



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2013 00222

(22) Data de depozit: 13.03.2013

(41) Data publicării cererii:
30.01.2014 BOPi nr. 1/2014

(71) Solicitant:
• UNIVERSITATEA "ȘTEFAN CEL MARE"
DIN SUCEAVA, STR. UNIVERSITĂȚII NR. 13,
SUCEAVA, SV, RO

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

(54) PROCEDEU ȘI SONDĂ PENTRU STUDIUL DEPUNERILOR
GALVANICE

(57) Rezumat:

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 a unui electrolit galvanic din stratul limită de electrod, studiul pe cale microscopică a cineticii de creștere a germinilor cristalini pe catod, precum și determinarea distribuției unor mărimi caracteristice importante pe înălțimea catodului unei băi galvanice. Procedeu conform invenției permite poziționarea unei sonde (5) de măsurare într-o anumită zonă de pe înălțimea unui catod (3) și la o distanță de 1,5-2 mm față de o suprafață (S) a acestuia, deplasarea automată lentă, cu viteză constantă a sondei (5) pe verticală, de la partea inferioară a catodului (3) până la limita superioară a acestuia și invers, până la oprirea depunerii galvanice, preluarea de către niște receptori dintr-un cioc (C) al sondei (5) de măsurare, a semnalelor optice și electrochimice care sunt procesate de către structuri electronice și de către un soft specializat. Sonda (5) conform invenției este formată dintr-o structură cilindrică din sticlă, având în interior un conductor (6) electric și un electrolit (7) de cuplare, ce formează o capilară (8) Luggin, o capilară (9) de absorbție și o fibră (10) optică; în partea inferioară, sonda (5) este prevăzută cu un cioc (C) la extremitatea căruia se găsesc trei receptori, în partea superioară sonda (5) este fixată pe un suport (11) metalic, cilindric, ce se continuă cu un șurub (31) ce asigură deplasarea pe verticală prin antrenarea lui cu o roată (33) dințată, montată pe arborele unui servomotor (34) pas cu pas, comandat de un calculator (40) electronic, în capătul superior, arborele servomotorului (34) antrenează un senzor (35) incremental de rotație, ce urmărește precis poziția sondei (5) de măsurare în timpul deplasării acesteia pe verticală, de-a lungul catodului (3).

Revendicări: 2
Figuri: 3

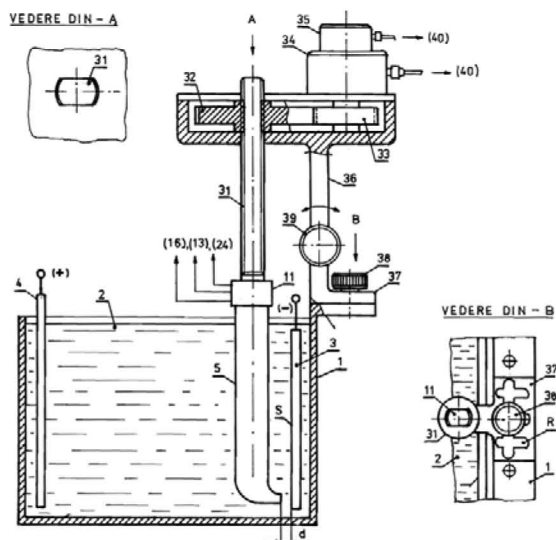


Fig. 1



OFICIUL DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI	
Cerere de brevet de invenție	
Nr. a	2013 00222
Data depozit	13-03-2013

PROCEDEU SI SONDA PENTRU STUDIUL DEPUNERILOR GALVANICE

Invenția se referă la un procedeu și o sondă destinate analizei in situ, în timp real și concomitent a fenomenelor complexe de electrod la depuneri galvanice. Invenția permite: analiza compoziției chimice a stratului limită de electrod; efectuarea bilanțului real de materiale; urmărirea cineticii electrochimice de electrodepunere la catod; studiul pasivizării anodului; studiul și cercetarea fenomenului de difuziune prin stratul limită; urmărirea și studiul microscopic al formării și creșterii germenilor cristalini pe catod; urmărirea și studiul dizolvării germenilor cristalini pe anod; studiul evoluției tuturor fenomenelor și parametrilor enunțați mai sus pe verticală, respectiv pe toată înălțimea celor doi electrozi.

