ISSN 0439-0377

HERMSDORFER TECHNISCHE MITTEILUNGEN

AUS DEN ARBEITEN DES KOMBINATES VEB KERAMISCHE WERKE HERMSDORF, HERMSDORF/THÜR.

20. JAHRGANG | OKTOBER 1980 | HEFT 56

DK 669.294 – 492.2:621.319.45

Charakterisierung von Tantalpulver für Elektrolytkondensatoren mit Sinteranoden

LANGER, H.-D.; BITTNER, O.; GENTSCH, W.

Mitteilung aus VEB Kondensatorenwerk Freiberg im Kombinat Elektronische Bauelemente Teltow / Technische Hochschule Karl-Marx-Stadt, Sektion Physik/Elektronische Bauelemente
und
VEB Keramische Werke Hermsdorf, Betrieb Sintermetall

Kurzreferat

Das Anliegen des Beitrages ist zweifach. Es werden die grundlegenden Zusammenhänge zwischen Pulvereigenschaften und Bauelementeparametern sowie der Technologie diskutiert und es sollen Trends der künftigen Entwicklung des Pulvergrundmaterials aufgezeigt werden, deren stärkste Stimuli der erhöhte Materialausnutzungsgrad und die Erweiterung der Bauelementeanwendungsgrenzen sind.

1. Einleitung

Der Elektrolytkondensator mit poröser Sinteranode hat sich ein breites Anwendungsgebiet erschlossen. Sein Entwicklungsprozeß ist aufgrund der technologischen und anwendungstechnischen Komplexität längst nicht beendet. Dies ist nicht zuletzt auf pulvermetallurgische Fortschritte zurückzuführen. Von den Metallen Al, Hf, Nb, Ta, Ti, Zr sowie Legierungen dieser Metalle untereinander bzw. mit Si und Mo, die in Verbindung mit einer anodischen Oxidschicht als in Vorwärtsrichtung (Metall positiv) sperrender Metall-Oxid-Elektrode für Elektrolytkondensatoren mit Sinteranode von Bedeutung sind, hat Tantal infolge einiger herausragender Anwendungsmerkmale [1] die mit Abstand größte Verbreitung gefunden. Die Kurzcharakteristik der Sinterkörper-Standardtechnologie lautet wie folgt: Das Metallpulver mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 3 bis 23 μm wird in einer Konzentration von 0,4 bis 4 Gew. % mit einem geeigneten organischen Preßhilfsmittel (z. B. Polyäthylenglykol, Polychlornaphtalin, Stearinsäure) versetzt und bei einer Schüttdichte von 1,5 bis 6 gcm^{-3} in eine Preßform eingebracht. Die Preßkörper werden auf 4 bis 9 gcm^{-3} verdichtet[1]) und anschließend einem Sinterprozeß im Vakuum bei einer Temperatur von 1 600 ° bis 2 050 °C über eine Zeit von 3 bis 40 min unterzogen. Es werden eine spezifische Oberfläche des Sinterkörpers von 1 000 bis über 3 000 cm^2cm^{-3} und eine Porosität von 30 bis über 60 % angestrebt.

Weitere Angaben zur Verarbeitungstechnologie finden sich beispielsweise in [1] und [2].

Repräsentativ für die Sinterkörperstruktur der Bauelemente des in Tabelle 1 aufgeführten Anwendungsbereiches sind die Schliffaufnahmen in Bild 1 a bis d. Die hellen Bereiche stellen das angeschliffene Tantalskelett dar. Der Porenraum erscheint dunkel.

Zielfunktion des u.a. ökonomisch (Rohstoffkostentrend, Rohstoffweltvorräte) und anwendungstechnisch (Bauelementeabmessungen) motivierten Miniaturisierungstrends ist ein Maximum des Produktes (Nennladung) von C_N und U_N, bezogen auf einen minimalen Tantalverbrauch pro Anode (M_{Ta}). Wie aus Bild 2 ersichtlich, hat die gemäß der Formel

$$q_N = \frac{C_N \cdot U_N}{M_{Ta}} \tag{1}$$

definierte spezifische Nennladung q_N seit Erfindung des Tantalkondensators mit Festelektrolyt [3] annähernd linear zugenommen, ohne daß ein Abschluß dieser Entwicklung abzusehen ist. Bild 1e zeigt die Schliffaufnahme eines Sinterkörpers, der aus Tantalpulver mit $q_N \approx 10\,000\ \mu FVg^{-1}$ hergestellt worden ist.

