

Слепушкин В.В.
Рублинецкая Ю.В.

Локальный электрохимический анализ



МОСКВА
ФИЗМАТЛИТ ®

УДК 543.253:543.135

ББК 24.57

С 47

Слепушкин В. В., Рублинецкая Ю. В. **Локальный электрохимический анализ.** — М.: ФИЗМАТЛИТ, 2010. — 312 с. — ISBN 978-5-9221-1251-2.

Изложены теоретические основы и техника эксперимента локального электрохимического анализа (ЛЭА) поверхности твердофазных материалов.

Рассмотрены области практического использования методов ЛЭА для исследования и анализа поверхности металлов и сплавов, порошковых и композиционных материалов, а также поверхности печатных плат, полупроводниковых и наноструктур. Подробно описаны методики контроля качества защитных покрытий (толщина, состав, пористость, наличие дефектов), контроля оксидных и солевых слоев на поверхности печатных плат, контроля концентрационных профилей эпитаксиальных слоев в полупроводниковых структурах, исследования наноструктур, исследования процессов диффузии в металлических покрытиях и коррозионных процессов на поверхности металлических структур.

Для специалистов в области физики и химии твердого тела, технологии электрохимических производств, для сотрудников центральных заводских лабораторий предприятий машиностроения и приборостроения, а также для аспирантов и студентов соответствующих специальностей.

ISBN 978-5-9221-1251-2

© ФИЗМАТЛИТ, 2010

© В. В. Слепушкин, Ю. В. Рублинецкая,
2010

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	5
Список принятых сокращений	7
Список условных обозначений	8
Введение	9
Глава 1. Способы локального электрохимического анализа	11
1.1. Локальная вольтамперометрия, хронопотенциометрия, хроноамперометрия	11
1.2. Локальная потенциометрия	12
1.3. Гибридные способы локального электрохимического анализа.	13
Глава 2. Техника эксперимента	18
2.1. Конструкция прижимных электролитических ячеек	18
2.2. Приборы для локального электрохимического анализа	27
2.3. Подготовка поверхности и способы введения вещества в сферу электрохимической реакции.	30
Глава 3. Электродные процессы	34
3.1. Анодное растворение металлов и металлических покрытий	34
3.1.1. Анодное растворение металлов (34). 3.1.2. Процесс растворения однослойных металлических покрытий и пленок (43). 3.1.3. Процесс растворения многослойных металлических покрытий (46).	
3.2. Анодное растворение сплавов.	51
3.2.1. Неограниченные твердые растворы (51). 3.2.2. Эвтектические системы сплавов (55). 3.2.3. Сплавы с интерметаллическими соединениями и промежуточными фазами (75). 3.2.4. Моделирование фазовых диаграмм состав–ток (85).	
3.3. Электрохимические процессы порошковых и композиционных материалов.	96
Глава 4. Фазовый и элементный анализ сплавов, порошковых и композиционных материалов	106
4.1. Термические сплавы	106
4.1.1. Гетерогенные сплавы (106). 4.1.2. Гомогенные сплавы (109). 4.1.3. Выбор электролита (112).	
4.2. Порошковые и композиционные материалы	120

Глава 5. Контроль качества покрытий и пленок	122
5.1. Металлические покрытия	122
5.1.1. Контроль толщины однослойных покрытий (122). 5.1.2. Контроль толщины многослойных покрытий (135). 5.1.3. Особенности электрохимических измерений на криволинейных поверхностях (138).	
5.2. Покрытия сплавами и композиционными материалами	140
5.3. Пленки и наноматериалы	159
5.4. Оценка защитных свойств покрытий	163
Глава 6. Контроль диффузионных процессов в металлических и полупроводниковых структурах	179
6.1. Исследование структуры и фазового состава сплавов	179
6.2. Исследование взаимной диффузии металлов в порошковых композициях	186
6.3. Исследование процессов взаимной диффузии металлов в гальванических покрытиях	190
6.4. Контроль эпитаксиальных слоев в полупроводниковых структурах	208
Глава 7. Исследование анодных и коррозионных свойств металлов и сплавов	218
7.1. Прогноз и подтверждение прогноза анодных свойств сплавов	220
7.2. Прогноз и подтверждение прогноза коррозионных свойств сплавов	236
7.3. Сравнительная оценка коррозионной стойкости сплавов	258
7.4. Контроль поверхностного состава сплавов в процессе коррозии	261
7.5. Исследование пассивных пленок на поверхности металлов и сплавов	263
Приложение	268
Список литературы	287

ПРЕДИСЛОВИЕ

Исследование и анализ поверхности всегда представляли собой актуальную проблему, для разрешения которой используются самые разнообразные физические и физико-химические методы. Причем предпочтение отдается локальным методам анализа.

