



УКРАЇНА

(19) UA (11) 63867 (13) U

(51) МПК

G01N 27/42 (2006.01)

G01N 27/48 (2006.01)

ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИОПИС
ДО ПАТЕНТУ
НА КОРИСНУ МОДЕЛЬвидається під
відповідальність
власника
патенту

(54) СПОСІБ ВИЗНАЧЕННЯ СКЛАДУ ПОКРИТТЯ, ЩО МІСТЯТЬ НІКЕЛЬ І МІДЬ

1

2

(21) u201103014

(22) 14.03.2011

(24) 25.10.2011

(46) 25.10.2011, Бюл.№ 20, 2011 р.

(72) МАЙЗЕЛІС АНТОНІНА ОЛЕКСАНДРІВНА,
БАЙРАЧНИЙ БОРИС ІВАНОВИЧ, ТРУБНІКОВА
ЛАРИСА ВАЛЕНТИНІВНА(73) НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
"ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ"

(57) Спосіб визначення складу покриттів, що містять нікель та мідь, по кількості електрики в піках анодних вольтамперограм, отриманих в електроліті, що містить хлорид амонію, який відрізняється тим, що в електроліті додають 20-40 г/дм³ амінооцтової кислоти, підтримують рН 10-11, а швидкість розгортання потенціалу в інтервалі між піками розчинення міді й нікелю збільшують до 10-50 мВ/с.

Корисна модель належить до області електроаналітичної хімії, зокрема, до способів визначення складу тонких покриттів металами та сплавами.

Корозійні, механічні, каталітичні й магнітні властивості покриттів мідно-нікелевими сплавами, двошарових і багатошарових покриттів міддю і нікелем істотно залежать від складу сплаву й співвідношення товщини шарів міді й нікелю в багатошарових покриттях.

Відомі способи аналізу мідно-нікелевих покриттів хімічним розчиненням покриття з наступним аналізом вмісту іонів міді й нікелю фотокolorиметричним методом, атомно-абсорбційною спектрометрією, а також з використанням диференціальної імпульсної анодної інверсійної вольтамперометрії на тонкоплівковому ртутному електроді [1]. Однак способи вимагають досить багато часу для аналізу, зі зменшенням товщини покриттів знижується точність визначення кількості металів.

Відомі способи визначення складу покриттів сплавами аналізом анодних вольтамперограм їх розчинення з інертної основи. Використовують постійну швидкість розгортання потенціалу, що зменшується зі збільшенням товщини покриття. Кожному піку вольтамперограми відповідає процес окиснення, який може відповідати розчиненню металу, утворенню або розчиненню оксиду, фази сплаву. По величині площі, обмеженої піками, визначають кількість електрики, що витрачається на розчинення відповідних металів або фаз сплавів, а по його відношенню до загальної кількості електрики визначають частку металу (фази) в покритті. При цьому селективність розчинення металів під-

вищується при збільшенні різниці потенціалів піків їх розчинення.

Відомий спосіб одержання анодних вольтамперограм на нікелі, міді й сплаві мідь-нікель в 0,1 М розчині соляної кислоти [2]. Спосіб дозволяє визначити кількість осажденного мідного та нікелевого покриття по кількості електрики в піках їх розчинення. Однак потенціали піків розчинення нікелю й міді відрізняються не більш, ніж на 200 мВ, а покриття сплавом мідь-нікель розчиняється в єдиному піку (розташованому на 80 мВ більш позитивно ніж пік розчинення міді), тобто неможливо визначити вміст металів у сплати по кількості електрики. Крім того, при розчиненні двошарового покриття можна визначити кількість міді та нікелю (для визначення товщини їх шарів) тільки у випадку верхнього нікелевого шару, потенціал розчинення якого більш від'ємний за міддю. У випадку верхнього мідного шару обидва шари розчиняються в єдиному піку, тобто неможливо визначити роздільно кількість міді й нікелю.

