



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **82251** (13) **U**
(51) МПК

G01N 27/42 (2006.01)

G01N 27/48 (2006.01)

ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИ

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

(21) Номер заявки: u 2013 01872	(72) Винахідник(и): Майзеліс Антоніна Олександрівна (UA), Байрачний Борис Іванович (UA), Трубнікова Лариса Валентинівна (UA)
(22) Дата подання заявки: 15.02.2013	(73) Власник(и): НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ "ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ", вул. Фрунзе, 21, м. Харків, 61002 (UA)
(24) Дата, з якої є чинними права на корисну модель: 25.07.2013	
(46) Публікація відомостей про видачу патенту: 25.07.2013, Бюл.№ 14	

(54) СПОСІБ ВИЗНАЧЕННЯ СКЛАДУ ПОКРИТТІВ, ЩО МІСТЯТЬ НІКЕЛЬ ТА МІДЬ

(57) Реферат:

Спосіб визначення складу покриттів, що містять нікель та мідь по кількості електрики в піках анодних вольтамперограм, отриманих в електроліті, що містить хлорид амонію, амінооцтову кислоту і має рН 10-11, при збільшенні швидкості розгортання потенціалів в інтервалі між піками розчинення міді й нікелю до 10-50 мВ/с. Зразок з покриттям перед завантаженням в електроліт з'єднують з мідною пластиною з покриттям нікель-мідним сплавом, що осаджений на надграничному струмі. При включенні анодної вольтамперограми пластину від'єднують і виймають з електроліту.

UA 82251 U

Корисна модель належить до електроаналітичної хімії, зокрема до способів визначення складу тонких покриттів металами та сплавами. Визначення складу покриття необхідно для керування властивостями багатшарових покриттів і покриттів сплавами.

5 Відомі способи аналізу мідно-нікелевих покриттів хімічним розчиненням покриття з наступним аналізом вмісту іонів міді й нікелю. Однак способи вимагають досить багато часу для аналізу, зі зменшенням товщини покриттів знижується точність визначення кількості металів.

Відомі способи визначення складу тонких покриттів сплавами аналізом анодних вольтамперограм їх розчинення з інертної основи. Відомий спосіб визначення складу покриттів, що містять нікель та мідь, по якому визначають кількість електрики в піках анодних вольтамперограм у слабкокислому електроліті, що містить хлорид амонію [1]. По цьому способі можна одержати вольтамперограму з піками розчинення мідних, нікелевих покриттів та двошарових покриттів. Однак покриття сплавами розчиняються в єдиному піку (розташованому на 50 мВ при більш позитивних потенціалах стосовно нікелю), тобто, неможливо визначити їх склад.

15 Найбільш близьким технічним рішенням є спосіб визначення складу покриттів, що містять нікель та мідь, по якому визначають кількість електрики в піках анодних вольтамперограм, отриманих в електроліті, що містить хлорид амонію, 20-40 г/дм³ амінооцтової кислоти і має рН 10-11, при збільшенні швидкості розгортання потенціалів в інтервалі між піками розчинення міді й нікелю до 10-50 мВ/с [2]. Спосіб дозволяє селективно розчинити у лужному розчині нікель та мідь зі сплаву, 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. Однак у лужному розчині хлориду амонію мідь швидко кородує, внаслідок чого за час завантаження зразка, визначення стаціонарного потенціалу і включення вольтамперограми від його значення, тонкі покриття, що збагачені міддю, частково розчиняються, анодна вольтамперограма має пік розчинення міді меншої площі, зменшується розрахунковий вміст в покритті міді і відповідно збільшується розрахунковий вміст нікелю.

Задачею, що розв'язується даною корисною моделлю є уникнення корозійних втрат покриття при аналізі сплавів, що збагачені міддю.

В основу корисної моделі поставлена задача створення способу визначення складу покриттів, що містять нікель та мідь, по якому визначають кількість електрики в піках анодних вольтамперограм, отриманих в електроліті, що містить хлорид амонію, амінооцтову кислоту і має рН 10-11, при збільшенні швидкості розгортання потенціалів в інтервалі між піками розчинення міді й нікелю до 10-50 мВ/с.