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, 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 galvanice sunt cele de natură potențiometrică. În acest scop sunt folosite însă celule electrochimice speciale mici de laborator a căror rezultate nu sunt totdeauna multumitoare din cauza diferențelor parametrice mari între acestea și băile galvanice industriale. În privința altor determinări și studii putem menționa următoarele:

- determinarea concentrației stratului limită se realizează la ora actuală prin procedee complicate de extragere regulată de soluție galvanică a cărei compoziție se determină 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 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 optimizarea parametrilor pentru depuneri ulterioare acestuia. În plus costurile sunt ridicate din cauza modului manual de operare și a productivității analitice mici

- 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 acestuia - dacă se studiază cinetica formării și creșterii germenilor cristalini pe catod. Studiul cinetic presupune oprirea regulată a electrodepunerii galvanice, scoaterea electrozilor din baie, urmărirea microscopică a imaginilor zonelor de interes pe electrod și achiziția



optoelectronică a imaginilor corespunzătoare. Din cauza opririi electrodepunerii și a scoaterii catodului din baia galvanică acest mod operator duce la influențarea parametrilor de electrodepunere cu efecte negative atât calitative cât și cantitative (productivitate, randament de curent).

- studiul distribuției pe verticală a principalilor marimi și parametri cracteristici ai 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 depunerii galvanice pe catod. Această determinare se face, după terminarea depunerii galvanice și după extragerea catodului din baia galvanică, prin măsurători manuale la anumite distanțe prescrise luate de la baza de jos a catodului. Ca și in cazurile precedente și aceste determinări sunt „postum”, posibilitatea optimizării parametrilor, care influențează neuniformitatea depuneri metalice catodice pe verticală, existând numai pentru depunerile galvanice ulterioare celei pentru care s-au făcut măsurători privind distribuția grosimii de strat galvanic pe verticală. Pentru asemenea măsurători mai trebuie avut în vedere și costul lor ridicat din cauza operațiilor manuale cu productivități mici.

Problema tehnica pe care o rezolvă invenția constă în realizarea unui procedeu și a unei sonde speciale pentru analiza spectrometrică și pentru studiul potențiostatic a stratului limită de electrod precum și pentru studiul microscopic a suprafeței depunerilor galvanice pe catod. Toată investigarea se face în condiții reale, în același timp și în același loc pe catodul sau anodul unei băi de depunere galvanică. In acest scop este folosită o structură de investigare ce cuprinde un potentiostat 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.

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

Sonda conform procedurii de mai sus, (Fig.2). este reprezentată de o structură cilindrică din sticlă ce prezintă în partea inferioară un cioc cu trei receptori: 1-capătul unei capilare de absorbție - pentru studiul compoziției chimice a electrolitului galvanic din stratul limită de catod, 2-capătul unei capilare Luggin - pentru studiul potențiometric a fenomenelor electrochimice catodice,



3-capătul unei fibre optice - pentru studiul microscopic al suprafeței catodului. În partea de sus sonda este fixată pe un suport metalic pe care este montat un 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 leaga fibra optică din sonda de măsurare cu altă fibră optică conectată la rândul ei la un divizor optic ce face legătura cu detectorul CCD al microscopului metalografic, cu sursa de radiație luminoasă și cu fotocelula a cărei fotocurent este folosit pentru sistemul de control automat al distanței sistemului senzorial de măsurare față de suprafața catodului celulei galvanice.

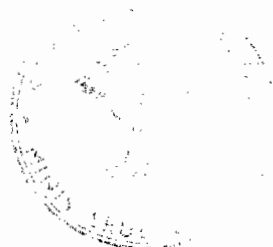
Același suport metalic pe care este montată sonda de măsurare se continuă în partea superioară cu un șurub ce asigură deplasarea sondei pe verticală prin antrenarea lui cu o roată dințată filetată axial ce se găsește la rândul ei în angrenare cu o altă roată dințată de diametru mai mic montată pe arborele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

Sonda de măsurare împreună cu sistemul ei de deplasare pe verticală este montată 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 anumită zonă de pe lățimea catodului băii galvanice precum și apropierea sau îndepărtarea acesteia de catod pînă la asigurarea distanței prescrise față de acesta. De asemenea 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 pînă când se obține o deplasare paralelă a "ciocului" de măsurare față de suprafața catodului în cadrul unui ciclu complet de scanare pe toată înălțimea catodului celulei galvanice. În timpul 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 descrisă în continuare.