Найбільш близьким технічним рішенням є спосіб визначення складу покриттів, що містять нікель та мідь, по якому визначають кількість електрики в піках анодних вольтамперограм у слабкокислом електроліті, що містить хлорид амонію [3]. По цьому способі можна одержати вольтамперограму з піками розчинення мідних, нікелевих покриттів та двошарових покриттів при різному порядку розташування шарів. Однак різниця потенціалів піків розчинення мідного та нікелевого покриття не перевищує 150 мВ, покриття сплавами розчиняються в єдиному піку (розташованому на 50 мВ при

(19) UA (11) 63867 (13) U

більш позитивних потенціалах стосовно нікелю), тобто, неможливо визначити їх склад.

Задачею, що розв'язується даним винаходом, є селективне розчинення нікелю та міді зі сплаву.

В основу винаходу покладена задача створення способу визначення складу покриттів, що містять нікель та мідь, по кількості електрики в піках анодних вольтамперограм, отриманих в електроліті, що містить хлорид амонію.

Для рішення поставленої задачі запропонований спосіб, по якому в електроліт додають 20-40 г/дм³ амінооцтової кислоти, підтримують рН 10-11, а швидкість розгортання потенціалів в інтервалі між піками розчинення міді й нікелю збільшують до 10-50 мВ/с.

Процес здійснюється в такий спосіб.

Осаджують покриття, що містять нікель і мідь, на інертну основу, наприклад, склоуглецеву, платину, золото. В комірку потенціостата заливають електроліт, що містить 0,5 М хлориду амонію й 20-40 г/дм³ амінооцтової кислоти, зі значенням рН 10-11, доведеним розчином гідроксиду натрію, поміщають сталевий катод, насичений хлоросрібний електрод порівняння й робочий електрод з покриттям. Підключають комірку до потенціостату. Починають знімати анодну вольтамперограму від стаціонарного потенціалу зі швидкістю розгортання потенціалу 0,5-5 мВ/с. Мідна складова покриттів розчиняється в піку, що знаходиться, залежно від товщини мідного шару й складу сплаву, в інтервалі потенціалів -0,4 - 0,1 В. Потім збільшують швидкість розгортання потенціалів до 10-50 мВ/с. При потенціалах підйому струму розчинення нікелевої складової (залежно від товщини нікелевого шару й складу сплаву - в діапазоні 0,2-0,4 В) швидкість розгортання потенціалу повертають до величини 0,5-5 мВ/с й отримують пік розчинення нікелю.

При виконанні сукупності зазначених операцій експериментально виявлено, що пропоновані умови одержання анодної вольтамперограми дозволяють розділити піки розчинення мідної й нікелевої складової, тобто селективно розчинити нікель та мідь, що присутні у покритті як у вигляді шарів чистих металів, так й в складі сплаву.

В технічному плані відмінною рисою пропонованого способу є те, що в електроліт для одержання анодної вольтамперограми додатково вводять амінооцтову кислоту, що утворює комплекси як з іонами міді, так і з іонами нікелю, у результаті чого істотно змінюються умови розчинення цих металів. Крім того, збільшення значення рН пропонованого електроліту до 10-11 сприяє істотному збільшенню різниці потенціалів піків розчинення міді й нікелю (до 570 мВ, див. приклади 6 і 7), як за рахунок зрушення піка розчинення міді в бік негативних значень потенціалів (за рахунок комплексоутворення), так і за рахунок зрушення піка розчинення нікелю у бік позитивних значень потенціалів (за рахунок утруднень розчинення нікелю в лужних середовищах). Крім того, вольтамперограму отримують при різній швидкості розгортання потенціалів на різних її ділянках, на відміну від відомих способів одержання вольтамперограм, які отримують при постійній швидкості розгортання потенціалу. Збільшення швидкості розгортання

потенціалу в діапазоні потенціалів між піками розчинення міді й нікелю, що перебуває в зоні пасивації нікелю, дозволяє уникнути збільшення товщини плівки, що пасивує, на нікелі й повністю розчинити нікель до потенціалів виділення кисню, тобто, забезпечити можливість кількісної оцінки вмісту нікелю по кількості електрики в піку його розчинення. Зміна умов одержання вольтамперограми дозволяє не тільки забезпечити роздільне розчинення шарів чистих металів, але й селективно розчинити мідь і нікель із покриття їх сплавом.

