

## **ОТЗЫВ**

### **официального оппонента**

на диссертационную работу Старостина Сергея Петровича на тему «Физико-химические основы технологии производства танталовых анодов и катодов конденсаторов из агломерированных нанокристаллических порошков», представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.16.06 – «Порошковая металлургия и композиционные материалы»

#### **Актуальность темы**

Порошки тантала широко используются в промышленности для изготовления анодов танталовых конденсаторов. Процесс их изготовления состоит из спекания и последующего оксидирования. При этом качество анодов зависит как от научно-обоснованного выбора режимов технологической обработки порошков, так и от качества самих порошков. Порошки тантала, полученные по разным технологиям, существенно отличаются по физико-химическим и электрофизическим свойствам. В связи с этим, исследования, направленные на детальное изучение процессов прессования, спекания и оксидирования порошков тантала, в особенности новых типов порошков, является важной и актуальной задачей.

Автором в работе обосновывается, что современные конденсаторы должны иметь низкий уровень электрических потерь, сверхнизкое сопротивление и обладать достаточно большой емкостью, а также они должны обеспечивать надежную работу в широком диапазоне температур. В связи с этим, большое научное и практическое значение приобретает задача создания новых материалов, а именно металлических порошков конденсаторного типа с высокой удельной поверхностью и контролируемыми свойствами, что является важной задачей порошкового материаловедения.

### **Новизна результатов работы**

В диссертации проведены систематические экспериментальные исследования, направленные на выявление закономерностей технологических режимов обработки агломерированных нанокристаллических порошков тантала для создания анодов конденсаторов, а также оксидных покрытий рутения на поверхности тантала для создания катодов конденсаторов. К наиболее важным результатам, полученным в диссертации, на мой взгляд, следует отнести следующие:

1. Разработаны новые технологии изготовления анодов из нанокристаллических порошков тантала и катодов на основе композиционных материалов тантал/рутений/оксид рутения, защищенные двумя патентами РФ.
2. Установлены закономерности изменения пористости и процента реализации емкости танталовых анодов от дисперсности и морфологии исходных частиц нанопорошков тантала, а также режимов прессования, спекания и оксидирования.
3. Определено влияние химического состава нанокристаллических порошков тантала на ток утечки и емкость изготовленных из них анодов.
4. Установлено влияние дефектности структуры нанокристаллических порошков тантала на удельный заряд и токи утечки изготовленных из них конденсаторов.
5. Установлен и обоснован эффект роста емкости катодов с нанесенным покрытием из рутения в процессе их анодной поляризации и электрохимического оксидирования.

### **Научная и практическая значимость**

1. Разработана и научно обоснована совместно с ООО «Технологии Тантала» (г. Верхняя Пышма) новая технология получения нанокристаллических порошков тантала. Показано, что электрические параметры нанокристаллических порошков по удельному заряду и току утечки существенно лучше по сравнению с традиционно используемыми в производстве танталовыми порошками различных зарубежных производителей.
2. Показано, что применение в качестве пластификатора для прессования

порошков тантала ДИСЕДы позволяет уменьшить температуру спекания на 200 °С. При этом токи утечки анодов в пять раз меньше плотности тока оксидирования. Это позволяет добиться снижения массы и габаритов конденсаторов новых разработок. Применение нанокристаллических порошков возможно во всех типах конденсаторов серии К52-..., К53-..., выпускаемых на ОАО «Элеконд».

3. Способ изготовления объемно-пористых электролитических конденсаторов из нанокристаллических порошков тантала запатентован (патент № 2446499, приоритет изобретения 01 ноября 2010 г., зарегистрирован 27 марта 2012 г.).

4. Новые типы нанокристаллических порошков тантала ЭНП-2, ЭНП-3 оценены в производственном процессе ОАО «Элеконд» для изготовления анодов конденсаторов серии К53-69 (ТУ 1795-001-77166923-2010 г.). Изготовленные конденсаторы успешно прошли испытания.

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

6. Изготовлены и испытаны на ОАО «Элеконд» конденсаторы серии К52-18 с новой катодной обкладкой на основе композиционного материала тантал/рутений/оксид рутения, позволяющей полностью реализовать анодную емкость из танталовых нанокристаллических порошков.

### **Достоверность и обоснованность результатов**

Все научные положения диссертации и сделанные по работе выводы логично опираются на достоверные экспериментальные результаты, полученные применением апробированных методик и современного оборудования. Результаты диссертационной работы базируются на большом объеме воспроизводимых экспериментальных данных, проверенных независимыми методами исследований и полученных в ведущих научно-исследовательских институтах, промышленных предприятиях и вузах.

