

ИНСТИТУТ МЕТАЛЛУРГИИ УрО РАН,

ОАО «Элеконд»

УДК 669.294

На правах рукописи



Старостин Сергей Петрович

**Физико-химические основы технологии производства танталовых
анодов и катодов конденсаторов из
агломерированных нанокристаллических порошков**

05.16.06. - Порошковая металлургия и композиционные материалы

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель
Академик Л.И. Леонтьев

Екатеринбург, Сарапул 2016

СОДЕРЖАНИЕ

	Стр.
Введение.....	3
Глава 1. Существующие технологии получения анодов танталовых конденсаторов и особенности ее элементов.....	10
1.1. Способы получения танталовых порошков и особенности их свойств.....	10
1.2. Процессы оксидирования анодов.....	19
Глава 2. исследование физико-химических свойств порошков и используемые методики.....	26
2.1. Используемые типы нанокристаллических порошков и их подготовка к исследованиям.....	26
2.2. Методики исследований физико-химических свойств порошков..	28
Глава 3. Разработка технологии производства, исследование эксплуатационных характеристик анодов из нанопорошков тантала и разработка композиционных материалов тантал-рутений-оксид рутения, лежащих в основе создания высокоэффективных катодных покрытий для танталовых объемно-пористых электролитических конденсаторов.....	54
Заключение.....	81
Список литературы.....	83
Публикации.....	90
Приложение 1.....	92
Приложение 2.....	94

ВВЕДЕНИЕ

Тенденции современной электроники связаны с повышением КПД приборов, в том числе развитием электронных устройств нового поколения, в том числе и конденсаторов.

Современные конденсаторы должны иметь низкий уровень энергетических потерь, который достигается за счет более высокой чистоты танталовых порошков. Требования, предъявляемые к современным конденсаторам, заключаются в миниатюризации, существенному уменьшению массы и достижению высокой надежности.

Перечисленные факторы позволят повысить энергоэффективность электронной техники: сократить количество конденсаторов на печатной плате, упростить конструкцию, снизить стоимость электронной техники.

Создание конденсаторов нового поколения из материалов с высокой удельной поверхностью и контролируемыми свойствами – актуальная задача порошкового материаловедения. Одним из наиболее перспективных методов получения подобных материалов является металлотермический способ восстановления в расплаве солей. На основе этого метода получены танталовые порошки с разными удельными зарядами и различной гранулометрией. Танталовые порошки полученные металлотермическим способом в расплаве солей являются перспективными по отношению к танталовым порошкам Казахстана, Германии и Китая. В качестве доказательной базы приводится лучший уровень аморфности металлотермических порошков и более низкий уровень тока утечки.

Производство металлического тантала было развернуто на Ульбинском металлургическом заводе (УМЗ) в Казахстане, а сырьевая база сосредоточена в России. Для производства танталовых порошков использовалась широко распространенная в 50х годах технология. По этой технологии вначале металлотермическим способом из фтортанталата калия получают металлургический тантал. Затем 2х-3х кратным электронно-лучевым

переплавом получают слитки чистотой 99,95-99,97%. Далее слитки гидрируют, размалывают в мельнице и дегидрируют. В итоге получают порошки так называемого осколочного типа с удельной поверхностью 0,01-0,1 м²/г. Порошки, полученные по этой технологии, имеют удельную емкость до 5 млКл/г. Переход электроники на микро и наноуровень требует миниатюризации соответствующих дискретных элементов. В производстве танталовых конденсаторов миниатюризации можно достичь, увеличивая удельную поверхность порошков. Так, лучшие зарубежные порошки имеют удельную поверхность до 1-2 м²/г, чистота до 99,997, удельная емкость до 80 млКл/г. Эти порошки получают металлотермическим способом восстановления в расплаве солей. В расплав солей одновременно или порознь в паровой или жидкой фазе в атмосфере инертного газа Ag вводятся высокочистый фтортанталат калия ($K[TaF_6]$) и щелочной или щелочноземельный металл. При этом восстановление металла протекает на границе раздела фаз. В результате вырастают ультрадисперсные порошки.

Обеим вышеперечисленным технологиям присущ общий недостаток - неупорядоченная, дефектная структура кристаллизирующегося тантала.

В современной России металлический тантал не производится. Однако объем потребления тантала в РФ составляет 10-12 тонн в год, который в основном поставляет УМЗ. По программе Федерального агентства по науке и инновациям РФ выполнен проект по разработке технологии производства агломерированных нанокристаллических порошков тантала электрохимическим способом. Главным исполнителем этой работы является Институт металлургии УрО РАН, а соисполнителем ООО «Технологии тантала» и ОАО «Элеконд», в котором работает соискатель. Идея этой технологии заключается в поиске такого режима электрохимического процесса, при котором восстановление металла протекало бы не на поверхности катода или в толще диффузионного слоя, а во всем объеме электролизной ванны. В качестве расходимого анода используется компактный металл. Электролитом служит расплавленная смесь различных

солей в атмосфере аргона. Отличительной особенностью данного способа от вышеперечисленных является то, что процесс восстановления и кристаллизации протекает в гомогенном расплаве солей в условиях абсолютного баланса реагентов практически со 100% выходом по току. Порошки, получаемые по этой технологии, имеют правильную кристаллографическую огранку и не являются дефектными.

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. Как отмечалось выше, порошки, полученные по разным технологиям, существенно отличаются по физико-химическим свойствам. Требуется детальное изучение процессов прессования, спекания и оксидирования порошков тантала, поскольку от этого зависит технология изготовления конденсаторов нового поколения в условиях действующего производства при минимизации финансовых и временных затрат на их внедрение.

Цель работы.

Цель данной 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.

Научная новизна работы заключается в следующем:

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 заключается в следующем:

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 K52-..., K53-..., 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.

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.

На защиту выносятся:

- результаты исследований физико-химических свойств новых танталовых нано порошков и катодных покрытий.
- физико-химическое обоснование требований к порошкам по дисперсности и морфологии, химической чистоте для использования их в конденсаторестроении.
- результаты экспериментальных исследований по аноду и катоду, подтверждающих обоснование принятых условий.

- технология производства конденсаторов из танталовых нанопорошков с рутенированным катодом.

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.

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.

ГЛАВА 1. СУЩЕСТВУЮЩИЕ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ АНОДОВ ТАНТАЛОВЫХ КОНДЕНСАТОРОВ И ОСОБЕННОСТИ ЕЕ ЭЛЕМЕНТОВ

1.1. Способы получения танталовых порошков и особенности их свойств

Тантал и его оксиды широко используются в микроэлектронике, химической промышленности, перспективны в качестве катализаторов и кислородных сенсоров [1]. Особое значение имеют мелкодисперсные порошки тантала, поскольку они являются исходным материалом для производства высокоемких конденсаторов. Диэлектриком в танталовых конденсаторах служит аморфный оксид тантала, получаемый электрохимическим окислением агломерированных порошков тантала. Основная кристаллографическая форма тантала α -*Ta* имеет ОЦК решетку и вследствие этого не проявляет активных мод в спектрах комбинационного рассеяния (КРС). Кроме этого, известна, но слабо изучена, тетрагональная фаза β -*Ta*. Физико-химические свойства указанных фаз значительно отличаются. Нанопорошки *Ta* могут содержать обе эти фазы [2].

Как уже отмечалось во введении, применение танталовых конденсаторов, отличающихся высокой надежностью в работе, связаны с необходимостью миниатюризации, повышением удельной емкости конденсаторов, увеличением доли выпуска высокоемкого танталового порошка и совершенствованием технологии изготовления конденсаторов.

В настоящее время разработаны способы получения танталового порошка путем:

- восстановления хлорида тантала гидридом магния или водородом [3]; 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 [5]; получаемый порошок имеет дендритно-игольчатую форму частиц и обладает очень низкой текучестью;

- восстановления фторотантала калия $K[TaF]_6$ металлическим натрием [6-8], (натрийтермический метод, широко распространен в порошковой металлургии).

Высокоемкие конденсаторные порошки тантала должны быть высокочистыми и с большой удельной площадью поверхности (чем больше удельная площадь поверхности порошка, тем выше емкость конденсатора). В ФГУП ВНИИНМ им. А.А. Бочвара разработан способ получения порошка тантала путем восстановления фторотантала калия натрием, позволяющий получать микро- и нанокристаллические порошки тантала с удельной поверхностью от 2,0 до 12,0 м²/г [9]. Удельную поверхность порошков регулируют соотношением в шихте фторотантала калия и инертной шлакообразующей соли, скоростью подачи натрия и шихты, температурным режимом процесса. Полученные порошки называют первичными или исходными. Первичный порошок тантала обладает нанокристаллической структурой с размером кристаллитов 30-100 нм, что подтверждено рентгеноструктурным анализом и исследованиями на атомно-силовом микроскопе [9].

Указанным способом авторы получали порошки тантала с удельным зарядом до 100 млКл/г и даже выше. Так, например, изготовленные из исходного порошка тантала с удельной площадью поверхности 5,6 м²/г аноды, спеченные при температуре 1200°С, показывают удельную емкость 100 млКл/г и ток утечки <1 мкА/млКл.

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 ниже требуемая емкость порошка, тем выше температура его термообработки и больше насыпная плотность конденсаторного порошка. Так, порошок конденсаторного класса с емкостью 13-15 мкФ/г имеет насыпную плотность 2,6-2,7 г/см³, а емкостью 70-100 мкФ/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 до 2,58 соответственно. При 1400 °С она уменьшается до 1,7, а при 1500°С — до 0,5 м²/г.

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, мкФ/г
-	5,6	100
800	5,21	76
1000	4,17	64
1200	2,58	46

Примечание: Удельная площадь поверхности исходного порошка 5,6 м²/г, температура спекания анодов 1200°С.

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

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

В работе [4] авторами исследован «твердофазный» метод восстановления, когда реакция протекает в смеси натрия и твердого гептафторотантала, и «жидкофазный», при котором восстановление происходит при подаче жидкого натрия на поверхность расплава, содержащего фтортанталат калия (ФТК). Рассмотрено влияние условий процесса восстановления на морфологию и электрические характеристики порошков.

Разработана технология твердофазного восстановления [21] и ее моделирование, позволяющие воспроизводить условия крупномасштабного эксперимента при малом количестве реагирующих веществ. Равномерный разогрев шихты за счет выделяющегося тепла реакции достигается компенсацией потерь тепла высокочастотным нагревом реакционного стакана. Исследования показали, что при использовании однородной шихты, полученной смешиванием ФТК, солей флюса (KCl , $NaCl$, KF) и натрия, в процессе восстановления образуются частицы тантала преимущественно пластинчатой формы [21]. При соблюдении мольного соотношения ФТК : $NaCl$ = $2 \div 0,33$ и использовании ФТК со средним размером частиц 50-100 мкм были получены порошки с удельным зарядом до 20 млКл/г. Уменьшение размеров кристаллов ФТК до $15 \div 25$ мкм позволили увеличить удельный заряд до $30 \div 35$ млКл/г.

Хотя температура, измеренная в объеме реактора, обычно не превышает 800-850°C, термодинамические расчеты показали, что локальная температура в зоне реакции может достигать 1400-1500 °C . Следовательно, при хорошем контакте ФТК с натрием теплового эффекта реакции хватает для расплавления гептафторотантала и получения жидкого или парообразного натрия. По-

видимому, эти условия реакции «твердофазного» восстановления позволяют получить пластинчатую форму с блестящей поверхностью частиц порошка. Следствием полученных морфологических особенностей порошков являются малый насыпной вес порошков ($0,6 \div 1$ г/см³) и относительно небольшая усадка при спекании анодов.

Возможные рамки температурного интервала процесса жидкофазного восстановления, а также характеристики получаемых порошков зависят от физико-химических свойств расплава. В работе [4] определены начальные и конечные температуры кристаллизации, интервал изменения плотности и поверхностного натяжения, а также влияние изменения мольного соотношения хлорид (*KCl*, *NaCl*, *KF*): ФТК от 1 до 6 на процесс восстановления. Экспериментально установлено, что увеличение поверхностного натяжения расплава приводит к получению более крупных порошков. Изменение температуры в интервале 730-850°C практически не влияет на величину удельного заряда. При температуре выше 850°C происходит значительное укрупнение частиц в результате процесса перекристаллизации. Уменьшение начальной концентрации ФТК снижает плотность и образование порошков с большей удельной поверхностью и меньшим насыпным весом. Основная масса порошков, полученных восстановлением в расплаве, представлена равноосновными дендритами, состоящими из отдельных фрагментов. Размеры фрагментов, а, следовательно, и характеристики порошков зависят от условий восстановления.

Содержание примесей в порошках во многом зависят от чистоты исходных галидов. Исследовано влияние температуры обезвоживания на гранулометрический состав ФТК, а также на содержание азота и углерода. Установлено [48], что нагрев температуры до 250°C и последующее охлаждение приводят к значительному измельчению кристаллов, связанное с полиморфным превращением ФТК при температуре 220°C. Нагревание на воздухе до температуры выше 400°C вызывает образование сложного комплексного соединения ($2KF \cdot Ta_2O_5 \cdot 2TaF_5 \equiv K_2Ta_4O_5F_{12}$). Термообработка в

вакууме позволяет избежать появления оксидных фаз и достичь высокой степени очистки от азота и углерода уже после выдержки при температуре 400-450 °С.

Для полного соответствия характеристик требованиям, предъявляемым к конденсаторным порошкам, первичные натриетермические порошки требуют определенной модификации свойств.

Уменьшение спекаемости и соответственно получение высокоемких натриетермических порошков в анодах достигалось их легированием микродобавками элементов, замедляющих процесс диффузии. В качестве таковых исследовано влияние добавок бора, серы и фосфора. Установлено, что оптимальным является легирование фосфором в количестве 0,005-0,01% [48]. Эффект легирования улучшается с увеличением поверхности порошков. Для порошков с удельной поверхностью 0,15 м²/г увеличение удельного заряда не превышало 20%, в то время как при удельной поверхности 1-1,2 м²/г удельный заряд возрос в 2 раза.

Улучшение прессуемости высокоемких порошков обычно достигалось путем их соответствующей агломерации. Исследовано влияние термообработки в интервале температур 800-1600 °С и легирование фосфором на изменение характеристик порошков и анодов. Термообработку проводили в вакууме при остаточном давлении не ниже $5 \cdot 10^{-5}$ мм. рт. ст. или в атмосфере высокочистого аргона. Образовавшийся спек размалывали до крупности не менее 3 - 15 мкм. Приведенные данные показывают, что термообработка в интервале температур 1100÷1300 °С в атмосфере высокочистого аргона (исключающая взаимодействие тантала с остаточными газами атмосферы печи), но не исключая загрязнение поверхности примесями внедрения, приводит к значительно большему уменьшению удельной поверхности. Легирование фосфором не влияет на величину изменения удельной поверхности. В то же время аноды, изготовленные из порошков, легированных фосфором, даже после термообработки имеют гораздо меньшую усадку, но большую величину удельного заряда.

Авторы предполагают, что увеличение удельного заряда при легировании фосфором происходит главным образом за счет уменьшения спекаемости, т.е. в результате снижения доли удельной поверхности при образовании межчастичных контактов. Для повышения насыпного веса порошков и улучшения текучести термообработке подвергались предварительно спрессованные порошки. Таким способом получены порошки с зарядом до 14 мЛкЛ/г, насыпным весом $2,2 \div 2,5$ г/см³ и хорошей текучестью.

В работе [47] отмечено, что в процессе термообработки порошков тантала, полученных натриетермическим способом, происходит увеличение содержания кислорода, которое для высокочемких порошков может превысить допустимый уровень 0,2%. Авторами были выполнены исследования по раскислению порошков тантала парами щелочных и щелочноземельных металлов. Наилучшие результаты достигнуты при использовании магния, имеющего высокую упругость паров уже в интервале температур 800-950 °С. Показано, что такая термообработка позволяет не только снизить концентрацию кислорода до уровня 0,1%, но и уменьшить содержание примесей щелочных металлов за счет восстановления тантала из нерастворимых оксифторидов с образованием растворимых солей. Токи анодов из порошков, подвергнутых такой обработке, существенно уменьшаются. Факт глубокой очистки поверхности подтверждается тем, что в присутствии металла-геттера спекание происходит при более низкой температуре. Таким образом, становится возможным совместить раскисление с агломерацией при температуре 1050÷1100 °С.

В настоящее время были разработаны новые способы получения материалов с наноразмерной структурой. Эти новые способы пытаются использовать для получения нанопорошков тантала и ниобия, которые представляют большой практический интерес для разработки на их основе новых типов танталовых электролитических конденсаторов. В работе [11] порошки тантала и ниобия были получены методом плазмохимического дугового осаждения в атмосфере водорода. В качестве исходного сырья использовался металлический тантал.

Были выбраны оптимальные условия синтеза нанопорошков - значительный избыток водорода, не менее десятикратного, а температура процесса поддерживалась в диапазоне 2800 - 3400 К. Порошки, полученные данным методом полидисперсные, имеют округлую форму и малую насыпную массу. Однако получаются химически активными и интенсивно взаимодействуют с кислородом воздуха из-за своих малых размеров и структуры, полученной в неравновесных условиях. Поэтому для улучшения технологических свойств, регулирования гранулометрического состава и с целью дегазации и стабилизации структуры порошки были подвергнуты термообработке в вакууме при трёх температурных режимах - 900, 1000, 1100 °С в течение 1 часа. Нагрев до температур отжига и сам отжиг проводился при остаточном давлении не выше 10^{-3} мм. рт. ст. Был подробно изучен процесс прессования таких порошков как исходных, так и подвергнутых термической обработке.

На рис. 1.2. и 1.3. соответственно представлены поверхность излома прессовки из порошка тантала, снятая на растровом электронном микроскопе (РЭМ), и результаты рентгенофазового анализа. На рис. 1.2. четко прослеживается характерный размер частиц нанопорошка тантала, равный порядка 100 нм, который соответствует ширине пор в прессовке. Аноды прессовались из термообработанного при 1100°С порошка тантала, относительная плотность прессовки ~30 %. Дифрактограмма свидетельствует о 100% -ном содержании фазы тантала, уширение линий, характерное для нанопорошков.

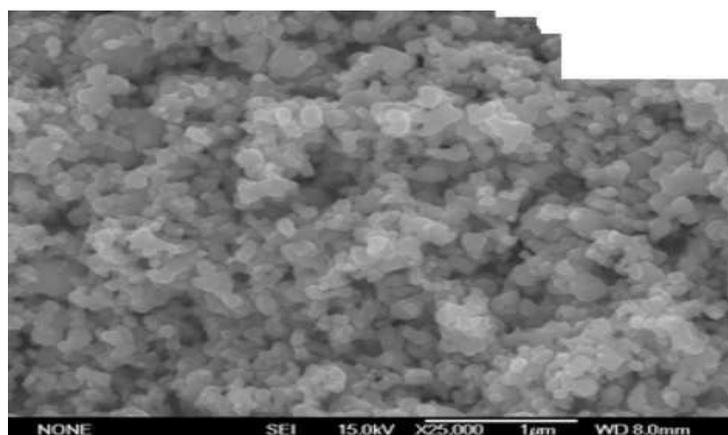


Рисунок 1.2. Фото РЭМ излома прессовки из порошка тантала

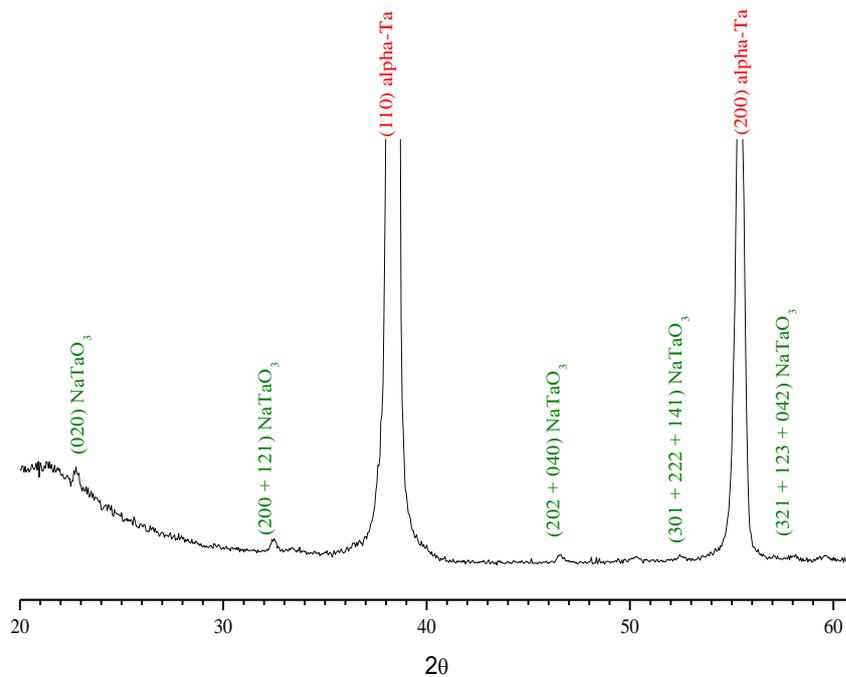


Рисунок 1.3. Дифрактограмма рентгенограммы нанопорошка тантала

Следует отметить, что в открытой печати практически отсутствуют сведения о конкретных технологических режимах в производстве танталовых конденсаторов. Отсутствуют данные и по использованию тех или иных видов связок.

В производстве ОАО «Элеконд» в качестве связок используется медицинская камфара и стеариновая кислота (Методика выполнения измерений электрических характеристик нанокристаллических танталовых порошков ЭНП ОАО «Элеконд» 2011г.). Недостатком камфорной связки является плохие пластифицирующие свойства. Недостатком связки на основе стеариновой кислоты является значительное влияние остающихся углеродных соединений на качество спеченного пористого анода.

Технологические режимы спекания анодов зависят от типа используемых порошков и связки. Спекание спрессованных анодных таблеток проводится в вакуумной печи (Методика выполнения измерений электрических характеристик нанокристаллических танталовых порошков ЭНП ОАО «Элеконд» 2011г.). Остаточное давление должно быть порядка $5 \cdot 10^{-5}$ мм. рт. ст.

Нагрев осуществляется с заданной скоростью. При достижении температуры испарения связки производится термостатирование на время, определяемое экспериментально для каждого вида связок. Далее повышают температуру до конечной с последующей выдержкой в течение нескольких десятков минут и завершают процесс с естественным охлаждением печи. В качестве примера в таблице 3 приведены режимы спекания танталовых анодов, изготовленных из различных типов порошков, которые используются в производстве ОАО «Элеконд».

Таблица 3. Режимы спекания для определенного класса порошков

Порошок	Температура спекания, °С	Время подъема, мин.	Время выдержки, мин.	Вакуум на выдержке не хуже, мм.рт.ст.
Тан,Так-2,5	2000±50	60	30	3·10 ⁻⁵
Тан,Так-5	1700±30		30	
Тан,Так-18	1580±30		10	
Тан,Так-30	1550±30		10	
Тан,Так-40	1530±15		10	
Тан,Так-50	1480±15		10	
Тан,Так-80	1380±15		10	
Тан,Так-100	1300±15		10	

1.2. Процессы оксидирования анодов

Оксидирование анодов проводят на установке горячего оксидирования с проточным электролитом (Методика выполнения измерений электрических характеристик нанокристаллических танталовых порошков ЭНП ОАО «Элеконд» 2011г.). Для оксидирования используется деионизированная вода с удельным сопротивлением не менее 5 МОм·см.

Используются электролиты для оксидирования анодов:

- 0,1% - ный раствор ортофосфорной кислоты с удельным сопротивлением 175-300 Ом·см.

