



Wirtschaftspatent

Erteilt gemaeß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11)

160 933

Int.Cl.³

3(51) G 01 N 27/42

AMT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veroeffentlicht

(21) WP G 01 N/ 2221 64

(22) 26.06.80

(44) 04.07.84

(71) INGENIEURHOCHSCHULE MITTWEIDA, 9250 MITTWEIDA, PLATZ DER DSF 17;DD;
(72) SCHLEICHER, ERICH, PROF. DR. RER. NAT.;DD;

(54) **ELEKTROLYTISCHE ANORDNUNG ZUR SCHALTUNG UND MESSUNG LANGER BETRIEBSZEITEN**

(57) Die Erfindung betrifft eine elektrolytische Anordnung zur Schaltung und Messung langer Betriebszeiten, die in einfacher Weise die elektronische Anzeige von Zeitintervallen, die Auslösung von Schaltvorgängen, die Strom-Zeit-Messung bei elektrischen Vorgängen und die Langzeitschaltung über Zeiträume von Monaten oder Jahren ermöglicht. Erfindungsgemäß wird dazu ein an sich bekanntes Mikrocoulometer mit seitlich in die Kapillare hineinragenden, paarweise gegenüber angeordneten Elektroden versehen, die durch die Quecksilbersäule kurzgeschlossen sind, beim Durchgang des sich zwischen den beiden Quecksilbersäulenhälften befindlichen, mit Elektrolyt gefüllten Zwischenraumes aber durch den Widerstand dieses Elektrolyten überbrückt werden. Zur technologischen Realisierung wird eine aus 2 Plättchen bestehende Sandwichanordnung vorgeschlagen, von denen ein Plättchen die die Kapillare bildende Rille trägt, während das andere Plättchen die Elektroden als Schichtstruktur enthält. In dieser Form bildet die erfindungsgemäße Anordnung ein neuartiges Bauelement, das durch seinen geringen Strombedarf und die niedrigen Betriebsspannungen auf vielen Gebieten der Elektronik, insbesondere auf dem Gebiet der Zuverlässigkeitsanalyse, des Service u. a. einsetzbar ist.

Titel der Erfindung

Elektrolytische Anordnung zur Schaltung und Messung langer Betriebszeiten

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft eine elektrolytische Anordnung zur Schaltung und Messung langer Betriebszeiten, die ohne bewegte mechanische Teile arbeitet und wegen der geringen Spannung und des geringen Stromverbrauches zur Betriebszeitmessung in elektronischen und elektrischen Geräten und Anlagen eingesetzt werden kann. In einer möglichen Ausführungsform stellt sie ein neues Bauelement dar, das hinsichtlich der Gehäuseform und der Größe den üblichen mikroelektronischen Schaltkreisen entspricht und direkt in Leiterplatten eingelötet werden kann. In Abhängigkeit von der Beschaltung gestattet die Anordnung, Betriebszeiten in der Größenordnung von wenigen Stunden bis zu etwa 10 000 Stunden mit einer durch die Ausführungsform wählbaren Genauigkeit zu messen und innerhalb dieser Intervalle bestimmte Zeitwerte elektronisch zu signalisieren und Schaltvorgänge auszulösen. Durch Änderung der externen elektronischen Schaltelemente ist auch eine Anwendung als Strom-Zeit-Integrator, als Leistungsmesser oder als Zeitmesser mit Schaltfunktion möglich.

Die Feststellung der Betriebsdauer der elektrischen und elektronischen Geräte ist vor allem für Zuverlässigkeitsuntersuchungen, für den Service, für Garantie- und Durchsichtsarbeiten, aber auch für viele meßtechnische Zwecke von großer Bedeutung. Wegen der Einfachheit der Anordnung ist eine breite Anwendung möglich.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Die bekanntesten Anordnungen zur Messung langer Betriebszeiten sind elektromechanisch aufgebaut und bestehen aus einem Elektromotor, Getriebe und Zählwerk bzw. aus einem Zählwerk, das über ein in Intervallen geschaltetes Relais bewegt wird. Diese Anordnungen sollen hier nicht weiter betrachtet werden, da ihre Wirkungsweise gegenüber der erfindungsgemäßen Anordnung völlig verschieden ist und ihr großer Leistungsbedarf nur bestimmte Einsatzfälle zuläßt.

