного пространства за счет взаимного перемещения частиц порошка и их деформации. Энергия прессования расходуется на преодоление сил трения между частицами и на их деформацию. На заключительном этапе прессования значительная часть энергии тратится на преодоление сил трения частиц о стенки прессформы. В результате этого, анод имеет различную плотность по высоте. Это отрицательное явление оказывается особенно ощутимым, если высота анода больше его поперечных размеров, а также в анодах с переменными по высоте поперечными размерами.

С целью снижения эффекта в виде различной плотности анода по объему проведены исследования по применению различных

пластификаторов: пластификатора ДИСЭДа (наиболее качественный пластификатор); жидкой фторидной связки № 1, 2, 3, 4; пальмитовой кислоты; фторспирта теломер № 3; фторэфира № 1(пальмитовый); NH_4Cl .

Основная цель использования пластификатора в улучшении однородности прессуемого тела и снижении до возможного минимума плотности прессования. При выполнении данных факторов максимально сохраняется удельная поверхность исходного порошка. Пластификатор должен качественно удаляться во время спекания, оставляя после себя минимальное количество углерода. Удаление связок и спекание анодов в вакууме $5 \cdot 10^{-5}$ мм.рт.ст проводили на установках спекания по оптимизированным для нанопорошков тантала режимам (рис. 9).

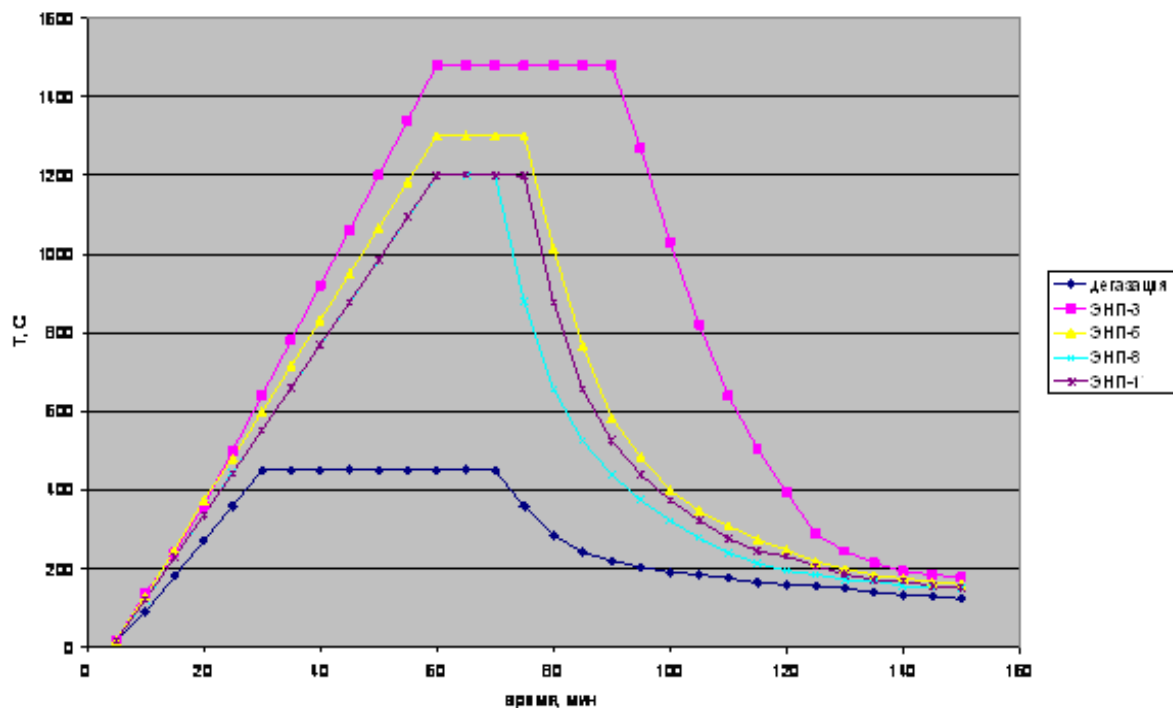


Рисунок 9 – График проведения процесса дегазации связок и процесса спекания анодов конденсаторов

Исследованы оптимальные режимы оксидирования анодов на установке горячего оксидирования с проточным электролитом при разной температуре электролита, в широком диапазоне напряжений и токов. Проточность электролита 1-5 л/мин. Оксидирование проводили по оптимизированным режимам (рис. 10).