Die materialsparende Skelettstruktur, die auf dem Konzept dünnwandiger Hohlpulver beruht, ist beim Vergleich mit den Aufnahmen in Bild 1 a bis d unverkennbar.

Tab. 1: Typische Parameter- und Anwendungsbereiche für normale Anforderungen von Tantalkondensatoren mit Sinteranode

Nennspannung:	U_N = 3 bis 35 V
Nennkapazität:	C_N = 0,3 bis 100 μF
Reststrom bei Nennspannung:	I_R = 0,01 bis 10 μA
Scheinwiderstand bei einer Frequenz von 10 kHz (T = 20 °C):	Z_{10kHz} = 0,5 bis 250 Ω
Verlustfaktor bei einer Frequenz von 50 Hz:	$\tan \delta_{50Hz}$ = 1 bis 8 %
Frequenzarbeitsbereich:	f = 50 bis 10^5 Hz
Temperaturarbeitsbereich:	T = – 55 °C bis + 85 °C

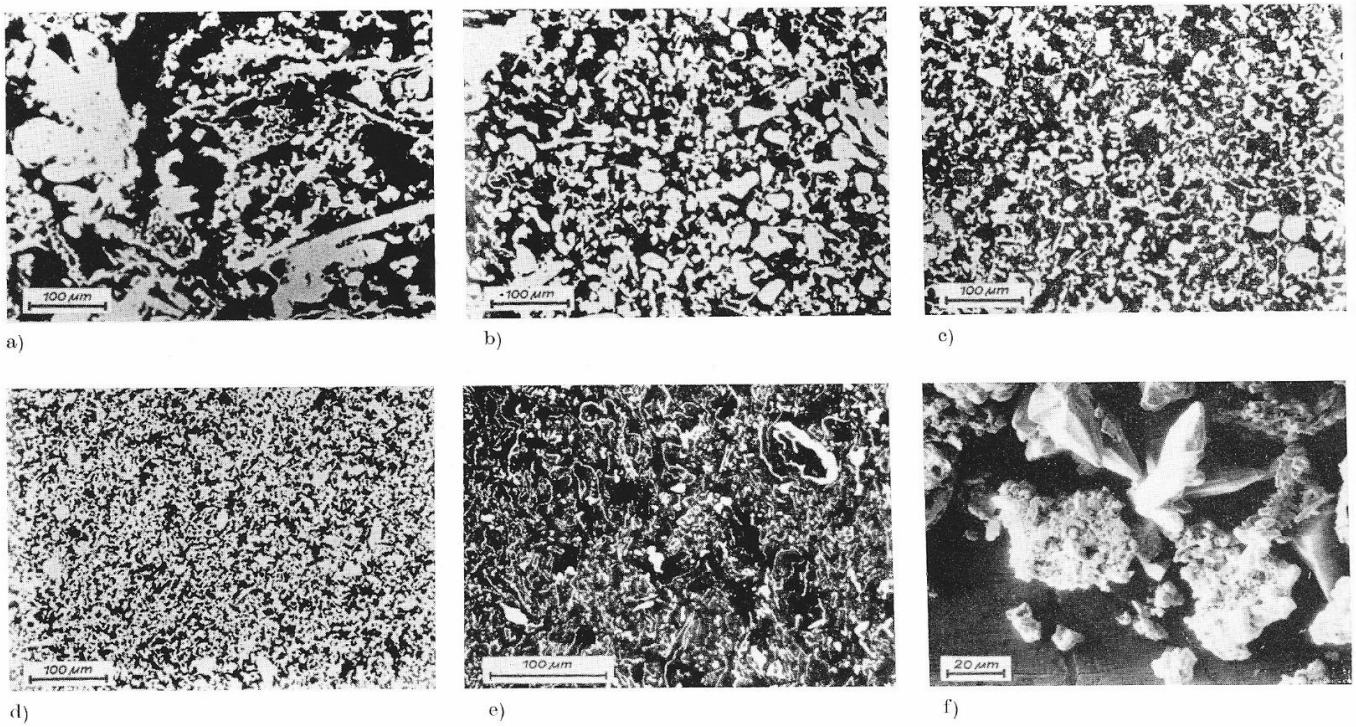
2. Pulverdarstellung

Zu Vorkommen und Aufbereitung des Tantals finden sich Angaben z. B. in [4]. Tabelle 2 zeigt eine Übersicht zu einigen Verfahren der Pulverherstellung und -verarbeitung, die für unterschiedliche Anwendungsklassen bzw. Bauelementeanforderungen der Kondensatorindustrie von Bedeutung geworden sind. Vorrang genießen gegenwärtig die Agglomerationsverfahren. Angaben zur verfahrenstypischen Pulverstruktur sind ebenfalls in Tabelle 2 enthalten. Es besteht eine starke Korrelation zwischen Verfahrensparametern und Pulverstruktur. Die Forderung $M_{Ta} \rightarrow$ Min. verlangt einen großen Formfaktor k_T, der als Quotient von Teilchenoberfläche A_T und wahrem Teilchenvolumen V_T definiert ist:

$$k_T = \frac{A_T}{V_T} \tag{2}$$

Zur besseren Steuerung der Technologie bzw. der Eigenschaften des Finalproduktes verwendet man Gemische von Pulvern kompakter und schwammartiger Teilchenstruktur (s. Bild 1) sowie unterschiedlicher Größenklassen. Kompaktteilchen wirken als Stützsubstanz beim Schrumpfungsprozeß, Schwammteilchen erhöhen die spezifische Oberfläche. Durch unterschiedliche Kornfraktionen verbessert sich der Raumausnutzungsgrad.

[1]) Der entsprechende Anodenanschlußdraht wird entweder gleichzeitig mit eingebettet oder nachträglich angeschweißt.



a) b) c)

d) e) f)

Bild 1: Strukturcharakterisierung von Tantal-Pulver und -Sinterkörpern
a) bis e)
Lichtoptische Aufnahmen der metallografischen Schliffe von Tantalsinterkörpern mit unterschiedlicher Feinung und Struktur der Ausgangspulver