Diese Nachteile überwinden die Coulometer oder Voltmeter, die auf der Messung einer durch Elektrolyse abgeschiedenen Stoffmenge beruhen. Bekannte Ausführungen sind das Knallgas-Coulometer, bei dem die Ladung von 1 As unter Normalbedingungen durch Elektrolyse einer wäßrigen Lösung $0,174 \text{ cm}^3$ Knallgas bildet, das Kupfer- und das Silber-Voltmeter, in denen je As 0,329 mg Cu bzw. 1,118 mg Ag abgeschieden werden.

Ein auf diesem Prinzip beruhendes Gerät zur Leistungsmessung in Gleichstromnetzen mit Quecksilberfüllung und Elektrolyten ist als Stiazähler seit Jahrzehnten bekannt und war weit verbreitet.

Eine Weiterentwicklung für elektronische Geräte erfuhren diese Anordnungen durch die sogenannten elektrolytischen Mikrocoulometer. Diese bestehen aus einer mit Quecksilber gefüllten Kapillare, die an einer Stirnseite durch eine als Kathode dienende Elektrode, an der anderen Stirnseite durch eine Anode abgeschlossen wird. Innerhalb der Quecksilbersäule befindet sich ein kleiner, mit Elektrolyt gefüllter Zwischenraum.

Wenn durch diese Anordnung ein Gleichstrom fließt, so gilt für die ablaufenden Vorgänge das Faradaysche Gesetz, das in seiner Form für konstante Ströme $M = A \cdot I \cdot \Delta t$ lautet. Dabei sind M die abgeschiedene Stoffmenge in [g], A das elektrochemische Potential, d.h. eine Materialkonstante, die angibt, wieviel Gramm eines bestimmten Ions von einer As abgeschieden werden, I ist der Strom in [A] und Δt die Stromflußzeit. Bei dem beschriebenen Mikroculometer gehen an der mit dem positiven Pol verbundenen Quecksilbersäule Hg-Ionen in Lösung, wandern durch den Elektrolyten und werden an der mit dem negativen Pol verbundenen Quecksilbersäule wieder abgeschieden. Das Quecksilber wandert also mit dem Strom vom positiven zum negativen Pol, d.h., die positive Quecksilbersäule wird kürzer, die negative dagegen länger; der mit Elektrolyt gefüllte Zwischenraum wandert somit entgegen der Stromrichtung. Bei konstantem Strom ist die durchwanderte Strecke der Stromflußzeit proportional. Die Stromkonstanz wird durch äußere Beschaltung gewährleistet.

Ein solches Mikroculometer ist entsprechend der allgemeineren Form des Faradayschen Gesetzes $M = A \cdot \int_{t_1}^{t_2} i(t) dt$ in bekannter Weise auch als Strom-Zeit-Integrator für zeitlich schwankende Ströme einsetzbar. Dabei entspricht die von dem Elektrolytzwischenraum zurückgelegte Strecke direkt der transportierten Elektrizitätslänge.

Solche Mikroculometer sind hinsichtlich ihrer Wirkungsweise in einem weiten Temperaturbereich von etwa $-30 \dots +70^\circ\text{C}$ temperaturunabhängig, wobei durch spezielle Werkstoffe eine Ausweitung auf $+125^\circ\text{C}$ erreichbar sein soll.

Ein anderer Coulometertyp besteht aus $\text{Rb Ag}_4 \text{ J}_5$ als Festelektrolyt mit Gold- und Silberelektrode. Auch er wird als Betriebsstundenzähler eingesetzt und läßt sich durch Stromumkehr umschalten. Am Ende des Elektrolyseprozesses entsteht über der Zelle ein als Signalgröße ausnutzbarer Spannungssprung. Zwischenzeitliche Schaltvorgänge sind jedoch in keiner der beschriebenen elektrolytischen Anordnungen möglich.