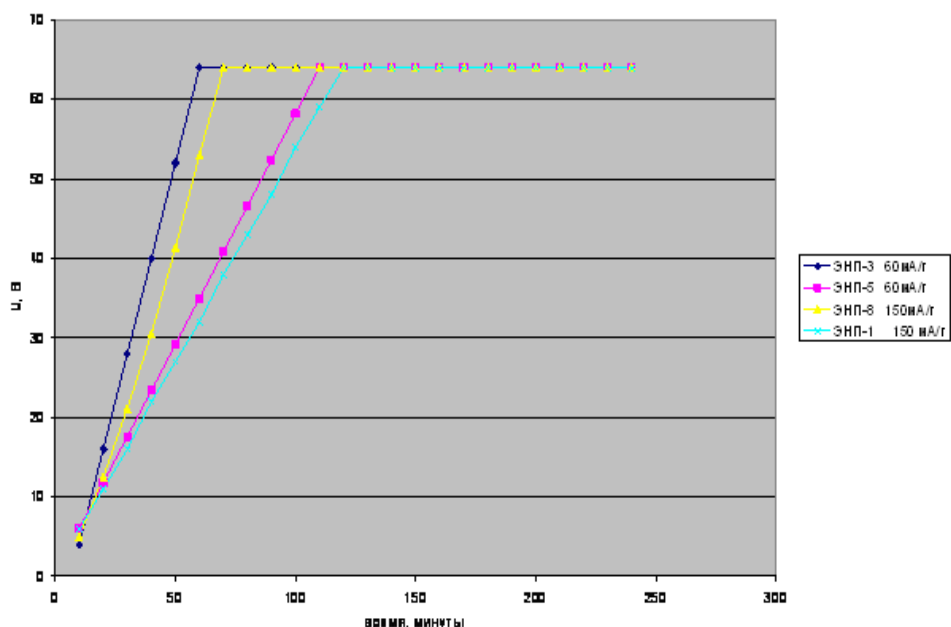


Рисунок 10 – График проведения процесса оксидирования анодов конденсаторов

Физические и электрические характеристики анодов из нанопорошков сравнивались по характеристикам с порошками полученными металлотермическим методом (металлотермические) и методом измельчения гидроксида тантала (осколочные). Порошки осколочного и металлотермического типа используются в производстве различных типов конденсаторов. Рабочие напряжения конденсаторов, изготавливаемых из таких порошков находятся в интервале от 6 В до 200 В. Физические и электрические характеристики приведены в таблице 3, 4, 5.

Таблица 3 – Физические и электрические характеристики анодов из осколочных порошков тантала [ТУ 647РК 30054230-436-2000, Ульбинский Металлургический Завод]

Класс порошка	Сыпучесть, сек/50г	Тангенс угла потерь, %	Удельный заряд, мКл/г	Удельный ток утечки, мА/мКл, не более	Удельная поверхность, м ² /г
1кл	20	3	1	$1 \cdot 10^{-2}$	0,1-0,12
2б	40	6	2,6	$1 \cdot 10^{-1}$	0,15-0,16
5б	50	10	5,6	$3 \cdot 10^{-1}$	0,22-0,24

Таблица 4 – Физические и электрические характеристики анодов из металлотермических порошков [данные сертификатов ф. Герман Штарк].

Класс порошка	Размер агломератов, мкм	Сыпучесть, сек/50г	Тангенс угла потерь, %	Удельный заряд, мКл/г	Удельный ток утечки мА/мКл не более	Напряжение пробоя, В	Удельная поверхность, м ² /г
Так50, Тан50	40-80	30	28	50	3	80	0,55
Так80, Тан80	40-60	30	30	80	3	60	0,58
Так100, Тан100	40-60	30	35	100	3	50	0,6

Изготовление анодов из осколочных порошков тантала УМЗ и металлотермических порошков ф. Герман Штарк велось по действующему в ОАО «Элеконд» технологическому процессу.

Таблица 5 – Электрические характеристики анодов из опытных порошков в сравнении с порошком ф. Герман Штарк.

