



УКРАЇНА

(19) UA (11) 30159 (13) A

(51) 6 G01N23/30

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ

ОПИС

ДО ДЕКЛАРАЦІЙНОГО ПАТЕНТУ
НА ВИНАХІДвидається під
відповідальність
власника
патенту

(54) ЕЛЕКТРОД

(21) 98010057

(22) 06.01.1998

(24) 15.11.2000

(33) UA

(46) 15.11.2000, Бюл. № 6, 2000 р.

(72) Контар Олександр Якимович

(73) ХАРКІВСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ТЕХНІЧНИЙ
УНІВЕРСИТЕТ РАДІОЕЛЕКТРОНІКИ

(57) Електрод, виконаний з титану, **відрізняється** тим, що на його поверхні утворен шар нітриду титану TiN, отриманий шляхом озотування титану у середовищі газоподібного азоту при температурі 550...600°C, або у плазмі азоту, або у середовищі гідрозіну при температурі 250...300°C.

Винахід відноситься до вимірювальної техніки, та може бути використований для вимірювання електродних потенціалів або як один з напівелементів у дослідженні розчинів різних неорганічних та органічних електролітів, наприклад, у рН-метрії.

Відомі і знайшли широке використання різні електроди: водневі, каломельні, хинидронні, скляні та інші (див., наприклад, Практические работы по физической химии под ред. К.П. Мищенко и А.А. Равделя. Государственное научно-техническое издательство химической литературы. Ленинград, 1961, с. 197-224).

Відомий металево оксидний електрод (див. з. РСТ (WO) № 89/07263, МКИ⁵ C01N27/30, 1989), вимірюючий ступінь активності іонів, виготовлений з матеріалу, який хімічно активний у відношенні до таких іонів, та маючий ізолюючий та провідний компоненти. Ізолюючим компонентом матеріалу можуть бути оксиди титану, цирконію або алюмінію, а провідним - оксиди ірідію, платіни, палладію, родію або осмію.

Відомі також металеві електроди для вимірювання рН, маючі провідний елемент, встановлений у тримач, виконуючий обов'язки ізолюючого шару. Матеріал електроду - сурьма (див. з. Японії № 62-23253, МКИ C01N27/30, A61B5/14, 1987).

Раніше перелічені електроди не задовільняють сучасним вимогам, висуваємым до вимірювачів електродних потенціалів та рН у різних середовищах та температурах вище кімнатної у зв'язку з тим що змінюється поверхня електроду під дією хімічної реакції, у зв'язку з змінням рухомості атомів поверхнього шару і цей процес прискорюється з підвищенням температури.

Найбільш близьким по сукупності суттєвих ознак винаходу є електрод для вимірювання рН розчинів, виготовлений з титану, поверхня якого модифікована атомами золота або платіни (див.

а.с. СССР № 151860 по МКИ G01N27/30, Бюл. № 22, 1962).

Така конструкція електроду виключає безпосередній контакт поверхні титанового електроду з електролітом тому що атоми золота та платіни будуть адсорбовані на поверхні титанового електроду завдяки його відновному потенціалу відносно до золота та платіни (див. Справочник химика, т. 3, с. 751. Изд. Химия, М-Л: 1964), що впливає на якість та галузь використання електроду. Окрім цього, використання коштових металів (золота, платіни) підвищує витрати на виготовлення електроду, та обмежує широке використання у побутовій вимірювальній техніці.

В основу винаходу поставлено задачу створити електрод, забезпечити, шляхом виготовлення за новим технологічним процесом, високу якість, широкі функціональні можливості та низьку собівартість.

Такий технічний результат може бути досягнутий якщо електрод, виконаний з титану, згідно з винаходам, на його поверхні утворен шар нітриду титану TiN, отриманий шляхом азотування титану у середовищі газоподібного азоту при температурі 550...600°C або у плазмі азоту, або у середовищі гідрозіну при температурі 250...300°C.

Пропонуємий електрод працюватиме у кислому, нейтральному та лужному середовищі, тобто у будь-якому розбавленому електроліті, а також у якості напівелементу у парі з каломельним електродом при потенціометричному титруванні з хінгидроном водяних розчинів у інтервалі температур -5...+100°C. Крім того, у нього низька собівартість у зв'язку з відсутністю витрат на виготовлення з металів, які дорого коштують.

На фігурі зображен титановий електрод. Він має провідний шар 1 з титану, шар 2 з нітриду титану, та контактний дріт 3.

Електрод може мати будь-яку форму. Заготівку з титану обробляють у такому розчині:

Вода	190...210 мл
Азотна кислота (α -1,4)	480...520 мл
Борфторід амонію	95...105 г
Кремнефториста кислота	26...34 г

З метою знищення мікрошорсткості та сгладжування кутів (див. Попілов Л.Я. Советы заводскому технологу. Справочное пособие. Лениздат, 1975, с. 202).

Після травлення поверхню заготовки промивають дистильованою водою, сушать на повітрі, після чого виконують термообробку за температурою 550...600°C продовж 10 хвилин у газовому середовищі, яке має 98...100 % азоту з подальшим охолодженням на повітрі.