Ziel der Erfindung

Die Erfindung setzt sich zum Ziel, auf einfache Weise die elektronische Anzeige langer Betriebszeiten sowie die Auslösung von Schaltvorgängen in beliebigen Zeitintervallen in einer kleinen, robusten Anordnung zu realisieren. Spannung und Verbrauch der Anordnung sollen dabei in einem so niedrigen Bereich liegen, daß sie in den üblichen elektronischen Schaltkreisen verwendet werden kann. Sie soll auch hinsichtlich ihrer konstruktiven Ausführung mit diesen Schaltkreisen kompatibel sein.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, das an sich bekannte Quecksilber - Coulometer durch Veränderung der Stromflußbahn für elektrische und elektronische Schaltvorgänge einsetzbar zu machen und damit die Entwicklung eines Bauelementes zu ermöglichen, das für eine große Anwendungsbreite im Gebiet der Zeitmessungen, der Betriebszeitmessungen und der Strom-Zeit-Messungen geeignet ist.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß in ein an sich bekanntes Mikrocoulometer entsprechend Figur 1 quer zur Quecksilbersäule gegenüberliegende Elektroden in die Kapillare hineinragen, deren Breite kleiner ist als der mit Elektrolyt gefüllte Zwischenraum. Wird an eine solche Anordnung eine Gleichspannung gelegt, so wird Quecksilber vor der positiven Säule abgetragen und über den Elektrolyt an der negativen Säule angelagert. Die positive Säule wird bei Stromfluß somit kürzer, und die negative Säule wird länger. Da der Zwischenraum in seiner Länge unverändert bleibt, wandert er somit vom negativen zum positiven Pol. Die entsprechend Figur 1 in die Kapillare hineinragenden gegenüberliegenden Elektroden A_1-B_1 , A_2-B_2 , A_3-B_3 usw. werden durch das Quecksilber kurzgeschlossen. Wenn sich zwischen den gegenüberliegenden Elektroden jedoch der mit Elektrolyt gefüllte Zwischenraum befindet, so bildet er für einen über die gegen-

überliegenden Elektroden fließenden Strom einen Widerstand, wenn die Breite der Elektroden kleiner ist als die Länge dieses Zwischenraumes.

Für die Zusammensetzung des wäßrigen Elektrolyten und seinen elektrischen Widerstand sind zahlreiche Angaben bekannt. Seine Wanderungsgeschwindigkeit folgt in ebenfalls bekannter Weise dem Gesetz $I \cdot \Delta t = \text{const.}$, wenn mit I der längs durch die Quecksilbersäule für den Zeitraum Δt fließende Strom bezeichnet wird. Die Wanderungsgeschwindigkeit des elektrolytischen Zwischenraumes ist somit durch den Strom I einstellbar. Größere Ströme ergeben eine größere Wanderungsgeschwindigkeit. Wird eine solche Anordnung in einem zu überwachenden Gerät an die konstante Betriebsspannung über einen Vorwiderstand angeschlossen, so ist der von dem elektrolytischen Zwischenraum zurückgelegte Weg ein Maß für die Summe der Einschaltzeiten. Der durch die Anordnung fließende Strom, im wesentlichen charakterisiert durch Vorwiderstand und Betriebsspannung, bestimmt zusammen mit den Abmessungen der Kapillare die maximale anzeigbare Betriebszeit. Es kann abgeschätzt werden, daß dafür eine Ladung von einigen Milliamperestunden erforderlich ist. Bei einer Länge der Kapillare von 10...30 mm ergibt sich damit eine Betriebszeitanzeige von einigen 100 bis 10 000 Stunden. Die Ströme liegen dann bei Werten von weniger als 1 Milliampere bis weniger als 1 Mikroampere.

Bei der Verwendung der Anordnung als Strom-Zeit-Integrator gelten im Prinzip die gleichen Gesetze, wobei man durch äußere Beschaltung, etwa durch Spannungsteiler, einen weiten Variationsbereich der Ströme und Zeiten überstreichen kann.

