

001



# Скайград

группа компаний

Общество с ограниченной ответственностью «Лаборатория Инновационных Технологий»  
М/о, г. Юбилейный, 141090, ул. Пионерская, 104  
Тел./факс: +7 (495) 502 82 82, +7 (495) 515 2113  
mailto:info@sky-grad.ru www.sky-grad.ru

Исх. № 01/д от 30.01.2017 г.

### Отзыв

Официального оппонента доктора технических наук, профессора Игумнова Михаила Степановича на диссертацию Неберы Алексея Леонидовича «Физико-химические основы получения нанокристаллических порошков тантала и разработка способа получения из них порошков конденсаторного класса» на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.02 - «Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов».

Структура и объем диссертации. Диссертация Неберы Алексея Леонидовича состоит из введения, 5 основных глав, заключения, списка литературы, включающего 150 наименований и 11 приложений. Диссертация изложена на 175 машинописных страницах, содержит 17 таблиц, 58 рисунков.

Актуальность темы. Развитие отечественной космической техники, самолетостроения, морской техники, а также наиболее ответственных областей электронной техники и радиоаппаратуры связано с использованием современных конденсаторов. Наилучшими по техническим характеристикам и надежности в эксплуатации являются танталовые объемно-пористые конденсаторы. В качестве анодного материала при производстве таких конденсаторов применяют танталовые порошки так называемого «конденсаторного типа». Танталовые порошки для изготовления пористых анодов танталовых конденсаторов должны иметь высокую чистоту, определенную кристаллическую структуру, должны обладать высоким удельным зарядом, малыми токами утечки и некоторыми другими техническими параметрами.

Промышленное производство высокоёмких конденсаторных порошков тантала в России практически отсутствует. В мире основным производителем подобной продукции является фирма «Stark» (Германия). Кроме того, танталовые конденсаторные порошки производят в Китае, США, Японии и Казахстане.

В последнее время в связи с ростом российского производства ракетно-космической и другой военной техники, повысились требования к объему производства современных миниатюрных, высоко ёмких танталовых конденсаторов, надежно работающих в экстремальных условиях эксплуатации. При этом ставится задача организовать

Вход. № 26/882  
«01» 02 2017 г.

отечественное промышленное получение металлического тантала, в частности порошков тантала, отвечающих основным требованиям производителей конденсаторов.

Для производства танталового металлического порошка разработаны различные способы: механический связанный с гидрированием тантала и его последующим измельчением, электрохимический, основанный на электролизе расплавленных солей, карботермический и алюмотермический связанные с восстановлением пентоксида тантала углеродом или алюминием, цинко и магний термические способы восстановления пентахлорида тантала, высокотемпературное восстановление пентахлорида тантала водородом. Однако наиболее перспективным для производства именно конденсаторного танталового порошка считается натрийтермическое восстановления фтортанталата калия. Именно разработке технологии натрий термического производства порошков тантала с нанокристаллической структурой, изучению их свойств и процессов его превращения в высокоёмкие порошки конденсаторного класса и посвящена диссертация Неберы А.Л. Эта тема, безусловно, является актуальной научной и практической задачей, позволяющей не только решить проблему производства высококачественных танталовых конденсаторных порошков, но и проблему создания на их основе надежной силовой электронной и радиотехники.

Научная новизна. В диссертации проведено физико-химическое обоснование и разработана оригинальная защищённая патентом РФ и двумя ноу-хау технология получения нанокристаллических порошков тантала с регулируемой удельной поверхностью путем натрийтермического восстановления фтортанталата калия. Определено влияние температуры и времени на агломерацию первичных танталовых порошков, разработаны процессы деоксидирования и повышения текучести танталового порошка путем термической обработки и введением добавок.