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 a 1-a a intensității I a fotocurentului purtător de informații de imagistică microscopică în funcție de distanța h parcursă de sondă pe verticală:

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

Atunci când Intensitatea I a fotocurentului este maxim 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 derivată a -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 abaterea de la distanța prescrisă aduce 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.

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 parametrii folosite pentru optimizarea proceselor de depunere galvanică precum și pentru caracterizarea avansată a depunerilor catodice de metal.

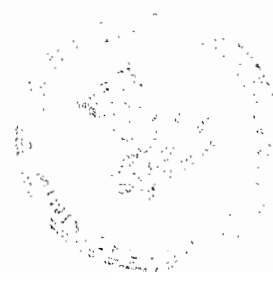
Se dă în continuare un exemplu de realizare a invenției în legătură cu Fig.1, Fig.2, și Fig.3 care reprezintă:

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

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 potențimetric a 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, 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 potențostat **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 conectată la rândul ei la un divizor **24** optic cu trei ieșiri: una din ieșiri făcând legătura cu detectorul CCD al unui microscop **25** metalografic prin intermediul unei fibre **26** optice, a doua ieșire făcând 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 facând legătura, prin intermediul unei alte fibre **29** optice, cu o fotocelula **30** a 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** a 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 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 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 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 un calculator **40** electronic folosit pentru achiziția, prelucrarea și afișarea datelor.

Modul de lucru cu sonda **5** de măsurare este următorul:

se comanda manual, prin intermediul calculatorului **40** electronic, servomotorul **34** pas cu pas care, prin roțile dințate **32** și **33** și a șurubului **31**, deplasează sonda **5** de măsurare în jos până când ciocul **C** al 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** 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 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 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 calculatorul **40** electronic punerea sub tensiune a întregii structuri de măsurare inclusiv activarea soft-ului ce urmărește valoarea derivatei a 1-a a intensității **I** a fotocurentului purtător 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 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, 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 de focalizare din capătul fibrei **10** optice provocând o scădere a fotocurentului **I** ceea ce are ca efect imediat abaterea valorii derivatei a 1-a (relația (1)) de la valoarea zero și oprirea automata avansului sondei **5** de măsurare. Pentru repornirea automata a vânsului se slăbește șurubul **39** de reglare a înclinării și se basculează foarte ușor brațul **36** vertical prima dată spre o direcție, iar dacă nu apare nici un semnal sonor spre cealaltă direcție până când se aude un semnal sonor după care se strânge șurubul **39** de reglare a înclinării 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 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 complet de verificare se pune sub tensiune baia galvanică prin intermediul potențostatului **13** și se activează din calculatorul **40** ciclul de scanare automată pe verticală. Ciclurile de lucru, stocarea și prelucrarea automată a datelor citite se continuă pe tot parcursul depunerii galvanice.



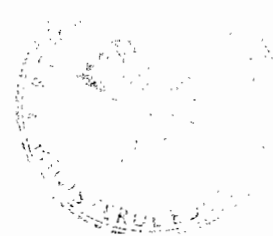
REVENDICARI

1. Inventia Procedeu si sonda pentru studiul depunerilor galvanice care cuprinde un spectrometru cu rețea de difracție fixă și detector diode Array, un potențostat electronic, un microscop echipat cu cameră video de tip CCD 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 electrod, a studiului pe cale potențostatică a fenomenelor de electrod, a studiului pe cale microscopică a cineticii de creștere a germeilor cristalini pe catod, precum și în vederea determinarea distribuției unor mărimi caracteristice importante pe înălțimea catodului (3) a unei băii galvanice (2) este folosit un procedeu care permite poziționarea unei sonde (5) de măsurare într-o anumită zonă de pe lățimea catodului (3) și la o distanță de cca 1,5- 2 mm față de suprafața (S) a catodului (3), poziționare urmată de deplasarea automată lentă, cu viteză constantă, a sondei (5) de măsurare pe verticală, începând de la partea inferioară a catodului (3) pînă la limita de sus a acestuia, după care deplasare se reia în sens invers, de sus în jos, ciclurile repetându-se pană la oprirea depunerii galvanice, la distanțe bine stabilite, receptorii din ciocul (C) al sondei (5) de măsurare preiau semnale optice și electrochimice care sunt procesate de către structuri electronice și de către un soft specializat în informații despre compoziția chimică a stratului limită de electrod, în bilanț real de materiale, în elemente de cinetica electrochimică de electrod, în informații despre difuzia prin stratul limită de electrod, în informații despre cinetica de creștere a germeilor cristalini pe catodul (3), în imagini microscopice ale germeilor cristalini de pe catod, în informații privind distribuția pe verticală în stratul limită și pe catodul (3) al unor parametrii importanți de proces.