Тип порошка	T _{спек} , °С	U _ф , В	C, мкФ	I _{ут} , мкА	Q _{уд} , мкКл/г	I _{ут.уд} , мкА/мкКл	C _{уд} , мкФ/г
ЭНП-2 20-50 нм	1100	9	2238	1,0	129115	0,07x10 ⁻³	14346
		16	1110	2,4	113846	0,19x10 ⁻³	7115
ЭНП-3 40-70 нм	1100	9	2038	1,9	114638	0,15x10 ⁻³	12737
		16	1218	2,4	121800	0,18x10 ⁻³	7612,5
ф. «Starck».	1300	20	680	10	80000	0,5x10 ⁻³	4326

На основе изученных свойств нанопорошков тантала и оксида тантала были разработаны процессы создания объемно-пористого тела.

Изготовление анодов из металлотермических порошков проводилось по технологическому процессу изготовления анодов из агломерированных нанопорошков тантала с различными удельными зарядами. Технологический процесс (МК 10375.00011); Приготовление танталового порошка с камфарной связкой (ОКУ 60300.00157); Прессование анодов (ОКУ 60321.00018); Декамфаризация спрессованных анодов (ОКУ 60350.00016); Спекание анодов (ОКУ 60350.00017).

На основании исследований, с целью создания конденсаторов нового поколения, определены требования к порошкам:

- по дисперсности и морфологии: оптимальная гранулометрия порошка в интервале 50-70 нм, оптимальная структура порошка – дендритная.

- к химической чистоте: чистота тантала должна составлять 99,98%, т.е. сумма всех примесей не превышает 0,02%.

Установлены оптимальные режимы обработки порошков с целью пассивации поверхности, установлены оптимальные режимы прессования, спекания, оксидирования анодов, позволившие определить спектр применения танталовых нанопорошков в создании конденсаторов нового поколения.

Разработана методика выполнения измерений электрических характеристик: удельного заряда и удельного тока утечки нанокристаллических танталовых порошков с маркировкой ЭНП. Определяемыми величинами являются удельный заряд (мкКл/г) и удельный ток утечки (мкА/мкКл) анодов, изготовленных из нанокристаллического порошка тантала. В процессе испытаний в качестве эталона были использованы лучшие танталовые порошки, производимые мировым лидером фирмой «Штарк». Токи утечки нанопорошков в 5 раз ниже, чем у порошков известной фирмы «Штарк» (см. табл. 5). Это свидетельствует о достигнутой высокой химической чистоте и бездефектной структуре полученных порошков, так как эти параметры взаимосвязаны. Полученные данные обобщены, и на их основе разработаны технологические инструкции (приложены в диссертации) по работе с электролитическими порошками в условиях действующего производства ОАО «Элеконд», которые являются основой технологии по созданию микроминиатюрного объемно-пористого анода. Получено положительное решение по патенту: «Способ изготовления объемно-пористых анодов электролитических конденсаторов». Разработаны и утверждены технические условия на нанопорошки тантала ТУ 1795-001-77166923-2010 г.

Проведена оценка использования нанокристаллических танталовых порошков ЭНП-2, ЭНП-3 в технологическом процессе изготовления анодов конденсаторов серии К53-69. Изготовлены конденсаторы с использованием нанокристаллических танталовых порошков ЭНП; проведены испытания данных конденсаторов с получением положительных результатов.

Приведена схема оксидно-полупроводникового конденсатора чип-исполнения серии К53-... с примененными новыми материалами на (рис.11).

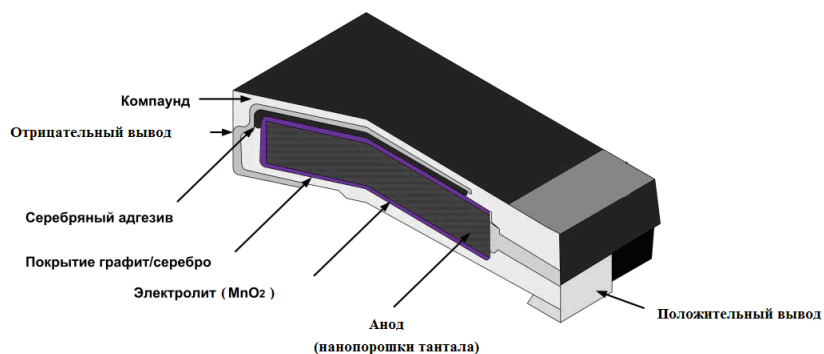


Рисунок 11 – Схема оксидно-полупроводникового конденсатора чип-исполнения серии К53-... с примененными новыми материалами

Для наиболее эффективного процесса реализации удельного заряда созданных анодов необходимо создать катод с характеристиками максимально удовлетворяющими процессу реализации емкости анода и сохраняющего свои параметры в процессе длительной эксплуатации в широком интервале температур.