35 Для рішення поставленої задачі запропонований спосіб, за яким зразок з покриттям перед завантаженням в електроліт з'єднують з мідною пластиною з покриттям нікель-мідним сплавом, що осаджений на надграничному струмі, а при включенні анодної вольтамперограми пластину від'єднують і виймають з електроліту.

Процес здійснюється в такий спосіб.

40 Осаджують покриття, що містить нікель і мідь, на інертну основу, наприклад скловуглецеву, платину, золото. В чарунку 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 й насичений хлорсрібний електрод порівняння. Мідну пластину з покриттям нікель-мідним сплавом, що осаджений на надграничному струмі (при густині струму, що перевищує граничний струм виділення нікелю в електроліті), з'єднують зі зразком з покриттям, завантажують у чарунку з електролітом. Включають анодну вольтамперограму зі швидкістю розгортання потенціалу 0,5-5 мВ/с від стаціонарного потенціалу і одночасно від'єднують мідну пластину, виймають її з електроліту. 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.

55 При виконанні сукупності зазначених операцій експериментально виявлено, що пропонувані умови одержання анодної вольтамперограми дозволяють уникнути корозійних втрат мідної складової, тобто уникнути заниженого результату за вмістом міді і відповідного завищеного результату за вмістом нікелю в покритті, що збагачене міддю.

60 В технічному плані відмінною рисою пропонованого способу є те, що зразок з покриттям перед отриманням вольтамперограми з'єднують з мідною пластиною з покриттям нікель-мідним сплавом, що осаджений на надграничному струмі. Таке покриття, що отримане на надграничному струмі, як показав експеримент, за рахунок включення гідроксидів і гідридів, має

більш від'ємний потенціал в електроліті, ніж нікель і мідь. Завдяки цьому при сумісному завантаженні в електроліт зразок з покриттям набуває загальний з пластиною стаціонарний потенціал, що більш від'ємний ніж потенціал покриття, і не розчиняється.

Відомі способи захисту металів, що кородують у різних середовищах, іншими металами, що є більш електровід'ємними і завдяки цьому кородують замість металу при з'єднанні з ним. Однак невідомо одержання анодних вольтамперограм в корозійному середовищі з захистом зразка мідної пластиною з покриттям нікель-мідним сплавом, що осаджений на надграничному струмі. А саме це сполучення умов дозволяє забезпечити уникнення корозії покриття, що збагачене міддю, без забруднення електроліту додатковими іонами металів, що розчиняються у процесі захисту за відомими способами.

Таким чином, уникнення корозії покриттів сплавами, що збагачені міддю, при визначенні їх складу, досягається тільки при виконанні сукупності умов: зразок з покриттям перед завантаженням в електроліт з'єднують з мідною пластиною з покриттям нікель-мідним сплавом, що осаджений на надграничному струмі, а при включенні анодної вольтамперограми пластину від'єднують і виймають з електроліту, встановлено авторами вперше в процесі експериментів (див. приклади).

При використанні мідної пластини без покриття нікель-мідним сплавом, що осаджений на надграничному струмі (див. приклад 4), або з нікель-мідним покриттям, що осаджений при густині струму, яка менша ніж гранична (див. приклад 3), мідь з покриття починає розчинятися до включення вольтамперограми. У випадку, коли при включенні анодної вольтамперограми пластину не виймають з електроліту, анодно розчиняється пластина, а не покриття, і аналіз складу не виробляється (див. приклад 5).

Тобто, підтримка експериментально виявлених умов проведення аналізу є необхідним для реалізації способу.

Приклад 1. На платиновий електрод з пірофосфатного електроліту осаджують, з витратою кількості електрики 0,2-1,5 Кл, покриття сплавом мідь-нікель складу: покриття А - 60,3 % міді і 39,7 % нікелю та покриття Б - 89,8 % міді і 10,2 % нікелю. В чарунку потенціостату заливають електроліт складу: 0,5 М NH_4Cl , 30 г/дм³ амінооцтової кислоти, гідроксид натрію до рН 10,5. Підключають чарунку до потенціостату ПІ 50-01. Завантажують в чарунку сталевий допоміжний катод і насичений хлорсрібний електрод порівняння. Знімають анодну вольтамперограму на платиновому електроді з покриттям сплавом мідь-нікель від стаціонарного потенціалу зі швидкістю 2 мВ/с, а між піками - зі швидкістю 20 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} , %. Склад покриття, що отриманий з вольтамперограми, наведено у таблиці.