Методы электрохимии в фазовом анализе поверхности используются в основном как вспомогательные — в первую очередь, с целью разделения фаз или для послойного травления. Однако исследования последних лет показывают, что электрохимическая характеристика твердой фазы несет в себе всю необходимую информацию для оценки ее состава и кристаллической структуры.

Расширение систематических исследований в данной области обуславливает применение новых методов и приемов. Одним из таких методов является локальный электрохимический анализ (ЛЭА). В настоящее время ЛЭА как самостоятельное научное направление, обладающее своей методологией и техникой эксперимента, динамично развивается, а сам метод имеет широкое практическое применение как в научных исследованиях, так и в производственной практике. Однако развитие и популяризация данного способа анализа поверхности сдерживается отсутствием фундаментальной монографии, в которой бы были сконцентрированы все достижения в области ЛЭА за последние годы. Опубликованные обзоры и монография, в которой представлен метод ЛЭА, явно недостаточны, учитывая новые разработки и существенное изменение аппаратного оформления метода.

В предлагаемой книге впервые предпринята попытка рассмотреть все варианты ЛЭА как совокупность способов исследования и анализа поверхности твердофазных объектов.

Рассмотрены методы ЛЭА — вольтамперометрия, хроноамперометрия, хронопотенциометрия, потенциометрия, гибридные способы (гл. 1).

Представлена конструкция двух-, трех- и четырехэлектродных прижимных ячеек; ячеек с перемешиванием и без перемешивания электролита; электрохимических ячеек с подсветкой поверхности для исследования полупроводниковых материалов; конструкции прижимных ручных электрохимических зондов. Рассмотрены приборы, используемые в методе ЛЭА, — полярографы и потенциостаты; электрохимические толщинометры покрытий; электрохимические фазовые анализаторы поверхности; компьютерное обеспечение методов ЛЭА. Рассмотрены

способы введения вещества в сферу электрохимической реакции и особенности подготовки исследуемой поверхности (гл. 2).

Изложены теоретические основы метода ЛЭА. Представлены уравнения поляризационных кривых металлов, сплавов, порошковых и композиционных материалов (гл. 3).

Установлены градуировочные характеристики для фазового и элементного анализа сплавов, порошковых и композиционных материалов. Рассмотрены особенности анализа гомогенных и гетерогенных систем. Представлены методики анализа указанных материалов (гл. 4).

Различные варианты метода ЛЭА, используемые для контроля толщины одно- и многослойных покрытий и пленок, а также качества защитных покрытий, рассмотрены в гл. 5.

Возможности ЛЭА в исследовании процессов взаимной диффузии металлов в гальванических покрытиях при естественном старении и термической обработке представлены в гл. 6. Рассмотрены способы расчета профиля распределения удельного сопротивления и концентрационного профиля эпитаксиальных слоев в полупроводниковых структурах.

Показана перспективность использования методов ЛЭА в исследовании анодных и коррозионных свойств металлов и сплавов (гл. 7). Предложена схема прогноза анодных и коррозионных свойств сплавов; способ сравнительной оценки коррозионной стойкости сплавов данной металлической системы; методики фазового анализа оксидных слоев на поверхности металлов и сплавов; методики анализа поверхности металлических образцов в процессе коррозии.

Введение и главы 1, 2, 4, 5 и 6 написаны В.В. Слепушкиным, гл. 7 — Ю.В. Рублинецкой, гл. 3 — В.В. Слепушкиным и Ю.В. Рублинецкой.

Авторы будут признательны за критические замечания по поводу содержания данной книги.