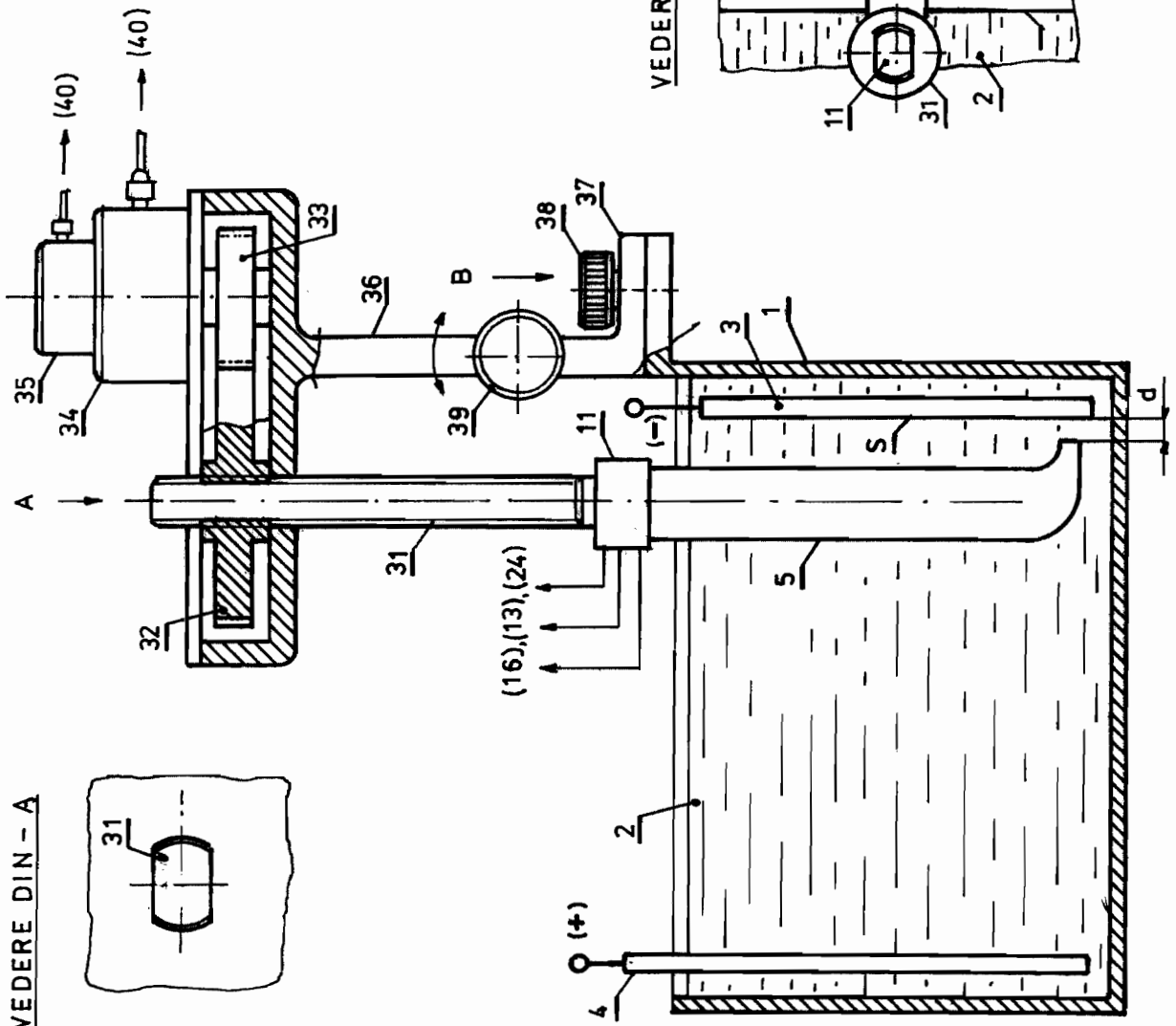
2. Sondă (5), utilizată în cadrul revendicării 1, **caracterizată prin aceea că** este formată dintr-o structură cilindrică din sticlă ce are în interior un conductor (6) electric și un electrolit (7) de cuplare, ce formează împreună o capilară (8) Luggin folosită în electrochimie pentru studiul potențometric a fenomenelor catodice și anodice, o capilară (9) de absorbție folosită pentru studiul compoziției chimice a electrolitului (2) galvanic din stratul limită de catod, precum și o fibră (10) optică folosită pentru studiul microscopic al suprafeței catodului, sonda (5) de măsurare fiind prevăzută la partea inferioară cu un cioc (C), cu axa înclinată la 90° față de axa de simetrie a sondei (5) de măsurare, la extremitatea căruia se găsesc trei receptori formați dintr-o capilară (8) de absorbție, dintr-o capilară (9) Luggin și dintr-o fibră (10) optică, în partea superioară sonda (5) de măsurare este fixată pe un suport (11) metalic cilindric 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. În capătul superior