f)
Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von Tantalpulver für Sinteranoden: Zu erkennen sind kompakte, agglomeriert-schwammartige und dendritische Teilchen

Ein Kompromiß zwischen den gegenläufigen Forderungen nach großer spezifischer Oberfläche und hoher Porosität ist die polymodale Porenstruktur, die sich in der Koexistenz des feinporigen Systems in den Schwammteilchen und des grobporigen Systems zwischen den Teilchen begründet.

Bezüglich der Pulverreinheit werden hohe Anforderungen gestellt, für die der Begriff „Kondensatorqualität" geprägt wurde. Erlaubt sind Verunreinigungen in atomarer Dispersion. Ausscheidungen jeglicher Art haben sich dagegen bisher noch immer als nachteilig erwiesen, da sie zu Schwachstellen im

Tab. 2: Angaben zu Verfahren der Herstellung und Verarbeitung zu Sinter- und Anwendungsbedingungen und zu Eigenschaften von Tantalpulvern

Merkmal Pulverherstellung	metallthermisch $K_2TaF_7 + 5\,Na \rightarrow Ta + 2\,KF + 5\,NaF$	elektrolytisch $TaCl_5 \rightarrow Ta + 5\,Cl$	karbothermisch $Ta_2O_5 + 5\,C \rightarrow 2\,Ta + 5\,CO$	elektronenstrahlgeschmolzen	agglomeriert	CVD-Abscheidung auf Fremdpulver
Rohmaterial	K_2TaF_7 $TaCl_5$	$TaCl_5$ K_2TaF_7	Ta_2O_5	Ta, kompakt	Ta-Pulver	$TaCl_5$
reduzierendes Medium	Na (Ca, Mg)	elektr. Energie	C, Ta-Karbid	–	–	thermische Energie
zusätzliche Prozeßstufen	chem. reinigen, klassieren	vakuumbehandeln, hydrieren, zerkleinern, klassieren, dehydrieren	hydrieren, zerkleinern, klassieren, dehydrieren	hydrieren, zerkleinern, klassieren, dehydrieren	agglomerieren, zerkleinern, klassieren	Fremdpulver chemisch auflösen
chem. Reinheit	schlecht	gut	gut	sehr gut	sehr gut	sehr gut
bevorzugte Sintertemperatur in °C	< 1950	1 800–2 000	1 900–2 150	$\leq 1\,900$	$\leq 1\,850$	$< 1\,600$
Anwendungsbereich						
C_N	hoch	mittel	niedrig/mittel	niedrig/mittel	sehr hoch	sehr hoch
U_N	niedrig	mittel	hoch	hoch	niedrig/hoch	niedrig/hoch
Pulverstruktur:						
Modellkontur						
Struktur	dendritisch	griesartig strukturiert	dentritisch	griesartig	polymodal porös	hohl (Hülle porig)
k_T	mittel	klein	mittel	sehr klein	groß	groß
Literaturhinweis	[15]	[9]	[9]	[16]	[17]	[18]