- 0,01% - ный раствор ортофосфорной кислоты с удельным сопротивлением 1500-1800 Ом·см, для $U_{\phi} \geq 100\text{В}$.

Продолжительность оксидирования выбирается в зависимости от диаметра согласно таблицы 4, а напряжение оксидирования и плотность тока - согласно таблицы 5.

Таблица 4. Продолжительность оксидирования, зависящая от диаметра анода

Диаметр анода, мм	Время оксидирования, час.
1,7	2
3,0-3,1	3
5,5-5,65	4

Таблица 5. Напряжение оксидирования, плотность тока

Порошок	Напряжение оксидирования, В	Плотность тока, мА/г
Тан,Так-2,5, Тан,Так-5, Тан,Так-10, Тан,Так-18	70-150	40-60
Тан,Так-30, Тан,Так-40	70	100
Тан,Так-50, Тан,Так-80, Тан,Так-100	30	

Время оксидирования отсчитывается после выхода источника питания на режим стабилизации по напряжению.

Оксидированные аноды промываются на установке промывки в горячей ($T = 70-80 \text{ }^{\circ}\text{C}$) в проточной деионизованной воде в течение 1-2 часов и высушиваются при $T = 150 \pm 10 \text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 15 мин в печи сушки.

Разработанная инструкция устанавливает методику выполнения измерений электрических характеристик: удельного заряда и удельного тока утечки нанокристаллических танталовых порошков с маркировкой ЭНП. Определяемыми величинами являются удельный заряд (в мКл/г) и удельный ток утечки (в мкА/мКл) анодов, изготовленных из нанокристаллического порошка тантала ЭНП.

С целью снижения эффекта в виде различной плотности анода по объему проведена работа по применению различных пластификаторов:

- пластификатора ДИСЭД;
- пластификатора ДИСЭД и жидкой фторидной связки ($n = 3$);
- сухой фторидной связки;
- жидкой фторидной связки №1, 2, 3, 4;
- жидкой фторидной связки Полизам-05;
- пластификатора ДИСЭД и жидкой фторидной связки;
- пластификатора ДИСЭД для изготовления анодов из ТаП ЭНП ;
- пластификатора ДИСЭД, пальмитовой кислоты.
- фторспирта теломер №3, фторэфира №1(пальмитовый), пластификатора ДИСЭД и фторспирта теломер №3, NH_4Cl .

Для подготовки нанопорошков тантала к измерениям с различными видами связок использовалась следующая методика. На весах ВЛР-200 взвешивали 100 г порошка и 2-2,5% от массы порошка пластификатор. Затем пластификатор вводили в порошок и тщательно перемешивали совком, после чего смесь помещали в герметичную цилиндрическую емкость и перемешивали в течение 1 часа на волках. По истечении заданного времени порошок протирали через сито №040, затем через сито №063.

Прессование анодов осуществлять на прессе гидравлическом РУТЕ 3,15. Перед прессованием все элементы прессформы тщательно протирались спиртом. Затем на весах отвешивалась заданная порция порошка с точностью 3% и производилось прессование анода. Плотность прессования для каждого порошка выбиралась согласно таблицы 7. Визуально производился осмотр

анодов. Анод не должен иметь трещин, расслоений, сколов, вывод должен быть запрессован в анод на 1/2-2/3 высоты анода, незапрессованная часть вывода должна быть не менее 12 мм.

Таблица 6. Параметры анодов

Диаметр анода, мм	Высота анода max, мм	Диаметр проволоки, мм
1,7	4,0	0,5
3,0-3,1	7,0-9,0	0,6
5,5-5,65	11,0-12,0	0,8

Таблица 7. Плотность прессования порошка

Порошок	Плотность, г/см ³
ЭНП-10, 12, 15	5,5-6,5
ЭНП-2, 3, 40, 50, 80, 100	4,5-5,5

Спекание спрессованных анодных таблеток проводили в вакуумной печи спекания СВ-2К (типа 4520). Место загрузки анодов - средний тигель. При достижении остаточного давления $5 \cdot 10^{-5}$ мм.рт.ст. включался нагреватель печи. При достижении температуры $\sim 150^{\circ}\text{C}$ происходит удаление связующего (камфары) в течении 10 – 15 мин. Время подъема температуры до заданного значения определяется опытным путем для каждого конкретного типа порошка. Контроль температуры осуществляется по показаниям термопары. Температура и режимы спекания указаны в таблице 8. Натекание в течении всего процесса до напуска аргона в камеру не должно превышать $3-6 \cdot 10^{-3}$ мм.рт.ст. Выгрузка анодов проводилась при температуре не более 80°C с предварительным напуском инертной среды – аргон, для предотвращения образования кристаллической оксидной пленки на поверхности спеченных анодных таблеток.

Таблица 8. Температура и режимы спекания анодов

Порошок	Температура спекания, °С	Время подъема, мин.	Время выдержки, мин.	Вакуум на выдержке не хуже, мм.рт.ст.
ЭНП-10	1700±15	60	30	3·10 ⁻⁵
ЭНП-12	1600±30		30	
ЭНП-15	1600±30		30	
ЭНП-18	1680±30		10	
ЭНП-30	1580±30		10	
ЭНП-40	1475±30		10	
ЭНП-50	1400±15		10	
ЭНП-3	1185±15		10	
ЭНП-2	1145±15		10	

Оксидирование анодов выполнялось на заводской установке горячего оксидирования с проточным электролитом:

- время оксидирования выставляется согласно таблице 9, напряжение оксидирования, плотность тока согласно таблицы 10;

- по завершении оксидирования аноды промываются на установке промывки в горячей (Т=70-80°С) проточной деионизованной воде в течение 1-2 часов с последующей сушкой при Т=150±10°С в течение 15 мин в печи сушки.

Проточность воды- не менее 2л/мин;

- замер электропараметров проводится в 38% растворе серной кислоты.

Таблица 9. Продолжительность оксидирования анодов

Диаметр анода, мм	Время оксидирования, час.
1,7	2
3,0-3,1	3
5,5-5,65	4

Таблица 10. Напряжение оксидирования, плотность тока

Порошок	Напряжение оксидирования, В	Плотность тока, мА/г
ЭНП-2	70-150	40-60
ЭНП-3		
ЭНП-15		
ЭНП-18		
ЭНП-30	70	100
ЭНП-40		
ЭНП-50	30	
ЭНП-80		
ЭНП-100		

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 инструкция, устанавливающая методику 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.

Причина использования танталовых нанокристаллических порошков в более высоком качестве получаемой оксидной пленки. Качество оксидной пленки характеризуется большей аморфностью по отношению к качеству танталовых порошков произведенных по другим технологиям. Данный факт подтверждается лучшими токами утечки в 5 раз по отношению в фирме Stark отраженными в таблице 17. Танталовые порошки получаемые по технологии гидрирования и натрийтермическим способом уступают по аморфности

оксидной пленки танталовому нанокристаллическому порошку полученному по электрохимической технологии в расплаве солей.

Порошки, полученные металлотермическим способом, используются для производства конденсаторов с низким пробойным напряжением или для ЧИП конденсаторов. Рабочее напряжение конденсаторов, изготавливаемых из таких порошков, находится в интервале от 6,3 В до 63 В.

ГЛАВА 2. ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОРОШКОВ И ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ МЕТОДИКИ.

2.1. Используемые типы нанокристаллических порошков и их подготовка к исследованиям

Исследуемые образцы – нанокристаллические порошки тантала, полученные в ООО «Технологии тантала» по электрохимической технологии [48]. Исследовались образцы с заводским обозначением ЭНП – 1, ЭНП – 2 ,....., ЭНП – 80, ЭНП – 100.

Для проведения более полного анализа и сравнений в исследованиях использовался тантал листовой (*Ta*) марки ТУ 95.311.-82.

В таблице 11 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 11. Режимы получения и удельная поверхность порошков, полученных электрохимическим способом и использованных в экспериментах.

№ 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-6	790	100	2	3,2
5.	ЭНП-7	790	150	2	2,1
6.	ЭНП-8	850	150	2,2	2,4
7.	ЭНП-10	850	300	1	1,6

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 12 (ТУ 647РК 30054230-436-2000 Ульбинский Metallургический Завод);

- порошки, полученные восстановлением фтортанталата калия в расплаве солей (металлотермическим способом восстановления), характеристики которых приведены в таблице 13 (данные сертификатов Ф. «Starck»).

Порошки осколочного типа используются в производстве различных типов конденсаторов, в том числе и высоковольтных. Рабочие напряжения конденсаторов, изготавливаемых из таких порошков находятся в интервале от 6 В до 200 В.

Таблица 12. Физические и электрические характеристики осколочных порошков тантала (ТУ 647РК 30054230-436-2000 Ульбинский Metallургический Завод) и использованных в экспериментах.

Класс порошка	Сыпучесть сек/50г	Тангенс угла потерь	Удельный заряд мЛкЛ/г	Удельный ток утечки мЛА/мЛкЛ не более	Удельная поверхность м ² /г
1кл	20	3	1	$1 \cdot 10^{-2}$	0,1-0,12
2а	30	5	2,2	$5 \cdot 10^{-2}$	0,14-0,15
2б	40	6	2,6	$1 \cdot 10^{-1}$	0,15-0,16
5а	50	9	5,1	$2 \cdot 10^{-1}$	0,2-0,21
5б	50	10	5,6	$3 \cdot 10^{-1}$	0,22-0,24

Таблица 13. Физические и электрические характеристики металлотермических порошков (данные сертификатов Ф. «Starck») и использованных в экспериментах.

Класс порошка	Размер агломератов мкм	Сыпучесть сек/50г	Тангенс угла потерь	Удельный заряд мЛкЛ/г	Удельный ток утечки мЛА/мЛкЛ не более	Напряжение пробы, В	Удельная поверхность м ² /г
Так8, Тан8	40-100	20	12	8	0,1	240	0,3
Так10, Тан10	40-100	30	15	10	0,5	190	0,32
Так18, Тан18	40-100	30	16	18	1	160	0,36
Так30, Тан30	40-100	30	18	30	2	120	0,45
Так40, Тан40	40-100	30	25	40	3	100	0,5
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

2.2. Методики исследований физико-химических свойств порошков.

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) в геометрии Брэгга-Брентано (излучение CuK_α , Ni-фильтр, позиционно-чувствительный детектор, экспозиция в точке не менее 85 с). Для анализа дифрактограмм использовали программный пакет $\text{DIFFRAC}^{\text{plus}}$ [22] и базу данных международного центра дифракционных данных PDF2 ICDD [23]. Анализ микроструктуры (определение размера областей когерентного рассеяния, ОКР) проводили методом фундаментальных параметров с использованием программного пакета TOPAS [24].

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).

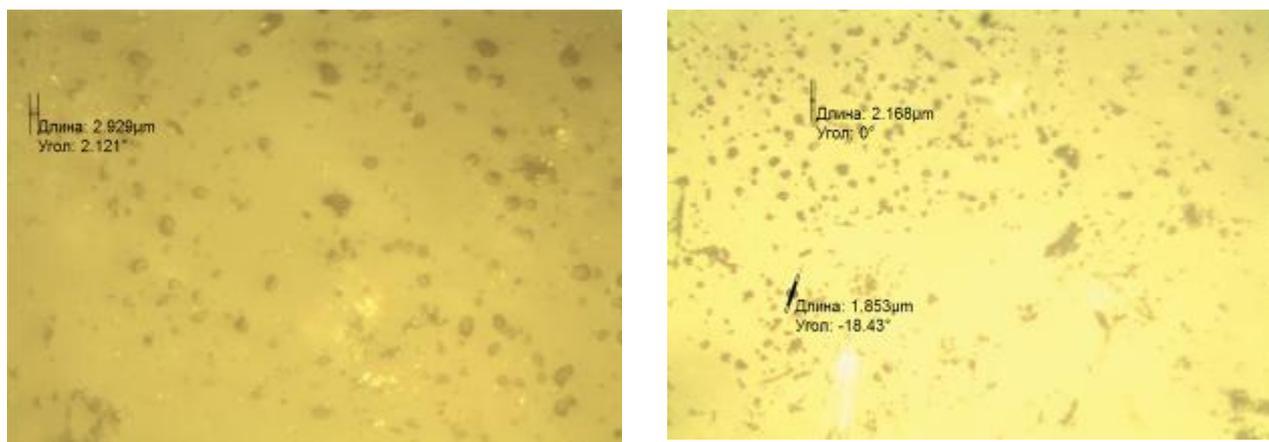
Исследования спектров КРС производилось с помощью рамановского спектрометра, оснащенного микроскопом (микро-раман), позволяющим выбрать необходимый участок образца и сфокусировать на нем луч лазера. В качестве возбуждающего использовался аргоновый лазер ($\lambda = 514$ нм), а также в ряде случаев гелий-неоновый лазер ($\lambda = 633$ нм). Применение двух лазеров с различной длиной волны позволяет избежать в случае необходимости эффектов люминесценции, искажающих спектры КРС. Лазеры имели мощность до 5 мВт, пучок фокусировался в пятно диаметром ~ 2 мкм. Диапазон измеряемых частот рассеянного света ($100 - 1000$) см^{-1} . Измерения производились при минимальной мощности лазерного пучка для уменьшения влияния нагрева

образца. Для улучшения теплоотвода ряд нанопорошков прессовался в таблетки.

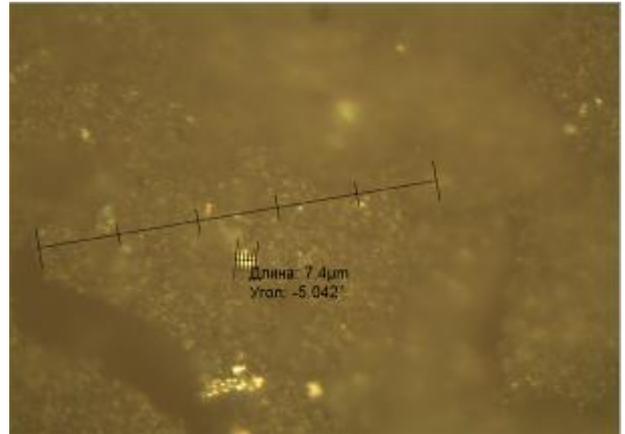
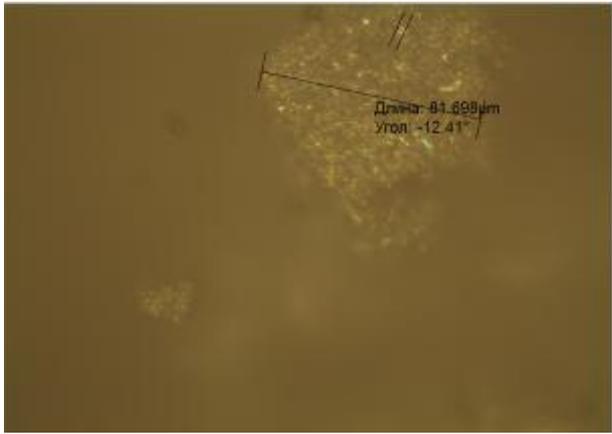
Химический анализ порошка тантала выполняли с помощью индуктивно-связанной плазмы на спектрометре Perkin-Elmer. Средний результат брали из двух параллельных определений с разбросом данных в 15-20 %. Содержание тантала рассчитывали по разности между 100 % и суммой примесей.

Был исследован процесс спекания анодов при различных температурах и временах выдержки. Получены значения усадок для исходных и подвергнутых термообработке нанопорошков. Результаты представлены на рис. 3.3 видно, что в начальный период спекания до 5-10 минут происходит резкий рост усадки анодов (рис. 3.3 а, б), и ход кривой существенно отличается от кривых спекания термообработанных порошков (рис. 3.3). На начальных этапах спекания анодов, изготовленных из более крупных порошков, наблюдается увеличение пористости, которая вероятно связана с релаксацией упругих напряжений, аккумулированных прессовкой в процессе компактирования. Этот процесс называется упругим последствием. Получение пористых структур возможно только из нанопорошков, подвергнутых термообработке. Была показана возможность получения материала с различным размером пор. Пористая структура материалов изучалась адсорбционным методом на приборе TRISTAR 3000.

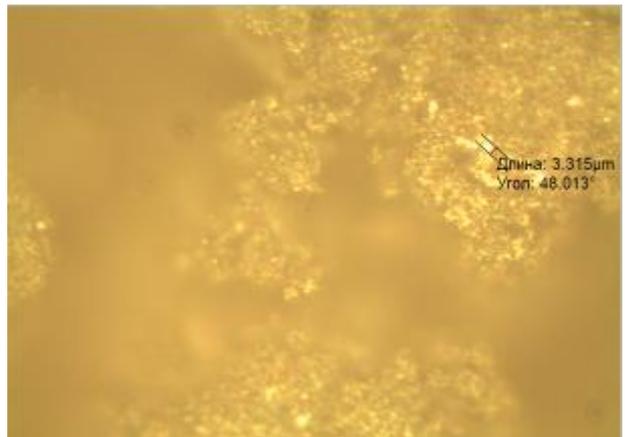
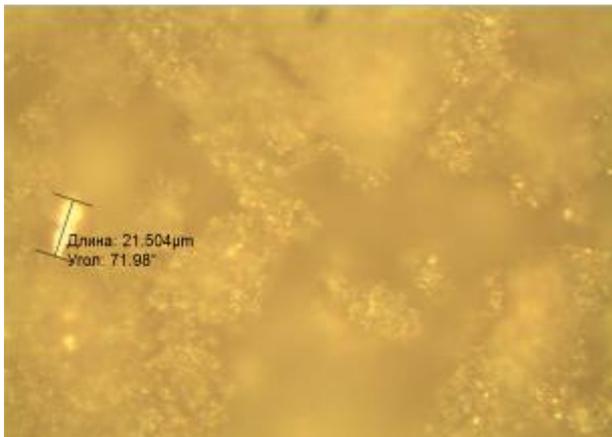
На рис. 2.1 приведены фотографии порошков тантала.



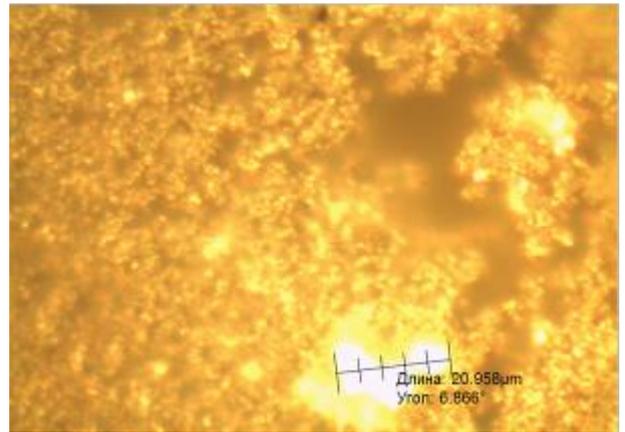
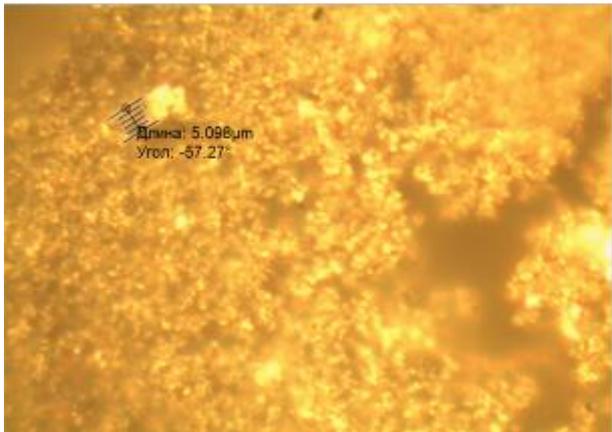
ЭНП-1



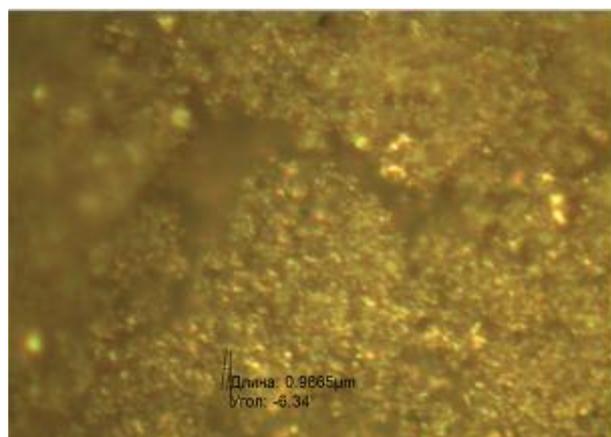
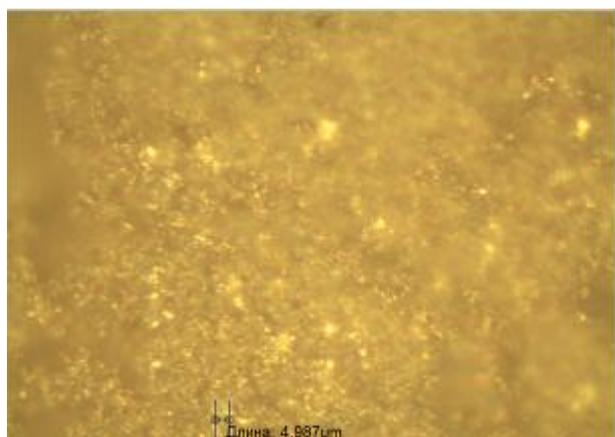
ЭНП-2



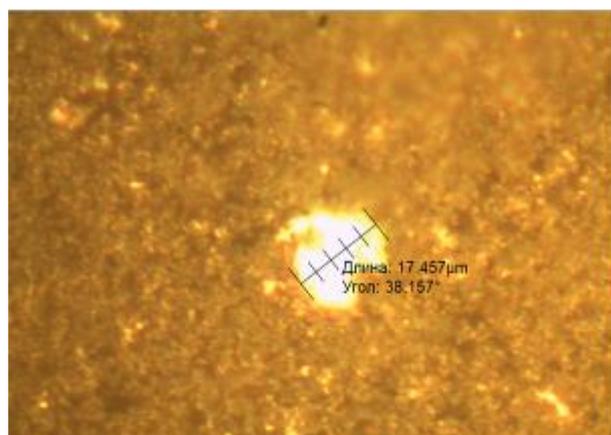
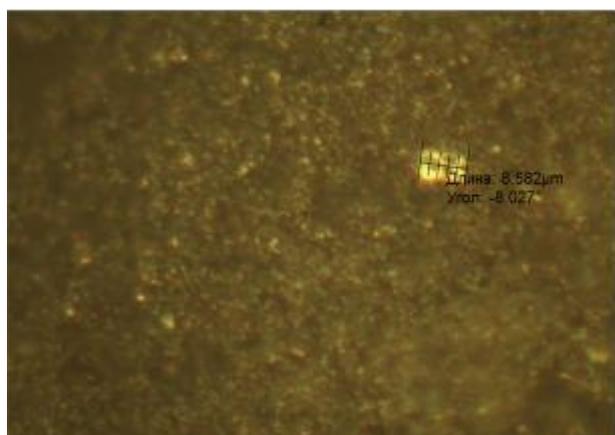
ЭНП-3



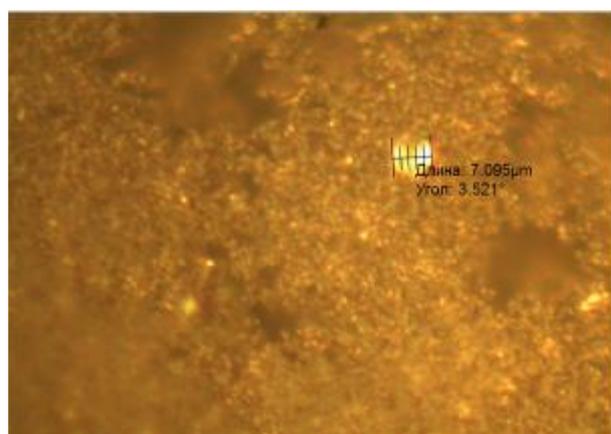
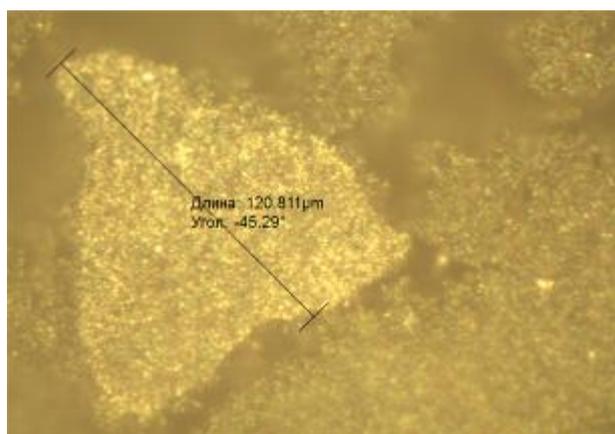
ЭНП-6



ЭНП-7



ЭНП-8



ЭНП-10

Рисунок 2.1. Фотографии образцов ЭНП-1÷ЭНП-100, сделанные с помощью металлографического микроскопа. На фотографиях приведены характерные размеры в мкм.

