

Жидкостные танталовые конденсаторы были разработаны применительно к использованию пористых анодов, полученных спеканием из танталового порошка; такие аноды называют также объемно-пористыми, в связи с чем жидкостные конденсаторы получили у нас название ЭТО (Электролитический танталовый с объемно-пористым анодом). При малых значениях емкости жидкостные конденсаторы изготавливают также с анодами из проволоки, скрученной в виде цилиндрической спирали.

Объемно-пористые аноды прессуют из танталового порошка, обычно применяя связку (камфору, раствор парафина в бензине и т. п.), при давлениях порядка 250 - 800 кг/см², а затем спекают при высокой температуре в вакууме с таким расчетом, чтобы соединение зерен порошка между собой произошло только в местах контакта между ними с сохранением максимального количества пор между зернами. Иногда перед спеканием производят прогрев при 750° С и давлении порядка 10⁻³ мм.рт. ст. для обезгаживания порошка.

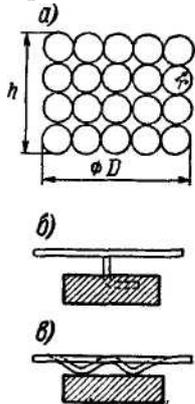


Рис.1

Объемно-пористые танталовые аноды:
 а — схема к расчету емкости анода;
 б — крепление анода на проволоочном крючке, приваренном к танталовой пластинке («крышке»);
 в — крепление анода приваркой к выступам на пластинке («пуклевкам»).

Представляя себе зерна порошка в виде шариков одинакового диаметра (см. рис.1), расположенных с максимальной плотностью упаковки, Л. Н. Закгейм получил формулу для расчета емкости формованного объемно-пористого анода:

$$C_A = 0,83e \cdot S \cdot h / (r \cdot U\phi)$$

где C_A - емкость анода в мкф, e - диэлектрическая проницаемость оксида тантала, $U\phi$ - формовочное напряжение в В, r — радиус зерен порошка в см, h — высота анода («таблетки») в см; S - площадь сечения анода в см² (при диаметре анода D имеем $S = \pi D^2/4$).

Если радиус зерна 40 мкм (4×10^{-3} см), для таблетки высотой 0,15 см и диаметром 0,5 см ($S = 0,196 \text{ см}^2$) при формовочном напряжении 25 В и значении $e \sim 25$ для Ta_2O_5 находим по формуле $C_A = 6 \text{ мкф}$. Для этих же условий, из опыта, было получено $C_A \sim 5,5..7 \text{ мкф}$. Если бы анод тех же размеров не имел пористости и емкость была бы обусловлена только оксидным слоем на его наружной поверхности, то мы получили бы $C_A = 0,3 \text{ мкф}$. Таким образом, увеличение емкости за счет наличия системы пор в прессованном аноде в данном случае составляет $6 : 0,3 = 20$ раз.

Согласно формуле, емкость анода увеличивается с уменьшением радиуса зерна. Однако при использовании мелкозернистых порошков приходится снижать температуру спекания, чтобы избежать сваривания анода в сплошное тело, связанного со снижением пористости и уменьшением емкости. Так например, если при некоторых размерах анода и диаметре частиц порошка 1,5—2 мкм расчетное значение емкости составляло 170 мкф, то при температуре спекания 1300° С было получено около 163 мкф, при 1400° С емкость снизилась до 115 мкф, а при 1500° С — до 95 мкф. Между тем температуру спекания стремятся довести до 2000° С, чтобы обеспечить максимальное выжигание примесей из тантала. При этой температуре давление паров некоторых элементов, наличие которых возможно в танталовом порошке, составляет (в мм рт.ст. $\times 10^{-6}$):

Ca	Mn	Al	Sn	Cr	Fe	Ni	Ti
40 000	6000	600	250	100	40	30	2

Эти цифры показывают, что если вести спекание прессованных анодов при 2000° С и остаточном давлении порядка 10×10^{-6} мм рт. ст., то кроме титана все остальные примеси должны удалиться. Действительно, если в исходном порошке количество примесей составляет $1..20 \times 10^{-2}$ %, то после спекания при 2000° С даже при остаточном давлении порядка 10^{-4} мм рт. ст. (т. е. 100×10^{-6} мм) количество примесей снижается до $15..20 \times 10^{-4}$ %, т. е. примерно в 100 раз. Для того чтобы обеспечить возможность вести спекание при максимальной допустимой температуре, надо использовать крупнозернистые порошки, хотя при этом и снижается расчетное значение емкости анода. Обычно

используют порошки, содержащие зерна различной крупности: например, 40—50% с диаметром 3—30 мкм, 40—50% с диаметром 30—60 мкм и 5—10% с диаметром 60—90 мкм. При оценке примесей, содержащихся в танталовом порошке, следует иметь в виду, что среди них хуже других удаляется при спекании углерод; в связи с этим при повышенном содержании С целесообразно вводить в порошок кислород в виде летучих окислов, которые вызовут окисление углерода в процессе спекания анодов и его удаление в виде СО. Повышение чистоты танталового порошка допускает снижение температуры спекания и применение мелкозернистых порошков, позволяющих повысить удельную емкость прессованных анодов.