Dielektrikum des Kondensatorelementes (Kurzschluß, I_R erhöht, niedrige Durchschlagsspannung, verringerte Zuverlässigkeit) Anlaß geben. Angaben aus verschiedenen Quellen zu den festgestellten bzw. zulässigen Verunreinigungen finden sich in Tabelle 3. Demnach ist ein O-Gehalt von $\lesssim 0{,}3$ At % erlaubt. Zuviel Sauerstoff führt zu unerwünschten suboxidischen Ausscheidungen [5]. Andererseits fördert die Anwesenheit des Sauerstoffs die Kohlenstoffabgabe in Form von CO_2 beim Sintern. Obige O-Konzentration ist daher als optimaler Erfahrungswert zu interpretieren. Sauerstoff in dieser Menge ist besser als Dotand, statt Verunreinigung[2]), aufzufassen. Der Gesamtanteil der restlichen Verunreinigungselemente soll

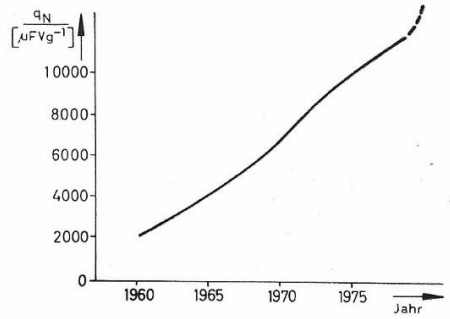


Bild 2: Entwicklung der spezifischen Nennladung von Tantalpulvern seit Erfindung des Tantalkondensators mit Festelektrolyt

$<$ 0,04 At % betragen, wobei C- bzw. Fe-Konzentrationen von $>$ 100 ppm nachweisbar [1], [6] besonders nachteilig sind, weil dann die Wahrscheinlichkeit für Ausscheidungen zunimmt.

3. Technologische Pulver-Kennwerte

Grundsätzlich gelten die in der Pulvermetallurgie üblichen [7] und sich progressiv entwickelnden [8] wissenschaftlichen Untersuchungs- und Beschreibungskonzepte. Einen Auszug wichtiger Parameter aus dem gesamten Eigenschaftskomplex in Verbindung mit Untersuchungsmethoden, die nach den Erfahrungen der Verfasser besondere Beachtung verdienen, zeigt Tabelle 4. Die Tabelle sagt aus, daß ein modernes Entwicklungslaboratorium nicht ohne verhältnismäßig teuren apparativen Eigenaufwand sowie kooperative Zusammenarbeit zur Nutzung von wissenschaftlichen Großgeräten auskommt, sofern eine exakte Prozeßsteuerung durch maximale Berücksichtigung der physikalisch-chemischen Phänomene des Teilchenzustandes und des Pulvergemisches im Einsatzzustand angestrebt wird. Es bestehen ebenso enge Korrelationen zwischen Mischungs-, Fließ-, Preß- und Sinterverhalten der Pulver [9] wie zwischen Pulverreinheit und -struktur sowie Bauelementefunktion [1].

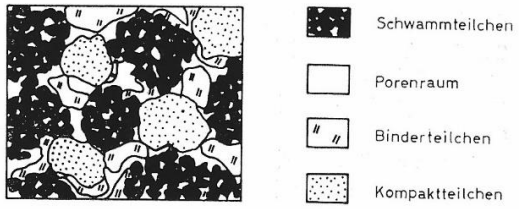


Bild 3: Phasenverteilung im Modellpreßkörper

Definiert man die Zusammensetzung eines Preßkörpers entsprechend der schematisch in Bild 3 dargestellten Phasenverteilung, so findet man nach Einführung der spezifischen Dichten des Metalls μ_{Me} und der Preßhilfsmittel μ_H sowie der Porosität p_1 des groben Porensystems, der Porosität p_2 des feinen Porensystems, dem Volumenanteil v_1 der Kompaktteilchen, dem Volumenanteil v_H des Preßhilfsmittels und der spezifischen Oberfläche s_1 der Kompaktteilchen für die Preßdichte [10]