Відомі способи одержання анодних вольтамперограм із постійною швидкістю розгортання потенціалів у розчинах хлориду амонію, але не відомо їх одержання при різній швидкості на різних ділянках у лужному розчині, що містить хлорид амонію й амінооцтову кислоту. А саме це сполучення умов дозволяє забезпечити селективне розчинення нікелю і міді не тільки із шарів чистих металів, але й зі сплавів.

Таким чином, визначення складу покриттів, які містять нікель та мідь, що досягається тільки при виконанні сукупності умов: в електроліт додають 20-40 г/дм³ амінооцтової кислоти, підтримують рН 10-11, а швидкість розгортання потенціалу в інтервалі між піками розчинення міді й нікелю збільшують до 10-50 мВ/с, встановлено авторами вперше в процесі експериментів (див. приклади).

При використанні концентрації амінооцтової кислоти менш ніж 20 г/дм та рН менш ніж 10 розщеплюється пік розчинення міді, що зніжує точність визначення складу покриття. При збільшенні рН більш ніж 1 та зниженні швидкості розгортання потенціалів між піками на нікелі росте пасивна плівка і в піку його розчинення починає виділятися кисень, що також зніжує точність визначення складу покриття. Збільшення швидкості розгортання потенціалів між піками та збільшення концентрації амінооцтової кислоти недоцільне.

Тобто, підтримка експериментально виявлених границь параметрів одержання анодної вольтамперограми є необхідним для реалізації способу.

Таким чином, порівняння технічного рішення, що заявляє, із прототипом й іншими технічними рішеннями дозволяє зробити висновок про відповідність способу, що заявляє, критеріям «новизна» й «істотні відмінності».

Приклади 1-5. На платиновий електрод з сірчаноокислих електролітів осаджують, з витратою кількості електрики 0,02-1,5 Кл, покриття нікелем (приклад 1), міддю (приклад 2), двохшарове мідь-нікель (приклад 3) і нікель-мідь (приклад 4) та з пірофосфатного електроліту - сплав мідь-нікель (приклад 5). В комірку потенціостату заливають електроліт складу: 0,1 М NiCl₂ й 0,5 М NH₄Cl. Підключають комірку до потенціостату ПІ 50-01. Завантажують в комірку сталевий допоміжний катод і насичений хлоросрібний електрод порівняння. Знімають анодну вольтамперограму на платиновому електроді з покриттям, що містить нікель і мідь, зі швидкістю 2 мВ/с. Потенціали піків розчинення покриттів по відношенню до насиченого хлоросрібного електроду приведені в табл. 1.

Різниця потенціалів піків розчинення мідних і нікелевих покриттів складає 130 мВ (див. приклад

1 і 2). На анодній вольтамперограмі сплав) присутній лише I пік розчинення сплаву (приклад 5).

Приклади 6-10. На платиновий електрод з сірчанокислих електролітів осаджують, з витратою кількості електрики 0,02-1,5 Кл, покриття нікелем (приклад 1), міддю (приклад 2), двошарове мідь-нікель (приклад 3) і нікель-мідь (приклад 4) та з пірофосфатного електроліту - сплав мідь-нікель (приклад 5). В комірку потенціостату заливають електроліт складу: 0,5 М NH₄C1, 30 г/дм³ амінооцтової кислоти, гідроксид натрію до рН 10,5. Підключають комірку до потенціостату ПІ 50-01. Завантажують в комірку сталевий допоміжний катод і насичений хлоросрібний електрод порівняння.

Знімають анодну вольтамперограму на платиновому електроді з покриттям, що містить нікель та мідь, зі швидкістю 2 мВ/с. Включають швидкість розгортання потенціалів 20 мВ/с в діапазоні потенціалів 0-0,4 В у прикладах 8, 10 і в діапазоні потенціалів 0-0,2 В у прикладі 9. Потенціали піків розчинення покриттів по відношенню до насиченого хлоросрібного електроду приведені в табл. 1.

