

## НАУЧНЫЕ ЗАМЕТКИ

А. А. ЧУБАЕВ

ФИЗИКА ОТКАЗОВ КАПИЛЛЯРНЫХ РТУТНО-  
ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ В РЕЖИМЕ  
ХРАНЕНИЯ ИНФОРМАЦИИ

В настоящее время электрохимические интеграторы достаточно широко применяются в измерительной технике, управлении, автоматическом регулировании. В ряде задач вышеуказанных областей наряду с накоплением информации выдвигается требование к ее хранению в течение коротких (часы, сутки) и длительных (недели, месяцы) промежутков времени. В этой связи большой интерес представляют капиллярные ртутно-электролитические элементы со считыванием по электропроводности межэлектродного зазора, имеющие модификации X450, X450-1, X450-2 [1, 2].

Элемент состоит из нескольких капилляров с впаиваемыми в их свободные концы платиновыми электродами. Другие концы капилляров открыты в общую камеру, образующую вместе с ними изолирующую герметическую оболочку, залитую электролитом. В камеру также вводится общий электрод, находящийся под ртутью, с помощью которого производится начальное заполнение капилляров ртутью, а в дальнейшем он может выполнять роль электрода считывания. Так как удельное сопротивление применяемого электролита почти на два порядка превышает удельное сопротивление ртути, то при электролитическом переносе ртути из одного капилляра в другой или с общего электрода в капилляр и, наоборот, соответственно, изменяется значение выходного сопротивления между любыми работающими электродами за счет изменения длины столбика электролита в капилляре [3]. Хранение информации в капиллярных ртутно-электролитических элементах осуществляется без подачи питающего напряжения, что является значительным преимуществом по сравнению со многими другими типами интеграторов.

С целью определения фактических значений показателей безотказности в режиме хранения информации проведены экспериментальные исследования на выборке объемом  $N = 80$  элементов в течение 5000 ч. В качестве критерия отказа взято невыполнение соотношения:

$$-R < \frac{\Delta z_{\text{н}}}{z_{\text{н}}} 100\% < K,$$

где  $K$  — наложенное ограничение на изменение импеданса считывания  $z_{сч}$ , зависящее от функционального назначения;  $\Delta z_{сч}$  — изменение  $z_{сч}$ .

Испытания проводились без термостатирования образцов при изменении температуры от 5 до 35°C, после чего значение  $z_{сч}$  пересчитывалось по известной экспериментальной зависимости к 25°C.

В результате обработки экспериментальных данных с помощью критерия согласия Колмогорова установлено, что закон распределения времени безотказной работы в режиме хранения информации нормальный. Величина наработки на отказ при  $k = \pm 5\%$  равна для модификаций Х450, Х450-2 1100 ч.; для модификации Х450-1 — 5200 ч.

Рассматривая известную эквивалентную схему элементов [3], можно записать для импеданса считывания (параметра, определяющего потерю информации) следующее выражение:

$$dz_c = \alpha dR_{сч} + \beta dC_{1н} + \gamma dC_{2н},$$

где  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  — постоянные для данного элемента величины;  $R_{сч}$  — сопротивление электролита;  $C_{1н}$ ,  $C_{2н}$  — емкости двойного слоя электродов, включенных в цепь считывания.

Исследования показали, что причиной дрейфа  $z_{сч}$  являются изменения  $R_{сч}$  и  $C_{сч}$ . Рассмотрим физические явления и процессы, приводящие к этим изменениям.

Разная степень адсорбции на электродах ионов ртути и йода, содержащихся в электролите, приводит к экспериментально установленной колеблющейся разности потенциалов между ними, которая значительна между рабочими и считывающим электродами. Эта разность создает диффузные и миграционные потоки, вызывающие осаждение или растворение ртутных электродов и изменяющие геометрию межэлектродного зазора и  $R_{сч}$ . Суммарный поток равен:

$$\vec{j} = - \sum z_i F D_i \text{grad } C_i - \kappa \text{grad } \varphi,$$

где  $F$  — постоянная Фарадея;  $z_i$ ,  $D_i$ ,  $C_i$  — заряд, коэффициент диффузии и концентрация ионов  $i$ -того вида;  $\kappa$  — удельная электропроводность раствора;  $\varphi$  — электрический потенциал.