Практическая значимость диссертации. Разработана технология и технологическое оборудование для получения порошков тантала с нанокристаллической структурой из фтортанталата калия. Изучены способы получения высокотекучего порошка тантала конденсаторного класса с широким интервалом удельного заряда от 10 тыс. до 100 тыс. мкКл/г с физическими и технологическими параметрами, отвечающими требованиям к конденсаторным порошкам.

Создано опытно-промышленное производство получения танталового порошка и разработаны способы его превращения в порошок тантала конденсаторного класса. Из порошков тантала, полученного в процессе выполнения диссертации на АО «Электронд» выпущены новые типы электролитических объемно-пористые конденсаторы, а также оксидно-полупроводниковые чип-конденсаторы с улучшенными электрическими и технологическими характеристиками.

Таким образом, решена важная народно-хозяйственная задача – обеспечение конденсаторной промышленности качественным исходным материалом высокоёмкими танталовыми порошками.

Степень обоснованности и достоверность научных положений, выводов и рекомендаций подтверждается проведением критического анализа литературных данных по производству порошков тантала, позволившего выбрать оптимальные пути решения поставленной задачи, проведением термодинамическим расчётов вероятности протекания основной реакции при различных температурах, применением современных методов



контроля физических характеристик порошков: электронной сканирующей микроскопии, рентгеноструктурного анализа, масс спектрометрии с индуктивно связанной плазмой и др. Для определения технологических характеристик тока утечки, емкости, удельной поверхности были использованы проверенные гостовские методики, применяемые в производстве конденсаторов.

В первой главе диссертации дан достаточно подробный критический обзор способов получения танталового металлического порошка из различных соединений: фтортанталата калия, пентоксида и пентохлорида тантала с применением различных восстанавливающих агентов металлических натрия, магния, цинка, алюминия, углеродных материалов и водорода.

На основании анализа литературных источников автор диссертации сделал правильный выбор предмета исследования и предварительные условия проведения экспериментов.

Во второй главе, описанию экспериментальной части предшествуют термодинамические расчеты, которые позволяют оценить вероятность протекания основной химической реакции восстановления фтортанталата калия металлическим натрием в широком температурном интервале. На их основе выбраны технологические параметры опытов по получению порошков тантала путем восстановления фтортанталата калия металлическим натрием. В процессе отработки технологии восстановления тантала установлена зависимость гранулометрических характеристик порошка от условий проведения восстановления: температуры процесса и состава солевых добавок, соотношения количества восстанавливаемой смеси и восстановителя (металлического натрия). Представлено описание и эскиз лабораторной установки, а также описание опытно-промышленной установки, разработанных для получения нанокристаллического танталового порошка.

На основании проведенных исследований были определены оптимальные режимы восстановления и разработана технология получения нанокристаллического порошка тантала с удельной поверхностью более  $2,0 \text{ м}^2/\text{г}$ , с выходом от 92,2 до 98,2 %. По разработанной технологии были получены опытные партии нанокристаллических порошков тантала с высокой удельной поверхностью до  $7 \text{ м}^2/\text{г}$ .

Важной составляющей диссертации явилось изучение физико-химических характеристик полученных образцов порошка тантала: удельной поверхности, фракционного состава, размера кристаллитов, химического состава, удельного заряда и удельного тока утечки.

С помощью рентгенофазового анализа и атомно-силовой микроскопии, было показано, что порошки тантала с поверхностью  $2,5 \text{ м}^2/\text{г}$  имеют величину кристаллитов в диапазоне от 5 до 100 нм, с поверхностью  $9,2 \text{ м}^2/\text{г}$  – от 5 до 50 нм, что, соответствует материалам с нанокристаллической структурой.

Исследование структуры нанокристаллических танталовых порошков на растровом электронном микроскопе показало, что частицы танталового порошка имеют пористую структуру, состоящую из кристаллитов. С увеличением удельной поверхности порошка величина кристаллитов уменьшается, так порошок с удельной поверхностью  $5,6 \text{ м}^2/\text{г}$  имеет величину кристаллитов от 30 до 100 нм, порошок с удельной поверхностью  $2,8 \text{ м}^2/\text{г}$  имеет величину кристаллитов от 50 до 120 нм.