Різниця потенціалів піків розчинення мідних і нікелевих покриттів складає 570 мВ (див. приклад 6 і 7). На анодній вольтамперограмі сплав) присутні 2 піка, розчинення міді та нікелю, з різницею потенціалів 760 мВ (приклад 10).

Таблиця 1

Потенціали піків розчинення міді (E_{Cu}), нікелю (E_{Ni}) та сплаву (E_(Cu-Ni))

Потенціал, В	№ прикладу									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
E _{Cu} , В	-0,15	-	-0,08	-0,15	-	-0,23	-	-0,20	-0,23	-0,18
E _{Ni} , В	-	-0,02	0,01	-0,02	-		0,34	0,58	0,34	0,58
E _(Cu-Ni) , В	-	-	-	-	0,03	-	-	-	-	-

Приклади 11-12. На платиновий електрод з пірофосфатного електроліту осаджують, з витратою кількості електрики 0,02-1,5 Кл, покриття сплавом мідь-нікель складу: 30,4 % міді та 69,6 % нікелю у прикладі 14; 10,2 % міді та 89,8 % нікелю у прикладах 11-13. В комірку потенціостату заливають електроліт складу: 0,5 М NH₄Cl, 20-40 г/дм³ амінооцтової кислоти, гідроксид натрію до рН 10-11. Підключають комірку до потенціостату ПІ 50-01. Завантажують в комірку сталевий допоміжний

катод і насичений хлоросрібний електрод порівняння. Знімають анодну вольтамперограму на платиновому електроді з покриттям сплавом мідь-нікель зі швидкістю 2 мВ/с. З вольтамперограм розраховують кількість електрики на розчинення міді Q_{Cu} та нікелю Q_{Ni}. З урахуванням електрохімічних еквівалентів визначають склад покриття: вміст міді, a_{Cu} %, та вміст нікелю, a_{Ni} %. Параметри електролізу наведено у табл. 2.

Таблиця 2

Параметри електролізу

Параметр	№ прикладу			
	11	12	13	14
Концентрація амінооцтової кислоти, г/дм ³	20	40	30	30
рН електроліту	10	11	10,5	10,5
Швидкість розгортання потенціалу між піками, мВ/с	10	50	20	20
Q _{Cu} , м Кл	49,476	36,386	44,1	133,2
Q _{Ni} , м Кл	950,52	713,61	855,9	766,8
a _{Cu} /a _{Ni} , %/%	10,3/89,7	10,1/89,9	10,2/89,8	30,8/69,2

Таким чином, порівняння даних, наведених у прикладах, показує, що запропонований спосіб дозволяє селективно розчинити у лужному розчині, що містить хлорид амонію та амінооцтову кислоту, нікель та мідь зі сплаву у процесі отримання анодній вольтамперограми зі зміною швидкості розгортання потенціалу, розрахувати кількість електрики і визначити склад покриттів, що містять нікель і мідь не тільки у вигляді шарів чистих металів, але й у вигляді сплаву мідь-нікель.

Джерела інформації:

1. Zhou M, Myung N., Rajeshwar K.. Flow electroanalysis of metal alloy films: Application to the

compositional assay of Copper-Nickel alloys // Electroanalysis. -1996, 8(12).-P.P. 1140-1144.

2. Zhou M., Myung N., Chen X., Rajeshwar K. Electrochemical deposition and stripping of copper, nickel and copper nickel alloy thin films at a polycrystalline gold surface: a combined voltammetry-coulometry-electrochemical quartz crystal microgravimetry study//Journal of Electroanalytical Chemistry.- 1995, 398. - P.P. 5-12.

3. Jovic V.D., Zejnilovic R.M., Despic A.R., Stevanovic J.S. Characterization of electrochemically formed thin layers of binary alloys by linear sweep voltammetry // Journal of Applied Electrochemistry. - 1988, 18. - P.P. 511 -520.