СПИСОК ПРИНЯТЫХ СОКРАЩЕНИЙ

Методы:

АВ — абразивная вольтамперометрия;
АХП — абразивная хронопотенциометрия;
ИБ — инверсионная вольтамперометрия;
ИХА — инверсионная хроноамперометрия;
ИХП — инверсионная хронопотенциометрия;
ЛВА — локальная вольтамперометрия;
ЛП — локальная потенциометрия;
ЛХА — локальная хроноамперометрия;
ЛХП — локальная хронопотенциометрия;
ЛЭА — локальный электрохимический анализ;
ЦЛВА — циклическая локальная вольтамперометрия.

Электроды:

ВДЭ — вращающийся дисковый электрод;
ВДЭК — вращающийся дисковый электрод с кольцом;
РГЭ — ртутно-графитовый электрод;
СУЭ — стеклоуглеродный электрод;
ТЭ — таблеточный электрод;
УПЭ — угольный пастовый электрод;
УПЭЭ — угольный пастовый электроактивный электрод.

СПИСОК УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

- C_i — концентрация твердой фазы в исследуемом объекте, % масс., % ат.;
- C_s — концентрация ионов металла у поверхности электрода, моль/см³;
- C_n — растворимость соли металла, моль/см³;
- N_i — молярная доля;
- D — коэффициент диффузии, см²/с;
- I — парциальный ток растворения фазы, А, мА, мкА;
- i_O — ток обмена, А;
- I — максимальный ток, А;
- I^{\max} — максимальный ток растворения фазы, А, мА, мкА;
- $I_{\text{спл}}$ — максимальный ток растворения металлической системы, А, мА, мкА;
- k_s — константа скорости электродного процесса, см/с;
- n — число электронов, участвующих в процессе;
- α, β — коэффициенты переноса катодного и анодного процесса;
- R_O — омическое сопротивление раствора электролита, Ом;
- S — поверхность электрода, см²;
- t — время, с;
- τ — переходное время, с;
- E — напряжение, В;
- g, Q — количество электричества, Кл;
- γ — плотность, г/см³;
- h — толщина пленки или покрытия, мкм;
- d — диаметр контактного отверстия прижимной ячейки, мм;
- Φ — работа выхода электрона, эВ.

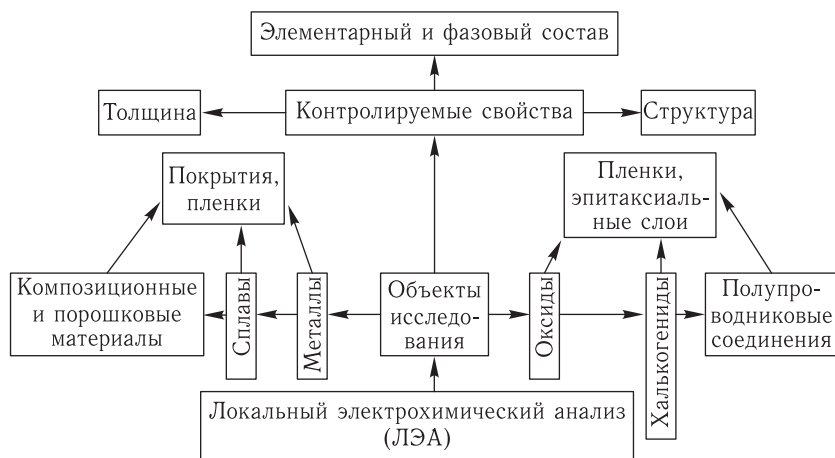
ВВЕДЕНИЕ

Многообразие задач, которые могут быть решены с помощью электрохимических методов, предопределяет их широкое использование в исследовании и контроле различных технологических процессов. В том числе имеются методы, основанные на использовании твердофазных электрохимических реакций. Однако до настоящего времени в подавляющем большинстве работ в области электрохимических методов рассматривают электрохимические реакции на границе электрод–электролит, протекающие без участия в этом процессе материала самого электрода или твердофазных продуктов, входящих в его состав.

Предпосылкой для широкого количественного исследования, в теоретическом и прикладном аспектах, электродов из твердых материалов послужило появление метода вращающегося дискового электрода (ВДЭ) и дискового электрода с кольцом (ВДЭК) [1]. Дальнейшее использование твердофазных реакций в электроаналитической химии связано с методом инверсионной вольтамперометрии (ИВ) [2, 3], методом угольного пастового электрохимически активного электрода (УПЭЭ) [3–5], методом ЛЭА [5–8] и методом абразивной вольтамперометрии (АВ) [9, 10].