$$\mu_p = \mu_{Me}\left[\frac{s_1}{k} - p_2\,(1 - v_1 + p_2) - v_H\left(1 - p_2 - \frac{\mu_H}{\mu_{Me}}\right)\right]. \quad (3)$$

k Konstante

Tab. 3: Fremdelemente in Tantalpulvern für die Elektrolytkondensatorherstellung (Fremdelementkonzentration in ppm)

Literatur	[19]	[20]	[21]	[22]			
Element / Pulverherstellung		metallthermisch	elektrolytisch	elektrolytisch	karbothermisch	metallthermisch	elektronenstrahlgeschmolzen, agglomer.
O	480	940	$<$ 800	1 200	1 500	1 800	1 600–2 800
H	10			10	10	60	10
N	30		$<$ 300	80	30	120	20–1 700
C	25	$<$ 80	$<$ 80	50	120	70	17– 80
Fe	87	50	$<$ 150	10	10	50	4– 30
Ni	52	20		17	$<$ 1	1	3– 10
Mn		$<$ 10					
Al	$<$ 50	$<$ 50		3	1	3	$<$ 1
Cu	$<$ 50			$<$ 1	$<$ 1	3	1
Sn		$<$ 10		$<$ 3	$<$ 10	$<$ 10	$<$ 10
Na	30	$<$ 50		$<$ 10	$<$ 10	160	$<$ 10
Ca		20		$<$ 3	$<$ 3	30	$<$ 10
Cr	110	$<$ 10		$<$ 1	$<$ 1	$<$ 1	1– 3
Si	81	30		10	3	140	$<$ 14
V				$<$ 10	$<$ 10	$<$ 10	$<$ 10
Mo	$<$ 25			$<$ 10	$<$ 10	$<$ 10	$<$ 10
W				$<$ 50	$<$ 50	$<$ 10	$<$ 10
Nb	120	$<$ 100	$<$ 120	$<$ 30	$<$ 30	$<$ 30	$<$ 30
Zr	$<$ 50			$<$ 10	$<$ 10	$<$ 10	$<$ 10
Ti	$<$ 10	$<$ 50					

[2]) Eine wesentliche Steigerung der spezifischen Pulveroberfläche zieht natürlich unweigerlich eine unerwünschte Zunahme der O-Konzentration nach sich, wenn nicht besondere Vorkehrungen getroffen werden, da die Sauerstoffbelegung der Festkörperoberfläche an Luft flächenproportional ist.

Tab. 4: Qualitative (REM) und quantitative Untersuchungsverfahren zur Bestimmung von Merkmalen geschütteter und gepreßter Tantalpulver für Elektrolytkondensatoren

Merkmal	Untersuchungsverfahren: Rasterelektronenmikroskopie (REM)	Metallografie (quantitative Schliffbild-Analyse)	sonstige Untersuchungsverfahren
Schüttdichte (Klopfdichte)			Gravimetrie
Preßdichte			Gravimetrie
mittlerer Teilchendurchmesser		×	Gaspermeationsverfahren
Teilchenabmessungsverteilung	×	×	Siebanalyse
Kornform/Mikrostruktur	×	×	
Teilchenporosität	×	×	
spezifische Oberfläche (im Schütt-, Klopf- und Preßzustand)	×	(×)	Gaspiknometrie, BET-Verfahren, Flüssigkeitsporosimetrie, Tritium-Verfahren
Korngefügezustand			selektive Korngrenzenätzung:
		× (in Verb. mit Ätzung)	chemisch
	× (in Verb. mit Ätzung)		thermisch
Teilchenverfestigungsgrad (Realstruktur)			Röntgenanalyse, elektronenmikroskopische Abdruck- und Abdünntechnik,
Teilchenberührungsfläche im Preßzustand	×	×	elektrische Leitfähigkeit
Volumenanteil unterschiedlicher Teilchenarten (Metall, Preßhilfsstoffe)	×	×	Volumetrie (vor dem Mischen)
Porosität des Preßkörpers	×	×	Gaspiknometrie, Flüssigkeitspiknometrie, Flüssigkeitsporosimetrie
Fremdelementegehalt	× (in Verb. mit Mikrosonde)		Spektralanalyse, Vakuumheißextraktion (H, O, N), Verbrennungsverfahren (CO_2)
Anteil hydrophober Domänen			Imprägniereffektivitätsmeßverfahren: Kapazität mit Flüssigelektrolyt, elektrische Leitfähigkeit mit Flüssigelektrolyt Dekorationsverfahren (MnO_2-Dekoration)