Приклад 2. На платиновий електрод з пірофосфатного електроліту осаджують, з витратою кількості електрики 0,2-1,5 Кл, покриття сплавом мідь-нікель складу: покриття А - 60,3 % міді і 39,7 % нікелю та покриття Б - 89,8 % міді і 10,2 % нікелю. З того ж електроліту на мідну пластину осаджують нікель-мідний сплав на надграничному струмі (при густині струму, що перевищує граничний для цього електроліту). В чарунку потенціостату заливають електроліт складу: 0,5 М NH_4Cl , 30 г/дм³ амінооцтової кислоти, гідроксид натрію до рН 10,5. Підключають чарунку до потенціостату ПІ 50-01. Завантажують в чарунку сталевий допоміжний катод і насичений хлорсрібний електрод порівняння. З'єднують мідну пластину з нікель-мідним покриттям, що осаджений на надграничному струмі зі зразком з покриттям, завантажують у чарунку з електролітом. Включають анодну вольтамперограму на платиновому електроді з покриттям сплавом мідь-нікель від стаціонарного потенціалу зі швидкістю 2 мВ/с і одночасно від'єднують мідну пластину і виймають її з електроліту. Між піками переключають швидкість розгортання потенціалу на значення 20 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} , %. Склад покриття, що отриманий з вольтамперограми, наведено у таблиці.

Приклад 3. Аналіз покриття проводять як у прикладі 2, але використовують мідну пластину з покриттям нікель-мідним сплавом, що осаджений при робочій густині струму (більш низької, ніж гранична). Склад покриття, що отриманий з вольтамперограми, наведено у таблиці.

Приклад 4. Аналіз покриття проводять як у прикладі 2, але використовують мідну пластину без покриття нікель-мідним сплавом. Склад покриття, що отриманий з вольтамперограми, наведено у таблиці.

Приклад 5. Аналіз покриття проводять як у прикладі 2, але мідну пластину не виймають одночасно з включенням вольтамперограми. Склад покриття, що отриманий з вольтамперограми, наведено у таблиці.

Склад покриття

№ прикладу	Покриття, що збагачені міддю			
	покриття А		покриття Б	
	a_{Cu}	a_{Ni}	a_{Cu}	a_{Ni}
1	54,9	45,1	81,0	19,0
2	60,3	39,7	89,8	10,2
3	58,2	41,8	87,5	12,5
4	57,0	43,0	84,3	15,7
5	180	0	180	0

Таким чином, порівняння даних, наведених у прикладах, показує, що запропонований спосіб дозволяє уникнути корозійних втрат при аналізі покриттів мідно-нікелевими сплавами, що збагачені міддю, і розрахувати кількість електрики, що дійсно відповідає складу покриття.

5 Джерела інформації:

1. 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.

10 2. Пат. на кор. мод. № 63867 Україна, МПК⁹ G 01 N 27/42, G 01 N 27/48. Спосіб визначення складу покриття, що містить нікель і мідь / Майзеліс А.О., Байрачний Б.І., Трубнікова Л.В. - № u 201103014, заяв. 14.03.2011. - Опубл. 25.10.2011, Бюл. № 20.

ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

15 Спосіб визначення складу покриттів, що містять нікель та мідь, по кількості електрики в піках анодних вольтамперограм, отриманих в електроліті, що містить хлорид амонію, амінооцтову кислоту і має рН 10-11, при збільшенні швидкості розгортання потенціалів в інтервалі між піками розчинення міді й нікелю до 10-50 мВ/с, який **відрізняється** тим, що зразок з покриттям перед завантаженням в електроліт з'єднують з мідною пластиною з покриттям нікель-мідним сплавом, що осаджений на надграничному струмі, а при включенні анодної вольтамперограми пластину від'єднують і виймають з електроліту.

20

Комп'ютерна верстка М. Ломалова

Державна служба інтелектуальної власності України, вул. Урицького, 45, м. Київ, МСП, 03680, Україна

ДП "Український інститут промислової власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601