Разработана технология получения композиционных материалов тантал/рутений/оксид рутения, лежащих в основе создания высокоэффективных катодных покрытий для танталовых объемно-пористых электролитических конденсаторов. Данная технология позволяет реализовать анодную емкость из танталовых нанокристаллических порошков до 100%.

При производстве высокоэффективных объемно-пористых электролитических танталовых конденсаторов наиболее сложной проблемой является разработка катодных обкладок с высокоразвитой, химически устойчивой поверхностью, обладающих высокой емкостью и обеспечивающих их надежную работу в экстремальных условиях.

Изготовление катодной обкладки, обладающей высокой емкостью, не меняющей свои электрофизические параметры при заряде и разряде конденсатора и обеспечивающей надежную работу в широком диапазоне температур, является наиболее сложной проблемой при производстве данного вида конденсаторов. Как правило, для решения этой проблемы применяют катодную обкладку в виде пластин или корпуса из тантала с припеченным слоем танталового порошка с покрытием из оксида марганца или черни платиновых металлов. Для увеличения емкости катодной обкладки необходимо увеличивать поверхность, тем или иным способом и обеспечить хорошую электропроводность катода в процессе работы конденсаторов.

В процессе эксплуатации электролитических танталовых конденсаторов на катоде неизбежно выделяется водород, который растворяется в тантале, что приводит к образованию гидроксида тантала, охрупчиванию материала катода и его разрушению, а, следовательно,

снижению ресурсного срока эксплуатации. Кроме того, в процессе заряда, разряда конденсатора и при наложения переменного тока, поверхность танталового катода может покрываться пленкой оксида тантала, обладающая большим электрическим сопротивлением и емкость конденсатора при этом существенно уменьшается.

Одним из наиболее эффективных подходов к решению этой проблемы является нанесение на поверхность катодных обкладок покрытия из диоксида рутения, обладающего высокой электропроводностью и химической устойчивостью. Наиболее интенсивные работы по созданию таких, танталовых гибридных конденсаторов, и изучению их свойств в процессе эксплуатации осуществляет компания Evans Capacitor Company.

В настоящей работе представлены материалы по созданию композиционных материалов тантал/рутений/оксид рутения для катодных обкладок танталовых электролитических конденсаторов высокой емкости и надёжности при эксплуатации в экстремальных условиях.

Для получения высокоразвитой поверхности материала катодной обкладки в виде пластин применяли пескоструйную обработку порошком оксида алюминия или карбида кремния с крупностью от 50 до 100 мкм при давлении воздуха от 1,5-4,0 атм. В случае использования в качестве катодной обкладки танталового корпуса, его внутреннюю поверхность подвергали пескоструйной обработке или наносили подслоем танталового порошка с удельной площадью поверхности 0,5-2,0 м²/г в виде спиртовой суспензии с последующим спеканием в вакууме обычно при температуре 1300-1400°С.

Перед нанесением металлического рутениевого покрытия для удаления оксидной пленки проводили травление плоской пластины или корпуса в растворе концентрированной азотной кислоты в присутствии 10-20 масс.% плавиковой кислоты при 25-30°С в течение 20-60 секунд, и промывку дистиллированной водой.

Для защиты танталовой поверхности от окисления тантала в процессе эксплуатации при заряде, разряде конденсаторов, применяли композиционный материал тантал/рутений/оксид рутения, для чего на тантал наносили покрытие из рутения/оксида рутения. Покрытие наносили в два этапа. Сначала на поверхность титановой катодной обкладки наносили металлическое рутениевое покрытие толщиной 0,5-5,0 мкм, гальваническим методом из электролита, содержащего 2-20 г/л рутения в виде аммонийной соли биядерного итридоаквагалагенидного комплекса, $(\text{NH}_4)_3[\text{Ru}_2(\mu\text{-N})(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_8]$, 5-20 г/л серной кислоты, 10-30 г/л сульфата аммония. Вторым этапом нанесения покрытия было электрохимическое оксидирование поверхности покрытия, которое заключалось в выдержке платин или корпусов с рутениевым покрытием под анодным потенциалом в 38 %-ном растворе серной кислоты при напряжении от 5 до 50 В и силе тока 100-300

мА в течение 5-30 минут. Результаты анализа состава полученного покрытия на поверхности катодной обкладки, полученные с помощью растрового электронного микроскопа приведенные на рис. 12, свидетельствуют об образовании на поверхности тантал/рутениевого оксида рутения.