## **Оформление диссертации**

Диссертация соискателя характеризуется внутренним единством и направленностью, объединена научной идеей, а именно проведение исследований новых типов танталовых порошков для создания на их основе конденсаторов с улучшенными параметрами по удельной емкости и току утечки. Положения и результаты диссертации обладают научной новизной и практической значимостью. Содержание диссертации и автореферата достаточно полно соответствуют друг другу. Основные положения диссертационной работы, результаты и выводы достаточно полно отражены в 9 публикациях (в журналах, рекомендованных ВАК, - 5; в изданиях, индексируемых в Web of Science или Scopus, - 0), 2 патентах на изобретения, имеющие высокий научно-методический уровень и достаточно полностью отражающих основное содержание диссертации.

Оформление диссертации удовлетворительное и оставляет вполне хорошее впечатление. Однако желательным было бы более четкое ее структурирование по разделам. Например, в первой главе ожидалось бы увидеть более полный обзор результатов, достигнутых другими научными школами как российскими, так и зарубежными в области создания порошков тантала для конденсаторов, а не конкретные наработки, имеющиеся в ОАО «Элеконд». Желательным было бы увидеть формулы и выражения, связывающие рабочие параметры конденсатора (емкость, ток утечки, тангенс угла диэлектрических потерь и т.д.) с характеристиками порошков тантала (дисперсность, удельная поверхность, содержание примесей и дефектов). Кроме этого в тексте присутствуют досадные орфографические и грамматические ошибки. Например, нет ссылки на таблицу 6; на рисунке 2.12 стр. 42 нет корреляционной зависимости между величиной размера зерна и удельной поверхностью; формула 2, упомянутая на стр. 50, а соответственно и формула 1, в диссертации отсутствует.

### **Замечания по диссертационной работе и автореферату**

1. Автором в диссертации неоднократно отмечается, что для создания конденсаторов необходимо использовать порошки тантала с большей удельной поверхностью. Однако в диссертации отсутствуют четкие теоретические

предпосылки зависимости между удельной поверхностью, емкостью и током утечки.

2. На рисунке 3.5 представлены фотографии поверхности рутениевого покрытия до и после электрохимического оксидирования. При этом видно, что после оксидирования в покрытии присутствуют трещины. Остается непонятным, насколько разработанный и исследованный процесс является оптимальным, и как наличие трещин может повлиять на емкость.

3. Представленные на рисунке 3.6 рентгенофлуоресцентные спектры рутениевого покрытия на танталовой основе до и после электрохимического оксидирования из которых видно, что кислород присутствует в обоих спектрах, а тантал отсутствует в исходном покрытии. Остается непонятным, с чем связано такое поведение – с растворением части рутениевого покрытия (хотя при толщине покрытия 1,9 мкм рентгенофлуоресцентный анализ должен был бы показать наличие тантала) или с различным временем накопления статистики при накоплении энергетического спектра.

4. Определение толщины рутениевого покрытия весовым методом представляется возможным, но явно недостаточным для исследования такого тонкого процесса как последующее электрохимическое оксидирование. Автору следовало бы привлечь и другие современные методы исследования.

Указанные замечания не снижают ценности работы, выполненной на высоком научно-техническом уровне, а отмеченные недостатки, по-видимому, связаны с тем, что работа по большей части выполнялась непосредственно на производственных площадках ОАО «Элеконд», где собственно и осуществлено ее внедрение и работает соискатель.

### **Заключение**

Диссертационная работа Старостина С.П. представляет собой законченное научное исследование, которое соответствует паспорту специальности 05.16.06 – «Порошковая металлургия и композиционные материалы». В соответствии с п. 9 Положения о присуждении ученых степеней её вполне можно рассматривать как научно-квалификационную работу, в которой решена важная народно-

хозяйственная проблема разработки и внедрения новых типов композиционных материалов на основе агломерированных нанокристаллических порошков тантала для создания новых типов конденсаторов. По общему объему выполненных исследований и полученных результатов, новизне, актуальности и практической значимости, представленная диссертационная работа, соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор Старостин С.П. заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук.

доктор технических наук,  
начальник НИО «Конструкционные и функциональные наноматериалы и нанотехнологии» ФГУП «ЦНИИ КМ «Прометей»

4.04.2016г.

Павел Алексеевич Кузнецов

Государственный научный центр Российской Федерации Федеральное государственное унитарное предприятие «Центральный научно-исследовательский институт конструкционных материалов «Прометей»

191015, г. Санкт-Петербург, ул. Шпалерная, 49.

Тел: +7(812) 274-37-96

Факс: +7(812) 710-37-56

E-mail: mail@crism.ru

«Подпись П.А. Кузнецова заверяю»

Ученый секретарь

ФГУП «ЦНИИ КМ «Прометей», к.т.н.

Б.В. Фармаковский