Из представленных на рис. 2.1 фотографий можно определить следующие особенности для всех образцов:

- размер большинства частиц составляет менее 1 мкм;
- можно предположить, что отдельные частицы размером 1 мкм и менее являются агломератами наночастиц размером 50-70 нм;
- во всех образцах присутствуют «светлые» включения агломераты размером до 20 мкм;
- в образцах наблюдаются агломераты размером ~ 100 мкм.

2.2.1. Химический состав порошка тантала

Данные химического анализа порошка тантала, выполненного с помощью индуктивно-связанной плазмы на спектрометре Perkin-Elmer, представлены в таблице 14.

Таблица 14. Результаты химического анализа порошка тантала

Элемент	Среднее содержание, мас. % .	Элемент	Среднее содержание, мас. % .
<i>Nb</i>	0,010	<i>Cr</i>	0,0003
<i>Fe</i>	0,003	<i>Mn</i>	0,0001
<i>Ti</i>	<0,001	<i>Co</i>	0,0005
<i>Si</i>	0,001	<i>Ni</i>	< 0,001
<i>W</i>	<0,01	<i>Cu</i>	0,0002
<i>Mo</i>	<0,01	<i>Sn</i>	< 0,001
<i>Mg</i>	0,0002	<i>Ca</i>	0,002
<i>Al</i>	< 0,001	<i>Ta</i>	99.98

Из данных таблицы 14 видно, что главными примесями является ниобий, вольфрам, молибден, кальций. На уровне десятитысячных процентов фиксируются марганец, магний, хром и кобальт. Чистота тантала составляет 99,98%, т.е. сумма всех примесей не превышает 0,02%.

С целью исследования термической стабильности нанопорошков тантала была проведена серия отжигов образцов на воздухе в температурном диапазоне от 150°C до 500°C. Для экспериментов были отобраны образцы ЭНП - 2, ЭНП - 7, ЭНП - 9, как наиболее существенно отличающиеся по удельной поверхности. Отжиги проводились при температурах 150°C, 200°C, 300°C, 400°C, 500°C. 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.

Были проведены рентгеновские исследования исходных и отожженных образцов. Съемка велась на дифрактометре ДРОН-3 в медном $Cu-K_{\alpha}$ излучении при напряжении 40 кВ и токе трубки 25 мА. Цель рентгеновских исследований: выяснение термической стабильности нанокристаллических порошков тантала, контроль за процессами фазообразования в системе $Ta-O$, сравнение результатов с данными КРС.

На рис. 2.2, 2.3, 2.4 представлены фрагменты рентгеновских дифрактограмм исходных порошков ЭНП - 2, ЭНП - 3, ЭНП - 100, соответственно. Максимумы линий основной фазы тантала $\alpha-Ta$ смещены в сторону меньших углов. Наиболее заметно этот сдвиг проявляется для образца ЭНП - 2, дифракционные линии для этого образца более широкие. Это свидетельствует о том, что структура порошков дефектна, параметры кубической объемноцентрированной решетки увеличены.

Можно предположить, что в данном случае имеет место либо образование твердого раствора в системе $Ta-O$ в процессе получения нанокристаллических

порошков тантала, так как известно, что в системе тантал-кислород образуется ряд стабильных и метастабильных фаз и твердых растворов TaO_x , $Ta_{12}O$, Ta_4O , Ta_2O , TaO , Ta_2O_3 , TaO_2 , Ta_3O_9 , либо мы наблюдаем смесь фаз α -Ta+ β -Ta.

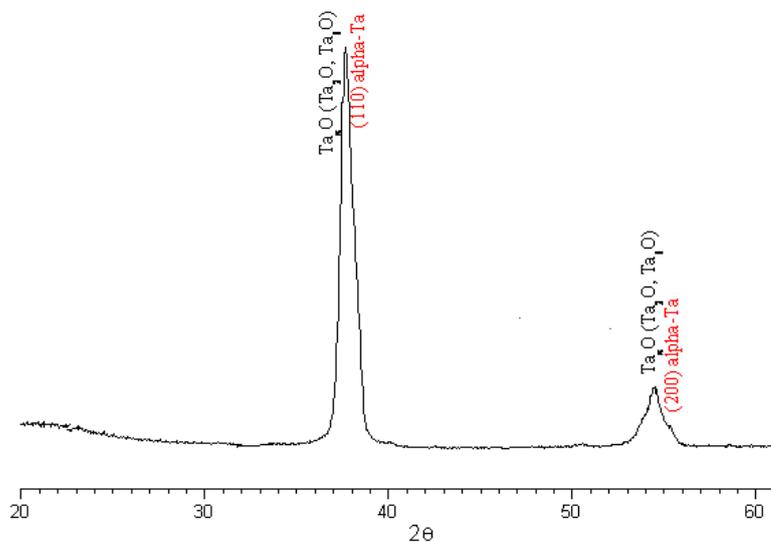


Рисунок 2.2. Фрагмент дифрактограммы образца ЭНП-02

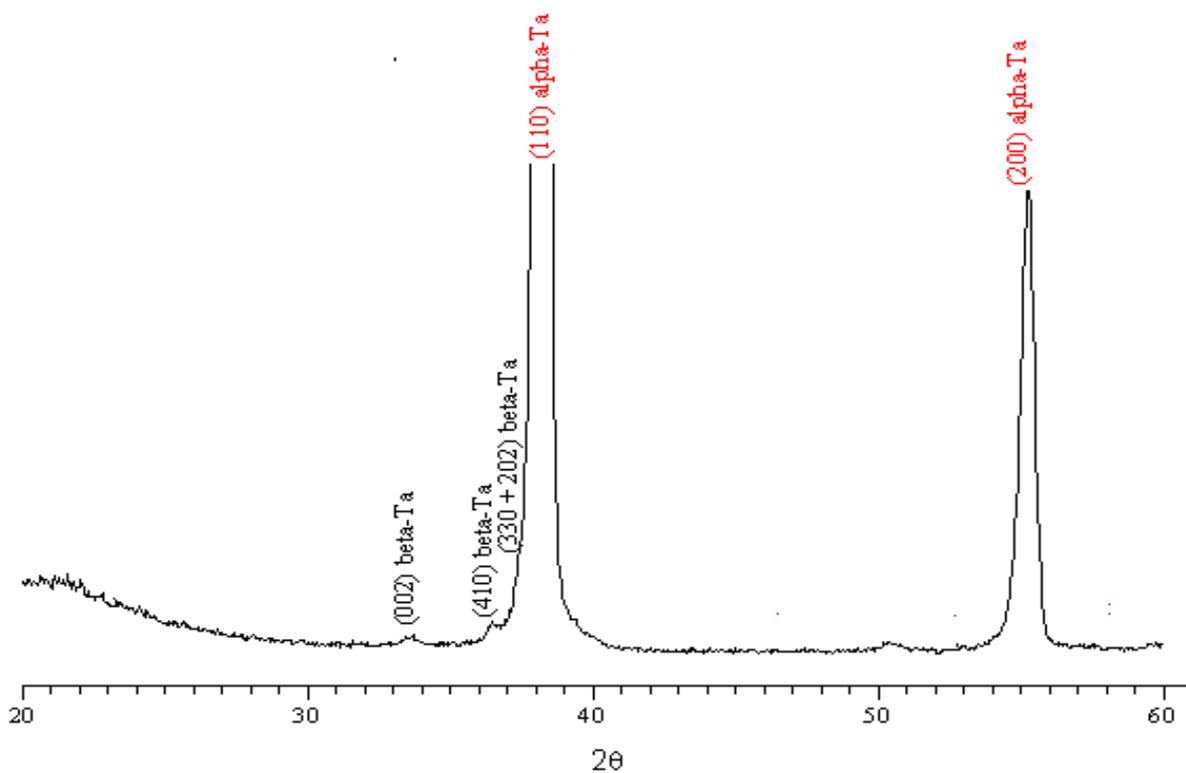


Рисунок 2.3. Фрагмент дифрактограммы образца ЭНП-07

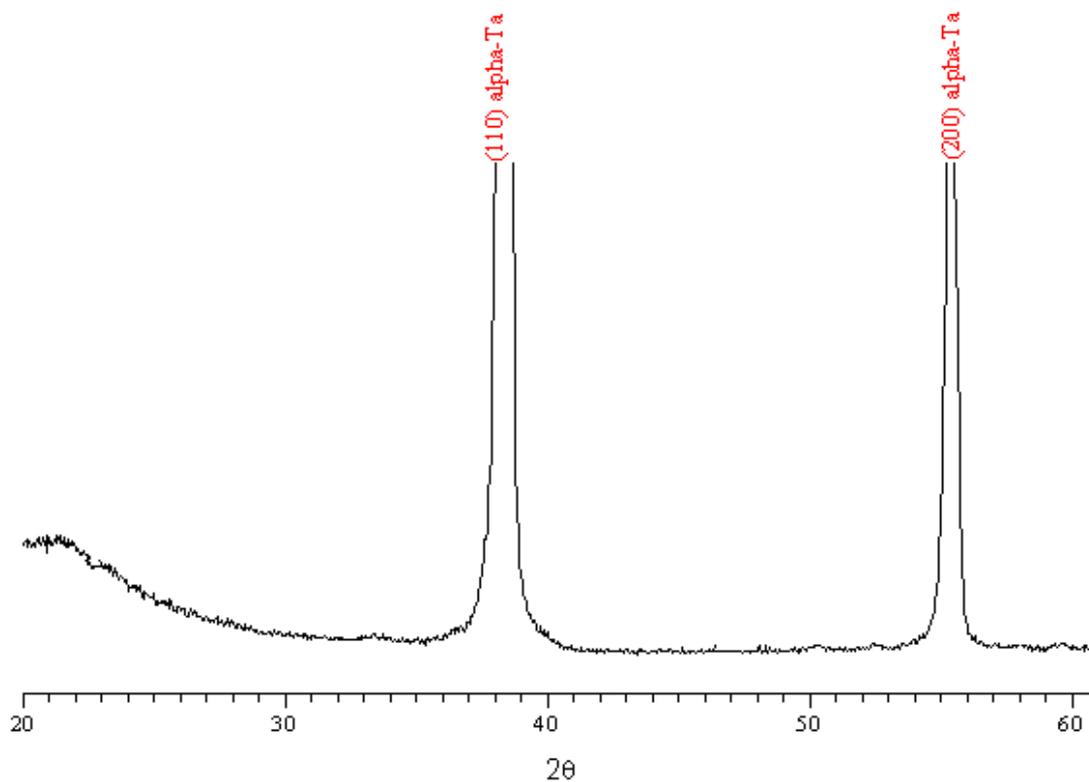


Рисунок 2.4. Фрагмент дифрактограммы образца ЭНП-09

На рис. 2.5-2.9 представлены фрагменты дифрактограмм нанопорошков ЭНП-07, ЭНП-09, ЭНП-02 и листового тантала, отожженных при различных температурах в течение 1 часа на воздухе.

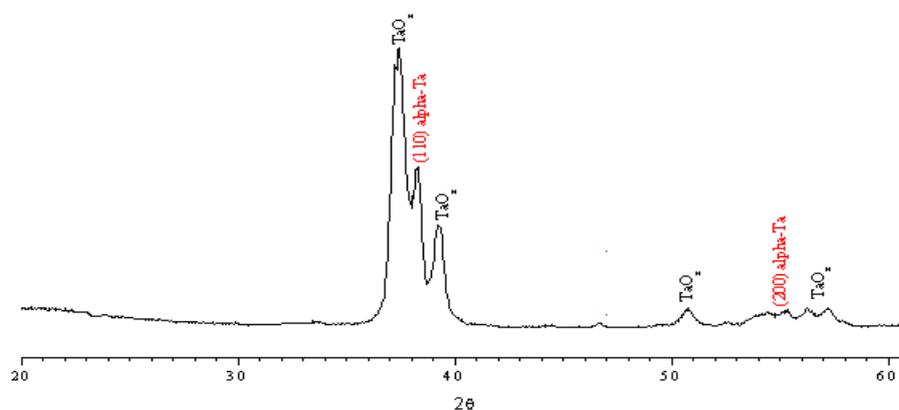


Рисунок 2.5. Фрагмент дифрактограммы образца ЭНП-80 после выдержки при 300 °С в течение 1 часа

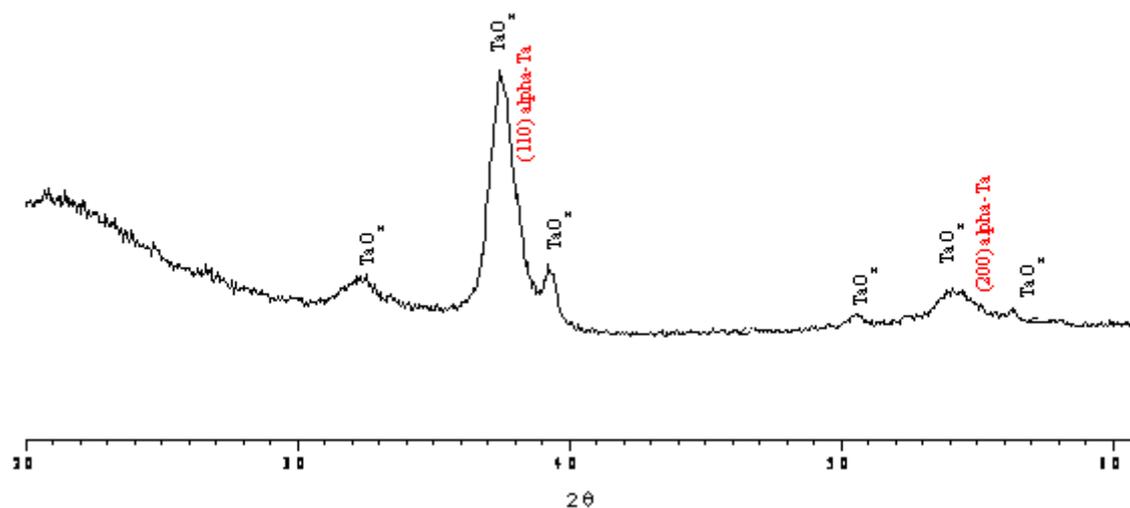


Рисунок 2.6. Фрагмент дифрактограммы образца ЭНП-100 после выдержки при 400 °С в течении 1 часа

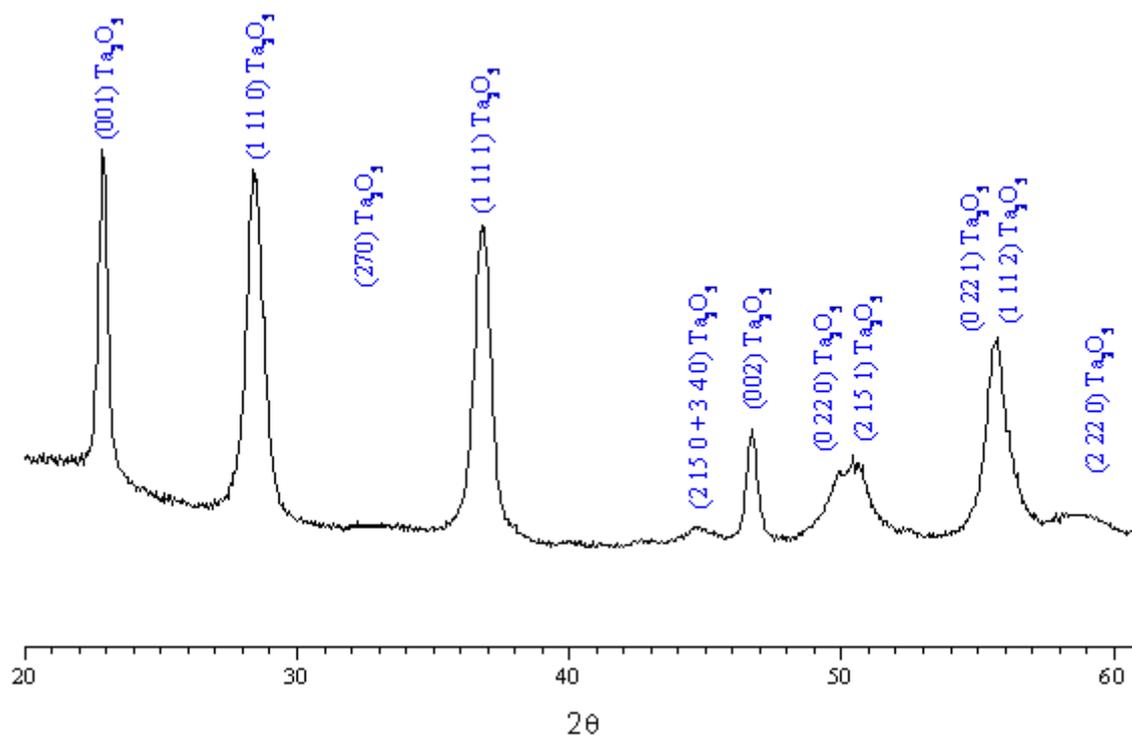


Рисунок 2.7. Фрагмент дифрактограммы образца ЭНП-09 после выдержки при 500 °С в течении 1 часа

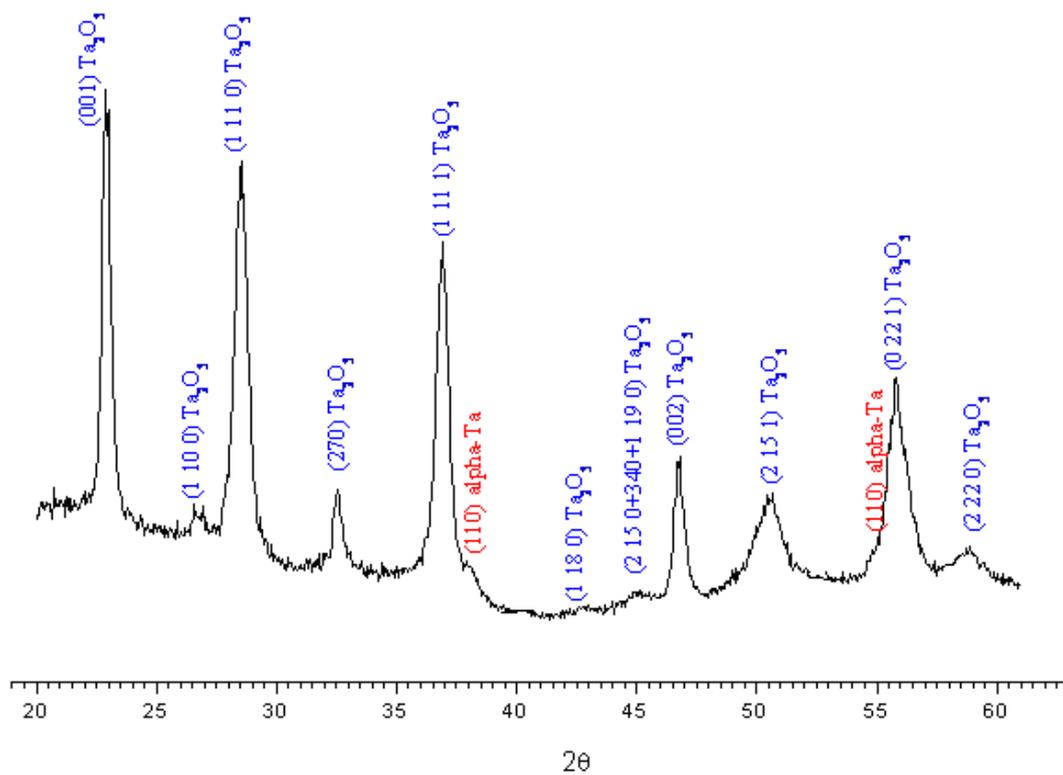


Рисунок 2.8. Фрагмент дифрактограммы образца ЭНП-02 после выдержки при 500 °С в течении 1 часа

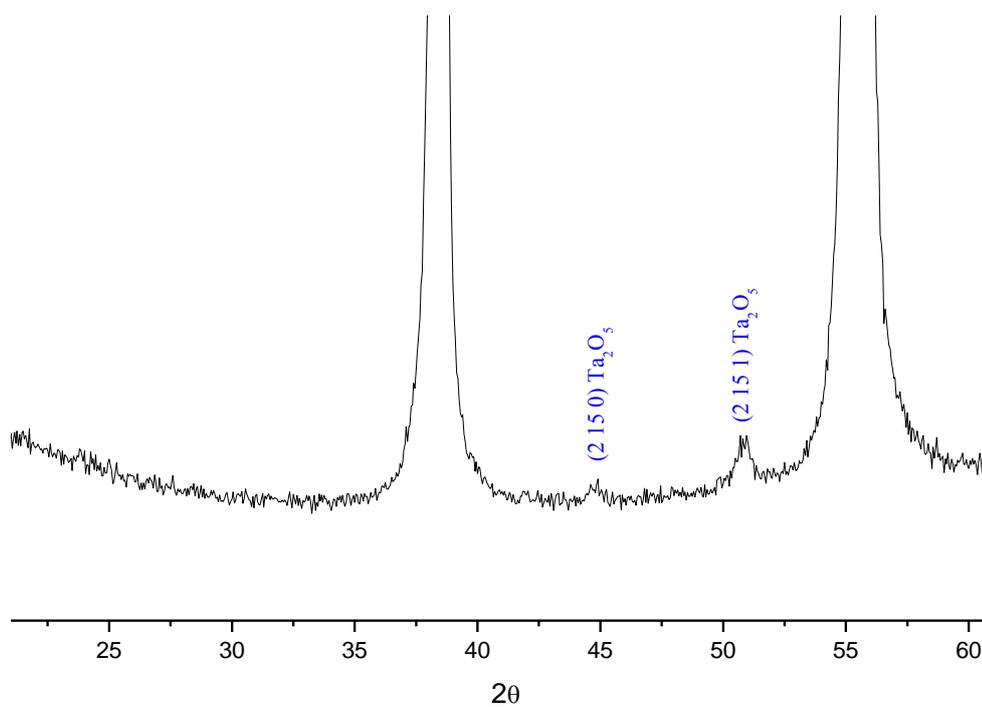


Рисунок 2.9 . Фрагмент дифрактограммы листового тантала после выдержки при 300°С в течение 1 часа.