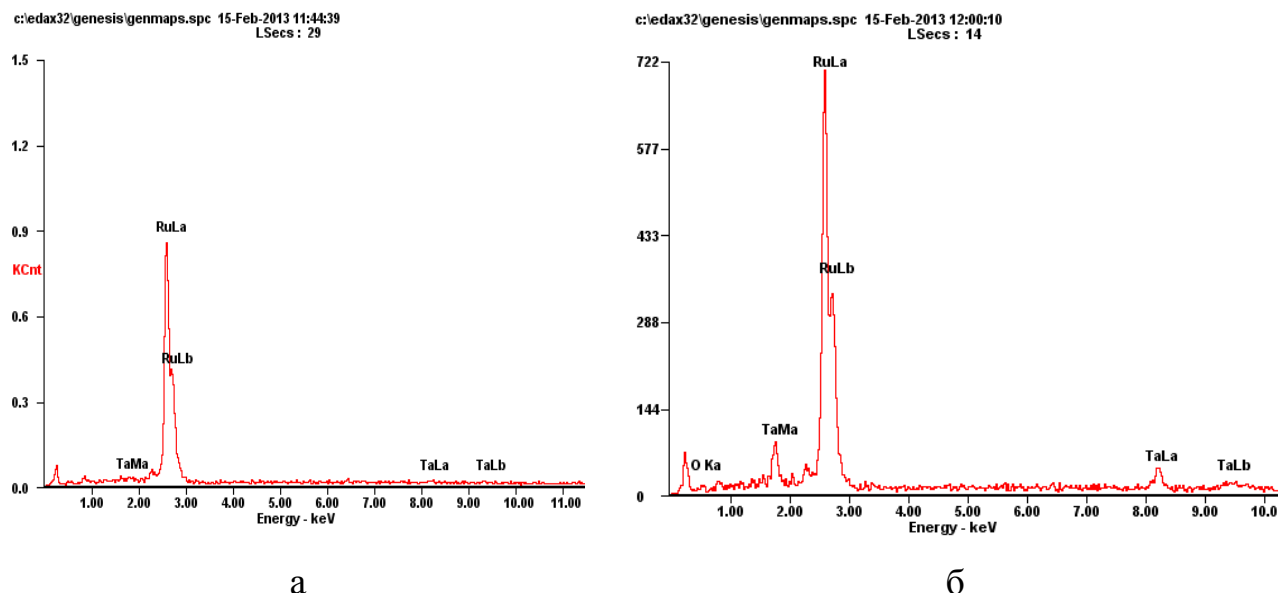


Рисунок 12 Состав рутениевого покрытия толщиной 1,9 мкм на танталовой основе до (а) и после (б) электрохимического оксидирования в растворе серной кислоты при напряжении 50 В и силе тока 200 мА в течение 10 минут

Измерение емкости изготовленных таким образом обкладок конденсатора показало, что минимальной емкостью обладают конденсаторы с катодными обкладками, покрытыми металлическим рутением.

Наибольшую емкость имеют катодные обкладки с покрытием из оксида рутения. И промежуточное положение занимают образцы с покрытием из оксида рутения и палладия. Увеличение емкости конденсаторов имеющих катодные обкладки с покрытием из оксида рутения по сравнению с металлическим рутениевым покрытием можно объяснить увеличением удельной поверхности как за счет измельчения (растворения) зерна рутениевого покрытия при анодной поляризации так и образования на поверхности оксида рутения с высокоразвитой структурой. При этом нанесение металлического палладиевого покрытия выравнивает поверхность покрытия, снижая удельную поверхность и как следствие емкость катода.