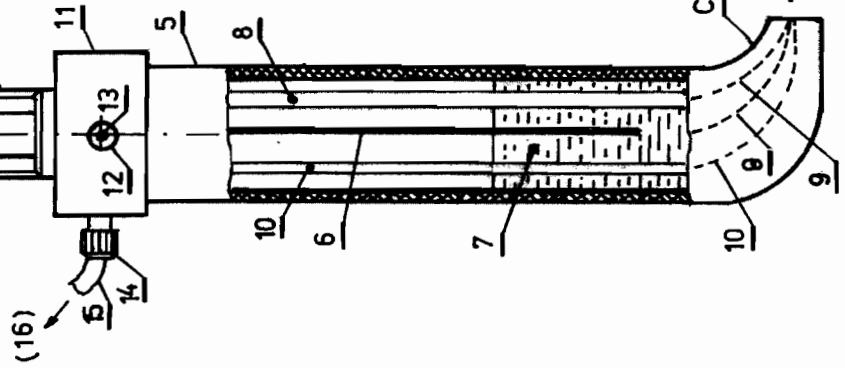
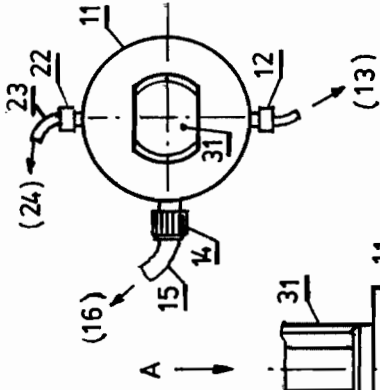
arborele servomotorului (33) pas cu pas antrenează un senzor (35) incremental de rotație care urmărește precis poziția sondei (5) de măsurare în timpul deplasării acesteia pe verticală de-a lungul catodului, în compunerea sistemului de măsurare mai intră o pompa (16) peristaltică pentru absorbția electrolitului (2) galvanic din stratul limită și trimiterea lui într-o celulă (17) de curgere fotometrică a cărui fascicul de radiație incident este asigurat de o sursă (18) de radiație policromatică, elementul senzorial al celulei (17) de curgere fotometrice fiind un spectrometru (21) cu rețea de difracție fixă și detector Diode - Array.