Существенные изменения на дифрактограммах наблюдаются для образцов, отожженных при температуре 300°C. Основной фазой становится фаза TaO_x . Мы определили эту фазу как кислородное соединение Ta , так как она появляется только после отжигов на воздухе. Отжиг в аргоне в этих же условиях не приводит к изменениям фазового состава порошков. При 400°C ширина линий и уровень фона возрастают. Можно предположить, что в этих условиях мы наблюдаем неравновесное аморфизированное состояние в системе твердых растворов $Ta-O$, $Ta - TaO_x$. При отжиге образцов при 500°C происходит практически полное окисление порошков тантала до Ta_2O_5 , (см. рис. 2.7 и 2.8). Цвет порошков при отжиге 150-400°C не меняется, тогда как после отжига при 500°C порошки приобретают белый цвет – цвет оксида тантала. Низкая температура образования оксида тантала и короткое время отжига 1 час, по-видимому определяют условия для формирования нанокристаллических порошков. Выдержанный в тех же условиях листовой тантал содержит на поверхности незначительное количество оксида тантала. На рис. 2.9 приведена дифрактограмма, полученная на листовом тантале, отожженном при 300°C в течение 1 часа. Весьма существенные различия в дифрактограммах листового и порошкового тантала дают основания для предположения, что механизм окисления нанопорошков тантала и листового тантала различен. Для листового тантала характерно появление пиков Ta_2O_5 уже на ранней стадии окисления, тогда как процесс окисления нанопорошков многоступенчатый, протекает в несколько этапов и включает в себя образование промежуточных оксидных фаз.

В таблице 15 представлено соотношение модификации тантала в образцах порошков, полученных электрохимическим способом.

Таблица 15. Результаты фазового анализа порошков, полученных электрохимическим способом

Образец	Фазовый состав порошков,мас.%	
	α -Ta	β -Ta
ЭНП1	32	68
ЭНП2	63**	37
ЭНП3	66**	34
ЭНП4	78**	22
ЭНП4*	79**	21
ЭНП5	57	43
ЭНП5*	56	44
ЭНП6	64	23
ЭНП6*	71	29
ЭНП7	71	29
ЭНП7*	100**	-
ЭНП10	100	-
ЭНП30	100	-
ЭНП50	100	-
ЭНП80	100	-
ЭНП100	100	-
Сливы	100	-

Примечание: *- образцы после дополнительной отмывки; **- возможно присутствие оксидной пленки.

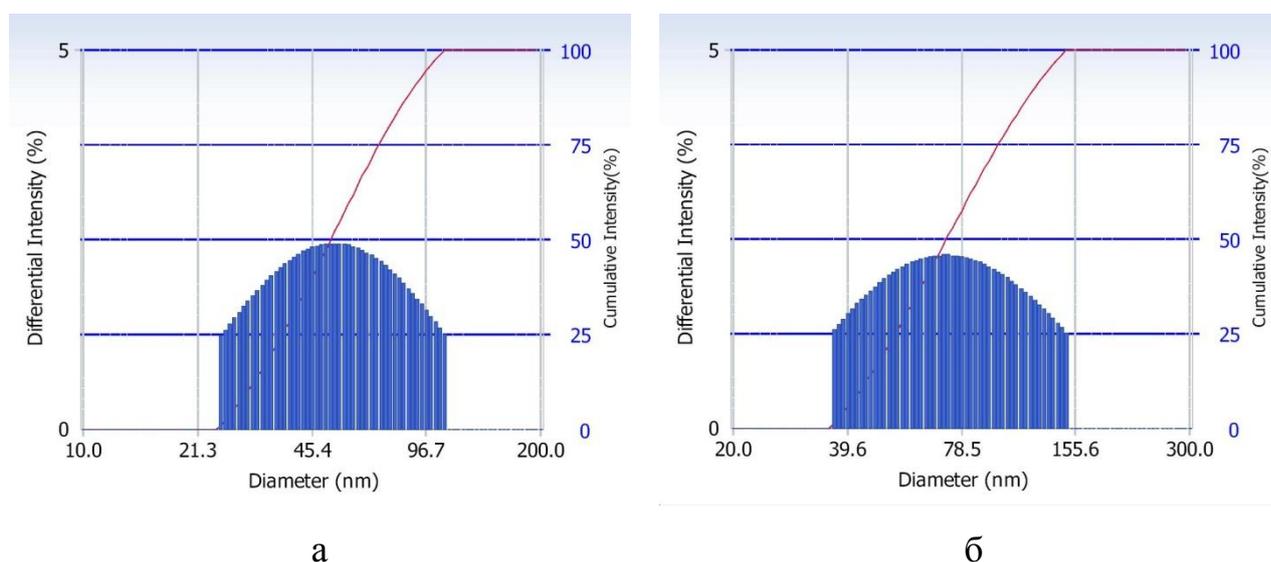
В образце ЭНП1 превалирует модификация β - Ta. С увеличением порядкового номера ЭНП до 7 концентрация модификации β – фазы Ta уменьшается до 14-28%, а содержание α -Ta возрастает, и ЭНП10 полностью состоит из α – фазы. В таблице 16 представлены данные измерения параметров кристаллической решетки и размеры кристаллитов - областей когерентного рассеяния (ОКР) некоторых танталовых порошков.

Таблица 16 Данные измерения параметров кристаллической решетки и размеры кристаллитов танталовых порошков

Параметры	ЭНП10	ЭНП30	ЭНП50	ЭНП80	ЭНП100	сливы
a, Å	3.3096	3.3127	3.3047	3.3041	3.3102	3.3112
ОКР, нм	59.132	51.976	77.073	73.789	61.200	50.671
V, Å ³	36.252	36.354	36.090	36.071	36.273	36.304

На рисунках 2.10 и 2.11 приведены кривые Гаусса распределения частиц по размерам, рассчитанные по методу CONTIN (рис.2.10) и NNLS (рис.2.11). Очевидно, что метод NNLS позволяет более четко выделить наиболее вероятную фракцию.

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.



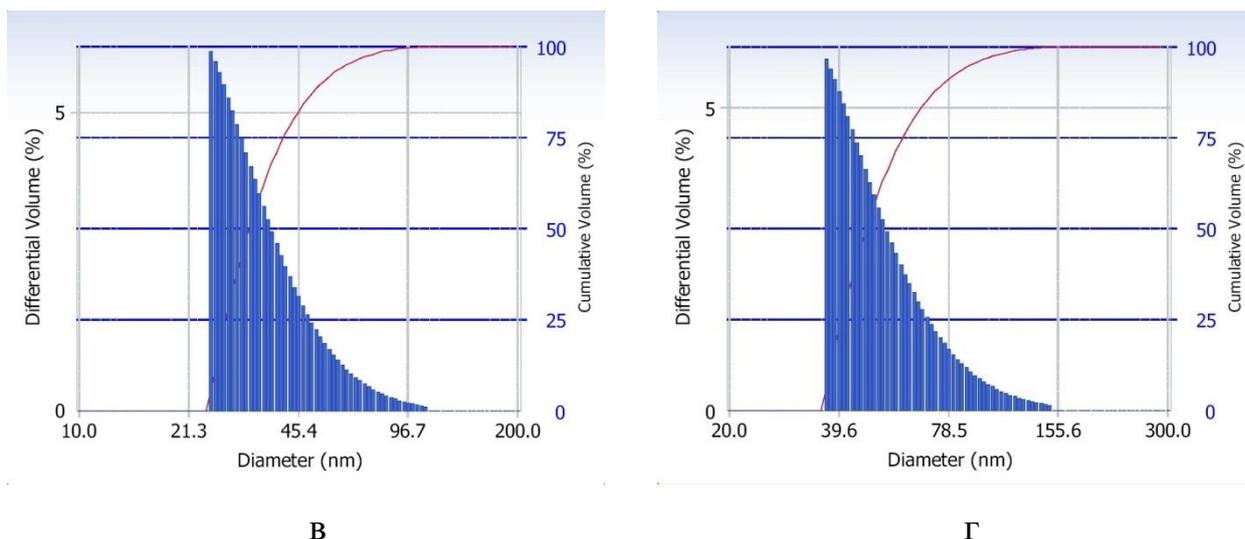


Рисунок 2.10 - Распределение частиц по размерам (а, б) и по объему (в, г) в порошках ЭНП2 (а, в) и ЭНП3 (б, г)

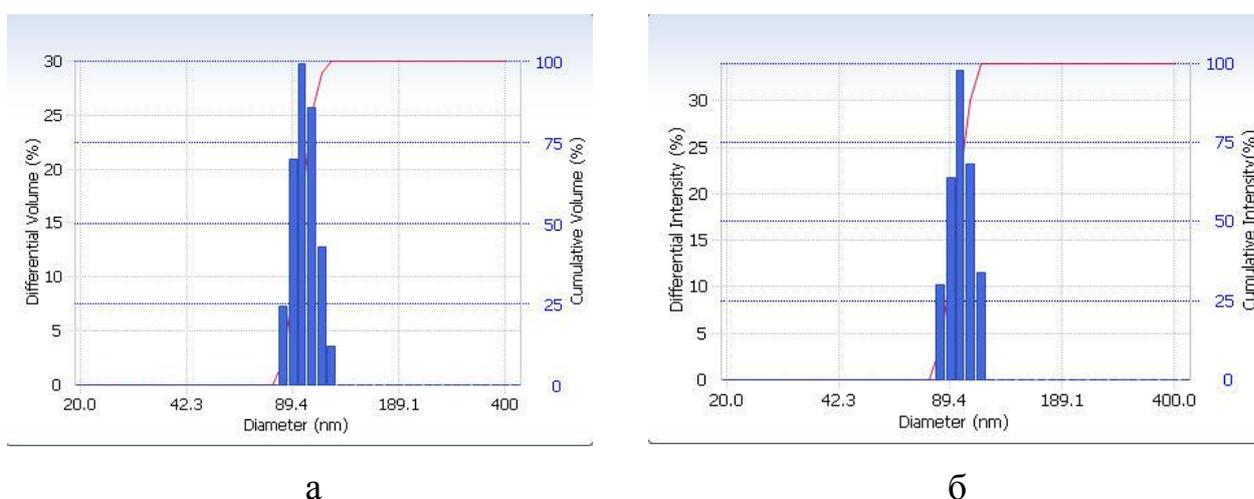
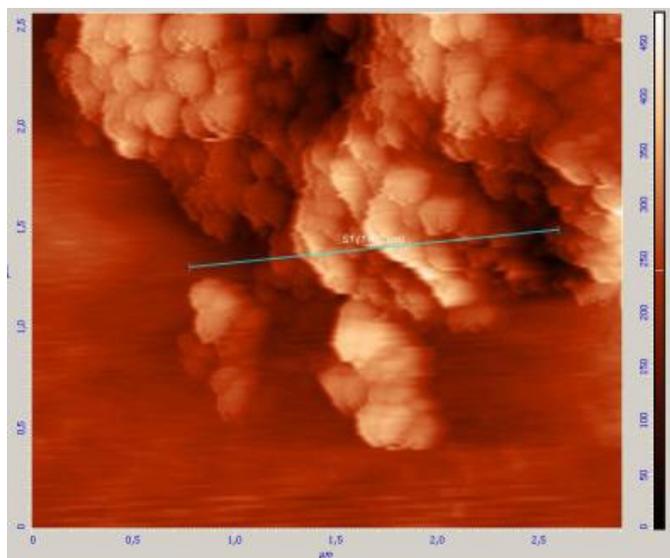


Рисунок 2.11 - Распределение частиц по размерам для образцов: а – ЭНП80 и б – ЭНП100

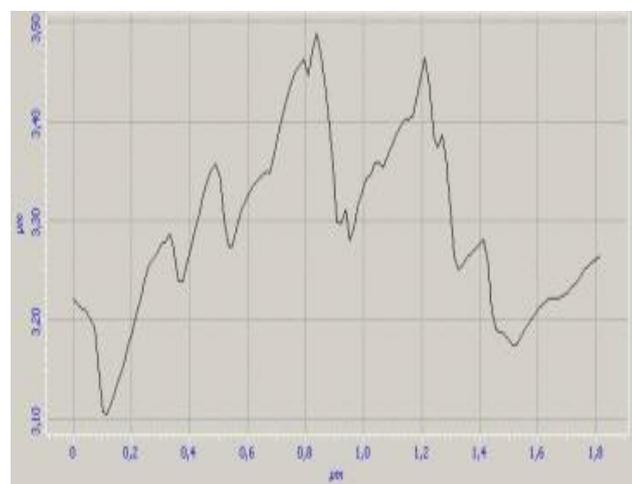
На рисунке 2.12 представлена корреляционная зависимость между величиной размера зерна и удельной поверхностью, измеренной методом химической адсорбции, а также соотношение размеров бездефектного «ядра» частиц, которое определяется величиной области когерентного рассеяния, к общему размеру частиц (из сравнения данных ДСР и XRD). Последнее свидетельствует о наличии развитой шероховатой поверхности частиц, что в свою очередь подтверждается данными сканирующей электронной и атомно-силовой микроскопии.

Основной размер частиц находится в области 90-100 нм.

На рисунке 2.12 представлена морфология порошка ЭНП-4, полученная с помощью атомно-силового микроскопа. На снимке хорошо виден конгломерат с характерным размером в несколько микрон, состоящий из агломерированных частиц размером в несколько десятков нанометров. Частицы в основном характеризуются квазисферической формой.



а



б

Рисунок 2.12 – АСМ-изображение поверхности порошка ЭНП4: общий вид (а) и рельеф поверхности снимка

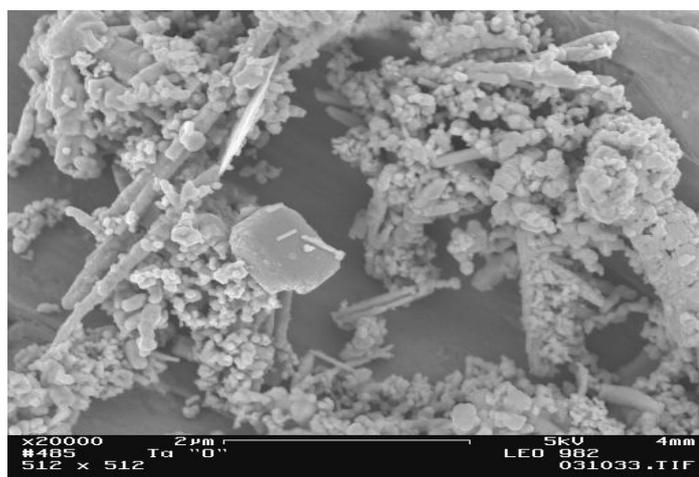


Рисунок 2.13а. Растровая электронная микроскопия порошка тантала «0» при увеличении $\times 20000$ крат

На рис. 2.13а видны конгломераты в виде удлиненных прямолинейных цепей, разной длины от 100 нм до 2 мкм, объемные конгломераты из мелких кристаллографических и сферических частиц. В центре рисунка изображен

слоистый, крупный (размером около 1 мкм по диагонали) кристалл тантала. Слоистость крупного кристалла подчеркивается рис.2.13б, снятого при большем увеличении. При меньшем увеличении (рис. 2.13в) отчетливы проявляются квадратные и прямоугольные поверхностные грани крупных частиц.

Как уже отмечалось, высокая степень чистоты полученных порошков не менее 99,98%, подтвержденная аналитическими данными (таблица 17), в основном присутствует правильная геометрическая форма монокристаллов (рис. 2.13а-в) и с явно выраженной дендритной структурой (рис. 2.13г-е).