Изготовленные таким образом образцы катодных обкладок с рутениевым покрытием, покрытием из рутения, оксида рутения и покрытием из оксида рутения и палладия были подвергнуты испытаниям на воздействие пониженной и повышенной температуры среды. Для испытаний были использованы конденсаторы марки К52-18 16Вх2200 мкФ. Условия испытаний: $T_{cp} = -60^{\circ}\text{C}$; выдержка при температуре 2 часа; испытания проводили по методу 203-1 ГОСТ РВ 20.57.416-98. Измеренные параметры конденсаторов приведены в таблице 6.

Приведена схема танталовых объемно-пористых электролитических конденсаторов серии К52-... с примененными новыми материалами на (рис.13).

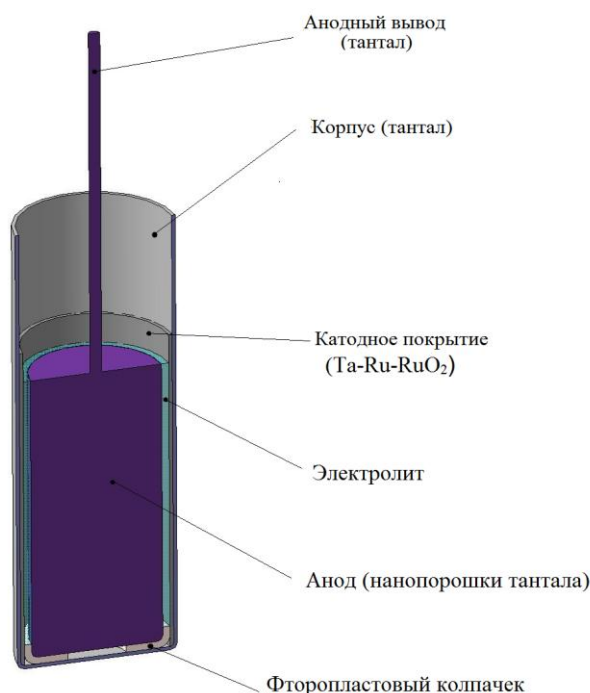


Рисунок 13 – Схема танталовых объемно-пористых электролитических конденсаторов серии К52-... с примененными новыми материалами

Емкость конденсаторов с покрытием одинакового типа при нормальных условиях практически не отличается. Емкость конденсаторов с покрытием катодной обкладки из оксидированного рутения выше, чем у образцов с покрытием из металлического рутения и суммы оксида рутения и палладия.

Таблица 6 Изменение емкости корпусов конденсаторов после выдержки при температуре -60°C , 2 часа

№ образца	Тип покрытия	Толщина покрытия, мкм	$C_{н.у.}$, мкФ	C_{-60} , мкФ	ΔC , %
10	Ta/Ru/RuO ₂	2,8	2265	930	-58,9%
14	Ta/Ru/RuO ₂	2,7	2166	732	-66,2%
12	Ta/Ru/RuO ₂	2,7	2104	729	-65,4%
8	Ta/RuO ₂ /Pd*	3,8	1967	647	-67,1%
6	Ta/RuO ₂ /Pd*	4,0	1666	570	-65,8%
7	Ta/RuO ₂ /Pd*	3,7	1898	608	-68,0%
9	Ta/Ru	3,0	1889	697	-63,1%
11	Ta/Ru	3,0	1843	693	-62,4%
13	Ta/Ru	3,1	1900	696	-63,4%

*Суммарная толщина покрытия из оксида рутения и палладия.

Результаты испытаний конденсаторов, выдержанных при пониженной температуре показывают, что при низких температурах наблюдается сопоставимое снижение емкости конденсаторов с различным типом покрытий на поверхности катода и составляют 59 - 67%. С использованием тех же конденсаторов было проведено испытание на воздействие повышенной температуры среды. Условия испытаний: $T_{cp} = 125^{\circ}\text{C}$; выдержка при температуре 2 часа; испытания проводили по методу 201-1 ГОСТ РВ 20.57.416-98. Измеренные параметры приведены в таблице 7.

Таблица 7 Изменение емкости корпусов конденсаторов после выдержки при температуре $+125^{\circ}\text{C}$, 2 часа.

