



(12)

## BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2013 00222**

(22) Data de depozit: **13/03/2013**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **28/12/2018** BOPI nr. **12/2018**

(41) Data publicării cererii:  
**30/01/2014** BOPI nr. **1/2014**

(73) Titular:  
• **UNIVERSITATEA "ȘTEFAN CEL MARE"**  
**DIN SUCEAVA, STR.UNIVERSITĂȚII NR.13,**  
**SUCEAVA, SV, RO**

(72) Inventatori:  
• **GUTT GHEORGHE, STR. VICTORIEI**  
**NR.61, SAT SF.ILIE-ȘCHEIA, SV, RO;**  
• **POPA VALENTIN, STR. MĂRĂȘTI NR. 18,**  
**BL. T3, SC. A, AP. 15, SUCEAVA, SV, RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:  
**RO 125049 B1; RO 125793 A2;**  
**RO 125799 A2; RO 126495 A2**

(54) **PROCEDEU ȘI SONDĂ PENTRU STUDIUL DEPUNERILOR  
GALVANICE**



# RO 129185 B1

1           Invenția se referă la un procedeu și la o sondă pentru studiul depunerilor galvanice  
care permit realizarea concomitentă, în timp real și în același loc, a analizei spectrometrice  
3 a unui electrolit galvanic din stratul limită de electrod, studiul pe cale microscopică a cineticii  
de creștere a germenilor cristalini pe catod, precum și determinarea distribuției unor mărimi  
5 caracteristice importante pe înălțimea catodului unei băi galvanice. De asemenea, invenția  
permite: analiza compoziției chimice a stratului limită de electrod; efectuarea bilanțului real  
7 de materiale; urmărirea cineticii electrochimice de electrodepunere la catod; studiul  
pasivizării anodului; studiul și cercetarea fenomenului de difuziune prin stratul limită;  
9 urmărirea și studiul microscopic al formării și creșterii germenilor cristalini pe catod;  
urmărirea și studiul dizolvării germenilor cristalini pe anod; studiul evoluției tuturor  
11 fenomenelor și parametrilor enunțați mai sus pe verticală, respectiv, pe toată înălțimea celor  
doi electrozi.

13           Pentru realizarea studiului complex descris mai sus nu există la ora actuală un  
procedeu sau un mijloc tehnic cunoscut, care să permită efectuarea acestor determinări,  
15 studii și cercetări la fața locului, și în timp real și concomitent. Singurele determinări care se  
fac la ora actuală *in situ* și în timp real, pentru cercetarea și caracterizarea depunerilor  
17 galvanice, sunt cele de natura potențiometrică. În acest scop sunt folosite însă celule  
electrochimice speciale mici de laborator, ale căror rezultate nu sunt totdeauna multumitoare  
19 din cauza diferențelor parametrice mari între acestea și băile galvanice industriale. În privința  
altor determinări și studii putem menționa următoarele:

21           - determinarea concentrației stratului limită se realizează la ora actuală prin procedee  
complicate de extragere regulată de soluție galvanică a cărei compoziție se determină  
23 ulterior prin diferite tipuri de analize, inclusiv de natură spectrometrică. Bilanțul de materiale  
se realizează ulterior depunerii prin cântărirea electrozilor și folosirea legii lui Faraday, a  
25 intensității curentului folosit la depunere și a randamentului de curent. Acest mod de lucru  
nu permite optimizarea parametrilor în timpul procesului de electrodepunere, ci numai  
27 optimizarea parametrilor pentru depuneri ulterioare acestuia. În plus, costurile sunt ridicate  
din cauza modului manual de operare și a productivității analitice mici;

29           - studiul microscopic al mărimii germenilor cristalini depuși la catod sau a celor  
dizolvați la anod se face fie după terminarea procesului de electrodepunere, fie în timpul  
31 acestuia - dacă se studiază cinetica formării și creșterii germenilor cristalini pe catod. Studiul  
cINETIC presupune oprirea regulată a electrodepunerii galvanice, scoaterea electrozilor din  
33 baie, urmărirea microscopică a imaginilor zonelor de interes pe electrod, și achiziția  
optoelectronică a imaginilor corespunzătoare. Din cauza opririi electrodepunerii și a scoaterii  
35 catodului din baia galvanică, acest mod operator duce la influențarea parametrilor de  
electrodepunere cu efecte negative atât calitative, cât și cantitative (productivitate,  
37 randament de curent);