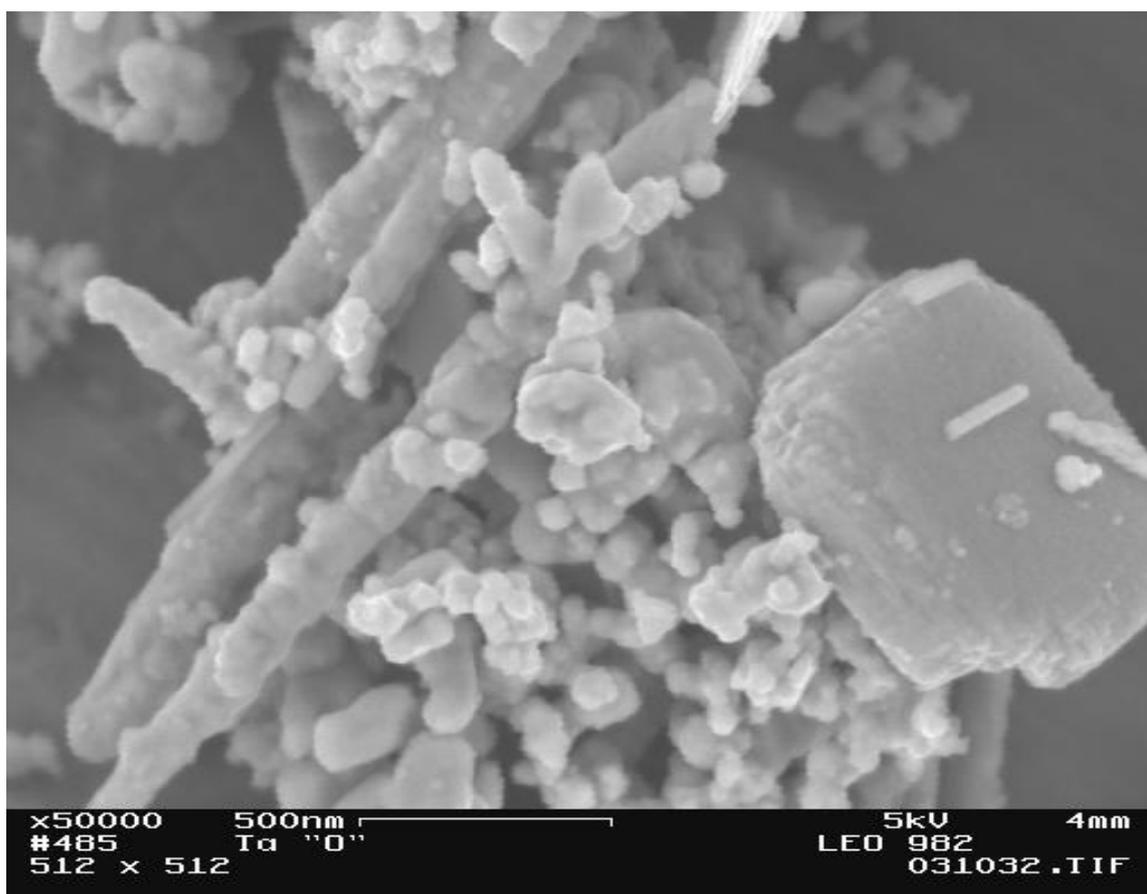


Рисунок 2.13б. Участок рис. 2.13а при большем увеличении $\times 50000$ крат

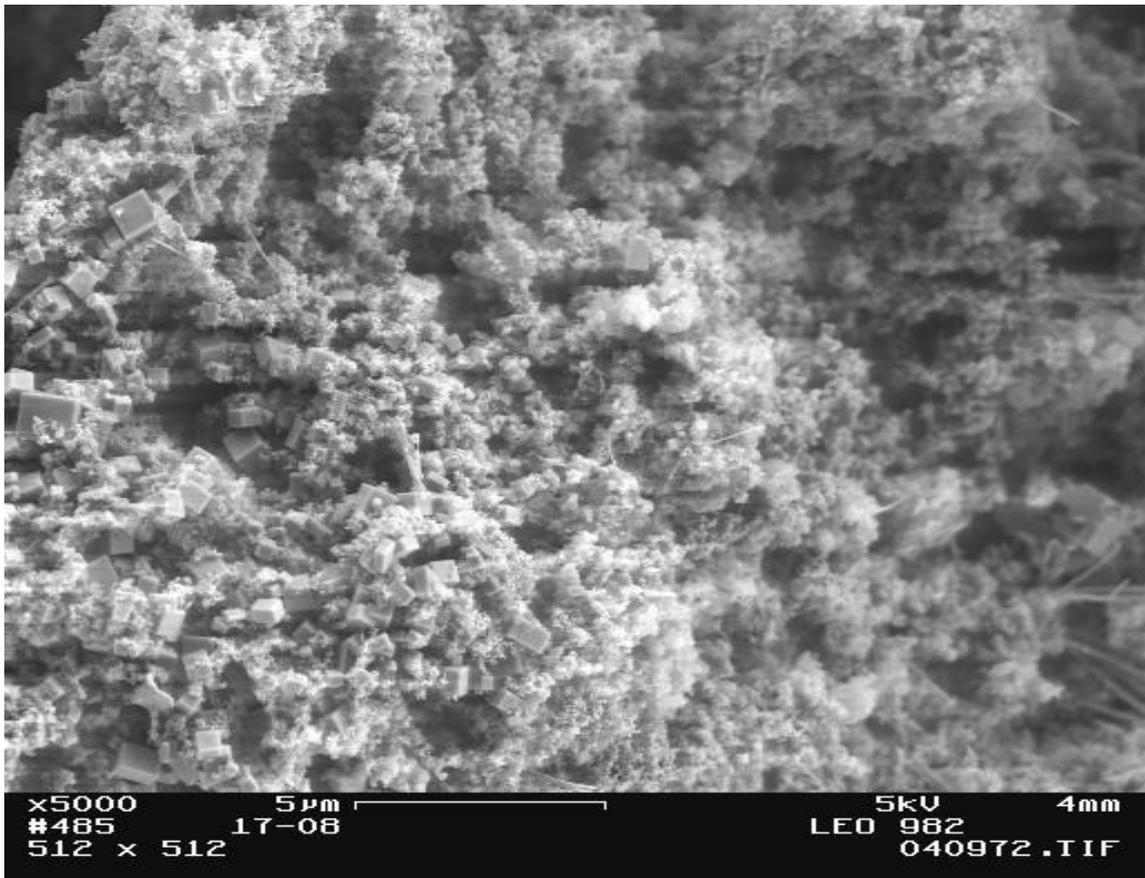


Рисунок 2.13в. Морфология порошка тантала при увеличении $\times 5000$ крат

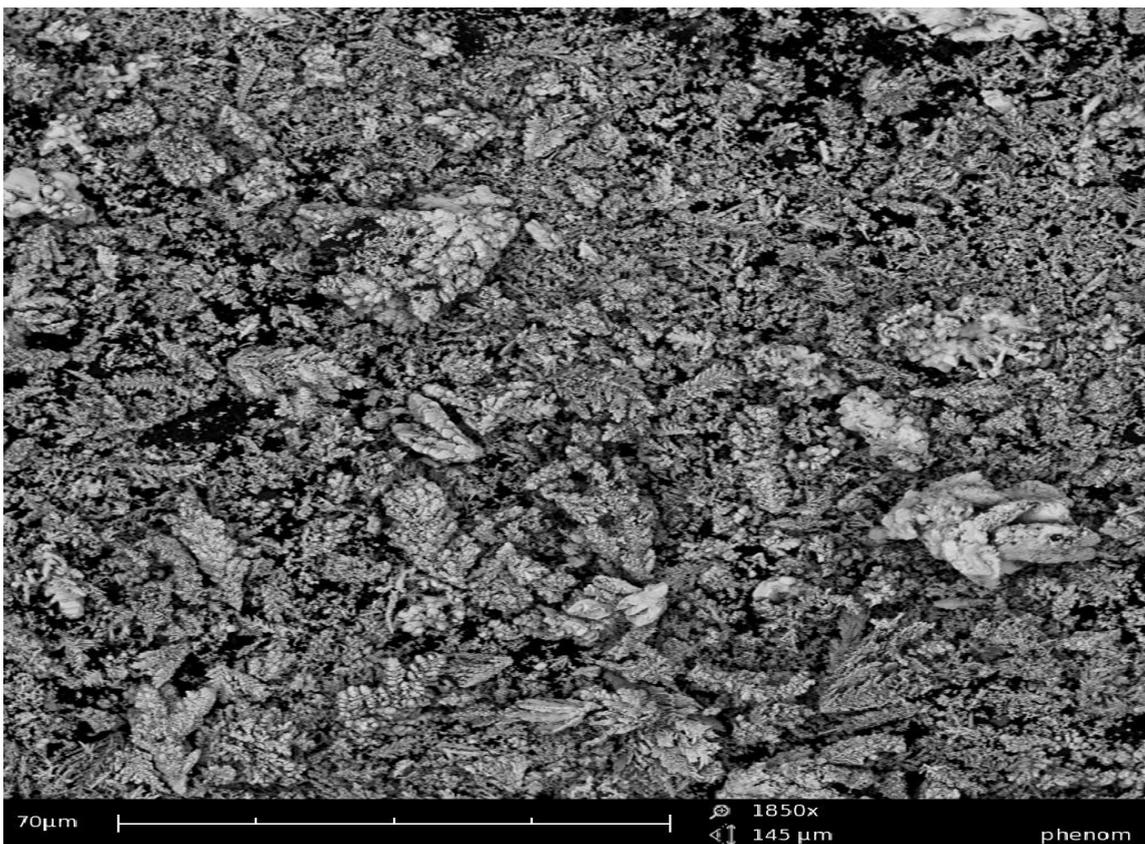


Рисунок 2.13г. Морфология порошка тантала при увеличении $\times 1850$ крат

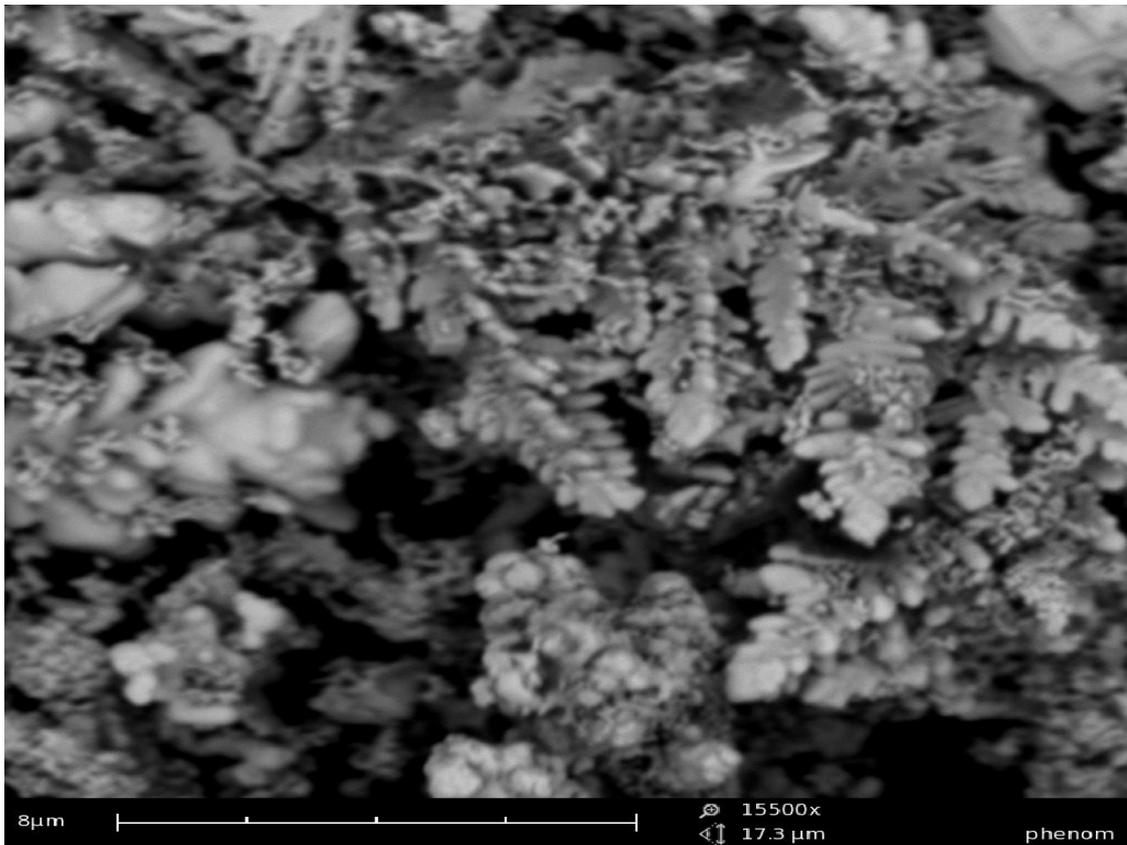


Рисунок 2.13д. Морфология порошка тантала при увеличении $\times 15500$ крат

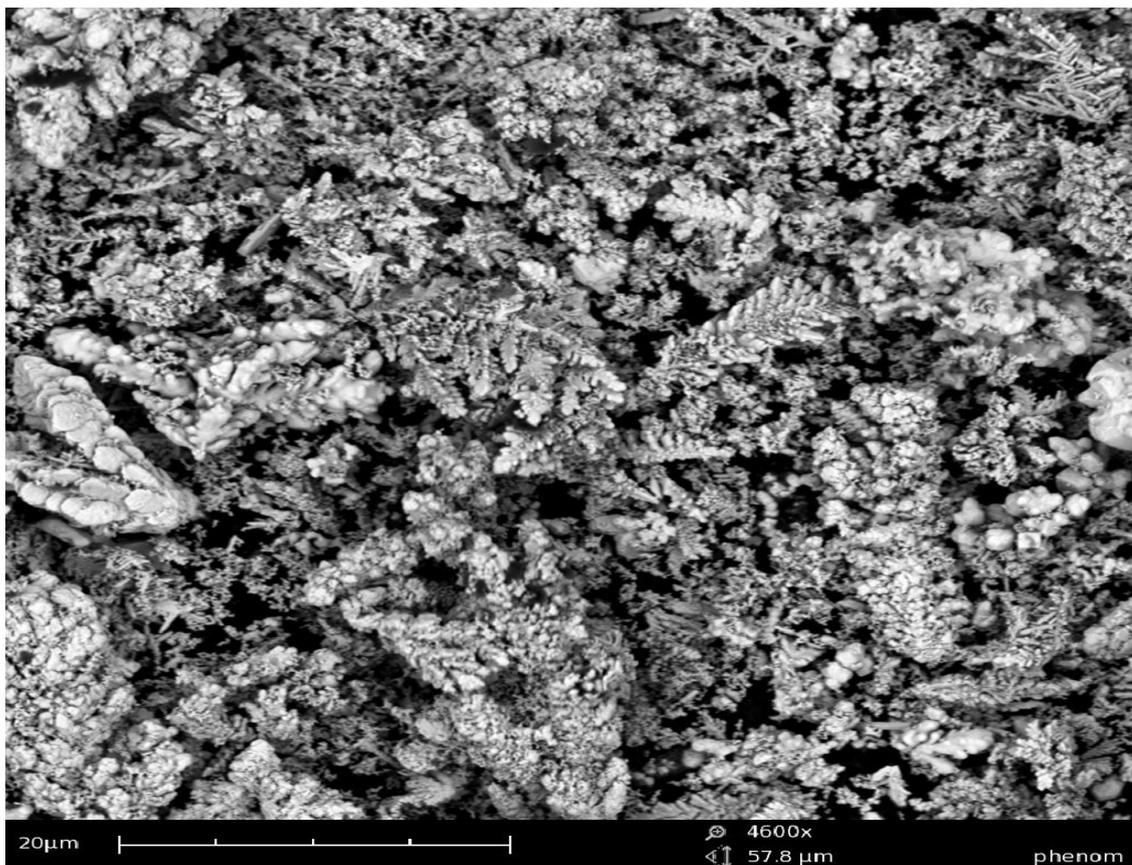


Рисунок 2.13е. Морфология порошка тантала при увеличении $\times 4600$ крат

В работе представлены результаты исследований спектров КРС нанопорошков тантала и поверхностных слоев массивных образцов α -Ta и β -Ta. Нанопорошки тантала получены по новой электрохимической технологии [21]. Отличие этого метода от обычного электролитического процесса заключается в том, что кристаллизация происходит по всему объему электролизера, а не только на катоде. Высокая концентрация центров кристаллизации приводит к образованию наноразмерного порошка. При этом происходит также эффективная очистка от примесей, содержащихся в исходном материале. β -Ta получен электролизом хлоридных и хлоридно-фторидных расплавов солей в ИВТЭХ УрО РАН. Для сравнений использовался также листовой тантал кубической модификации марки ТУ 95.311.-82.

Исследования спектров КРС производилось с помощью рамановского спектрометра, оснащенного микроскопом (микро-раман), позволяющим выбрать необходимый участок образца и сфокусировать на нем луч лазера [68]. В качестве возбуждающего использовался аргоновый лазер ($\lambda=514$ нм), а также в ряде случаев гелий-неоновый лазер ($\lambda=633$ нм). Применение двух лазеров с различной длиной волны позволяет избежать в случае необходимости эффектов люминесценции, искажающих спектры КРС. Лазеры имели мощность до 5 мВт, пучок фокусировался в пятно диаметром ~ 2 мкм. Диапазон измеряемых частот рассеянного света ($100 - 1000$) см^{-1} . Измерения производились при минимальной мощности лазерного пучка для уменьшения влияния нагрева образца. Для улучшения теплоотвода ряд нанопорошков прессовался в таблетки.

По данным рентгеновских дифракционных измерений исследованные нанопорошки тантала представляет собой α -фазу Ta с параметром кубической решетки $a=(0.3304-0.3313)$ нм в зависимости от серии образцов. Табличное значение параметра решетки α -Ta $a=0.33058$ нм. Изменение параметра решетки может быть связано с особенностями нанокристаллического состояния тантала и возможностью образования твердых растворов на основе Ta. Следов кристаллических оксидных фаз методами рентгеновской дифракции в

нанопорошках не обнаружено. Величина кристаллитов (ОКР) нанопорошков Ta , определенная из уширения рентгеновских дифракционных линий, изменяется в пределах 40 – 80 nm в зависимости от технологических условий. По данным АСМ нанопорошок представляет собой конгломераты с характерным размером в несколько микрон, состоящий из агломерированных зерен размером в несколько десятков нанометров. Частицы в основном характеризуются квазисферической формой. Нанопорошки тантала, приготовленные по электрохимической технологии, сравнительно устойчивы при хранении на воздухе, что, по нашему мнению, связано с наличием поверхностного аморфного слоя оксида Ta_2O_5 . В пользу этого утверждения свидетельствуют данные спектроскопии КРС.

Условия приготовления нанопорошков тантала могут способствовать образованию тетрагональной фазы тантала. Действительно, в работе в нанопорошках Ta , инкапсулированных в оболочку из $NaCl$, методом рентгеновской дифракции выявлены фазы $\alpha-Ta$ и $\beta-Ta$. Рамановские спектры $\beta-Ta$ представляют и самостоятельный интерес, поскольку сведения о колебательных спектрах этой кристаллической формы тантала весьма ограничены. Элементарная ячейка $\beta-Ta$ (пр. гр. $P^{-4} 2_1 m$) содержит 30 атомов и дает обширный колебательный спектр. Подробно кристаллическая структура тетрагонального тантала рассмотрена в [68]. На рис. 2.15 представлен спектр КРС массивного образца $\beta-Ta$, полученного электролизом хлоридных солей. Параметры тетрагональной решетки $\beta-Ta$ составляют $a = 1.020$, $c = 0.534$ nm. Значения параметров решетки в нашем случае несколько превышает литературные данные. Согласно работе [68] для тетрагонального Ta $a = 1.0184$, $c = 0.5306$ nm. Наиболее интенсивные рамановские линии $\beta-Ta$ группируются при частотах меньше 200 см^{-1} . К характерным особенностям спектра КРС тетрагонального Ta относятся линии при 106, 122, 130, 138, 156, 165, 193 и 229 см^{-1} . В спектрах КРС исследованных образцов нанопорошков тантала линии $\beta-Ta$ не обнаружены.

Таким образом, показано, что нанопорошки тантала, приготовленные по электрохимической технологии, имеют структуру кубического α - Ta и покрыты слоем аморфного оксида Ta_2O_5 . Оксидный слой неоднороден, с различной степенью аморфизации и может содержать включения кристаллической фазы Ta_2O_5 или других оксидов тантала.

Оптические и структурные исследования аморфного оксида тантала Ta_2O_5

Качество танталовых конденсаторов в значительной степени определяется свойствами аморфной оксидной пленки на аноде из нанокристаллического агломерированного тантала. Благодаря высоким диэлектрическим параметрам, термической и химической стабильности оксид тантала Ta_2O_5 служит основным диэлектрическим материалом для высокочастотных конденсаторов. Этот материал используется в производстве сотовых телефонов, в устройствах памяти и др. Стандартные методы рентгеновской дифракции и микроскопии не обеспечивают достаточно полной информации об аморфных слоях оксида, в частности, с их помощью трудно определить кристаллические включения наноразмерного масштаба в аморфном материале. Эффективным методом исследования тонких аморфных оксидных пленок может служить спектроскопия комбинационного рассеяния света (КРС). В работе представлены результаты исследований аморфных и кристаллических пленок оксида тантала Ta_2O_5 на танталовых подложках методами КРС (рамановской спектроскопии)[69]. Для аттестации образцов использовались также рентгеновская дифракция и оптическая микроскопия. В качестве образцов использовались аноды танталовых конденсаторов различной емкости, соответственно, с разной толщиной оксидного слоя. Для сравнения исследовался кристаллический оксид Ta_2O_5 , полученный отжигом металлического тантала на воздухе при 900 °С.

Согласно литературным источникам, плотность пятиоксида тантала 8.71 г/см³ [5], а массовые коэффициенты ослабления для тантала и кислорода,

входящие в формулу (2), по справочным данным 164 и $12.7 \text{ см}^2/2$ соответственно [5], что дает значение для $\mu_{\text{нокр}}=1189.875 \text{ см}^{-1}$.

В аморфном состоянии спектр КРС 1-го порядка отражает весь колебательный энергетический диапазон, т.к. вследствие высокой дефектности снимаются запреты на переходы с волновым вектором $\mathbf{q} \neq 0$. Наблюдаемый спектр в этом случае, описывает плотность колебательных состояний аморфного вещества, который напоминает плотность состояний соответствующего кристалла [69]. В литературе имеется ряд работ, посвященных рамановскому рассеянию в кристаллическом оксиде Ta_2O_5 , однако практически отсутствуют сведения о рамановских спектрах аморфного оксида тантала [1, 16, 17]. Поэтому при описании и анализе спектров КРС аморфных пленок оксида Та мы будем сравнивать их с данными кристаллического оксида, а также со спектрами КРС известных аморфных диэлектриков. Следует отметить, что детали спектра КРС кристаллического Ta_2O_5 отличаются в различных публикациях, что может быть связано с присутствием различных кристаллографических фаз в образце, а также с особенностями эксперимента.

На рис. 2.14 (а) приведен спектр КРС, измеренный на порошке кристаллического Ta_2O_5 . Полученный спектр Ta_2O_5 хорошо согласуется с литературными данными [16]. Наиболее интенсивные характерные линии Ta_2O_5 находятся вблизи 100 и 251 см^{-1} . К сильным линиям относятся также линии вблизи 621 и 705 см^{-1} . Накопленный экспериментальный материал и теоретические исследования указывают на возможный качественный вид рамановского спектра аморфного вещества, если известен фононный спектр соответствующего кристалла [69]. Он может представлять собой один или два основных широких максимума, смещенных, как правило, относительно наиболее интенсивных фононных линий кристалла в сторону меньших энергий. Для исследованных образцов аморфных оксидных пленок Ta_2O_5 наблюдались сглаженные спектры с одним или двумя горбами, с максимумами при ~ 100 или $\sim 690 \text{ см}^{-1}$. (рис. 2.14 (b)). Такой вид рамановского спектра можно отнести к

типичному для аморфного Ta_2O_5 . Следует отметить, что частота 100 см^{-1} является граничной для нашего спектрометра и надежность определения линии на этой частоте невелика. Некоторые различия в спектрах разных образцов или в различных точках одного образца могут указывать на разную степень аморфизации и особенности аморфного состояния оксидного слоя.

Для ряда образцов отмечено появление сильной линии при 250 см^{-1} (рис. 2.14 (с)). Появление одиночной сильной линии из спектра кристалла достаточно для утверждения о присутствии в аморфном материале микрообластей с кристаллической структурой [69]. Поэтому на основании обнаружения в отдельных точках образцов рамановской линии вблизи 250 см^{-1} - характерной сильной линии кристаллического Ta_2O_5 - можно говорить о присутствии в пленках включений кристаллического оксида Ta_2O_5 . Кроме этой линии в некоторых точках образцов появляются слабые возмущения при 200 и 300 см^{-1} (рис. 2.14 (d)). Природа этих особенностей не ясна. В спектрах они появляются вместе. Отметим, что эти особенности появляются в точках образца, где не наблюдаются линия 250 см^{-1} . При измерениях в разных поляризациях света характер слабых линий при 200 и 300 см^{-1} меняется, т.е. они имеют анизотропный характер поведения, типичный для кристаллического состояния. Можно предположить, что эти линии связаны с кристаллическими внешними загрязнениям, либо с кристаллическими фазами в системе $Ta - O$, например, TaO_x . На неоднородность оксидных пленок указывают также данные оптической микроскопии.

Следует отметить, что появление кристаллических включений в аморфных пленках диэлектрика не всегда является недостатком. Оксид Ta_2O_5 в кристаллической форме имеет более высокое значение диэлектрической постоянной (до 40), в то время как для аморфной фазы эта величина составляет 20-25. Однако в случае кристаллического оксида значительно возрастают токи утечки [18]. Поэтому степень аморфизации пленки оксида Ta определяется конкретными требованиями к изделию.

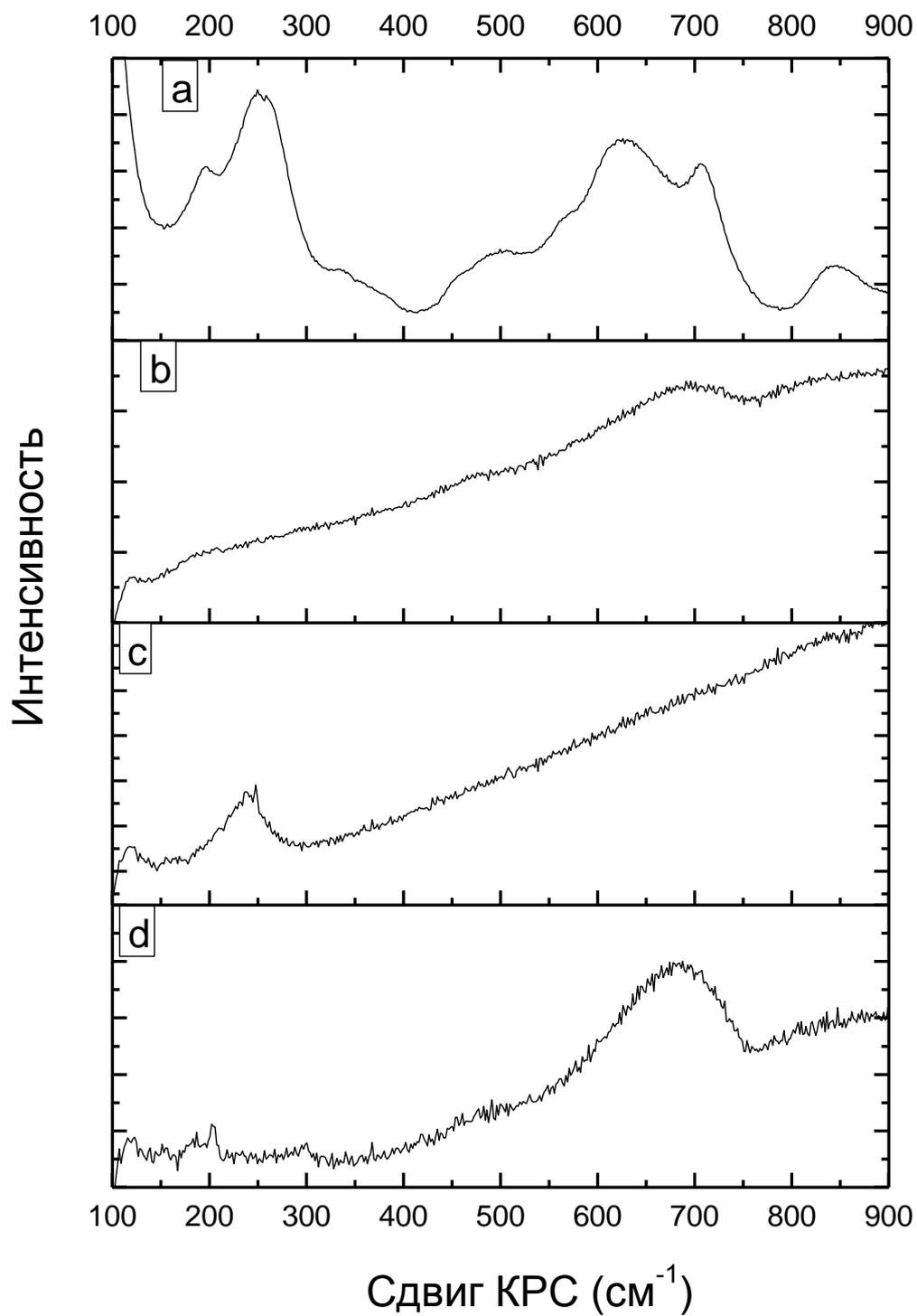


Рисунок 2.14. Спектры КРС: а – аморфного Ta_2O_5 , б – кристаллической фазы TaO_x в аморфном Ta_2O_5 , в – кристаллического порошка Ta_2O_5 , г – кристаллической фазы Ta_2O_5 в аморфном Ta_2O_5 .

Таким образом, 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 основном, аморфными, что подтверждает данные рентгеноструктурного анализа. Спектры КРС для разных образцов или в различных точках одного образца несколько отличаются друг от друга, что может указывать на особенности аморфного состояния. В ряде случаев в аморфных пленках наблюдаются включения микрообластей кристаллического Ta_2O_5 и, возможно, других кристаллических фаз. Это дает основание ожидать появления методики отбраковки танталовых порошков конденсаторного типа на предмет пригодности. Появится возможность выявлять качество танталового порошка без цикла изготовления конденсаторов и проведения длительных ресурсных испытаний.

ГЛАВА 3. РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА, ИССЛЕДОВАНИЕ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК АНОДОВ ИЗ НАНОПОРОШКОВ ТАНТАЛА И РАЗРАБОТКА КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ТАНТАЛ-РУТЕНИЙ-ОКСИД РУТЕНИЯ, ЛЕЖАЩИХ В ОСНОВЕ СОЗДАНИЯ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫХ КАТОДНЫХ ПОКРЫТИЙ ДЛЯ ТАНТАЛОВЫХ ОБЪЕМНО-ПОРИСТЫХ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИХ КОНДЕНСАТОРОВ.

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».

С целью применения танталовых нанокристаллических порошков в цельнотанталовых конденсаторах исследована зависимость удельного заряда от массы анода. Проведена оценка зависимости удельного заряда от массы анода (рис. 3.1).