№ образца	Тип покрытия	$C_{н.у.}$, мкФ	C_{+125} , мкФ	ΔC , %
10	Ta/Ru/RuO ₂	2265	2530	11,70%
14	Ta/Ru/RuO ₂	2166	2510	15,88%
8	Ta/RuO ₂ /Pd	1967	2442	24,15%
6	Ta/RuO ₂ /Pd	1666	2243	24,63%
9	Ta/Ru	1889	2286	21,02%
11	Ta/Ru	1843	2264	22,84%

Для конденсаторов, собранных из корпусов с различным типом покрытия катодов наблюдается умеренное повышение емкости в пределах от 12 до 25%, причем наименьшее увеличение емкости наблюдается для образцов с покрытием из оксида рутения. Минимальное изменение емкости означает большую стабильность, уменьшается степень отказности из-за гидролиза электролита, приводящего к разрушению корпуса жидкостного объемно пористого танталового конденсатора. Подтверждена достаточная адгезионная стойкость подслоя рутения за счет вакуумного вжигания.

По полученной технологии изготовлены танталовые конденсаторы с рутенированным катодом в сравнении с конденсаторами изготовленными по текущей технологии. Проведены сравнительные испытания на безотказность длительностью 1000 часов жидкостных объемно пористых танталовых конденсаторов, изготовленных по новой технологии с композиционным покрытием из оксидированного рутения, линия 1 по рисунку 13, с конденсаторами изготовленными по серийной технологии, линия 2 по рисунку 13. Линия 1: достигнутый уровень. Результаты изготовления и испытаний приведены на рисунке 13.

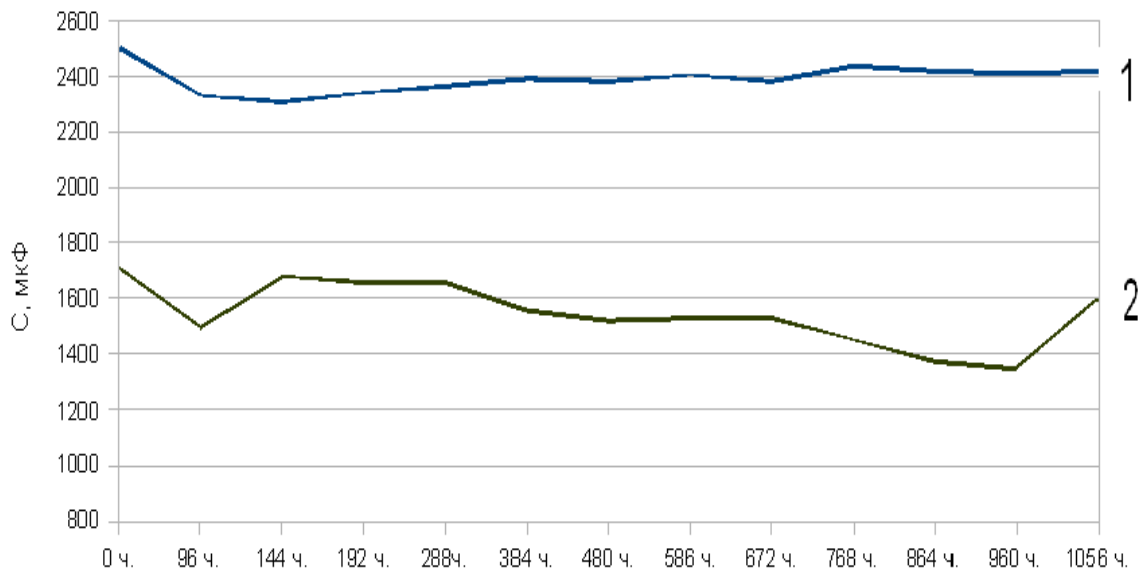


Рисунок 13 - Изменение емкости конденсаторов K52-18 16Vx2200μF в процессе испытаний

Результаты испытания конденсаторов K52-18 положительные. Из анализа рисунка 13 прирост реализации анодной емкости за счет нового катода составил 32%.