Eine Voraussetzung zur Erzielung hoher Kapazitätsdichten ist bei Pulvern mit geringer struktureller Aktivität eine kleine Preßdichte, da nach [11] im Sinteranfangsstadium ein schwacher Teilchenkontakt die Intensität der mit Oberflächeneinbuße verbundenen Teilchenversinterung verhindert. (3) sagt aus, daß man eine kleine Preßdichte erhält, wenn die Kompaktteilchen eine kleine spezifische Oberfläche (bzw. einen kleinen Formfaktor) und einen geringen Anteil am Gesamtvolumen haben, die partielle Porosität der Schwammteilchen groß ist und ein relativ hoher Volumenanteil des Preßhilfsmittels vorliegt. Zu hohe v_{II} stehen andererseits im Widerspruch zu den Reinheitskriterien, da der Abbau des Preßhilfsmittels beim Sintern keinesfalls durch beliebig hohe Sintertemperaturen bzw. Sinterzeiten erfolgen kann, die ihrerseits die spezifische Oberfläche und die Porosität herabsetzen (vgl. Bild 4 und [12]).

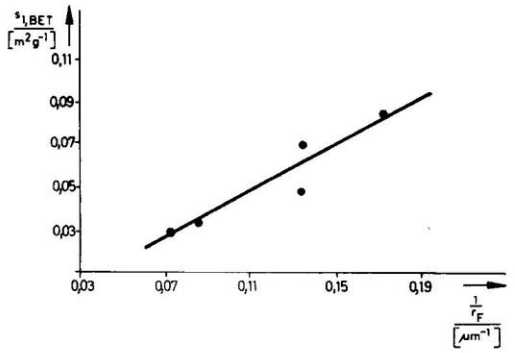


Bild 4: Pulverdiagramm
Darstellung der BET-Oberfläche $s_{1,BET}$ in Abhängigkeit von Teilchendurchmesser r_F (Gaspermeationsverfahren nach FISCHER) von Tantalpulvern

4. Experimentelle Untersuchungen an Mischpulvern

Bei der Ableitung von (3) wurde der Ansatz

$$s_1 = k\ (1 - p_1)\ ^{3}) \qquad (4)$$

verwendet. Daß Beziehungen dieser Art grundsätzlich Gültigkeit haben, geht aus Untersuchungen an Sinterkörpern hervor [1], [12], die aus Mischpulvern des Typs Kompakt-/Schwammteilchen hergestellt worden sind. Die mit dem N_2-BET-Verfahren [13] bestimmte spezifische Oberfläche $s_{1,BET}$ des Pulvers ist in Bild 4 linear über dem reziproken mittleren Teilchendurchmesser r_F aufgetragen, der mit dem Gaspermeationsverfahren nach FISCHER [13] bestimmt wurde. Die Meßpunkte lassen sich gut durch eine Gerade verbinden. Empirisch findet man somit gemäß (4)

$$k = \frac{k'}{r_F} \qquad (5)$$

mit der neuen Konstante k'. Beim Gaspermeationsverfahren wurde eine Schüttdichte von $\mu_{Sch} = 6{,}47\ gcm^{-3}$ eingestellt, die bei gegebener spezifischer Dichte des Tantals $\mu_{Ta} = 16{,}6\ gcm^{-3}$ [14] und Vernachlässigung der inneren Porosität [4]) wegen

$$p_{Sch} \approx 1 - \frac{\mu_{Sch}}{\mu_{Ta}} \qquad (6)$$

eine genäherte Porosität der Pulveraufschüttung von $p_{Sch} \approx 60\ \%$ ergibt.