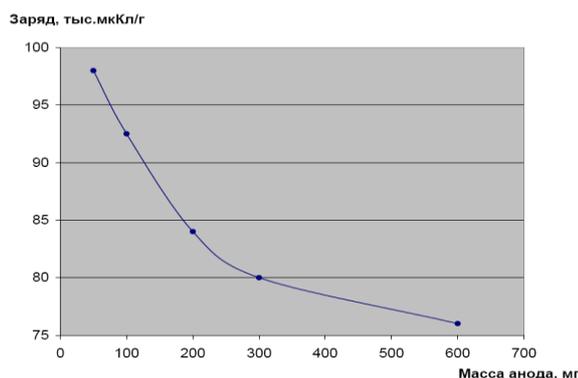


Рисунок 3.1. – Зависимость удельного заряда от массы анода, спеченного при температуре 1200 °С

Характер кривой свидетельствует о сильной зависимости удельного заряда от массы анода, что подтверждает необходимость изменения массы и следовательно размеров анода в сторону уменьшения с целью большей реализации удельного заряда порошка. Чем больше масса анода, тем больше

проявляется неоднородность по объему анода, и как следствие меньший процент реализации удельного заряда. С целью минимизации влияния данного явления предложено применение пластификатора типа Дисед, позволяющего значительно снизить зависимость удельного заряда от массы анода.

Важной операцией в изготовлении анодов является процесс прессования нанокристаллических порошков. Сущность процесса прессования заключается в обжати некоторого объема сыпучего порошка до объемно пористого 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 ДИСЭД; жидкой фторидной связки № 1, 2, 3, 4; пальмитовой кислоты; фторспирта теломер № 3; фторэфира № 1(пальмитовый); NH_4Cl .

Основная цель использования пластификатора, улучшить скольжение частиц, возникающих при трении частиц поверхности (саморазогрев), что приводит пластификатор к появлению жидкой фазы, что в свою очередь использованию свойства не сжимаемости жидкости перераспределять нагрузку с частиц анода на жидкую фазу пластификатора. Свойства перехода пластификатора в жидкую фазу позволяет сохранять в исходном состоянии форму частиц и удельный заряд порошка. Удаление связок и спекание анодов в вакууме $5 \cdot 10^{-5}$ мм.рт.ст проводили на установках спекания типа 4520 по оптимизированным для нанопорошков тантала режимам (рис. 3.2).

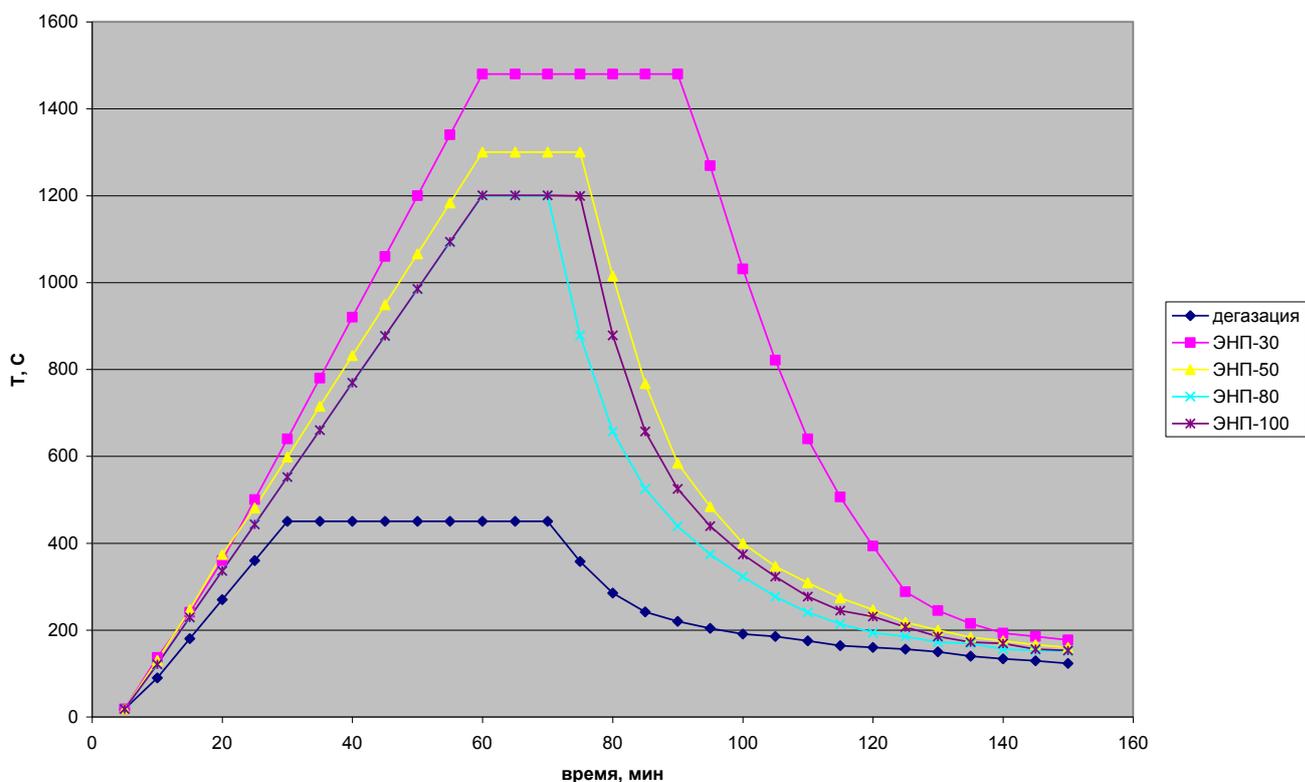


Рисунок 3.2. – График проведения процесса дегазации связок и процесса спекания анодов конденсаторов

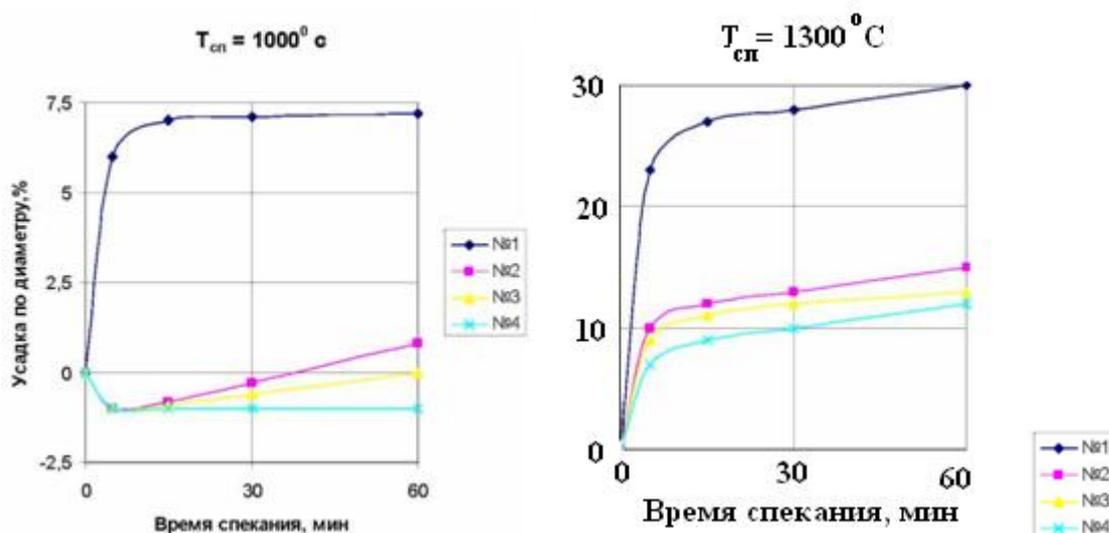


Рисунок 3.3. Влияние на свойства образцов времени и температуры спекания, °C: 1000 (а), 1300 (б)

Качество анода зависит от режима оксидирования, оптимальность которого для нанопорошков может отличаться от принятой методики. Исследованы режимы оксидирования анодов на установке горячего оксидирования с

проточным электролитом при разной температуре электролита, в широком диапазоне напряжений и токов. Проточность электролита 1-5л/мин. Оксидирование проводили по оптимизированным режимам (рис. 3.4). Нанопоршки оксидируются при плотностях тока в 2-3 раза более меньших по сравнению с порошками китайского и немецкого производства равносильных зарядов. При больших токах оксидирования происходит закипание электролита, присутствует некачественное оксидирование мелких пор. Токи утечки на анодах при этом большие. Оптимальность подбора плотности тока оксидирования оценивается по процессу закипания электролита, что является пагубным моментом. После закипания электролита плотность тока незначительно снижается и процесс оксидирования продолжается.

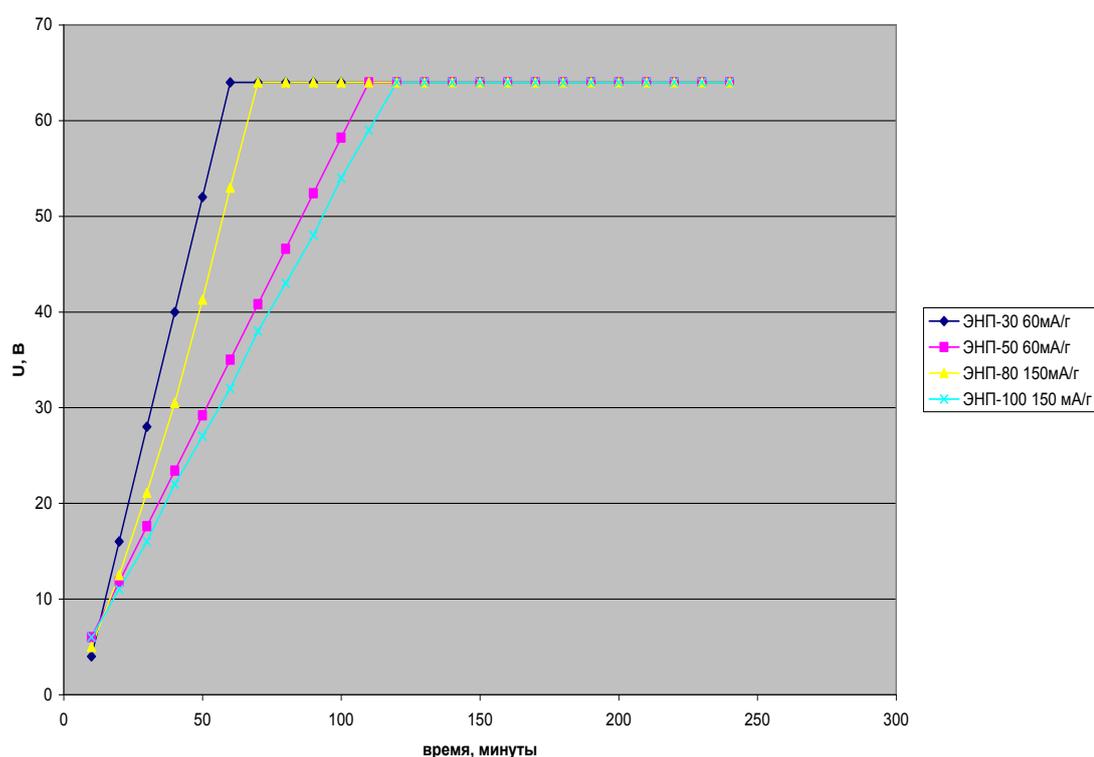


Рисунок 3.4. –Режимы процесса оксидирования анодов конденсаторов

Физические и электрические характеристики анодов из нанопорошков сравнивались по характеристикам с анодами из осколочных и металлотермических порошков. 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.

В таблице 17 даны характеристики исследуемых порошков и порошков фирмы «Stark». При этом для достижения требуемых параметров аноды конденсаторов имели размеры 2 мм^3 , масса анодов 50 мг.

Наноразмерные порошки представленные ООО «Технологии тантала», имели характеристики, указанные в таблице 5.

Таблица 17. Электрические характеристики анодов из исследуемых порошков в сравнении с порошком ф. «Starck».

Тип порошка	$T_{\text{спек}}$, °C	$U_{\text{ф}}$, В	C , мкФ	$I_{\text{ут}}$, мкА	$Q_{\text{уд}}$, мкКл/г	$I_{\text{ут.уд}}$, мкА/мкКл	$C_{\text{уд}}$, мкФ/г
ЭНП-2 20-50 нм	1100	9	2238	1,0	129115	$0,07 \times 10^{-3}$	14346
		16	1110	2,4	113846	$0,19 \times 10^{-3}$	7115
ЭНП-3 40-70 нм	1100	9	2038	1,9	114638	$0,15 \times 10^{-3}$	12737
		16	1218	2,4	121800	$0,18 \times 10^{-3}$	7612,5
ф. «Starck».	1300	20	680	10	80000	$0,5 \times 10^{-3}$	4326

Отличия технологического процесса для нанопорошков от существующего заключаются в следующем: Выявлена необходимость применения пластификатора для прессования вместо камфары например дисед. При использовании камфары не удастся получить достигнутые в таблице 5 показатели по удельному заряду и току утечки. Температуры спекания для нанопорошков с удельным зарядом 50000, 80000, 100000 мкКл/г на 200°C меньше, чем на порошках Германии и Китая. Потности тока оксидирования в 2-3 раза меньше, чем на порошках Германии и Китая.

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

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%.

В процессе испытаний в качестве эталона были использованы лучшие танталовые порошки, производимые мировым лидером фирмой «Starck». Токи утечки нанопорошков в 5 раз ниже, чем у порошков известной фирмы «Starck» (см. табл. 17). Это свидетельствует о достигнутой высокой химической чистоте и бездефектной структуре полученных порошков, так как эти параметры взаимосвязаны. Полученные результаты дают основание полагать о появлении возможности по разработке конденсаторов с габаритными размерами в 2-5 раз более меньшими по отношению к существующему уровню. 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. Получен патент: «Способ изготовления объемно-пористых анодов электролитических конденсаторов». Разработаны и утверждены технические условия на нанопорошки тантала ТУ 1795-001-77166923-2010 г.

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, 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 [66] 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 наложении 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 [70-72].

Выполнена разработка композиционных материалов тантал-рутение-оксид рутения лежащих в основе создания высокоэффективных катодных покрытий для танталовых объемно-пористых электролитических конденсаторов. Технология позволяет полностью реализовать анодную емкость из танталовых нанокристаллических порошков.

Производство современных электролитических объемно-пористых танталовых конденсаторов включает: разработку оптимальной конструкции, изготовление нанокристаллических объемно-пористых анодов из танталового

порошка определенного гранулометрического состава, изготовление катодных танталовых обкладок с высокоразвитой поверхностью и выбор электролита, обеспечивающего надежную работу в экстремальных условиях.

Оптимизация конструкции конденсатора подразумевает: минимизацию размеров, надежную изоляцию от пробоя, герметичность и механическую прочность корпуса при эксплуатации.

Процесс изготовления объемно-пористых анодов включает разработку технологии получения мелкодисперсного танталового порошка с определенной структурой [63,64], прессование таблеток при давлениях 250 - 750 кг/см², с использованием органической связкой из камфары, раствора парафина, дистеарилэтилендиамина. Нами разработана технология спекания таблеток (патент 2446499), осуществляют в вакууме при температуре от 1370 до 2050 °С [65]. Спекание проводят с таким расчетом, чтобы соединение зерен порошка между собой произошло только в местах контакта между ними, то есть с сохранением максимального количества пор между зёрнами.

В настоящей работе впервые 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 подслои 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°C в течение 20-60 секунд, и промывку дистиллированной водой.

Для защиты танталовой поверхности от окисления тантала в процессе эксплуатации при заряде, разряде конденсаторов впервые в России, 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 нитридоаквагалагенидного 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 [67]. 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. Нами разработана технология по созданию композиционных материалов тантал-рутений-оксид рутения для катодных обкладок танталовых электролитических конденсаторов высокой емкости (заявка на патент 2013136694/04).

Результаты испытаний электрических параметров танталовых катодов с рутениевым покрытием.

Для оценки влияния толщины рутениевого покрытия на емкость и тангенс угла потерь из фольги толщиной 100 мкм были изготовлены 5 образцов танталовых пластин диаметром 30 мм, на которые после пескоструйной обработки и травления, гальваническим способом были нанесены рутениевые покрытия толщиной от 0,5 до 1,7 мкм. Толщину покрытия определяли весовым методом. Измерения ёмкости и тангенса угла потерь образцов катодных пластин проводили с использованием установки QuadTech 7600 Prehion LCR Meter относительно пористого танталового анода ($C_{\text{ан}}=26947$ мкФ, $\text{tg}_{\text{ан}}=78$) в 38% H_2SO_4 при комнатной температуре. Результаты представлены в

таблице 18.

Таблица 18. Зависимость емкости и тангенса угла потерь от толщины покрытия.

№ катода	Толщина покрытия, мкм	C, мкФ	tgδ, %
1	0,5	11561	70
2	0,6	12666	76
3	0,8	13242	77
4	1,3	14297	74
5	1,7	16221	78

Из таблицы следует, что емкость увеличивается с увеличением толщины покрытия, тангенс угла потерь изменяется не существенно.

Для оценки влияния анодного тока на величину емкости и тангенс угла потерь танталовых пластины с рутениевым покрытием, катодные обкладки конденсаторов подвергли воздействию обратной полярности в 38 % серной кислоте при $U=+3В$; $I=180$ мА, время воздействия $t=10$ мин. Результаты измерений емкости и тангенса угла потерь представлены в таблице 19.

Таблица 19. Зависимость емкости и тангенса угла потерь от толщины покрытия оксидированных образцов после воздействия обратной полярности.

№ катода	Толщина покрытия, мкм	C, мкФ	tgδ, %
1	0,5	17886	51
2	0,6	21666	47
3	0,8	20711	50
4	1,3	21465	45
5	1,7	23534	52

Из таблицы 19 следует, что наложение на пластины катодных обкладок с рутениевым покрытием тока обратной полярности в сернокислом электролите приводит к увеличению емкости катодных пластин и снижению тангенса угла потерь, причем тангенс угла потерь практически не меняется в зависимости от

толщины рутениевого покрытия; за счет образования при этом композиционного материала тантал-рутение – оксид рутения.

Измерения емкости и тангенса угла потерь относительно пористого анода ($C_{ан} = 26947$ мкФ, $tg\alpha = 78$) в зависимости от величины напряжения, обратной полярности 10 до 100 В, при силе тока $I = 180$ мА, время воздействия $t = 10$ мин. приведено в таблице 20.

Таблица 20. Зависимость емкости катодной обкладки от напряжения оксидирования

№ опыта	Напряжение, В	C, мкФ	tg δ , %
1	5	16297	74
2	10	23111	47
3	20	24609	50
4	30	22838	48
5	40	25343	48
6	50	25759	50
7	70	26788	52
8	80	26,487	52
9	100	26760	51

Из таблицы 20 следует, что повышение величины обратного напряжения от 10 до 40 -50 В приводит к увеличению емкости катодной пластины конденсатора до величины близкой емкости пористого анода (26947 мкФ), при дальнейшем увеличении напряжения вплоть до 100 В, ёмкость остается практически постоянной близкой к емкости пористого анода, что по-видимому связано с прекращением роста пленки оксида рутения на поверхности рутениевого покрытия. Тангенс угла потерь практически не меняется при изменении величины напряжения обратной полярности.

Образцы (9 шт.) плоской танталовой катодной обкладки конденсатора, из

композитного материала, состоящего из тантала с рутениевым покрытием, нанесенным гальваническим способом до и после анодного оксидирования в серной кислоте при различных условиях были подвергнуты испытаниям на оценку катодной ёмкости в 38 %-ной серной кислоте, относительно танталового объёмно-пористого анода ёмкостью 27612 мкФ на установке QuadTech 7600 Prehion LCR Meter. Результаты представлены в таблице 21.

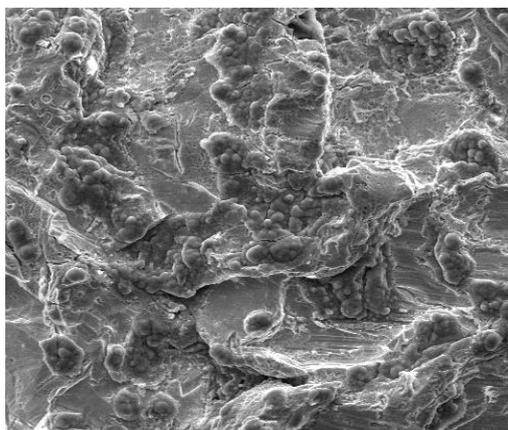
Таблица 21. Влияние толщины покрытия и параметров оксидирования на ёмкость катодных обкладок

№ образца	Результаты испытаний образцов плоской танталовой катодной обкладки рутениевым покрытием							
	До оксидирования			После оксидирования				
	Толщина покрытия, мкм	Ёмкость Конденсатора, С, мкФ	Тангенс угла потерь, %	Условия оксидирования: * В мА мин.			Ёмкость конденсатора С, мкФ	Тангенс угла потерь, %
1	0,5	11561	70	80	150	5	23364	56
2	1,0	12666	65	30	180	10	23654	64
3	1,3	17632	77	50	190	20	26.385	46
4	3,5	19843	74	40	200	15	26280	50
5	1,9	17913	78	50	200	10	24787	58
6	3,4	19685	58	20	250	5	25992	66
7	2,5	18785	69	5	300	5	25675	65
8	4,5	20657	73	50	500	10	26838	70
9	2,9	18354	71	100	100	5	26450	63

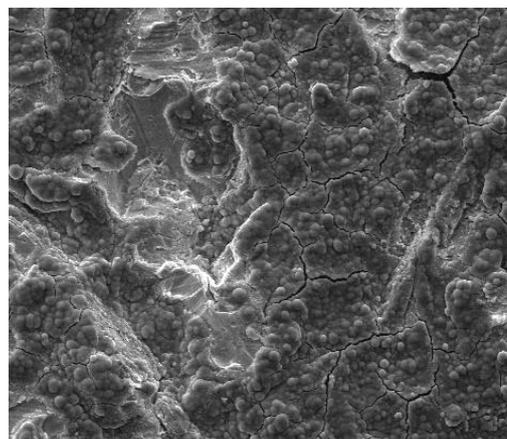
* Условия оксидирования: напряжение В, сила тока мА, время минут. Для измерений использован анод диаметром 32мм, высотой 4мм.

Из таблицы 21 следует, что во всех случаях нанесение рутениевого покрытия с последующим оксидированием приводит образованию композиционного материала и существенному увеличению электрической ёмкости, которая становится близкой к ёмкости стандартного анода.

Таким образом оптимальный для получения катодных обкладок конденсатора является нанесение металлического рутениевого покрытия на танталовую фольгу или внутреннюю поверхность корпусов конденсаторов толщиной 2-3 мкм с последующей электрохимической обработкой током обратной полярности при напряжении 30-50 В и силе тока 150-300 мА. При этом поверхность катодной обкладки может существенно увеличиться как за счет растворения части рутениевого покрытия, так и за счет образования кристаллов оксида рутения, обладающих более разветвленной микро поверхностью рис.3.5.



а



б

Рисунок 3.5. Танталовой пластины с рутениевым покрытием толщиной 2,9 мкм до (а) и после (б) электрохимического оксидирования

Результаты анализа состава покрытия на поверхности катодной обкладки, полученные с помощью растрового электронного микроскопа приведенные на рис. 3.6 показывают, что при обработке образцов катодных обкладок с рутениевым покрытием током обратной полярности, в составе покрытия

появляется 26,65 % ат. кислорода, что свидетельствует об образовании на поверхности оксида рутения.