          - studiul distribuției pe verticală a principalilor mărimi și parametri caracteristici ai  
39 depunerilor galvanice nu se realizează la ora actuală. Singura măsurătoare a distribuției pe  
verticală folosită acum se referă la cea de evidențiere a distribuției pe verticală a grosimii  
41 depunerii galvanice pe catod. Această determinare se face după terminarea depunerii  
galvanice și după extragerea catodului din baia galvanică, prin măsurători manuale la  
43 anumite distanțe prescrise, luate de la baza de jos a catodului. Ca și în cazurile precedente,  
și aceste determinări sunt „postum”, posibilitatea optimizării parametrilor care influențează  
45 neuniformitatea depunerii metalice catodice pe verticală existând numai pentru depunerile  
galvanice ulterioare celei pentru care s-au făcut măsurători privind distribuția grosimii de strat  
47 galvanic pe verticală. Pentru asemenea măsurători mai trebuie avut în vedere și costul lor  
ridicat din cauza operațiilor manuale cu productivități mici.

# RO 129185 B1

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în analiza *in situ*, în timp real și concomitent, a fenomenelor ce au loc între catodul sau anodul unei băi de depunere galvanică, la depunerile galvanice, cum ar fi analiza spectrometrică și pentru studiul potențiosstatic a stratului limită de electrod, precum și pentru studiul microscopic al suprafeței depunerilor galvanice pe catod.

Investigarea se face în condiții reale, în același timp și în același loc pe catodul sau anodul unei băi de depunere galvanică. În acest scop este folosită o structură de investigare ce cuprinde un potențiosstat electronic, un spectrometru cu rețea de difracție fixă și detector diode Array, un microscop echipat cu cameră video de tip CCD, niște fibre optice și o sondă conform invenției.

Procedee pentru studiul depunerilor galvanice, conform invenției, utilizează ca mijloace tehnice un spectrometru cu rețea de difracție fixă și detector diode Array, un potențiosstat electronic, un microscop echipat cu cameră video de tip CCD, un senzor de deplasare și niște fibre optice care, în vederea realizării concomitente, în timp real și în același loc, a analizei spectrometrice a unui electrolit galvanic din stratul limită de catod, a stadiului pe cale potențiosstatică a fenomenelor de electrod, și a studiului pe cale microscopică a cineticii de creștere a germenilor cristalini pe catod, și constă în poziționarea unei sonde de măsurare, prevăzută cu trei receptori, pe lățimea unui catod al unei băi galvanice, la o distanță de circa 1,5...2 mm față de suprafața catodului, urmată de deplasarea automată lentă, cu viteză constantă, a acestei sonde pe verticală, începând de la partea inferioară a catodului până la limita superioară, după care deplasarea se reia în sens invers, ciclurile repetându-se până la finalizarea depunerii galvanice, semnalele optice și electrochimice provenite din zona stratului limită de catod sunt transmise de către senzorul incremental de măsurare a deplasării, unei structuri electronice și de calcul.

Sonda pentru studiul depunerilor galvanice, conform invenției, este formată dintr-o structură cilindrică din sticlă, constituită la interior dintr-un conductor electric și un electrolit de cuplare, ce formează o capilară Luggin, pentru studiul potențiosmetric al fenomenelor catodice și anodice, o capilară de absorbție, pentru studiul compoziției chimice a electrolitului galvanic din stratul limită de catod, precum și o fibră optică, pentru studiul microscopic al suprafeței catodului; în partea inferioară sonda este prevăzută cu un cioc, cu axa înclinată la 90° față de axa sa de simetrie, la extremitatea căruia se găsesc cei trei receptori pentru investigarea catodului, iar în partea superioară sonda este fixată pe un suport metalic, ce se continuă cu un șurub ce asigură deplasarea pe verticală, prin antrenarea lui cu o roată dințată, filetată axial, în angrenare cu o altă roată dințată, de diametru mai mic, montată pe arborele unui servomotor pas cu pas, comandat de un calculator electronic, și din senzorul incremental de rotație, care urmărește precis poziția sondei de măsurare în timpul deplasării acesteia pe verticală, de-a lungul catodului.