Изучение гранулометрического состава полученных порошков тантала показало, что размеры частиц изменяются в широких пределах. Так для порошка с удельной поверхностью  $3,4 \text{ м}^2/\text{г}$  средний диаметр частиц составляет 18,2 мкм, а для порошка с удельной поверхностью  $9,2 \text{ м}^2/\text{г}$  средний диаметр частиц составляет 2,5 мкм. Полученные результаты показывают, что первичный танталовый порошок представляет собой агломераты частиц. Если его подвергнуть ультразвуковой обработке, то гранулометрический состав порошка значительно изменяется. Практически все частицы будут иметь размер меньше 5 мкм. При этом средний диаметр частицы порошка с удельной поверхностью  $3,4 \text{ м}^2/\text{г}$  составляет 1,58 мкм, а с удельной поверхностью  $9,2 \text{ м}^2/\text{г}$  составляет 1,56 мкм, т. е. размеры становятся близки.

Химический анализ полученных танталовых порошков показал, что полученные первичные порошки тантала по составу примесей обладают требуемой чистотой, предъявляемой к порошкам конденсаторного класса. Однако содержание кислорода в порошке тантала сильно зависит от величины удельной поверхности последнего и находится в диапазоне от 0,9 до 2,8 % масс., причем, чем больше удельная поверхность порошка, тем выше содержание кислорода. Поэтому для получения танталовых порошков конденсаторного типа требуется проводить деоксидирование.

Исследования электрических характеристик первичного порошка тантала, таких как удельный электрический заряд и удельный ток утечки показали, что первичные порошки тантала не удовлетворяют ряду технологических требований, предъявляемых к порошкам конденсаторного класса, например, ток утечки значительно выше требуемого значения.

Таким образом, получаемые в процессе выполнения диссертации нанокристаллические порошки тантала имеют следующие характеристики: удельный заряд от 10 тыс. до 100 тыс. мкКл/г; удельный ток утечки от 0,1 до 3,0 нА/мкКл; фракционный состав от 20 до 400 мкм; удельная поверхность от 0,2 до  $15,0 \text{ м}^2/\text{г}$ ; величина кристаллитов от 10 до 100 нм; содержание металлических примесей от 0,01 до 0,0001 % масс; содержание кислорода – от 1,5 до 0,2 % масс.

Помимо вышеперечисленных характеристик к танталовым конденсаторным порошкам предъявляется ряд дополнительных требований: насыпная плотность, усадка анода при спекании, текучесть и др. Поэтому для превращения первичного нанокристаллического порошка тантала в конденсаторный порошок его необходимо подвергать дополнительной обработке в частности агломерации и деоксидированию. Решению этих проблем и посвящена четвертая глава диссертации, в которой определены оптимальные условия рекристаллизации, деоксидирования и агломерирования порошков тантала. Разработанный способ рекристаллизации, агломерации и деоксидирования первичных нанокристаллических порошков показал возможность получения порошков конденсаторного класса с зарядом от 10 тыс. до 100 тыс. мкКл/г, с технологическими характеристиками необходимыми для конденсаторных порошков.

Существенное внимание в данной работе уделено изучению методов придания исходным танталовым порошкам таких технологических характеристик как, насыпная плотность, текучесть и объем усадки. Проведенные исследования показали, что путем объединения нескольких способов термической, механической и химической обработки можно получить танталовый порошок, пригодный при изготовлении высокоемких анодов конденсаторов.



Несомненным достоинством диссертации Неберы А.Л. является то, что экспериментальные результаты доведены до логического завершения, а именно изготовления на АО «Электонд» из танталовых порошков, полученных при выполнении диссертации, новых типов высокоёмких электролитических объемно-пористых конденсаторов и оксидно-полупроводниковых чип-конденсаторов.