Поверхня титанового електроду під час вказаної обробки покривається рівним шаром TiN золотистого кольору, стійкого до дії розбавлених розчинів кислот та лугів, маючим товщу 3...3,5 мікрона та високу електропровідність. За інших умов обробки склад та товща TiN шару інші, що впливає на швидкість та значення потенціалу титанітридного електроду у електроліті.

Практичне виготовлення електродів з титану з покриттям TiN проводилось у лабораторній вакуумній установці з іонним розпорошенням. Зразки з титану розташовували на поверхні мішені. Вакуумну установку заповнювали інертним газом Ar, вмикали струм, що призводить до іонізації газу. У інертному газі проводили обробку поверхні зразків електродів з метою вилучення адсорбованої вологи, та молекул кисню. Після обробки впродовж 0,5 години об'єм вакуумної установки повільно заповнювали сухим чистим азотом замість аргону. Під впливом електричного струму атоми азоту іонізуються. В об'ємі вакуумної установки виникають збуджені атоми, молекули, та іони азоту, які реагують з поверхнею титанових зразків. На поверхні титану виникає шар TiN золотистого кольору, який

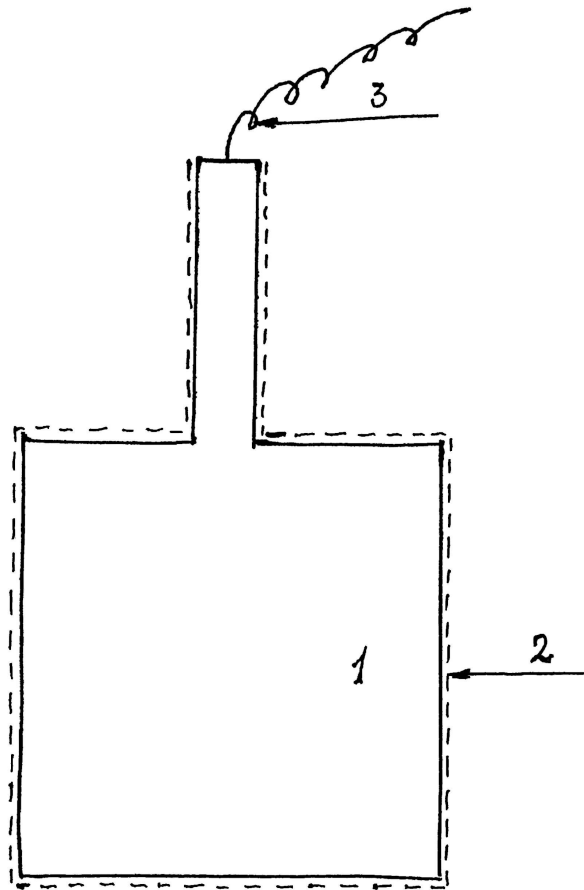
має гарне сцеплення з титаном, рівномірний шар та добру електропровідність. В залежності від часу обробки шар TiN за умов безперервного додатку азоту мав товщу 1,5-2 мкм за три години.

Промислові зразки електродів з титану, вкритих шаром TiN по винаходу, виготовлені з застосуванням промислової установки "Булат", розробленої та виготовленої у Харківському фізико-технічному Інституті НАН України, яка забезпечує нанесення шару 5-7 мкм TiN за одну годину.

В разі відсутності вакуумної установки шар TiN необхідної якості можливо отримати на поверхні титанового зразку шляхом нагріву титану у потоці аміаку. Зразки титанових електродів розташовують у середині кварцевої трубки, яка має з зовнішньої поверхні електричний нагрівач, з'єднаний з регулятором напруги, та вимірювачем температури у вигляді термопари, з'єднаної з вимірювачем температури типу МПП-154. Кріз трубку безперервно тече потік газу аміаку, який отримують з водного розчину шляхом безперервного розщеплення. Температура титанового зразку повинна бути не нижче 550°C. Підвищення температури до 600°C прискорює утворення TiN на поверхні Ti зразка, та забезпечує утворення рівного шару. У разі заміни аміака на сухий чистий азот швидкість азотування підвищується.

Отримання чистого азоту та аміаку разом можливе у разі реакції розщеплення гідрозину $2\text{N}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{N}_2 + 2\text{NH}_3 + \text{H}_2$ яка починається за умови 300-350°C та іде спокійно у відсутності повітря, або кисню. Водень забезпечує відновлення поверхні титанового електроду та допомагає утворенню шару TiN, але треба пом'ятати, що гідрозин дуже токсична речовина. Реакція утворення TiN за указаних умов йде дуже повільно.

Створення електродів, вкритих шаром TiN у вакуумних установках у середовищі чистого та сухого азоту забезпечує високу якість покриття порівняно з термічними засобами.



Фіг.

ДП "Український інститут промислової власності" (Укрпатент)
Україна, 01133, Київ-133, бульв. Лесі Українки, 26
(044) 295-81-42, 295-61-97

Підписано до друку _____ 2002 р. Формат 60x84 1/8.
Обсяг _____ обл.-вид. арк. Тираж 35 прим. Зам. _____

УкрІНТЕІ, 03680, Київ-39 МСП, вул. Горького, 180.
(044) 268-25-22