Prin aplicarea invenției se obține următorul avantaj: se realizează un sistem de control complex, care permite în timp real, la fața locului și concomitent preluarea și procesarea unor mărimi și parametri, folosite pentru optimizarea proceselor de depunere galvanică, precum și pentru caracterizarea avansată a depunerilor catodice de metal.

Se dă în continuare un exemplu de realizare a invenției în legătură cu fig. 1...3, ce reprezintă:

- fig. 1, vederea sondei de măsurare, împreună cu sistemul de acționare și cu detalii constructive;

- fig. 2, vederea sondei de măsurare, cu detalii constructive;

- fig. 3, schema de principiu a sistemului complex de măsurare.

# RO 129185 B1

1           Procedeul conform invenției (fig. 1) constă în fixarea unei sonde **5** de măsurare,  
prevăzută cu trei receptori **8, 9, 10**, într-o anumită zonă de pe lățimea catodului **3** al unei băi  
3       **2** galvanice, la o distanță de circa 1,5...2 mm față de suprafața acestuia, urmată de  
deplasarea automată lentă, cu viteză constantă, a acestei sonde pe verticală, începând de  
5       la partea inferioară a catodului, până la limita de sus a acestuia, după care deplasarea se  
reia în sens invers, de sus în jos, ciclurile repetându-se până la finalizarea depunerii  
7       galvanice. La distanțe bine stabilite de pe verticala catodului **3**, semnalele optice și  
electrochimice provenite din zona stratului limită de catod sunt transmise de către un senzor  
9       **35** electronic incremental de măsurarea a deplasării, structurii electronice și de calcul, unde  
sunt transformate în informații despre: compoziția chimică a stratului limită de electrod,  
11       bilanțul real de materiale, cinetica electrochimică de electrod, difuzia prin stratul limită,  
cinetica de creștere a germenilor cristalini pe catod, imaginea microscopică a germenilor  
13       cristalini de pe catod, distribuția diferiților parametri de proces pe verticala catodului.

Sonda **5**, conform procedurii de mai sus (fig. 2), este reprezentată de o structură  
15       cilindrică din sticlă, ce prezintă în partea inferioară un cioc **C** cu trei receptori:

17           1 - capătul unei capilare **9** de absorbție - pentru studiul compoziției chimice a  
electrolitului galvanic din stratul limită de catod,

19           2 - capătul unei capilare **8** Luggin - pentru studiul potențiomtric al fenomenelor  
electrochimice catodice,

21           3 - capătul unei fibre **10** optice - pentru studiul microscopic al suprafeței catodului.

În partea de sus sonda **5** este fixată pe un suport **11** metalic, pe care este montat un  
23       conector ce leagă conductorul electric al capilarei Luggin cu un potențostat, un cuplaj ce  
leagă capilara de absorbție a sondei, printr-un cauciuc siliconic, la celula de curgere  
fotometrică, legată la rândul ei la spectrofotometru, și un alt conector ce leagă fibra optică  
25       din sonda de măsurare cu altă fibră optică ce este conectată, la rândul ei, la un divizor optic  
ce face legătura cu detectorul CCD al microscopului metalografic, cu sursa de radiație  
27       luminoasă și cu fotocelula al cărei fotocurent este folosit pentru sistemul de control automat  
al distanței sistemului senzorial de măsurare față de suprafața catodului celulei galvanice.

29       Același suport **11** metalic pe care este montată sonda **5** de măsurare se continuă în  
partea superioară cu un șurub ce asigură deplasarea sondei pe verticală, prin antrenarea  
31       acestuia cu o roată dințată filetată axial, ce se găsește la rândul ei în angrenare cu o altă  
roată dințată de diametru mai mic, montată pe arborele unui servomotor pas cu pas,  
33       comandat de un calculator electronic. În partea superioară, arborele servomotorului pas cu  
pas antrenează un senzor incremental de rotație, care urmărește precis poziția sondei de  
35       măsurare în timpul deplasării acesteia pe verticală, de-a lungul catodului.