Как показала практика, использование методов ВДЭ, ВДЭК, УПЭЭ и АВ в исследовании поверхности твердофазных объектов связано с определенными трудностями. В первую очередь, это проблема подготовки воспроизводимой поверхности электрода. Для методов ВДЭ, ВДЭК и АВ это оказалось трудновыполнимой задачей. Применение УПЭЭ подразумевает разрушение (диспергирование) образца, что может привести к потере исходных поверхностных свойств исследуемого материала.

Расширение систематических исследований в данной области привело к появлению новых приемов. Так, весьма перспективным оказалось использование прижимных ячеек, позволяющих локализовать электрохимический процесс в любой заданной точке поверхности образца, не нарушая ее первоначального состояния. Локальный электрохимический анализ оказался достаточно плодотворным в решении таких проблем, как элементный и фазовый анализ металлов, сплавов, порошковых и композиционных материалов, контроль толщины и состава гальванических покрытий, исследование диффузионных процессов в металлических и полупроводниковых системах, исследование анодных и коррозионных свойств металлов и сплавов (см. схему).



В настоящее время метод ЛЭА является весьма надежным инструментом исследования и анализа поверхности. Благодаря компьютерным технологиям значительно возросла интенсификация процесса исследования, а его трудоемкость существенно снизилась. Появляются новые приборы и устройства для локального электрохимического анализа, новые способы ЛЭА (локальная потенциометрия [11], импульсная локальная хронопотенциометрия [12]).

Весьма перспективно использование ЛЭА в исследовании структуры (кристаллической и электронной) твердых веществ, наноматериалов [13, 14]. Происходит проникновение метода ЛЭА в нетрадиционные области: в физику твердого тела, коррозию металлов и сплавов.

Разнообразие объектов и обширная информация, получаемая с помощью ЛЭА, позволяют поставить его в один ряд с такими классическими и общепризнанными методами, как рентгеноструктурный (РСА) и рентгенофазовый (РФА) анализ, количественный металлографический и качественный электронографический анализ, метод электронного зонда и ожэ-спектроскопия. В ряде случаев ЛЭА обладает несомненными преимуществами перед известными способами исследования поверхностей, поскольку своеобразный электрохимический зонд (прижимная ячейка) позволяет проводить сканирование не только поверхности, но и глубинных приповерхностных слоев материала. В отличие от физических методов, для которых глубина сканирования достаточно мала и постоянна или меняется в узких пределах, метод ЛЭА обеспечивает широкий диапазон контролируемых толщин (от долей до 100 и более микрон). Это обеспечивает получение надежной информации о поверхности исследуемого объекта.

Глава 1

СПОСОБЫ ЛОКАЛЬНОГО ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Метод локального электрохимического анализа основан на анодной или катодной поляризации отдельных небольших участков ($S = 0,2-10,0 \text{ мм}^2$) поверхности объекта в прижимной электролитической ячейке [5]. Ячейки весьма разнообразны по конструкции и раскрывают в своей специфике определенное техническое решение. Обычно это двухэлектродные системы, состоящие из корпуса, заполненного фоновым электролитом, противозэлектрода и рабочего электрода. Роль последнего выполняет поверхность исследуемого материала, если это компактный образец, обладающий достаточной электропроводностью (металлы, сплавы, покрытия и т. д.). Для порошковых материалов в качестве рабочего электрода используют таблеточный электрод (ТЭ), который готовится прессованием исходного порошка или порошковой композиции с инертным наполнителем, для случая неэлектропроводных материалов или специальных исследований.

1.1. Локальная вольтамперометрия, хронопотенциометрия, хроноамперометрия

Источником информации в ЛЭА служат поляризационные кривые, полученные в гальваностатическом ($I = \text{const}$), потенциостатическом ($E = \text{const}$) и потенциодинамическом ($E = E_n + vt$) режимах поляризации поверхности рабочего электрода (рис. 1.1). Характер поляризационных кривых определяется фазовым составом и распределением фаз или фазовых слоев в матрице исследуемого объекта [5–8]. Уравнения поляризационных кривых представлены в табл. 1.1.