Die seitwärts in die Kapillare hineinragenden Elektroden können in an sich bekannter Weise mit einer elektronischen Schaltung verbunden werden, die zur Auslösung von Schaltvorgängen führt, wenn sich zwischen ihnen der mit Elektrolyt gefüllte Zwischenraum, d.h. ein von 0 verschiedener Widerstand befindet. Zweckmäßigerweise wird dazu ein schwacher Wechselstrom an die Elektroden gelegt, der selbst keine Polarisierung und keine Beein-

flussung des Elektrolyseprozesses bewirkt. Einige daraus resultierende Einsatzfälle sind die optische oder akustische Anzeige bestimmter Betriebszeiten, d.h. bestimmter durchlaufener Wegstrecken des Zwischenraumes, die Schaltung von elektronischen Einrichtungen, die Umschaltung der Flußrichtung des Elektrolysestromes durch die Quecksilbersäule mit Hilfe der in der Nähe von Kathode bzw. Anode angebrachten gegenüberliegenden Elektroden, da das Wirkprinzip eine Umkehrung des Elektrolysevorganges zuläßt. Auch lassen sich die erfindungsgemäßen Anordnungen in Serie und parallel schalten, was zu weiteren Anwendungsfällen, beispielsweise zu größeren Anzeigegenauigkeiten im ersten Teil der Betriebszeit führt. Dies könnte von Bedeutung sein für eine besonders genaue Erkennung der Frühausfallphase von elektronischen Geräten.

Strom-Zeit-Integratoren entsprechend der erfindungsgemäßen Anordnung, die eine Ladungsmenge anzeigen, könnten vorteilhaft für Akkumulatorenladestationen eingesetzt werden, wo sie nach einer bestimmten Ladungsmenge Abschaltvorgänge auslösen. Mit den angeführten Beispielen ist die Einsatzbreite nicht erschöpft.

Die erfindungsgemäße Anordnung läßt sich, wie in Figur 2 im Schnitt dargestellt ist, technologisch einfach dadurch realisieren, daß die Kapillare durch eine beispielsweise verklebte Sandwichanordnung von zwei ebenen Plättchen gebildet wird, von denen ein Plättchen 1 eine rillenartige Vertiefung 3 enthält, während auf das andere Plättchen 2 die Stromanschlüsse als Schichten aufgebracht sind. Figur 3a zeigt die Draufsicht auf das die Stromanschlüsse tragende Plättchen 2, Figur 3b der Anschlüsse und die konkrete Ausführungsform ergeben sich aus dem speziellen Anwendungsfall. Diese Sandwichanordnung stellt somit ein neues elektronisches Bauelement dar, das in seinen Abmessungen den Gehäuseformen der üblichen integrierten Schaltkreise angepaßt werden kann. Die Schichtelektroden

werden zweckmäßigerweise aus Platin aufgedampft oder aufgesputtert. Als Werkstoff für die beiden Plättchen kommen die in der Dünn- und Dickschichttechnik üblichen Substratwerkstoffe in Betracht, also Glas, insbesondere wenn die Stellung des Zwischenraumes auch visuell beobachtet werden soll, oder Keramik. Es ist jedoch auch denkbar, geeignete Kunststoffwerkstoffe zu verwenden. Die angegebene Ausführungsform der erfindungsgemäßen Anordnung ermöglicht es weiterhin, Widerstände nach den bekannten Verfahren der Dick- und Dünnschichttechnik auf einem Plättchen aufzubringen und so neuartige integrierte Schaltkreise zur Messung langer Betriebszeiten zu fertigen, die durch ihre Einfachheit und kostengünstige Technologie und ihre elektrische und konstruktive Kompatibilität zur Elektronik, insbesondere zur Mikroelektronik für breite Einsatzgebiete anwendbar sind und eine Lücke im Bauelementesortiment schließen.

Bei der Betriebszeitmessung in Wechselstromkreisen ist eine externe Gleichrichtung durch Dioden erforderlich, die als Z-Dioden in bekannter Weise gleichzeitig für Stabilisierungszwecke genutzt werden können. Wenn die Elektrolyse durch eine eigene Batterie gespeist wird, so kann die Anordnung als Zeitmesser für sehr lange Zeiträume oder als Langzeitschaltuhr dienen.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

