



«УТВЕРЖДАЮ»

Ректор ФГБОУ ВПО «Пермский
национальный исследовательский
технологический университет»,
профессор, доктор физико-
математических наук

А.А. Ташкинов

«12» февраля 2016 г.

ОТЗЫВ

*ведущей организации на диссертационную работу
Старостина Сергея Петровича*

«Физико-химические основы технологии производства танталовых анодов и катодов конденсаторов из агломерированных нанокристаллических порошков», представленную в диссертационный совет при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.16.06 – «Порошковая металлургия и композиционные материалы»

Диссертация состоит из введения, трех глав, общих выводов по работе. Работа изложена на 94 страницах машинописного текста, содержит 32 рисунка, 24 таблицы и 2 приложения.

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. Известные технологии получения подобных материалов имеют один общий недостаток – неупорядоченную, дефектную структуру кристаллизующегося тантала.

Предложенная в диссертации технология производства агломерированных нанокристаллических порошков тантала электрохимическим способом, 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. Отличительной особенностью данного способа 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.

Цель данной работы являлась 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.

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.

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

В настоящей работе на начальной стадии проведен анализ имеющихся литературных данных по способам получения и особенностям свойств танталовых порошков, рассмотрены различные способы получения танталового порошка. Показано, что гранулометрический состав нанопорошков металлов и тугоплавких соединений может регулироваться как в процессе их получения, так и при последующей термообработке.

Исследованы химический и рентгенофазовый составы, морфология нанопорошков тантала, полученных электрохимическим способом. Установлены зависимости удельной поверхности получаемых металлических частиц от температуры и величины электрохимического процесса.

Проведены оптические и структурные исследования аморфной фазы оксида тантала Ta_2O_5 . Методами спектроскопии КРС показано, что диэлектрические пленки оксида Ta на анодах танталовых конденсаторов являются, в целом, аморфными, что подтверждает данные рентгеноструктурного анализа.

Разработана технология производства и исследование эксплуатационных характеристик анодов из нанопорошков тантала. Сравнивались физические и электрические характеристики анодов из нанопорошков, полученных металлургическим методом и методом измельчения гидроксида тантала. На основе полученных результатов были разработаны процессы создания объемно-пористого

тела и определены требования к порошкам для создания конденсаторов нового поколения.

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

Для защиты танталовой поверхности от окисления тантала в процессе эксплуатации при заряде, разряде конденсаторов, применяли композиционный материал тантал/рутений/оксид рутения, для чего на тантал наносили покрытие из рутения/оксида рутения. Разработан процесс электрохимического нанесения тонких слоев рутения на танталовые подкладки, используемые в производстве объемно-пористых конденсаторов.

Достоверность и обоснованность основных 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.

К научной новизне диссертационной работы следует отнести следующее:

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 окисирования, и в 2-3 раза меньше, чем из порошков Германии и Китая. Танталовые нанокристаллические порошки использованы для снижения массы и габаритов конденсаторов новых разработок. Применение нанокристаллических порошков возможно во всех типах конденсаторов серии К52-..., К53-..., выпускаемых ОАО «Элеконд».

4. На способ изготовления объемно-пористых электролитических конденсаторов из нанокристаллических металлических порошков тантала выдан патент № 2446499 (приоритет изобретения 01 ноября 2010 г., зарегистрирован 27 марта 2012 г.).

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

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

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

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

В целом следует отметить высокий уровень и разнообразие экспериментальных и расчетных методов исследования, представленных и использованных автором, квалифицированное обсуждение результатов. Наряду с несомненными достоинствами, при прочтении работы возникли следующие вопросы и замечания:

1. В работе указывается, что в настоящее время в мире для производства танталовых конденсаторов используются порошки осколочного типа. Уточните, почему используются именно такие порошки, проводилось ли сравнение с порошками другой формы.

2. В диссертации указывается наличие в порошке тантала примесей, таких как ниобий, вольфрам, молибден и другие. Влияют ли эти примеси на качество конечного продукта.

3. Допущены ошибки при оформлении автореферата и диссертации.

Сделанные замечания не подвергают сомнению принципиальные выводы работы и не могут повлиять на ее общую положительную оценку. Основные результаты работы достаточно полно обсуждены на региональных, всероссийской и международных конференциях и отражены в 9 публикациях, включающих 4 в рекомендуемых журналах ВАК.

Автореферат соответствует основным положениям и выводам диссертации и достаточно полно отражает ее содержание.

Представленная диссертационная работа «Физико-химические основы технологии производства танталовых анодов и катодов конденсаторов из агломерированных нанокристаллических порошков» по своей проблематике, уровню и объему новых результатов, их практической значимости является законченной квалифицированной работой и соответствует требованиям п.9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ № 842 от 24 сентября 2013 г., предъявляемым кандидатским диссертациям, а автор **Старостин Сергей Петрович** заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.16.06 – «Порошковая металлургия и композиционные материалы».

Научный руководитель Научного центра
порошкового материаловедения ФГБОУ ВПО
«Пермский национальный исследовательский
политехнический университет» (ПНИПУ)
академик РАН, д.т.н., проф.

 В.Н. Анциферов

Старший научный сотрудник Научного центра
порошкового материаловедения ФГБОУ ВПО
«Пермский национальный исследовательский
политехнический университет» (ПНИПУ)
к.т.н.

 О.А. Пичкалева

ФГБОУ ВПО «Пермский национальный исследовательский политехнический университет»,
614990, г. Пермь, Комсомольский пр., 29, тел. (342) 219-80-67,
«Научный центр порошкового материаловедения ПНИПУ»,
614013, г. Пермь, ул. Профессора Поздеева, 6, Тел./факс: +7 (342) 2-391-119, director@pm.pstu.ac.ru

Подпись Анциферова В.Н., Пичкалевой О.А.

ЗАВЕРЯЮ:

Ученый секретарь ПНИПУ


Е.И. Жуков

12 февраля 2016