Aus Bild 4 folgt bei Verwendung von (4) und (5) mit $s_1 \equiv s_{1,BET}$ für den speziellen Fall $k'\ (1 - p_1) \approx 0{,}54\ cm^3g^{-1}$ bzw. für $p_1 \equiv p_{Sch}$ der Zahlenwert $k \approx 1{,}35\ cm^3g^{-1}$. (Rechnet man $s_{1,BET}$ in cm^2cm^{-3} um, so folgt der Zahlenwert $k'' = k' \cdot \mu_{Ta} \approx 20$ im Vergleich zu $k'' = 2$ als Maß für die Abweichung von der Kugelsymmetrie.)

[3]) Für die ungeordnete Aufschüttung von gleich großen sphärischen Teilchen mit dem Radius a gilt $k = 3/a$ [10] und daher $k = k'/r$.
[4]) Porosität der geschlossenen, von außen nicht zugänglichen Poren.

Für das Kondensatorbauelement ist die Korrelation zwischen Strukturparametern des Pulvers und des Sinterkörpers von großer Bedeutung. In Bild 5 werden die spezifische Kapazität c_{Ox} von anodisch oxidierten Tantalsinterkörpern [10] und die BET-Oberfläche $s_{1,BET}$ [13] der entsprechenden Tantal-Pulverchargen, aus denen die Sinterkörper hergestellt worden sind, einander gegenübergestellt. Beim Sintern geht ein Teil der durch das Pulver eingebrachten Oberflächenkapazität nutzlos verloren. Legt man nämlich durch den Koordinatenursprung und alle Meßpunkte eine Gerade, so findet man mit Hilfe ihres Anstieges und nach Einführung der spezifischen Oberfläche s_{Ox} der Oxidelektrode über $s_{Ox} \equiv \alpha c_{Ox}$ mit dem Umrechnungsfaktor $\alpha = 8{,}53 \cdot 10^6 \mathrm{Vcm^2A^{-1}s^{-1}}$ [10] die empirische Beziehung $s_{1,BET} = 1{,}4\, s_{Ox}$, d.h., $s_{1,BET}$ ist etwa 40 % größer als s_{Ox}. [5])

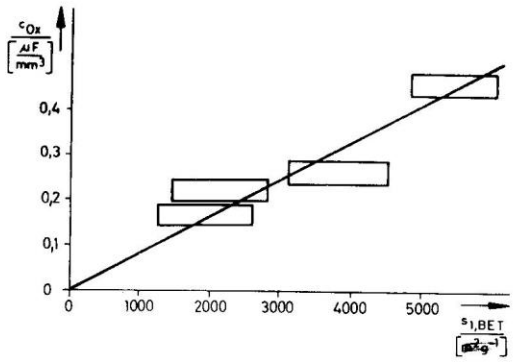


Bild 5: Pulver-Sinterkörper-Diagramm:
Darstellung der spezifischen Kapazität c_{Ox} von Sinterkörper-Oxidelektroden (Standard-Naßmessung [10]) in Abhängigkeit von der BET-Oberfläche $s_{1,BET}$ der Ausgangspulverchargen

5. Zusammenfassung und Schlußfolgerungen

Die zum Teil auch international praktizierte Arbeitsteilung zwischen Pulver-, Sinterkörper- und Bauelementehersteller hat sich bewährt. Infolge der Komplexität der technologischen Arbeitsschritte und dem interdisziplinären Charakter der technologischen und funktionellen Grundlagen des Kondensatorbauelementes mit Sinteranode sind Fortschritte nur durch konsequente Erweiterung und Anwendung der wissenschaftlichen Erkenntnisse im Forschungs- und im Produktionsbereich zu erzielen.

Aus der Sicht des Pulvergrundmaterials ergeben sich in diesem Sinne einige klare Aussagen:

a) Mit dem Ziel möglichst geringer Einbuße an spezifischer Oberfläche und Porosität sind die Form- und Realstrukturaktivierung der Pulver und die Pulvermischung weiterzuentwickeln.

b) Zur Erhöhung des Materialausnutzungsgrades sind der mittlere Teilchendurchmesser im Pulver zu reduzieren bzw. der Formfaktor der Teilchen zu vergrößern.

c) Um die ursprüngliche Reinheit des Pulvers im Bauelement zur vollen Wirkung kommen zu lassen, da Überschreitungen von Toleranzgrenzwerten bestimmter Verunreinigungskonzentrationen eine verringerte Güte des Dielektrikums hervorrufen, ist preß- und sintertechnisch für eine möglichst rückstandfreie Beseitigung des Preßhilfsmittels und die Vermeidung von hohem Abtrieb in den Preßformen, die gewöhnlich aus Edelstahl bestehen, zu sorgen.

d) Die Materialforschung zu den Preßhilfsmitteln sowie die Dosier- und Preßtechnologie sind derart weiterzuentwikkeln, daß leicht und rückstandslos flüchtige Preßhilfsmittel zum Einsatz kommen bzw. auf diese ganz verzichtet werden kann und Preßformabrieb vermieden wird.