После заполнения элемента электролитом адсорбционное равновесие может устанавливаться многие часы вследствие того, что для металлов платиновой группы скорости адсорбции и обмена сравнительно небольшие [4]. Это приводит также к медленному установлению емкости двойного слоя, т. е. к изменению  $z_{сч}$ .

Колебания температуры будут влиять на величину  $C_{дв}$ , т. е. константа скорости десорбции  $k_{дс}$ , определяемая долей молекул  $i$ -того вещества, и отличие от константы скорости адсорбции  $k_{ад}$  зависит от температуры. Переменной является также константа равновесия адсорбции  $k_i$  [5].

Это сдвиг адсорбционного равновесия приведет к изменению адсорбционной части емкости двойного слоя  $C_{ад}$ .

Электродная система элемента представляет систему электростатических зарядов, взаимодействующих по закону Кулона, в связи с чем необходимо рассмотреть влияние изменения  $C_{21}$  на геометрию межэлектродного зазора.

Изменение емкости, так же как и потенциала электрода приведет к изменению заряда электрода:

$$dF = \frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon l^2} d(q_1 q_2).$$

Как известно:

$$dF = S \cdot dP, \text{ а } dP = -\frac{1}{\beta} \frac{dV}{V}$$

где  $\beta$  — термодинамический коэффициент сжимаемости, в нашем случае, ртути.

Можно записать, что

$$\frac{dV}{V} = -\frac{\beta}{4S\epsilon_0\epsilon l^2} d(q_1 q_2).$$

т. е. вариация силы кулоновского взаимодействия приводит к изменению объема ртутного столбика в капилляре, следовательно, и геометрии межэлектродного зазора.

Поскольку  $R_{21} = \frac{l}{\kappa S}$ , где  $l$  — длина столбика электролита;  $\kappa$  — электропроводность среды;  $S$  — площадь ртутного электрода, то изменение объема можно свести к изменению  $l$ ,  $S$  и  $R_{21}$ .

Проведя вышеуказанные преобразования, получим конечную формулу для изменения  $R_{21}$  в виде:

$$dR_{21} = A \left( \frac{C_{12}\varphi_1}{\varphi_2} d\varphi_1 + \frac{C_{21}\varphi_2}{\varphi_1} d\varphi_2 + C_{21}\varphi_1\varphi_2 dC_{21} + C_{12}\varphi_1\varphi_2 dC_{12} \right),$$

где  $A$  — постоянная данного элемента величина, определяемая геометрией зазора;  $\varphi_1$ ,  $\varphi_2$  и  $\varphi_{1,2}$ ,  $\varphi_{2,1}$  — потенциалы и поверхностные напряжения рабочего и считывающего электродов.

Можно сделать вывод, что причиной потери «памяти» является нестабильность электродов, вызванная неравнозначной и изменяющейся адсорбцией компонент электролита. Эта нестабильность имеет место как вследствие того, что существует энергетическая неоднородность поверхности платины (наличие на поверхности центров адсорбции с различной энергией связи), так и вследствие колебания адсорбционного равновесия при изменении температуры.

Проведенные исследования позволили предложить ряд новых технологических операций: прокалка, химическая очистка, предэлектролиз и амальгамирование электродов, приводящих к значительному увеличению их стабильности и поднятию нижнего значения наработки на отказ для Х450, Х450-2 и Х450-1 до 15000 ч, и 20000 ч., соответственно.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Казарян А. В., Мкртычева А. А. Преобразователи измерительные, интегрирующие типа Х450, Х450/1, Х450/2. Информационный листок. Приборостроение, М., сер. 13—06, 1977.
2. Капиллярный ртутно-электролитический элемент. Информационный листок. Машприборинторг, М., 1976.
3. Шорыгин А. П. Электрохимические аналоговые запоминающие и адаптивные элементы. В кн. «Аналоговые—запоминающие и адаптивные элементы (под ред. Б. С. Сотского)», М., «Энергия», 1973.
4. Дамаскин Б. Б., Петрий О. А. Введение в электрохимическую кинетику. М., «Высшая школа», 1975.
5. Мельмедов И. М. Физические основы надежности, Л., «Энергия», 1970.