Аналитическим сигналом (АС) в методе локальной хронопотенциометрии (ЛХП) является переходное время τ и количество электричества Q (рис. 1.1 а); в методе локальной хроноамперометрии (ЛХА) — время растворения t и количество электричества Q (рис. 1.1 б); в методе локальной вольтамперометрии (ЛВА) — время растворения t , максимальный анодный (катодный) ток i_m и количество электричества Q (рис. 1.1 в). Способы расчета АС представлены на рис. 1.1.

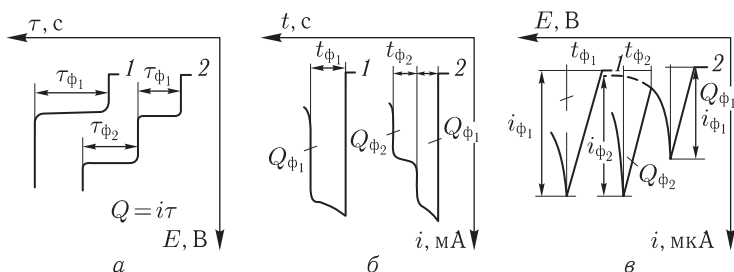


Рис. 1.1. Характерные типы поляризационных кривых и способы расчета аналитического сигнала в методе ЛЭА при гальваностатическом (а), потенциостатическом (б) и потенциодинамическом (в) режимах поляризации рабочего электрода: 1 — однофазная система; 2 — двухфазная система

Таблица 1.1
Уравнения поляризационных кривых в методе ЛЭА

Режим	Регистрируемая зависимость	Уравнение поляризационной кривой
$E = E_n + vt$	$I = f(E)$	$I = I_0 \exp \left[\frac{\beta n F}{RT} (vt - IR_0) \right]$
$E = \text{const}$	$I = f(t)$	$I_{t \rightarrow 0} = I_0 \exp \left[\frac{\beta n F}{RT} (\Delta E - I_{t \rightarrow 0} R_0) \right]$
$I = \text{const}$	$E = f(t)$	$E = E_0 + \frac{RT}{\beta n F} \ln \frac{I}{I_0} + IR_0$

Выбор режима поляризации и условий электрохимического анализа зависит от типа решаемой задачи.

1.2. Локальная потенциометрия

Способ локальной потенциометрии (ЛП) основан на применении одиночных импульсов тока и последующем измерении потенциала поверхности, как в момент подачи импульса тока, так и после его выключения через определенные промежутки времени. Ручной электрохимический зонд прижимают к исследуемой поверхности. При касании наконечником зонда образца электролит смачивает участок диаметром 1,5 мм. На исследуемый образец подается анодный импульс тока заданной силы и длительности. Измерения потенциалов производят за 0,2 с до окончания импульса (значение U_1) и через 0,2 с после выключения тока (значение U_2). Аналитическим сигналом является разность электрохимических коррозионных потенциалов поверхности ($U_1 - U_2$) [11].

Авторы работы [12] применяли инверсионную импульсную локальную хронопотенциометрию, которая основана на подаче анодных импульсов тока и следующих за ними катодных импульсов с последующим отображением и обработкой потенциала исследуемой поверхности. Аналитическим сигналом является функция отклика, представляющая собой общую ширину дифференциально преобразованного сигнала.

1.3. Гибридные способы локального электрохимического анализа

В работах [15–18] предложен гибридный способ локального электрохимического анализа ЛЭА + ИВ, сочетающий в себе локальную и инверсионную вольтамперометрию. Гибридный способ ЛЭА + ИВ заключается в том, что в прижимной ячейке, снабженной дополнительным электродом, последовательно и непрерывно проводят три электрохимические стадии с одновременной регистрацией поляризационной кривой (рис. 1.2). Для проведения первой стадии (локального

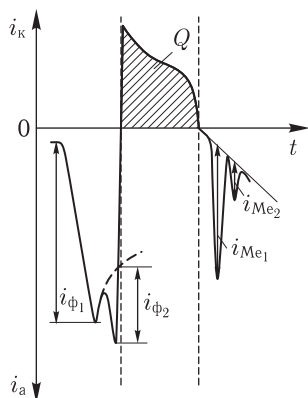


Рис. 1.2. Схематичная вольтамперограмма гибридного способа ЛЭА для двухкомпонентного сплава