Sonda de măsurare, împreună cu sistemul ei de deplasare pe verticală, este montată  
37       pe un braț vertical ce se continuă pe orizontală cu o placă metalică ce dispune de o rețea de  
canale și de un șurub randalinat, care permit atât poziționarea, cât și fixarea sondei într-o  
39       anumită zonă de pe lățimea catodului băii galvanice, precum și apropierea sau îndepărtarea  
acesteia de catod până la asigurarea distanței prescrise față de acesta. De asemenea,  
41       sistemul de reglare inițială a poziției sondei de măsurare mai dispune de un șurub de reglare  
a înclinării ei. Prin acționarea manuală a acestui șurub se provoacă o înclinare a sondei până  
43       când se obține o deplasare paralelă a "ciocului" de măsurare față de suprafața catodului, în  
cadru unui ciclu complet de scanare pe toată înălțimea catodului celulei galvanice. În timpul  
45       reglării deplasării paralele se conectează sistemul de control automat al distanței "ciocului"  
de măsurare față de suprafața catodului celulei galvanice, sistem a cărui funcționare va fi  
47       descrișă în continuare.

# RO 129185 B1

În vederea asigurării unei precizii ridicate a tuturor rezultatelor măsurătorilor în timpul deplasării pe verticală a sondei de măsurare, este necesară respectarea strictă a distanței prescrise dintre ciocul sondei de măsurare și catodul celulei galvanice. În acest scop este folosit un sistem de control ce se bazează pe interpretarea prin soft a valorii zero a derivatei 1-a a intensității I a fotocurentului purtător de informații de imagistică microscopică, în funcție de distanța h parcursă de sondă pe verticală:

$$\frac{dl}{dh} = 0$$

Atunci când intensitatea I a fotocurentului este maximă la o anumită distanță h parcursă pe înălțimea catodului, acea zonă de pe suprafața catodului se găsește în punctul focal al lentilei optice miniaturale de pe fibra optică folosită pentru achiziția de imagini microscopice, iar în orice maxim derivata 1-a are valoarea zero, ceea ce înseamnă că receptorii de pe ciocul sondei de măsurare se găsesc la distanța prescrisă față de suprafața catodului. Orice abatere de la distanța prescrisă va duce automat la ieșirea sistemului optic din punctul focal al lentilei de focalizare, provocând oprirea automată a deplasării pe verticală, și avertizarea prin semnal luminos și sonor a acestui lucru.

În vederea materializării procedurii și a sondei pentru studiul depunerilor galvanice, este folosită o structură complexă de măsurare, formată dintr-o baie **1** galvanică, un electrolit **2** galvanic, un catod **3**, un anod **4**, o sondă **5** de măsurare, din sticlă, cilindrică, tubulară, ce are în interior un conductor **6** electric și un electrolit **7** de cuplare, formând împreună o capilară **8** Luggin, folosită în electrochimie, pentru studiul potențiomtric al fenomenelor catodice și anodice. La partea inferioară sonda de măsurare prezintă un cioc **C**, având axa la un unghi de 90° față de axa sondei. La extremitatea acestui cioc **C** ies la suprafață, în afară de capilara **8** Luggin, o capilară **9** de absorbție a electrolitului din stratul limită de catod, și o fibră **10** optică. În partea superioară sonda **5** de măsurare este fixată pe un suport **11** metalic cilindric, pe care este montat un conector **12** electric, ce leagă conductorul **6** electric al capilarei Luggin cu un potențiostat **13**, un cuplaj **14** ce leagă capilara **9** de absorbție, printr-un cauciuc **15** siliconic, la o pompă **16** peristaltică, ce alimentează o celulă **17** de curgere fotometrică, iradiată policromatic de la o sursă **18** de radiație, prin intermediul unei fibre **19** optice, după care radiația este preluată de o altă fibră **20** optică, legată, la rândul ei, la un spectrofotometru **21** cu rețea de difracție fixă și detector Diode-Array. Un conector **22** leagă fibra **10** optică, din sonda **5** de măsurare, cu o altă fibră **23** optică, ce este conectată, la rândul ei, la un divizor **24** optic cu trei ieșiri: una dintre ieșiri face legătura cu detectorul CCD al unui microscop **25** metalografic, prin intermediul unei fibre **26** optice, a doua ieșire face legătura cu sursa **27** de radiație luminoasă, folosită pentru iluminarea catodului **3**, în vederea studiului microscopic, prin intermediul unei alte fibre **28** optice, și a treia ieșire face legătura, prin intermediul unei alte fibre **29** optice, cu o fotocelulă **30** al cărei fotocurent I este folosit pentru sistemul de control automat al distanței **d** dintre ciocul **C** al sondei **5** de măsurare și suprafața **S** a catodului **3** al băii **1** galvanice. Același suport **11** metalic cilindric, pe care este montată sonda **5** de măsurare, se continuă în partea superioară cu un șurub **31**, ce asigură deplasarea sondei **5** pe verticală, prin antrenarea lui cu o roată **32** dințată, filetată axial, care se găsește, la rândul ei, în angrenare cu o altă roată **33** dințată, de diametru mai mic, montată pe arborele unui servomotor **34** pas cu pas. În capătul superior arborele servomotorului **34** pas cu pas antrenează un senzor **35** incremental de rotație, care urmărește precis poziția sondei **5** de măsurare în timpul deplasării acesteia pe verticală, de-a lungul catodului. Sonda **5** de măsurare, împreună cu sistemul ei de deplasare pe verticală,