Для крепления анодной таблетки в конденсаторе ранее в нее вводили отрезок танталовой проволоки, который приваривался далее к танталовой пластинке; теперь для увеличения механической надежности в пластинке выдавливаются три «пуклевки», к которым в трех точках приваривается таблетка (см. рис. 1, б и в).

Для создания оксидного слоя на тантале анодные таблетки собираются в рамках по несколько десятков или сотен штук и опускаются в формовочную ванну. Обычный формовочный электролит — 70%-ный раствор H_2SO_4 в воде с удельным сопротивлением менее $1 \text{ ом} \cdot \text{см}$; искровое напряжение выше 100 в, температура кипения 169°C . Формовку ведут обычно при температурах порядка 150°C и токе 5—15 а на каждый анод. Продолжительность формовки 10—20 ч. После формовки аноды тщательно промываются, сушатся и направляются на сборку. Иногда для формовки вместо H_2SO_4 применяют также раствор ортофосфорной кислоты.

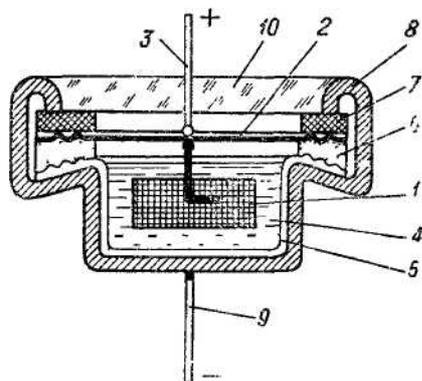


Рис. 2

Конструкция жидкостного конденсатора типа ЭТО

1 — анод; 2 — танталовая крышка; 3 — анодный вывод; 4 — электролит; 5 — серебряный корпус; 6 — упругая прокладка; 7 — изоляционная прокладка; 8 — стальной корпус; 9 — катодный вывод; 10 — заливка эпоксидной смолой.

Применение агрессивного рабочего электролита заставляет использовать двойной корпус: внутренний тонкостенный серебряный и наружный стальной для получения механической прочности. Большое внимание приходится уделять уплотнению конструкции для предупреждения возможности утечки электролита. В качестве рабочего электролита обычно применяют водный 35—38%-ный раствор H_2SO_4 , имеющий $\rho \sim 1,2 \text{ ом} \cdot \text{см}$ при 20°C и $28—30 \text{ ом} \cdot \text{см}$ при -60°C . Были предложены также менее агрессивные электролиты, но они имеют большее удельное сопротивление: раствор H_3PO_4 — $4,8 \text{ ом} \cdot \text{см}$ и раствор $LiCl$ — $12 \text{ ом} \cdot \text{см}$. При повышенном ρ ухудшаются температурно-частотные характеристики конденсатора.

Жидкостные танталовые конденсаторы с объемнопористыми анодами позволили получать рекордные значения удельных характеристик: удельный заряд до $2000—3000 \text{ мкк/см}^2$ и удельную емкость при напряжении 10 в порядка $200—300 \text{ мкф/см}^3$. При использовании особо чистых порошков с уменьшенными размерами зерен можно повысить удельный заряд до $5000—6000 \text{ мкк/см}^2$. Большая емкость анода может давать и нежелательные последствия в виде усиления влияния катодной емкости. Действительно, если на катоде (серебряном корпусе) возникает тонкий диэлектрический слой, то его емкость S_k включается последовательно с емкостью анода S_a . В этом случае общая емкость конденсатора будет равна:

$$C = S_k \times S_a / (S_a + S_k) = S_a / (1 + S_a/S_k)$$

Как следует из формулы, при больших значениях S_a требуется сильно увеличивать S_k (т. е. $S_k \gg S_a$), чтобы не снижать общую емкость. Особенно чувствуется этот эффект при увеличении номинальной емкости и общих размеров конденсаторов, так как емкость S_a возрастает пропорционально кубу размеров, а емкость S_k — пропорционально квадрату размеров, а следовательно, отношение S_a/S_k увеличивается и общая емкость снижается. Для увеличения S_k оказывается необходимым увеличивать внутреннюю поверхность серебряного корпуса, делая ее шероховатой тем или иным способом. Это особенно необходимо при малых номинальных напряжениях и больших размерах конденсатора, как показывают приведенные ниже цифры (высота анода 3 мм):