Eine Ausführungsform für einen Betriebszeitmesser besteht aus 2 Keramikplättchen von je 20 mm Länge und 6 mm Breite. Das eine Plättchen ist mit einer Rille von 0,5 mm Breite und 0,5 mm Tiefe versehen. Das obere Plättchen trägt 4 gegenüberliegende aufgesputterte Pt-Elektrodenpaare von jeweils 0,3 mm Breite und die ebenfalls aus Pt aufgesputterten Anschlüsse für Kathode und Anode der Quecksilbersäule. Der mit wäßrigem Elektrolyt gefüllte Zwischenraum, der u.a. aus einer Mischung

von KCl und $(\text{HgCl})_2$ besteht, wurde auf 1mm Länge bemessen. An die Schichtelektroden wurden an der Plättchenaußenseite die für integrierte Schaltkreise im Dual-in-line-Gehäuse üblichen Anschlüsse angelötet. Nach dem Verkleben beider Plättchen wurde die dadurch entstandene Kapillare durch eine Bohrung an der Stirnseite gefüllt und danach hermetisch verschlossen.

Die verfügbare Wegstrecke für den mit Elektrolyt gefüllten Zwischenraum betrug in dieser Ausführung ca. 15 mm. Diese Strecke wurde bei einem Elektrolysestrom von $4 \mu\text{A}$ in 1000 Stunden durchlaufen, bei einem Elektrolysestrom von $2 \mu\text{A}$ in 2000 Stunden. Auf Grund des Prinzips ist dieses Bauelement im Temperaturbereich von mindestens $-20...+70^\circ\text{C}$ ohne Temperaturabhängigkeit betriebsfähig, die Meßgenauigkeit beträgt 2 %. Der Widerstand des Elektrolyten lag bei ca. 100 Ohm.

Für Schaltvorgänge wurde auf die Elektrodenpaare ein niederfrequenter Wechselstrom von einigen μA gegeben, der über Lastwiderstände eine elektronische Auswerteschaltung betätigte.

Beispiel 2

In einer weiteren Ausführung wird der Strom, der eine Anordnung gemäß Beispiel 1 durchfließt, auf $0,467 \mu\text{A}$ eingestellt und über einen Vorwiderstand von einer kleinen Batterie gespeist. Der elektrolytische Zwischenraum benötigt dann genau ein Jahr zum Durchlaufen der gesamten Kapillare. Durch die in entsprechenden Abständen angebrachten seitlichen Elektrodenpaare können Schaltvorgänge mit einer Genauigkeit von etwa einer Woche ausgelöst werden. Diese Genauigkeit läßt sich beispielsweise durch 7 erfindungsgemäße Anordnungen auf einen Tag verbessern, wenn der Strom durch die erste Anordnung um den Faktor 7 vergrößert wird und nach Erreichen der Endstellung des Zwischenraumes in der ersten Anordnung durch geeignete elektronische Beschaltung die zweite Anordnung eingeschaltet wird, danach in gleicher Weise die dritte Anordnung usw. Dieses Beispiel ist über die angegebenen Gebiete in der Technik hinaus als Jahreskalender nutzbar.

Erfindungsanspruch

Anspruch 1

Elektrolytische Anordnung zur Schaltung und Messung langer Betriebszeiten, bestehend in an sich bekannter Weise aus einer Quecksilbersäule in einer Kapillare mit einem aus einem wässrigen Elektrolyten gebildeten Zwischenraum, gekennzeichnet dadurch, das quer zur Quecksilbersäule gegenüberliegende Elektroden, deren Breite kleiner ist als die Länge des mit Elektrolyt gefüllten Zwischenraumes, in die Kapillare hineinragen.

Anspruch 2

Elektrolytische Anordnung zur Schaltung und Messung langer Betriebszeiten entsprechend Anspruch 1, gekennzeichnet dadurch, das die Kapillare durch eine Sandwichanordnung von zwei ebenen Plättchen gebildet wird, von denen ein Plättchen eine rillenartige Vertiefung enthält.

Anspruch 3

Elektrolytische Anordnung zur Schaltung und Messung langer Betriebszeiten entsprechend Anspruch 1 und 2, gekennzeichnet dadurch, das die gegenüberliegenden, in die Kapillare hin-

einragenden Elektroden dünne Schichten sind, die auf einem Plättchen der Sandwichanordnung aufgebracht sind.