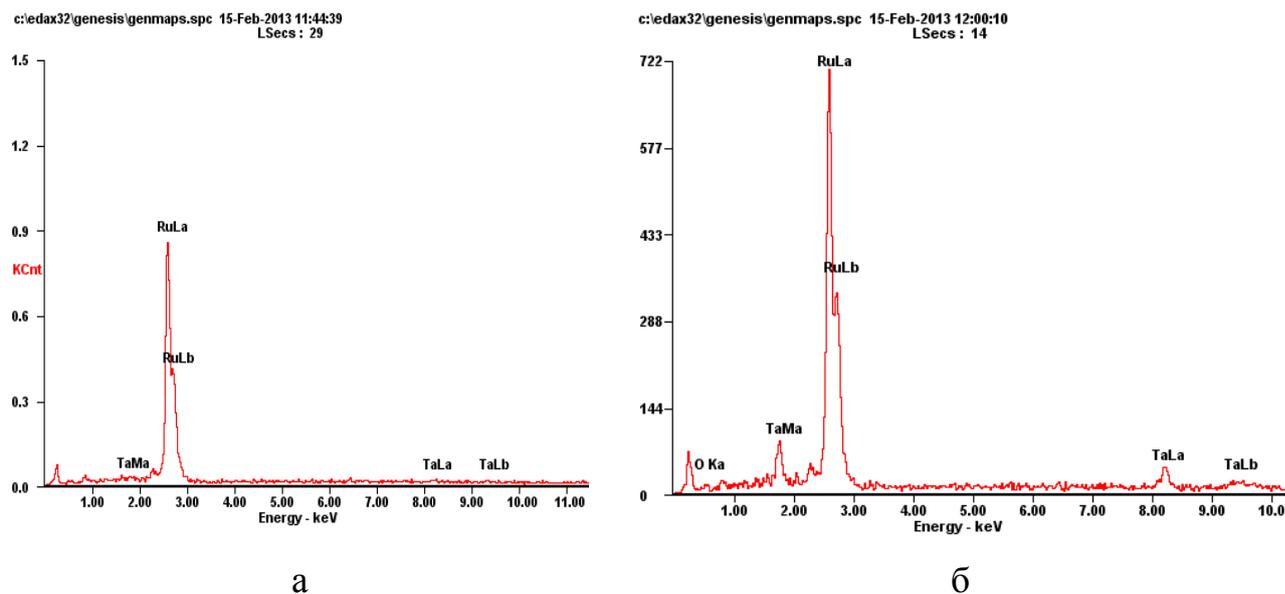


Рисунок 3.6 Состав рутениевого покрытия толщиной 1,9 мкм на танталовой основе до (а) и после (б) электрохимического оксидирования в растворе серной кислоты при напряжении 50 В и силе тока 200 мА в течение 10 минут

Обобщив вышеуказанные результаты можно сделать вывод, что для подготовки поверхности плоских танталовых катодов перед нанесением покрытия эффективна пескоструйная обработка с последующим травлением в смеси азотной и плавиковой кислот. Установлено, что нанесение на такую поверхность рутениевого металлического покрытия и его последующее оксидирование приводят к существенному повышению емкости конденсаторов. Однако, при изменении конструкции конденсаторов, а именно переходе от плоских катодных обкладок в виде пластин к цилиндрическим катодам, которыми непосредственно является сам корпус конденсатора, применение пескоструйной обработки перед нанесением рутениевого покрытия не всегда является оптимальным. Поэтому было изучено влияние способа подготовки поверхности перед нанесением рутениевого покрытия на рабочие параметры конденсаторов.

Далее основное внимание было уделено разработке эффективных танталовых объемно-пористых электролитических конденсаторов, а именно изучению влияния способа изготовления и состава покрытия на поверхности

катодных обкладок конденсаторов на их электротехнические и эксплуатационные параметры.

На внутреннюю поверхность 5-цилиндрических танталовых цилиндрических корпусов конденсаторов диаметром 7 мм и высотой 27 мм после пескоструйной обработки корундовым порошком и травления в смеси азотной и плавиковой кислот (№ 1-5) гальваническим методом было нанесено рутениевое покрытие толщиной 2,7-3,4 мкм, На внутреннюю поверхность других 5 образцов (6-10) 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 1200-1300°С, а после травления также были нанесены рутениевые покрытия. Условия нанесения рутениевого покрытия на внутреннюю поверхность танталового корпуса конденсаторов из электролита, содержащего рутений в виде аммонийной соли биядерного нитридоаквахлоридного комплекса (NH₄)₃[Ru₂N(H₂O)₂Cl₈] - 10,0-20,0 г/л, H₂SO₄ -5,0-20 г/л и NH₂SO₃H-10-30, после пескоструйной обработки и нанесения танталового порошка, припечённого в вакууме, приведены в табл. 22.

Таблица 22. Условия нанесения рутениевых покрытий на внутреннюю поверхность танталовых корпусов конденсаторов

№ п/п	Катодная плотность тока, А/дм ²	Температура, °С	Толщина покрытия, мкм	Параметры травления тантала
1	10,0	55	2,75	25°С, 30 сек, HF-10%
2	3,5	50	3,91	30°С, 20 сек., HF-10%
3	8,0	60	2,88	30°С, 50 сек., NH ₄ F-10%
4	15,0	40	3,45	25°С, 60 сек., HF-10%
5	12,0	50	2,86	25°С, 20 сек., HF-20%
6	3,5	40	3,22	30°С, 30 сек., HF-10%
7	4,5	45	3,12	25°С, 40 сек., HF-10%
8	2,5	50	3,35	25°С, 20 сек., HF-20%

№ п/п	Катодная плотность тока, А/дм ²	Температура, °С	Толщина покрытия, мкм	Параметры травления тантала
9	3,5	60	5,0	25°С, 60 сек., HF-10%
10	8,0	50	2,75	35°С, 25 сек., HF-15%

Образцы танталовых катодных обкладок в виде цилиндрического корпуса конденсатора с рутениевым покрытием, полученные в условиях, приведённых в таблице 22, а также их образцы после анодного оксидирования в растворе серной кислоты, были подвергнуты испытаниям на оценку катодной ёмкости в 38 %-ной серной кислоте, относительно стандартного танталового объёмно-пористого анода ёмкостью 4900 мкФ на установке QuadTech 7600 Prehion LCR Meter. Результаты представлены в таблице 23.

Таблица 23. Результаты испытаний образцов катодной обкладки в виде танталового корпуса конденсатора с рутениевым покрытием

Образец №	До оксидирования			После оксидирования		
	Толщина покрытия , мкм	Ёмкость конденсатора, мкФ	Танген с угла потерь, %	Условия оксидирования: В мА мин.	Ёмкость конденсатора, мкФ *	Тангенс угла потерь, %
а) образцы после пескоструйной обработки и травления с последующей промывкой						
1	2,73	1204	29	60 150 20	2800	31
2	3,91	4050	63	40 280 10	4950	36
3	2,88	2305	67	50 190 20	4488	46
4	3,47	2769	76	40 300 5	4730	80
5	2,86	2594	72	50 200 10	5233	38
б) образцы после нанесения суспензии танталового порошка с последующим спеканием и травления						
6	3,4	3913	43	20 250 5	5675	36
7	2,5	4142	42	50 300 5	5741	36

8	4,5	3658	54	10 300 10	5640	37
9	2,9	3881	46	100 100 5	5586	39
10	2,7	3848	53	40 200 10	5753	41
* для измерений использован анод диаметром 4.3мм, высотой 12мм.						

У всех образцов как после пескоструйной обработки (а), так и после нанесения подслоя танталового порошка при анодном оксидировании в серной кислоте (таблица 23) наблюдается существенное увеличение катодной ёмкости, которая приближается, а у образцов (б) с оксидированным покрытием даже превосходит ёмкость объёмно-пористого анода.

Указанные выше технические результаты можно объяснить получением высокоразвитой поверхности катодной обкладки при проведении подготовительных технологических операций пескоструйной обработки, нанесения слоя припеченного танталового порошка и травления, способствующих развитию поверхности и хорошей адгезии рутениевого покрытия к танталу. Из таблицы 23 также следует, что у образцов с припеченным слоем танталового порошка емкость и тангенс угла потерь имеют близкие величины, как после нанесения покрытия, так и после оксидирования. В то время как у образцов, полученных с применением пескоструйной обработки значения емкости и тангенса угла потерь могут существенно различаться. Это может быть связано с трудностью получения одинаковой структуры при пескоструйной обработке внутренней поверхности корпуса конденсатора.

Для оценки влияния состава покрытия на электротехнические параметры при экстремальных температурах были изготовлены образцы с покрытием из рутения, оксида рутения и покрытием из оксида рутения-палладия.

Исследования проводили на образцах цилиндрических танталовых корпусов конденсаторов-катодов, на внутреннюю поверхность которых был нанесен подслоя танталового порошка с удельной площадью поверхности 0,5-2,0 м²/г в

виде спиртовой суспензии с последующим спеканием в вакууме обычно при температуре 1300-1350°C. Далее после химического травления на внутреннюю поверхность гальваническим методом наносили рутениевое покрытие толщиной 3,0-3.4 мкм. После нанесения рутениевого покрытия танталовые катоды корпуса конденсаторов с Ru покрытием подвергали термообработке в вакууме при 1300⁰ С в течение 10-15 минут. После этого, половину образцов подвергали электрохимическому оксидированию в растворе 38% серной кислоты при напряжении 50 В и токе 20 мА в течение 10 минут. На часть образцов, после оксидирования рутениевого покрытия, гальваническим методом наносили покрытие из металлического палладия толщиной 1,2-1.5 мкм.

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. Причем, чем больше толщина палладиевого покрытия, тем меньше удельная поверхность и соответственно емкость катодных обкладок.

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: $T_{cp} = -60^{\circ}C$;

выдержка при температуре 2 часа; испытания проводили по методу 203-1 ГОСТ РВ 20.57.416-98. Измеренные параметры конденсаторов приведены в таблице 24.

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 24).

Таблица 24. 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: $T_{cp} = 125^{\circ}C$;

выдержка при температуре 2 часа; испытания проводили по методу 201-1 ГОСТ РВ 20.57.416-98. Измеренные параметры приведены в таблице 25.

Таблица 25. Изменение емкости корпусов конденсаторов после выдержки при температуре +125°С, 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%
12	Ta/Ru/RuO ₂	2104	2427	15,35%
8	Ta/RuO ₂ /Pd*	1967	2442	24,15%
6	Ta/RuO ₂ /Pd*	1666	2243	24,63%
7	Ta/RuO ₂ /Pd*	1898	2367	24,71%
9	Ta/Ru	1889	2286	21,02%
11	Ta/Ru	1843	2264	22,84%
13	Ta/Ru	1900	2368	24,63%

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.

По полученной технологии изготовлены танталовые конденсаторы с новым катодом в сравнении с конденсаторами изготовленными по текущей технологии. Проведены сравнительные испытания на безотказность длительностью 1000 часов. Приведена основная динамика изменений электропараметров в течении 120 час. Результаты изготовления и испытаний в течение 120 час. приведены на рисунке 3.7.

Изменение коэффициента реализации анодной емкости в процессе испытания конденсаторов K52-18 16Вх2200мкФ изготовленных по программе 33-59/13 приведено на рисунке 3.8.

Изменение коэффициента реализации анодной емкости конденсаторов K52-18 16Вх2200мкФ после сборки и после испытаний 120ч. в нормальных условиях (для №1Ур, №3,4,5Кр, №6,7,8Т — время испытаний 96 ч.) приведено

на рисунке 3.9. (№1Ур — корпус с суспензией и нанесенным рутением из р-ра соли ЗАО Уралинтех (вакуумное вжигание при $T=900^{\circ}\text{C}$, 30 мин.), №3,4,5Кр - корпус с суспензией и нанесенным рутением из р-ра гидроксихлорида рутения Красноярск (вакуумное вжигание при $T=900^{\circ}\text{C}$, 30 мин.), №6,7,8Т - корпус с суспензией изготовленный по действующей технологии).

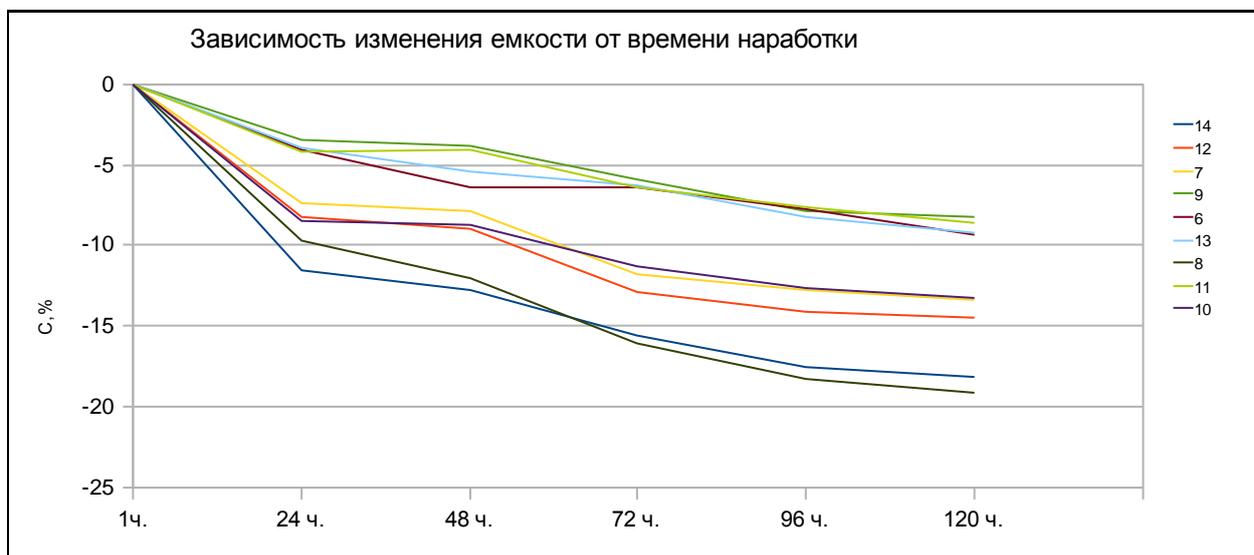
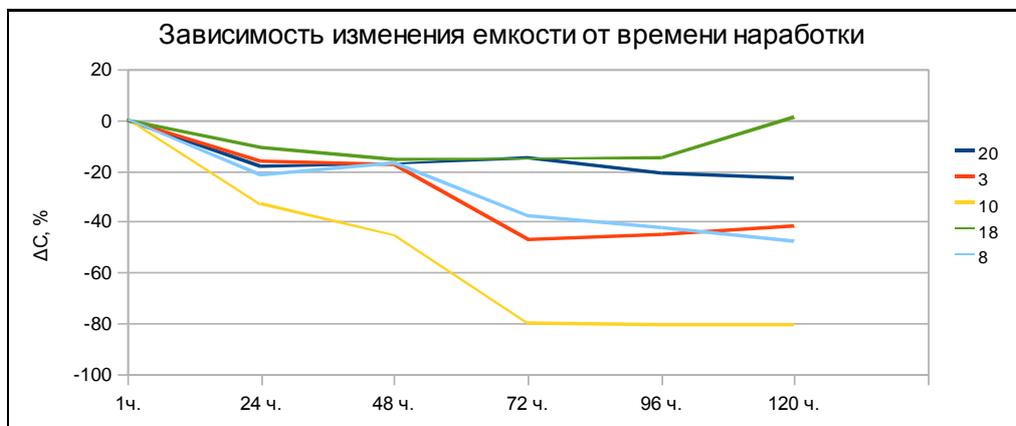


Рисунок 3.7 Зависимость изменения емкости конденсторов К52-18 16Вх2200мкФ от времени наработки.

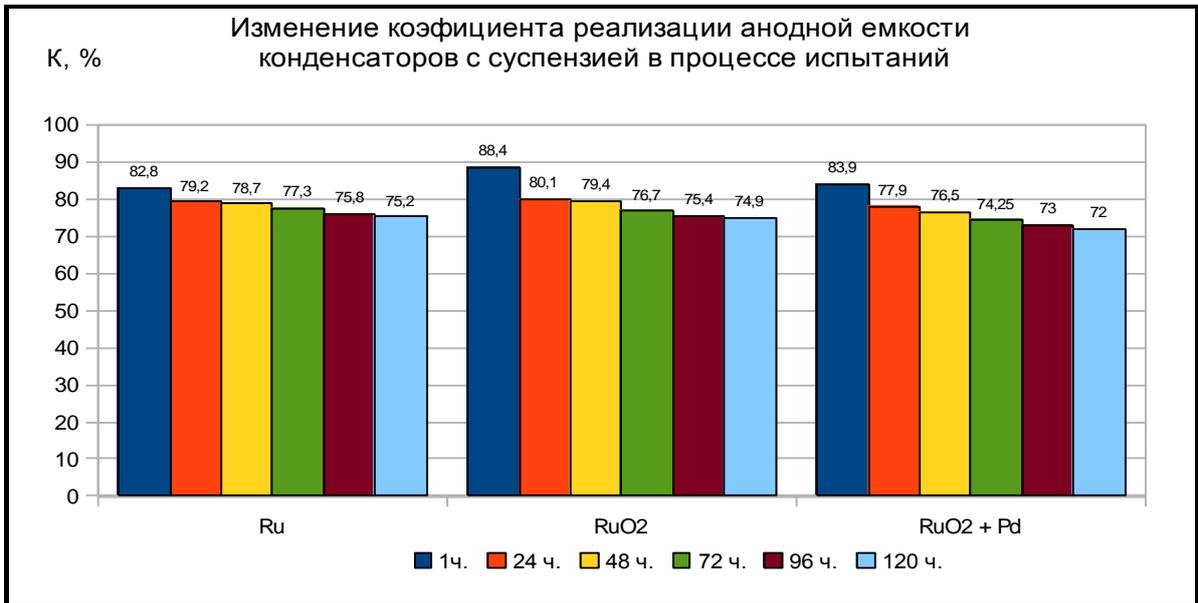
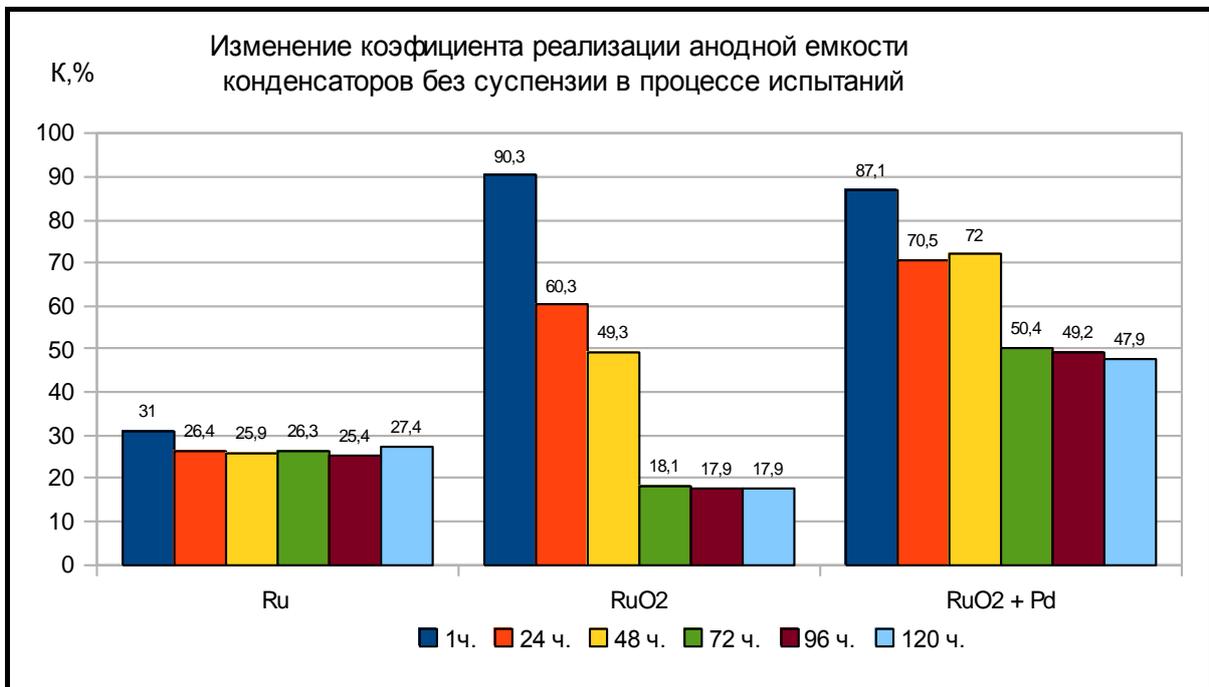


Рисунок 3.8 Изменение коэффициента реализации анодной емкости в процессе испытания конденсаторов К52-18 16Вх2200мкФ



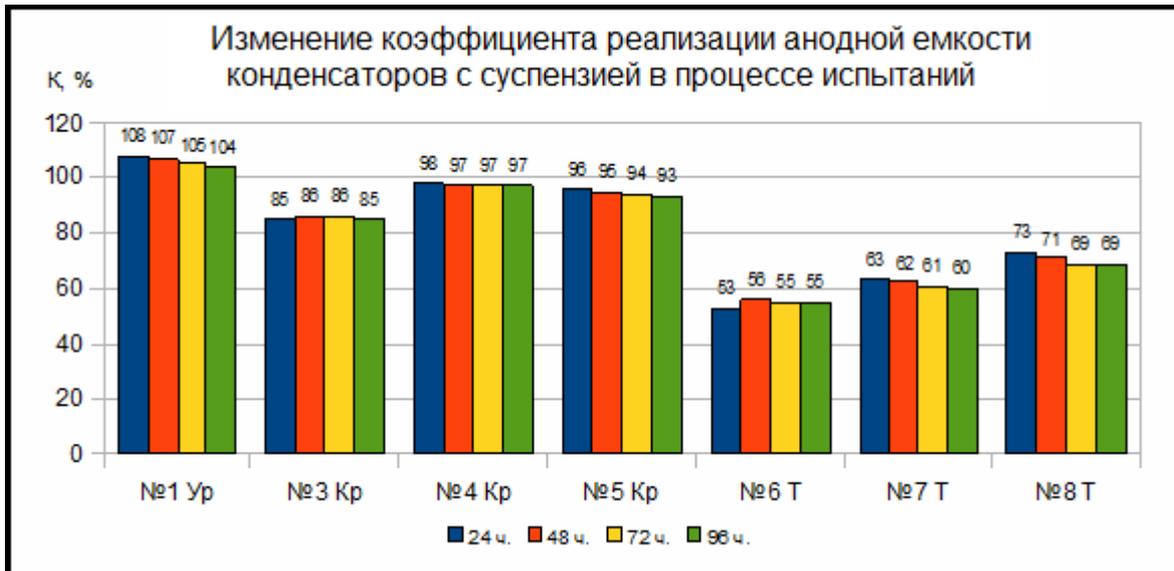


Рисунок 3.9 изменение коэффициента реализации анодной емкости конденсаторов К52-18 16Вх2200мкФ после сборки и после испытаний 120ч

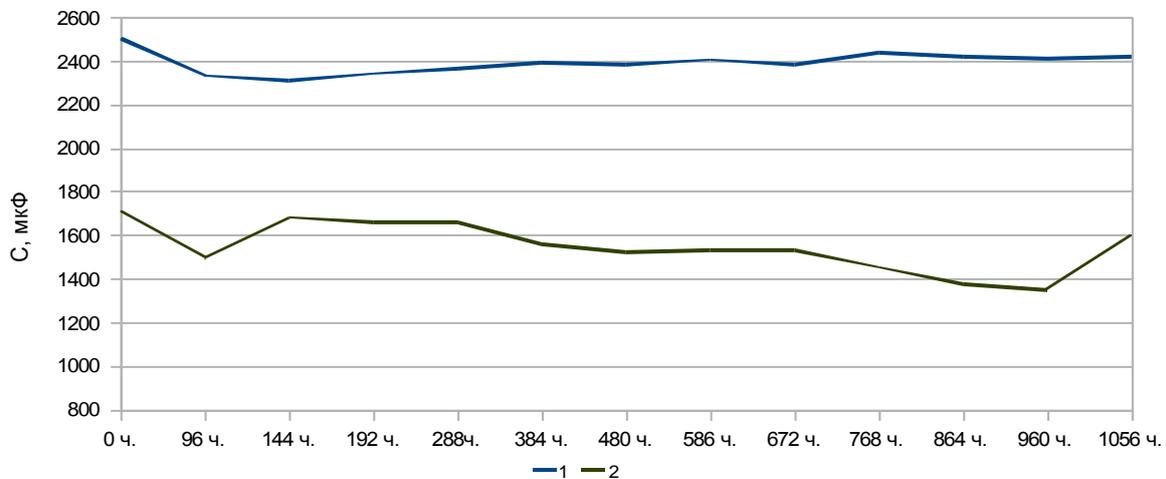


Рисунок 3.10 Изменение емкости конденсаторов К52-18 16Вх2200мкФ в процессе испытаний при температуре 125⁰С.