6. Literatur

[1] Langer, H.-D.:
Dissertation B, Technische Hochschule Karl-Marx-Stadt (1978)

[2] Langer, H.-D.:
Werkstofftechnologische Probleme des Tantalkondensators, Vortrag Problemseminar Isolier- und Kondensatorwerkstoffe, Karl-Marx-Stadt (1978), Kurzfassung veröffentlicht in Skripten, Technische Hochschule Karl-Marx-Stadt, Sektion Chemie und Werkstofftechnik

[3] Taylor, R. L.; Haring, H. E.:
J. Electrochem. Soc. 103 (1965) 611

[4] Schreiter, W.:
Seltene Metalle, Bd. III,
VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie Leipzig (1962)

[5] Langer, H.-D.; Schneider, H.G.:
Wiss. Z. Techn. Hochschule Ilmenau 14 (1968) 165

[6] Klein, G. B.:
J. Electrochem. Soc. 113 (1966) 348

[7] Gegusin, Ja. E.:
Physik des Sinterns,
VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig (1973)

[8] Bahr, H.-A.; Pompe, W.:
Reduzierte Sintergleichungen für reale Einkomponentensysteme, Vortrag VI.
Internationale Pulvermetallurgische Tagung in der DDR, Dresden (1977)

[9] Eljutin, V. P.; Kostikov, V. I.; Lisov, B. S.; Maurack, M. A.; Mitin, B. S.; Moszuchin, E. I.:
Hochtemperaturmaterialien, Metallurgia, Moskau (1973)

[10] Langer, H.-D.:
Untersuchungen zu Technologie und Funktion des Kondensatorelementes, Forschungsbericht KWF-EH 2/79,
Grundlagenforschung zum Tantalkondensator,
VEB Kondensatorenwerk Freiberg (1978)

[11] Lanyi, P.; Hermel, W.:
Strukturelle Aktivität und Verdichtungskinetik im Frühstadium des Sinterprozesses,
Vortrag VI. Internationale Pulvermetallurgische Tagung in der DDR, Dresden (1977)

[12] Langer, H.-D.:
Technologische Grundlagen und Eigenschaften des Sinterkörpers für Tantalkondensatoren,
Veröffentlichung in Hermsdorfer Technische Mitteilungen in Vorbereitung

[13] Duzevic, W.:
Si. of Sintering 8 (1976) 37

[14] Lax, E. (Herausg.):
Taschenbuch für Chemiker und Physiker,
Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York (1967)

[15] Djakonov, M. N.; Chomilev, A. F.; Graceva, G. M.:
Poroskovaja Metallurgia 12 (1977) 8

[16] Bruchlos, H.:
Tantalsinterkörper für Festelektrolytkondensatoren,
Forschungsbericht GF 6 – 39/6,
Forschungsinstitut für NE-Metalle, Freiberg (1967)

[17] Hluchan, S. E.:
IEEE Trans. Parts and Packaging 9 (1973) 148

[18] Leifield, R. F.:
US-Patent 3684929 (1972)

[19] Martin, G. L.; Fincham, C. J. B.; Chadsey, E. E.:
J. Electrochem. Soc. 107 (1960) 332

[20] Belz, H.:
J. Electrochem. Soc. 108 (1961) 229

[21] Rolland, P.; Syre, R.:
3e Int. Colloque de Semiconducteurs,
Versailles (1971)

[22] Korinek, G. J.:
Entwicklung von Tantalpulvern für die Kondensatoranwendung, Vortrag
3. Internat. Conf. of Powder Metallurgy,
Zakopane (1971)

[5]) Die geschlossene Porosität, die sich in der Größenordnung einiger % [1] bewegt, wird vernachlässigt.