Диаметр анода, мм	Емкость конденсатора, мка			
	при $U_{ном} = 7 В$		при $U_{ном} = 90 В$	
	Гладкий катод	Шерохова- тый катод	Гладкий катод	Шерохова- тый катод
4,5	115	156	12,1	12,4
14,6	460	830	80	86

Для увеличения внутренней поверхности корпуса последний покрывают его платиновой чернью, слоем палладия и т. п. После сборки конденсатора, заливки в него рабочего электролита (при точной его дозировке) и завальцовки корпуса производится вторичная формовка конденсаторов. Для этой цели к конденсаторам прикладывается постоянное напряжение, которое постепенно поднимается до $U_{ном}$ при поддержании постоянства силы тока порядка 1—10 ма (в зависимости от размеров конденсатора); при $U_{ном}$ конденсаторы выдерживают 2—5 ч при 20° С и 6—8 ч при 100° С.

Верхний предел рабочего напряжения жидкостных конденсаторов не превышает 100—125 в, так как используемые электролиты имеют относительно невысокое напряжение искрения U_0 . При необходимости получить более высокое $U_{раб}$ производится последовательное соединение нескольких конденсаторов, поставленных вертикально один на другой и помещенных в общий цилиндрический корпус; при этом напряжение на каждом из последовательно включенных элементов берется равным 90—100 в (ЭТО 3 и 4).

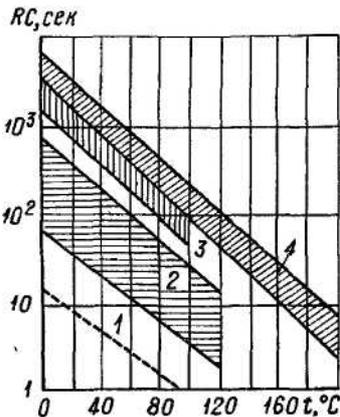
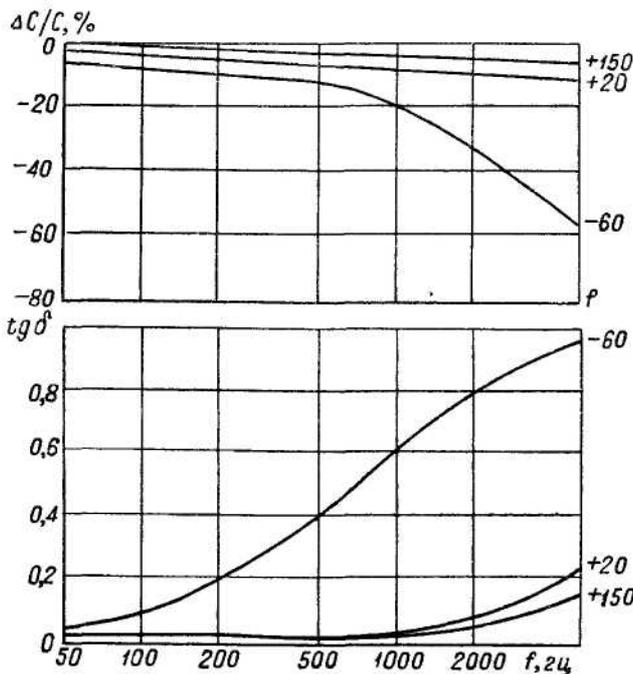


Рис. 3
Зависимость постоянной времени электролитических конденсаторов от температуры.

- 1 — норма на сухие алюминиевые конденсаторы;
- 2 — разброс значений для танталовых сухих;
- 3 — разброс значений для танталовых твердых;
- 4 — разброс значений для танталовых жидкостных.

Благодаря тому, что спекание анодов производится при высокой температуре, способствующей выгоранию примесей, содержащихся в тантале, ток утечки конденсаторов мал и постоянная времени необычно велика для электролитических конденсаторов (рис.3), приближаясь к постоянной времени для металлобумажных конденсаторов и даже превышая ее при высоких температурах.



Это позволяет не только получать для жидкостных танталовых конденсаторов рекордные значения $q_{вд}$, но и расширить температурный интервал их работы до $-60..+200^{\circ} С$ (при температуре 200° С рабочее напряжение снижается в 2,5—3 раза по сравнению с $U_{ном}$, установленным при +70° С, и оговаривается сокращенный срок службы). Поведение этих конденсаторов при низких температурах более устойчиво, чем у обычных алюминиевых сухих конденсаторов, хотя наличие электролита дает заметное снижение емкости и увеличение угла потерь при $-60^{\circ} С$, особенно при повышенной частоте (рис.4).

Допуск по емкости для танталовых конденсаторов типа ЭТО составляет: $\pm 10, 20$ и 30% , иногда до $-20..+50\%$.