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ

1. Определены требования к порошкам по дисперсности и морфологии, химической чистоте с целью создания конденсаторов нового поколения.
2. Определен новый тип связки на основе соединений фтора для прессования и предохранения от атмосферных воздействий нанокристаллических порошков тантала.
3. Исследованы технологические режимы прессования, спекания и оксидирования анодов танталовых конденсаторов из агломерированных нанокристаллических порошков тантала.
4. Разработаны технологические инструкции по применению агломерированных нанокристаллических порошков тантала в условиях действующего производства;
5. Разработаны и утверждены технические условия для агломерированных нанокристаллических порошков тантала.
6. Разработан процесс электрохимического нанесения тонких слоев рутения на танталовые подкладки, используемые в производстве объемно пористых конденсаторов.
7. Установлено существенное увеличение емкости объемно-пористых катодных обкладок танталовых конденсаторов. В том числе после нанесения рутениевого покрытия и особенно после его оксидирования – образования на поверхности обкладки оксидов рутения.
8. Результаты, полученные при выполнении данной работы, могут быть использованы как при производстве уже существующих танталовых конденсаторов, так и при разработке новых конструкций.

Публикации.

Публикации в изданиях, рекомендованных ВАК РФ:

1. Старостин, С.П. Оптические и структурные исследования аморфного оксида тантала Ta_2O_5 / С.П. Старостин, Б.А. Гижевский, С.В. Наумов, Ю.С. Поносов, А.М. Пацелов, М.С. Боков // Естественные и технические науки. – 2010. – №5. – С. 57-62.
2. Старостин, С.П. Рамановские спектры поверхностных слоев нанопорошков тантала / С.П. Старостин, Ю.С. Поносов, Б.А. Гижевский, В.А. Костылев, С.В. Наумов, А.М. Пацелов, С.А. Петрова, Р.Г. Захаров, М.С. Боков // Естественные и технические науки. – 2010. – № 5. – С. 63-69.
3. Старостин, С.П. Исследование электрокинетических свойств наночастиц тантала в водных растворах / С.П. Старостин, М.В. Баранов, А. Р. Бекетов, М. С. Боков, В. Л. Лисин, В.Ф.Марков, Д.А. Филатова // Бутлеровские сообщения. – 2010. – №8. Том 21. – С. 13-18.
4. Старостин, С.П. Микроструктура и функциональные характеристики анодов танталовых конденсаторов нового поколения / С.П. Старостин, Л.И. Леонтьев, В.А. Костылев, В.Л. Лисин, Р.Г. Захаров, С.А. Петрова //

Бутлеровские сообщения. – 2010. – №8. Том 21. – С. 37-43.

5. Старостин, С.П. Сравнительный анализ состава и структуры конденсаторных порошков тантала / С.П. Старостин, С.Ю. Трещев, С.С. Михайлова, О.М. Канунникова, Б.Е. Пушкарев, Ф.З. Гильмутдинов, В.И. Ладьянов, В.П. Лебедев // Химическая физика и мезоскопия. – 2014. – №4. Том 16. – С. 609-615.

Прочие публикации:

1. Starostin, S.P. Stability of the Nanoscaled Tantalum under Non-Ambient Conditions / S.P. Starostin, S.A. Petrova, R.G. Zakharov, V.L. Lisin, V.A. Kostylev, L.I. Leontiev // 17th International Symposium on Metastable, Amorphous and Nanostructured Materials. July 4-9. Zurich, Switzerland – 2010.

2. Старостин, С.П. Применение бездефектных нанокристаллических порошков тантала в конденсаторостроении. Всероссийская конференция физикохимия ультрадисперсных (нано-) систем / С.П. Старостин, Л.И. Леонтьев, В.А. Костылев, В.Л. Лисин, С.А. Петрова, А.В. Степанов, В.П. Лебедев // Сборник трудов 22-26 ноября 2010г. – Ижевск. – 2010. – С. 253-254.

3. Старостин, С.П. Нанокристаллические порошки тантала конденсаторного сорта / С.П. Старостин, Л.И. Леонтьев, В.А. Костылев, В.Л. Лисин, Р.Г. Захаров, С.А. Петрова // Известия Челябинского Научного Центра – 2010. – № 3. – С. 44-49.

4. Старостин С.П. Перспективы использования танталовых нанокристаллических порошков и композиционного материала «тантал-рутение-оксид рутения» танталовых оксидно-полупроводниковых конденсаторах чип-исполнения и танталовых объемно-пористых конденсаторах. / С.П. Старостин, Л.И. Леонтьев, А.В. Степанов, В.П. Лебедев, В.А. Костылев // 10-ая Всероссийская научная конференция «Технологии и материалы для экстремальных условий» – 2015 – Звенигород – с. 106-111.