# RO 129185 B1

1 este montată pe un braț **36** vertical, ce se continuă pe orizontală cu o placă **37** metalică, ce  
dispune de o rețea **R** de canale și de un șurub **38** randalinat, care permit atât poziționarea,  
3 cât și fixarea sondei **5** de măsurare într-o anumită zonă de pe lățimea catodului **3**, cât și  
apropierea sau îndepărtarea acesteia de catodul **3** până la asigurarea distanței **d** prescrise  
5 față de acesta. Sistemul de reglare inițială a poziției sondei **5** de măsurare mai dispune de  
un șurub **39** de reglare a înclinării acesteia. În compunerea sistemului de măsurare intră și  
7 un calculator **40** electronic, folosit pentru achiziția, prelucrarea și afișarea datelor.

Modul de lucru cu sonda **5** de măsurare este următorul: se comandă manual, prin  
9 intermediul calculatorului **40** electronic, servomotorul **34** pas cu pas care, prin roțile dințate  
**32** și **33** și șurubul **31**, deplasează sonda **5** de măsurare în jos până când ciocul **C** al  
11 acesteia ajunge în electrolitul **2** galvanic, și pe urmă în dreptul extremității de sus a catodului  
**3**, poziție în care se oprește deplasarea prin comandă manuală. Se slăbește șurubul **38**  
13 randalinat și se deplasează placa **37** metalică încet spre stânga sau spre dreapta, până când  
ciocul **C** se situează la distanța prescrisă pentru efectuarea măsurătorilor în zona stratului  
15 limită de electrod. Acest strat limită se situează, pentru majoritatea depunerilor galvanice,  
la grosimi cuprinse între 1 mm și 1,5 mm. Pentru reglarea ușoară a distanței **d** se pot folosi  
17 calibre metalice sau ceramice, având aceste grosimi, plasate între ciocul **C** și suprafața **S**  
a catodului **3**, după care se strânge din nou șurubul **37** randalinat, și se activează din  
19 calculatorul **40** electronic punerea sub tensiune a întregii structuri de măsurare, inclusiv  
activarea softului ce urmărește valoarea derivatei 1-a a intensității **I** a fotocurentului purtător  
21 de informații de imagistică microscopică, în funcție de distanța **h** parcursă de sondă pe  
verticală. Are loc deplasarea sondei **5** în jos, de-a lungul catodului **3**, ciocul **C** cu cei trei  
23 receptori descriși deplasându-se cu viteză mică și constantă, în zona stratului limită de  
electrod, paralel cu suprafața **S** a catodului **3**. În cazul în care deplasarea nu este paralelă,  
25 ciocul **C** fie se apropie sub limita **d** de catodul **3**, fie se îndepărtează peste această limită de  
el. Aceste două situații duc la ieșirea suprafeței **S** din punctul focal al unei lentilei miniaturale  
27 de focalizare, din capătul fibrei **10** optice, provocând o scădere a fotocurentului **I**, ceea ce  
are ca efect imediat abaterea valorii derivatei 1-a (relația (1)) de la valoarea zero, și oprirea  
29 automată a avansului sondei **5** de măsurare. Pentru repornirea automată a avansului se  
slăbește șurubul **39** de reglare a înclinării, și se basculează foarte ușor brațul **36** vertical,  
31 prima dată spre o direcție, iar dacă nu apare niciun semnal sonor, spre cealaltă direcție,  
până când se aude un semnal sonor, după care se strânge șurubul **39** de reglare a înclinării,  
33 și se activează din nou deplasarea sondei **5** de măsurare. În cazul în care deplasarea  
ciocului este paralelă cu suprafața **S** a catodului **3**, deplasarea se continuă până la limita de  
35 jos a catodului, după care mișcarea se inversează automat și se continuă până când ciocul  
**C** se găsește din nou în dreptul capătului superior al catodului. După efectuarea ciclului  
37 complet de verificare, se pune sub tensiune baia galvanică prin intermediul potențiostatului  
**13**, și se activează din calculatorul **40** ciclul de scanare automată pe verticală. Ciclurile de  
39 lucru, stocarea și prelucrarea automată a datelor citite se continuă pe tot parcursul depunerii  
galvanice.