Результаты испытаний конденсаторов К52-18 положительные. Конденсатор с меньшим процентом реализации катодной емкости (образец № 2). Из анализа рисунка 3.10 прирост реализации анодной емкости (образец 1) за счет созданного катода композиционного материала тантал-рутений –оксид рутений 32%.

Заключение по главе 3

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

Были определены требования к порошкам по дисперсности и морфологии, химической чистоте с целью создания конденсаторов нового поколения. 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. В процессе испытаний в качестве эталона были использованы лучшие танталовые порошки, производимые мировым лидером фирмой «Starck». Сравнялись электрические характеристики конденсаторов, полученных из нанопорошков и порошков фирмы «Starck». Достигнутые характеристики конденсаторов из нанопорошков, полученные нами, оказались выше. Особенно заметны успехи, связанные с токами утечки, которые были в 5 раз ниже, чем на порошках известной фирмы «Starck». 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 по работе с электролитическими порошками в условиях действующего производства ОАО «Элеконд», которые являются основой технологии по созданию микроминиатюрного объемно пористого анода (рисунок 3.11) из танталовых нанопорошков с высокими удельными характеристиками.



Рисунок 3.11 Аноды танталовых конденсаторов (внешний вид)

В результате проделанной работы были разработаны:

1. Режимы прессования нанокристаллических агломерированных порошков тантала различной дисперсности
2. Определен новый тип связки на основе соединений фтора для прессования и предохранения от атмосферных воздействий нанокристаллических порошков тантала.
3. Новые технологические режимы спекания анодов танталовых конденсаторов из агломерированных нанокристаллических порошков тантала.
4. Технологические режимы оксидирования, отмывки и сушки анодов из агломерированных нанокристаллических порошков тантала.
5. Технологические инструкции по применению агломерированных нанокристаллических порошков тантала в условиях действующего производства.
6. Разработаны и утверждены технические условия для агломерированных нанокристаллических порошков тантала.

Результаты проведенных исследований позволили провести работы по применению агломерированных нанокристаллических порошков тантала для создания анодов новых типов тонкопленочных конденсаторов. В ОАО «Элеконд» проведена оценка использования нанокристаллических танталовых порошков ЭНП-30,-50,-80,-100 в технологическом процессе изготовления анодов конденсаторов серии К53-69: изготовлены конденсаторы, проведены испытания. Результаты испытаний – положительные.

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.).

7. Разработан процесс электрохимического нанесения тонких слоев рутения на танталовые подкладки, используемые в производстве объемно пористых конденсаторов.
8. 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.

9. С помощью исследований на растровом электронном микроскопе обнаружено увеличение удельной поверхности катодной обкладки при нанесении на ее поверхность рутения и особенно при последующем оксидировании рутениевого покрытия, что в результате и приводит к существенному росту емкости катодных обкладок.

На способ изготовления катодной обкладки танталового объемно-пористого конденсатора выдан патент № 2538492 (приоритет изобретения 06 августа 2013 г., зарегистрирован 27 ноября 2014 г.).

10. Результаты, полученные при выполнении данной работы, могут быть использованы как при производстве уже существующих танталовых конденсаторов, так и при разработке их новых конструкций.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Без тантала невозможен выпуск никакой высокотехнологичной продукции. К примеру, современный облик и технические характеристики сотовый телефон приобрел благодаря использованию в его схемах электронных компонентов, изготовленных из тантала.

Переход электроники на микро и наноуровень требует миниатюризации соответствующих дискретных элементов. В производстве танталовых конденсаторов миниатюризации можно достичь путем увеличения удельной поверхности порошков. Это привело к тому, что в производстве танталовых конденсаторов стали применять ультрадисперсные и наноразмерные порошки, получаемые металлотермическим способом в расплаве солей. Конденсаторы, изготавливаемые из таких порошков имеют высокие значения тепловых потерь, характеризуемых повышенными величинами токов утечки ($\text{tg } \delta = \omega \times CR$). Высокие тепловые потери приводят к тому, что конденсаторы имеют тенденцию к самопроизвольному возгоранию из-за срабатывания дефектной структуры исходного порошка. Подобный эффект недопустим при работе военной и космической аппаратуры. Гонка по дальнейшему увеличению объемной эффективности подобных конденсаторов прекратилась.

ООО «Технологии тантала» были получены бездефектные нанокристаллические порошки тантала по новой электрохимической технологии. Эти порошки были исследованы и испытаны на ОАО «Элеконд» на предмет их использования в конденсаторах. Испытания показали, что токи утечки в конденсаторах из таких порошков на порядок ниже, чем в конденсаторах аналогичных номиналов из порошков фирмы «Starck». Существующие танталовые конденсаторные порошки производства Германии и Китая не позволяют получать конденсаторы с более лучшими электропараметрами, а именно, снижать токи утечки.

Нанесение композиционного материала тантал-рутений – оксид рутений покрытия на внутреннюю поверхность корпуса танталового конденсатора с

припеченным танталовым порошком существенно увеличивает электрическую емкость и позволяет получить конденсаторы со стабильными свойствами при пониженных и повышенных температурах эксплуатации.

Бездефектные нанокристаллические порошки тантала являются компонентной базой по созданию новых классов танталовых конденсаторов, в которых указанные недостатки будут сведены к минимуму и дальнейшая миниатюризация со значительно лучшими характеристиками продолжится. Танталовые нанокристаллические порошки позволят разработать конденсаторы с габаритными размерами в 5 раз меньшими по отношению к существующему уровню. Более аморфная оксидная пленка позволит увеличить ресурс работы новых конденсаторов в 2-5 раз. Уровень отказов при этом понизится. Танталовые нанокристаллические порошки обеспечат новый уровень в технологическом прогрессе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Krishnan R.R., Gopchandran K.G., Mahadevan Pillai V.P., Ganesan V., Sathe V. Microstructural, optical and spectroscopic studies of laser ablated nanostructured tantalum oxide thin films // Applied Surface Science. – 2009 – V. 255 – P. 7126-7135.

2. Barr J. L., Axelbaum R. L. and Macias M. E. Processing Salt-encapsulated Tantalum Nanoparticles for High Purity, Ultra High Surface Area Applications // Journal of Nanoparticle Research – 2006 – V.8(1) – P. 11-22.

3. Pat. 6193779-B1 US, B 22 F 3/02; C 22 B 34/24. - Publ. Feb. 27. 2007.

4. Pat. 6173363-B1 US, B 22 F 9/22. - Publ. Jan. 09. 2001.

5. Киффер Р., Браун Х. Ванадий, ниобий, тантал. - М.: Металлургия, 1968.- 311 с.

6. Pat. 6238456-B1 US, B 22 F 3/12; C 22 C 1/06. - Publ. May. 29. 2001.

7. Pat. 4149876-B1 US, B 22 F 9/00. - Publ. Apr. 17. 1976.

8. Pat. 5605561-B1 US, B 22 F 9/20. - Publ. Feb. 25. 1997.

9. Пат. 2242329 РФ, В 22 F 9/18. Способ получения порошка тантала / Ю.Е. Маркушкин, В.Д. Азаров, Н.М. Ермолаев, А.Л. Небера. - Оpubл. 20.12.04 с приоритетом от 16.07.02.

10. Орлов В.М. Исследование и разработка материалов на основе тантала и ниобия для электронной техники. – Автореферат дис. на соиск. уч.ст. д-ра техн. наук. Санкт-Петербург, 2000 г.

11. Н. В. Исаева, Ю. В. Благовещенский, Ю. И. Мельник, Н. В. Благовещенская. Танталовые и ниобиевые нанопорошки для создания пористых материалов. – Тезисы доклада. Международный форум по нанотехнологиям, Москва, 2009 г.

12. Горелик С.С., Скаков Ю.А., Расторгуев Л.Н. Рентгенографический и электроннооптический анализ: Учеб. пособие для вузов.- Изд.3-е, - М.:МИСИС, 1994. - 328с.

13. Гибало И.М. Аналитическая химия ниобия и тантала. М: Наука., 1967. - 352 с.
14. Миркин Л.И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. М: ФизматГИЗ., 1961., 864 с.
15. Рассеяние света в твердых телах, (под ред. М. Кардоны) - М.:Мир, 1979.- 392 с.
16. Dobal P. S., Katiyar R. S., Jiang Y., Guo R., and Bhalla A. S. J. Micro-Raman scattering and x-ray diffraction studies of $(\text{Ta}_2\text{O}_5)_{1-x}(\text{TiO}_2)_x$ ceramics // Appl. Phys. – 2000 – №87 – P. 8688-8694.
17. Chen Y., Fierro J.L.G., Tanaka T., and Wachs I. E. Supported Tantalum Oxide Catalysts: Synthesis, Physical Characterization, and Methanol Oxidation Chemical Probe Reaction // J. Phys. Chem. B, - 2003 - №107 (22) – P. 5243–5250.
18. Chaneliere C., Four S., Autran J. L., Devine R. A. B., and Sandler N. P. Properties of amorphous and crystalline Ta_2O_5 thin films deposited on Si from a $\text{Ta}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$ precursor// J. Appl. Phys. – 1998 – 83 - P. 4823.
19. Krishnan R.R., Gopchandran K.G., Mahadevan Pillai V.P., Ganesan V., Sathe V. Microstructural, optical and spectroscopic studies of laser ablated nanostructured tantalum oxide thin films // Applied Surface Science. – 2009 – V. 255 – P. 7126-7135.
20. Barr J. L., Axelbaum R. L. and Macias M. E. Processing Salt-encapsulated Tantalum Nanoparticles for High Purity, Ultra High Surface Area Applications // Journal of Nanoparticle Research – 2006 – V.8(1) – P. 11-22.
21. Леонтьев Л.И., Костылев В.А., Чебыкин В.В., Каримов Р.С., Панов Г.А. Электрохимическая технология производства нанопорошков металлов, 3-я Всероссийская конференция НАНО-2009, Екатеринбург, 20-24 апреля 2009 г., Тезисы докладов, с. 562-564.
22. Diffrac^{Plus}: Eva Bruker AXS GmbH, Ostliche. Rheinbruckenstraße 50, D-76187, Karlsruhe, Germany. 2008
23. Powder Diffraction File PDF2 ICDD Release 2007.

24. Diffrac^{Plus}: Topas Bruker AXS GmbH. Ostliche. Rheinbruckenstraße 50. D-76187. Karlsruhe. Germany. 2008.

25. Методика выполнения измерений электрических характеристик: удельного заряда и удельного тока утечки нанокристаллических танталовых порошков ЭНП, разработанная и утвержденная от 2011г.

26. ГОСТ 23148 – 98 (ИСО 3954-77) Порошки, применяемые в порошковой металлургии. Отбор проб.

23. Шибаев С.С., Шибаева Т.В., Венедиктова И.П., Григорович К.В. Определение форм присутствия кислорода в наноразмерных порошках методами газового анализа. Всероссийская конференция «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества» Москва, 16 - 20 ноября 2009 г., Тезисы докладов, с. 71.

24. Обголец О.Я., Березко В.В., Фролова Л.М., Добрусин С.Ю., Шевляков В.В. Оценка количества кислорода, содержащегося в оксидных пленках танталовых порошков // Цветные металлы, №6, с. 94-96 (2004).

25. Samaranch B., Ramírez de la Piscina P., Clet G., Houalla M., Gélin P., and Homs N. Synthesis and Characterization of Ta₂O₅-ZrO₂ Systems: Structure, Surface Acidity, and Catalytic Properties// *Chem. Mater.* - 2007 – V.19 (6) – P. 1445–1451.

26. M. H. Brodsky, in *Light Scattering in Solids: Raman scattering in amorphous semiconductors*, edited by M.Cardona (Springer-Verlag, Berlin, 1981), p. 205.

27. Кардона М. Рассеяние света в твердых телах, - М.:Мир, 1979. - 392 с.

28. Maeng S., Axe L., Tyson T., and Jiang A. An Investigation of Structures of Thermal and Anodic Tantalum Oxide Films // *Journal of The Electrochemical Society*, - 2005 – V.152 (2) – P. B60-B64.

29. Chaneliere C., Four S., Autran J. L., Devine R. A. B., and Sandler N. P. Properties of amorphous and crystalline Ta₂O₅ thin films deposited on Si from a Ta(OC₂H₅)₅ precursor// *J. Appl. Phys.* – 1998 – V.83, P. 4823.

30. Шамрай В.Ф., Вархульска И.К., Аракчеев А.В., Гринвич В.В. Магнитные свойства и кристаллическая структура β-Ta // *Кристаллография*, - 2004 – Т.49, с.1025-1030.

31. М.Е.Перфилов, З.А.Лузянина. Изучение электрокинетических явлений в дисперсиях с содержанием тяжелых металлов и их карбидов / Вестник-Новосибирского государственного аграрного университета, 2006, №5, с.48-52.

33. Г.А.Чиганова. Получение дисперсных систем с фрактальными агрегатами наночастиц серебра / Journal of Siberian Federal University. Engineering and Technologies 2008, N 2, p. 155-161.

34. Е.Д.Щукин, А.В.Перцев, Е.А.Амелина. Коллоидная химия. М.: Высшая школа, 2004. 446с. [4] С.С.Духин, Б.В.Дерягин. Электрофорез. М: Наука. 1976. 332с.

35. Электрофоретическое осаждение металла полимеров. Киев: Наукова думка, 1976. С.17.

36. Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. К.П.Мищенко и А.А.Равделя. Из-во «Химия». Ленинградское отделение 1972. 200с.

37. T.Shina nouchi, Tables of Molecular Vibrational Frequencies, Consolidated Volume 1, Natl.Stad. Ref. Data Ser. Natl, V 39, 1972p.

38. Миркин Л.И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. М: ФизматГИЗ., 1961., 864 с.

39. Рассеяние света в твердых телах, (под ред. М. Кардоны) - М.:Мир, 1979.- 392 с.

40. М.Е.Перфилов, З.А.Лузянина. Изучение электрокинетических явлений в дисперсиях с содержанием тяжелых металлов и их карбидов / / Вестник-Новосибирского государственного аграрного университета, 2006, №5, с.48-52.

41. Г.А.Чиганова. Получение дисперсных систем с фрактальными агрегатами наночастиц серебра / Journal of Siberian Federal University. Engineering and Technologies 2008, N 2, p. 155-161.

42. Е.Д.Щукин, А.В.Перцев, Е.А.Амелина. Коллоидная химия. М.: Высшая школа, 2004. 446с.

43. С.С.Духин, Б.В.Дерягин. Электрофорез. М: Наука. 1976. 332с.

44. Электрофоретическое осаждение металла полимеров. Киев: Наукова думка, 1976. С.17.
45. Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. К.П.Мищенко и А.А.Равделя. Из-во «Химия». Ленинградское отделение 1972. 200с.
46. T.Shina nouchi, Tables of Molecular Vibrational Frequencies, Consolidated Volume 1, Nate.Stad. Ref. Data Ser. Nate, В 39, 1972р.
47. Орлов В.М., Прохорова Т.Ю., Сухоруков В.В. и др. Тез. докл. симпозиума, 1996. Москва. 4. II. – М., 1996. – С. 73-74.
48. Леонтьев Л.И., Костылев В.А., Лисин В.Л. и др. Тез. докл. 2го международного форума по нанотехнологиям «Rusnanotech» 2009. Москва. – С. 380-382.
49. Гибало И.М. Аналитическая химия ниобия и тантала. М: Наука., 1967., 352 с.
50. Krishnan R.R., Gopchandran K.G., MahadevanPillai V.P., et.al. Microstructural, optical and spectroscopic studies of laser ablated nanostructured tantalum oxide thin films // Applied Surface Science. – 2009 - № 255 – P. 7126-7135.
51. Рассеяние света в твердых телах, (под ред. М.Кардоны) – М.: Мир, 1979.- 392 с.
52. Dobal P.S., Katiyar R. S., Jiang Y., Guo R., and Bhalla A.S.J. Micro-Raman scattering and x-ray diffraction studies of $(\text{Ta}_2\text{O}_5)_{1-x}(\text{TiO}_2)_x$ ceramics // Appl. Phys. – 2000 - №87 – P. 8688-8694.
53. Chen Y., Fierro J.L.G., Tanaka T., and Wachs I. E. Supported Tantalum Oxide Catalysts: Synthesis, Physical Characterization, and Methanol Oxidation Chemical Probe Reaction // J. Phys. Chem. B, – 2003 – № 107 (22) – P 5243-5250.
54. Samaranch B., Ramirez de la Piscina P., Clet G., Houalla M., Gelin P., and Homs N. Synthesis and Characterization of $\text{Ta}_2\text{O}_5\text{-ZrO}_2$ Systems: Structure, Surface Aciditi, and Catalytic Properties// Chem. Mater. – 2007 – 19 (6) – P. 1445-1451.

55. Жабрев В.А., Быстров Ю.А., Ефименко Л.П., и др. Влияние термообработки на структуру пленок оксида тантала, выращенных на титане// ПЖТФ – 2004 – Т.30, № 10 – с.1-5.

56. Chanelitere C., Four S., Autran J.L., Devine R. A. B., and Sandler N. P. Properties of amorphous and crystalline Ta₂O₅ thin films deposited on Si from a Ta(OC₂H₅)₅ precursor// J. Appl. Phys. – 1998 - 83 – P. 4223.

57. Chaneliere C., Autran J.L., Devine R.A.B., Balland B. Tantalum pentoxide (Ta₂O₅) thin films for advanced dielectric applications // Materials Science and Engineering: R: Repopts, – 1998 – 22(6) – P.269-322.

58. S.P. Garg., N. Krishnamurthy ,and A. Awasthi, M. Venkatraman The O-Ta (Oxygen-tantalum) Sistem // Journal of Phase Equilibria Vol. 17 No. 1 1996 P.63-77.

59. Che-Chia Hu and Hsisheng Teng Influence of structural features on the protocatalytic activity of NaTaO₃ powdera from differentsynthesis methods // Applied Catalysis A: General Volume 331, 2007, Pages 44-50.

60. E.Atanassova, G. Augun, R. Turan, Tz. Babeva Structural and optical characteristics of tantalum oxide grown by pulsed Nd: YAG laser oxidation // J. Vac. Sci. Technol. A Volume 24, Issue 2, pp. 206-211 2006.

61. Robert Vaytai, Csaba Beleznai, Laszlo Nanai, Zoltan Gingl and Tomas F. George Nonlinear aspects of laser-driven oxidation of metals // Applied Surface Science Volume 106, 2 October 1996, Pages 247-257.

62. Металлургия редких металлов / Зеликман А.Н., Коршунов Б.Г. - М.: Металургия, 1991. - 430с.

63. Орлов В.М., Рюнгенен Т.И., Новичков В.Ю. Оптимизация пористой структуры анодов электролитических конденсаторов // Порошковая металлургия. – 1986. – № 11. – С. 27-31.

64. Рюнгенен Т.И., Орлов В.М. Реализация поверхности порошка в объемно-пористых анодах // Порошковая металлургия. – 1988. – № 11. – С. 71-76.

65. Старостин Сергей Петрович , Степанов Александр Викторович , Костылев Виктор Алексеевич , Боков Максим Сергеевич , Леонтьев Леопольд Игоревич , Лисин Вячеслав Львович , Петрова Софья Александровна. С пособ

изготовления анодов объемно- пористых электролитических конденсаторов
патент РФ № 2446499, 27.03.2012г

66. Степанов Александр Викторович , Коньшев Владимир Сергеевич ,
Цыплакова Людмила Николаевна , Старостин Сергей Петрович , Масалёв
Алексей Александрович Чесноков Юрий Александрович. Способ получения
катодной обкладки конденсатора и оксидно-полупроводниковый конденсатор
.Патент РФ № 2463679 от 10.10.2012.

67. Карабанов С.М., Локштанова О.Г. Исследование комплексного состава
сульфаматных электролитов рутенирования // ЖПХ.-2008. – Т. 18, вып. 6. -
С.961-964

68. 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

69. 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.

70. Давид Завацки и Дэвид Эванс . Конденсатор Тантал Гибрид с
увеличенным сроком службы. Evans Capacitor Company 72 Boyd Avenue East
Providence.

71. Tantalum Hybrid Butto, Proceedings of The 13th International Seminar on
Double Layer Capacitors and Hybrid Energy Storage Devices, 12/2003, Deerfield
Beach, Florida, USA.

72. David Čespiva. Characterization of an Evans Tantalum Hybrid Capacitor
THQA2016502 – 5 mF/ 16 Volts . Чешский Технический университет в Праге.

ПУБЛИКАЦИИ

Основное содержание диссертации достаточно полно отражено в 8 печатных работах, в том числе 5 - в журналах, рекомендованных ВАК.

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-рутений-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.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

**ПАТЕНТ**

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2446499

СПОСОБ ИЗГОТОВЛЕНИЯ АНОДОВ ОБЪЕМНО-ПОРИСТЫХ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИХ КОНДЕНСАТОРОВ

Патентообладатель(ли): *Открытое акционерное общество "Элеконд" (ОАО "Элеконд") (RU), Общество с ограниченной ответственностью "Технологии тантала" (ООО "Технологии тантала") (RU), Учреждение Российской академии наук Институт металлургии Уральского отделения РАН (ИМЕТ УрО РАН) (RU)*

Автор(ы): *см. на обороте*

Заявка № 2010144772

Приоритет изобретения **01 ноября 2010 г.**

Зарегистрировано в Государственном реестре изобретений Российской Федерации **27 марта 2012 г.**

Срок действия патента истекает **01 ноября 2030 г.**



*Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности*

Б.П. Симонов

Автор(ы): *Старостин Сергей Петрович (RU), Степанов Александр Викторович (RU), Костылев Виктор Алексеевич (RU), Боков Максим Сергеевич (RU), Леонтьев Леопольд Игоревич (RU), Лисин Вячеслав Львович (RU), Петрова Софья Александровна (RU)*

ПРИЛОЖЕНИЕ 2

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2538492

**СПОСОБ ИЗГОТОВЛЕНИЯ КАТОДНОЙ ОБКЛАДКИ
ТАНТАЛОВОГО ОБЪЕМНО-ПОРИСТОГО
КОНДЕНСАТОРА**

Патентообладатель(ли): *Ермаков Александр Владимирович (RU), Игумнов Михаил Степанович (RU), Никифоров Сергей Владимирович (RU), Терентьев Егор Виленич (RU), Копышев Владимир Сергеевич (RU), Степанов Александр Викторович (RU), Лебедев Виктор Петрович (RU), Старостин Сергей Петрович (RU), Ковин Сергей Анатольевич (RU)*

Автор(ы): *см. на обороте*

Заявка № **2013136694**
 Приоритет изобретения **06 августа 2013 г.**
 Зарегистрировано в Государственном реестре изобретений Российской Федерации **27 ноября 2014 г.**
 Срок действия патента истекает **06 августа 2033 г.**

Врио руководителя Федеральной службы по интеллектуальной собственности
 Л.Л. Кирий