По диссертации имеются следующие замечания:

1. Из материалов диссертации не ясно, какой из продуктов пентаоксид или пентахлорид тантала выпускаемые отечественной промышленностью, явился основой для получения фтортанталата калия и далее танталового порошка, т.к. разработанная в лаборатории АО «ВПИИИМ». Технология производства фтортанталата, также как чертежи или фотографии опытно-промышленной установки в диссертации не приведены.

2. Не приведены квалификация и состав металлического натрия, основного компонента производства танталового порошка.

3. В материалах диссертации и автореферата не объясняется, почему восстановление проводится в две стадии, в чем преимущество двухстадийного восстановления.

4. Из технологической схемы получения танталового порошка, рис 5, не ясно, как утилизировать тантал, перешедший в фильтрат при растворении снэка и обработке соляной кислотой танталового порошка, ведь степень превращения при восстановлении фтортанталата калия в порошок тантала табл. 5, на лабораторной установке составляет 92-98 %, а на опытно-промышленной установке и того меньше.

5. Из работы не ясно как, по каким параметрам контролируется окончание процесса восстановления, и вообще время проведения восстановления, как технологического параметра процесса, в диссертации отсутствует.

6. Наиболее опасной операцией в разработанной технологии следует считать утилизацию остатков металлического натрия, который вводится в избытке 5% массе. Нейтрализовать его паром реально в процессе лабораторных опытов. В промышленном масштабе нейтрализовать таким способом несколько килограмм натрия очень опасная процедура.

7. С помощью растровой электронной микроскопии установлено (рис 12-22), что частицы первичного порошка тантала имеют пористую структуру, состоящую из кристаллитов размером от 10 до 120 нм, что соответствует материалам с нанокристаллической структурой. Какова цель проведения исследования танталового первичного порошка на электронном просвечивающем микроскопе рис 23-26? Какие принципиально новые сведения о параметрах порошка получены этим достаточно трудоёмким методом?

8. Как можно оценить влияние напряжения оксидирования (таблица 10) на удельную поверхность и удельный заряд танталового агломерированного порошка, если одновременно изменяются температура агломерации, температура спекания анодов и напряжение оксидирования? Из каких соображений выбраны величины напряжения оксидирования 16 и 70 вольт таблицы 10 и 12.

В целом диссертация Неберы А.Л. является значительным вкладом в создание производства отечественных материалов для изготовления высококачественных танталовых объемно-пористых конденсаторов. Танталовые порошки, полученные в процессе выполнения диссертации, полностью отвечают требованиям, предъявляемым танталовым

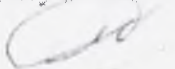
порошкам конденсаторного типа с удельным током обмена, варьируемым в широком интервале.

Апробация работы. По теме диссертации опубликовано 18 работ, в том числе 3 статьи в журналах, рекомендованных ВАК. Получен 1 патент на изобретение и 2 ноу-хау. Материалы диссертации доложены на российских и международных конференциях.

Содержание диссертации и выводы из неё достаточно полно и точно отражены в автореферате

По актуальности, научной новизне, объёму выполненных исследований и практической значимости полученных результатов представленная работа соответствует требованиям п.п. 9 – 14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ (№ 842, от 24 сентября 2013 г.), предъявляемым к диссертациям на соискание учёной степени кандидата технических наук и соответствует паспорту научной специальности 05.17.02 «Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов», а ее автор заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.02 «Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов».

Официальный оппонент - доктор технических наук (05.17.02),  
профессор, научный консультант ООО «ЛИТ»



Игумнов Михаил Степанович

E-mail - [igmike@yandex.ru](mailto:igmike@yandex.ru) Тел. (499) 5510408, (495) 5152202

Подпись М.С Игумнова заверяю:  
Генеральный директор ООО «ЛИТ»



Солодовников Александр Вячеславович