# RO 129185 B1

## Revendicări

1. Procedeu pentru studiul depunerilor galvanice, care utilizează ca mijloace tehnice un spectrometru cu rețea de difracție fixă și detector diode Array, un potențostat electronic, un microscop echipat cu cameră video de tip CCD, un senzor de deplasare și niște fibre optice, **caracterizat prin aceea că**, în vederea realizării concomitente, în timp real și în același loc, a analizei spectrometrice a unui electrolit galvanic din stratul limită de catod, a stadiului pe cale potențostatică a fenomenelor de electrod și a studiului pe cale microscopică a cineticii de creștere a germenilor cristalini pe catod, constă în poziționarea unei sonde (5) de măsurare, prevăzută cu trei receptori (8, 9, 10), pe lățimea unui catod (3) al unei băi (2) galvanice, la o distanță de circa 1,5...2 mm față de suprafața (S) catodului (3), urmată de deplasarea automată lentă, cu viteză constantă, a acestei sonde (5) pe verticală, începând de la partea inferioară a catodului (3), până la limita superioară, după care deplasarea se reia în sens invers, ciclurile repetându-se până la finalizarea depunerii galvanice; semnalele optice și electrochimice provenite din zona stratului limită de catod (3) sunt transmise de către senzorul (35) incremental de măsurare a deplasării, unei structuri electronice și de calcul.
2. Sondă pentru studiul depunerilor galvanice, pentru aplicarea procedurii de la revendicarea 1, **caracterizată prin aceea că** este formată dintr-o structură cilindrică, din sticlă, constituită la interior dintr-un conductor (6) electric și un electrolit (7) de cuplare, ce formează o capilară (8) Luggin, pentru studiul potențometric al fenomenelor catodice și anodice, o capilară (9) de absorbție, pentru studiul compoziției chimice a electrolitului galvanic din stratul limită de catod (3), precum și o fibră (10) optică, pentru studiul microscopic al suprafeței (S) catodului (3); în partea inferioară sonda (5) este prevăzută cu un cioc (C) cu axa înclinată la 90° față de axa sa de simetrie, la extremitatea căruia se găsesc cei trei receptori (8, 9, 10) pentru investigarea catodului (3), iar în partea superioară sonda (5) este fixată pe un suport (11) metalic ce se continuă cu un șurub (31) ce asigură deplasarea pe verticală, prin antrenarea lui cu o roată (32) dințată, filetată axial, în angrenare cu o altă roată (33) dințată, de diametru mai mic, montată pe arborele unui servomotor (34) pas cu pas, comandat de un calculator (40) electronic, și din senzorul (35) incremental de rotație, care urmărește precis poziția sondei (5) de măsurare în timpul deplasării acesteia pe verticală, de-a lungul catodului (3).