Anspruch 4

Elektrolytische Anordnung zur Schaltung und Messung langer Betriebszeiten gemäß Anspruch 1 bis 3, gekennzeichnet dadurch, das die gegenüberliegenden Elektroden Teil einer elektronischen Anordnung sind, die elektrische Schaltvorgänge bewirkt, wenn sich der aus einem wäßrigen Elektrolyten gebildete Zwischenraum zwischen gegenüberliegenden Elektroden befindet.

Anspruch 5

Elektrolytische Anordnung zur Schaltung und Messung langer Betriebszeiten entsprechend Anspruch 1 bis 4, gekennzeichnet dadurch, das die gegenüberliegenden Elektroden in der Nähe von Kathode und Anode der elektrolytischen Anordnung angebracht sind und zum Umpolen der Stromrichtung durch den Quecksilberfaden benutzt werden.

Anspruch 6

Elektrolytische Anordnung zur Schaltung und Messung langer Betriebszeiten entsprechend Anspruch 1 bis 4, gekennzeichnet dadurch, das die für die Beschaltung der elektrolytischen Anordnung entsprechend den verschiedenen Anwendungsgebieten erforderlichen Widerstände als Schichtwiderstände auf dem Plättchen der Sandwichanordnung aufgebracht werden.

Hierzu 1 Seite Zeichnungen

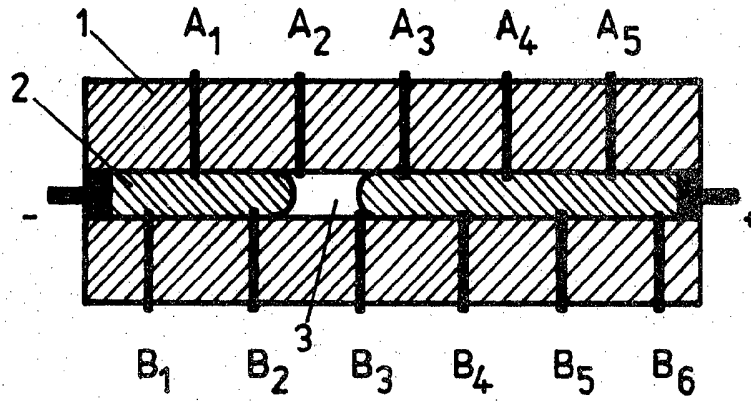


Fig. 1

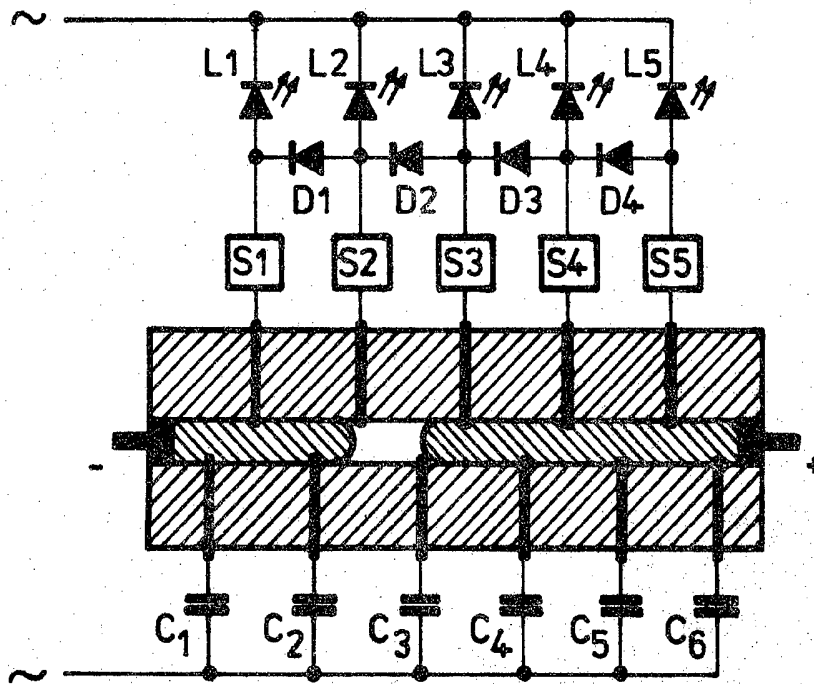


Fig. 2