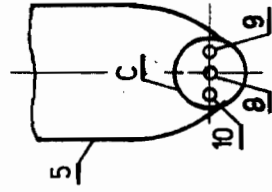
VEDERE DIN - A



VEDERE DIN - A



VEDERE DIN - B



VEDERE DIN - B

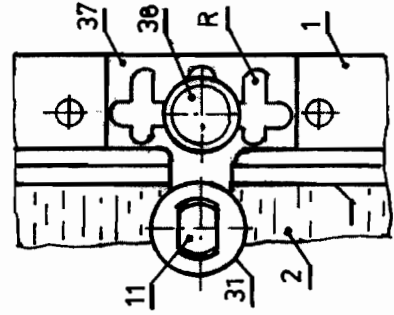


FIG. 1

FIG. 2

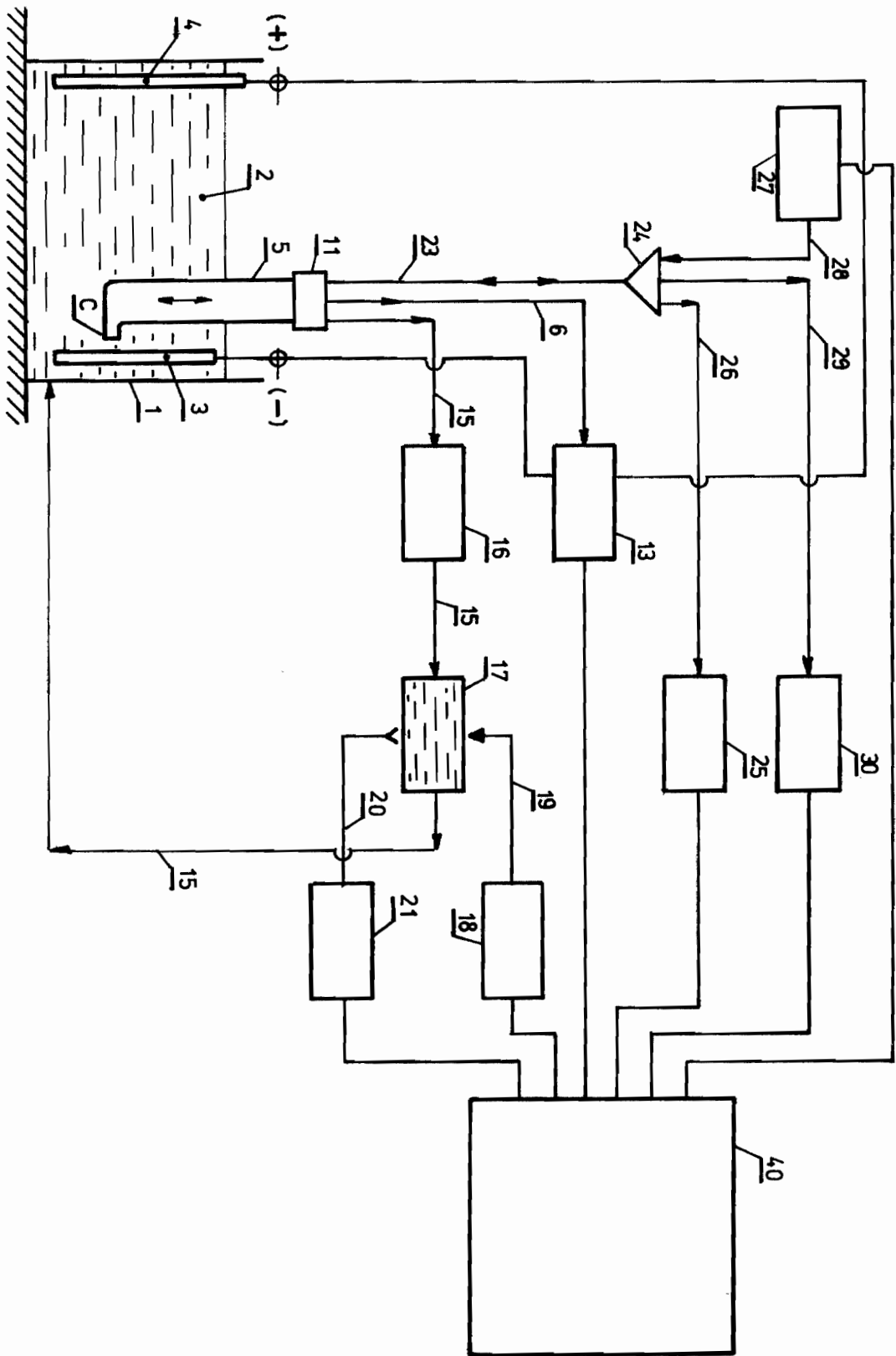


FIG. 3