(51) Int.Cl.  
 G01N 27/42 (2006.01),  
 G01N 21/27 (2006.01)

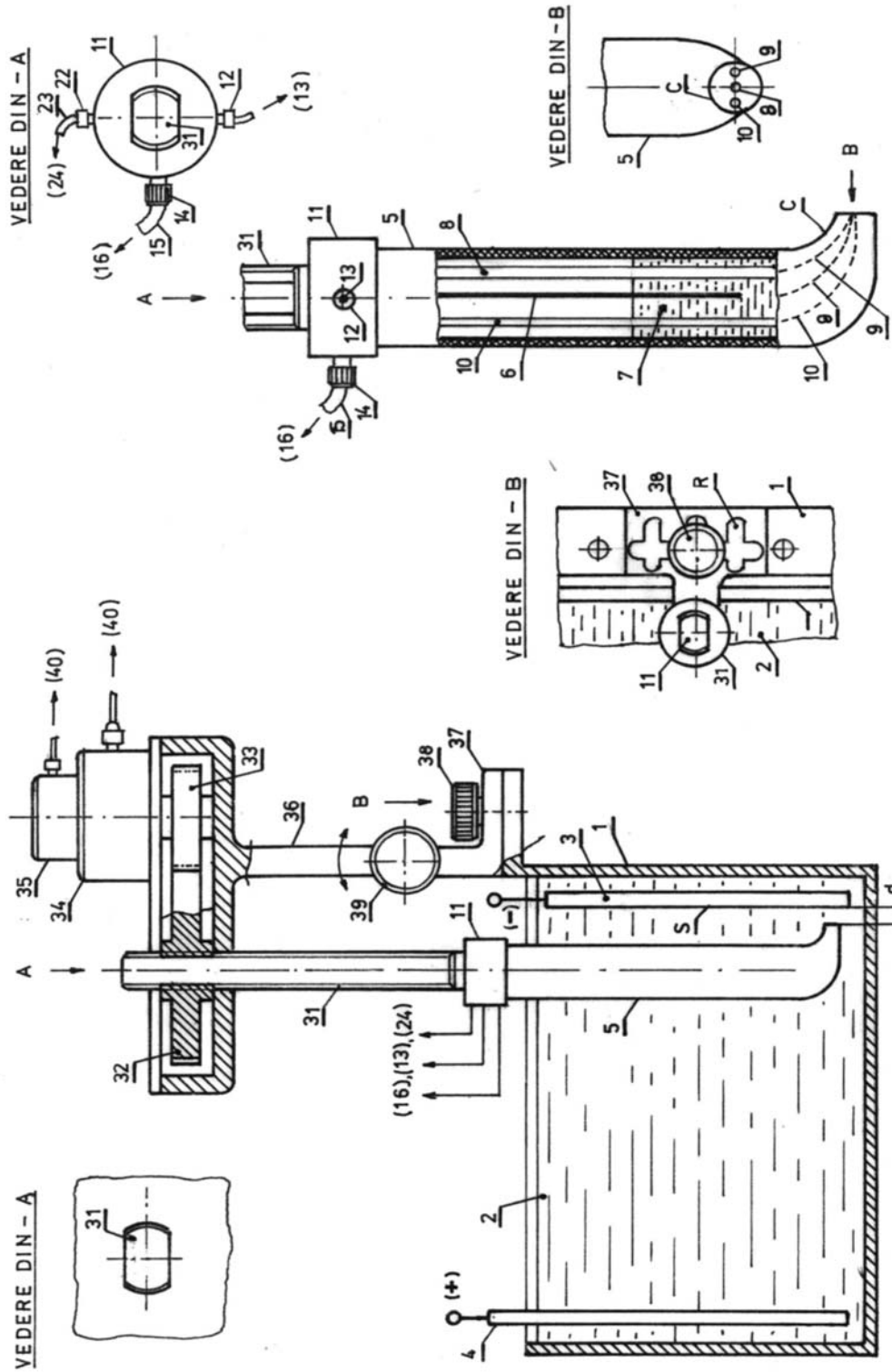


Fig. 2

Fig. 1