электрохимического растворения) ячейку устанавливают на контролируемый участок поверхности исследуемого образца сплава и заполняют фоновым электролитом. Проводят линейную развертку напряжения в анодную область потенциалов от начального значения (E_n) до образования на вольтамперограмме максимума тока, отвечающего растворению фаз сплава с выделенного участка поверхности. Затем проводят вторую стадию (электрохимическое концентрирование металлов), для чего в момент образования максимума на поляризационной кривой изменяют схему потенциостатирования ячейки на 3-электродную, в которой рабочим электродом вместо контролируемого образца

служит дополнительный встроенный электрод из стеклогуглерода. Далее сбрасывают поляризующее напряжение до исходного значения (E_3) и проводят потенциостатическое накопление продуктов растворения на этом электроде при перемешивании раствора электролита в течение 1–3 мин. На третьей стадии проводят растворение накопленного концентрата при линейной развертке напряжения (8 мВ/с) от потенциала E_3 в анодную область. При этом на поляризационной кривой проявляются отдельные максимумы растворения компонентов сплава (рис. 1.2).

По величине парциального тока растворения металла (рис. 1.2 — первая стадия гибридной поляризационной кривой) с помощью градуировочного графика $i_{Me} = f(C_{Me})$ определяют поверхностный состав. Надежность определений при $P = 0,95$ и $n = 5$ составляет $\pm 2\%$ масс.

Во второй стадии гибридного способа ЛЭА + ИВ (рис. 1.2) происходит накопление продуктов электролиза на дополнительном рабочем электроде при постоянном напряжении E_3 . При этом количество электричества, которое необходимо пропустить через раствор, связано с концентрацией компонентов сплава, перешедших в раствор, следующим соотношением [3]:

$$Q = \sum \frac{nFSD}{\delta_i} C_i t_3, \quad (1.1)$$

где D — коэффициент диффузии ионов металла; δ_i — толщина диффузионного слоя; t_3 — время электролиза; C_i — концентрация компонентов сплава в растворе.

В третьей стадии гибридного способа ЛЭА + ИВ (рис. 1.2) проводят растворение полученного на дополнительном электроде концентрата при линейной развертке напряжения ($E = E_H + vt$) от потенциала накопления (E_3) в анодную область. При этом на поляризационной кривой проявляются максимумы анодного растворения компонентов сплава, пропорциональные их содержанию в растворе. Аналитическим сигналом при определении содержания металлов в растворе является величина парциального тока (i_m) или количество электричества (Q_m). Расчет содержания металлов в растворе производят исходя из следующих соотношений [17]:

$$C_i = \frac{K_i i_{m_i}}{\sum K_j i_{m_j}} \cdot 100\% \quad (1.2)$$

или

$$C_i = \frac{K_i Q_{m_i}}{\sum K_j Q_{m_j}} \cdot 100\%, \quad (1.3)$$

где K_i , K_j — поправочные коэффициенты к току или количеству электричества.

Последние находят с помощью образцов сравнения растворов с различным соотношением компонентов исследуемого сплава. Для этого берут навески сплавов, растворяют их в кислоте и разбавляют фоновым электролитом до концентрации, которая бы примерно соответствовала содержанию компонентов в объеме прижимной ячейки, при растворении сплава в условиях ЛЭА + ИВ. Подготовленные таким образом образцы сравнения растворов помещают в прижимную ячейку, производят накопление металлов при потенциале электролиза (E_3) и снимают анодную поляризационную кривую, т. е. реализуют классический вариант инверсионной вольтамперометрии. Зная соотношение металлов в растворе и соотношение максимумов анодного тока на инверсионной поляризационной кривой, используя систему уравнений, находят поправочные коэффициенты. С целью исследования фазового состава оксидных слоев, образующихся на металлах и сплавах в процессе анодного растворения, был разработан гибридный способ ЛЭА, включающий в себя циклическую локальную вольтамперометрию (ЦЛВА) и абразивную вольтамперометрию (АВ) [19–21]. Суть гибридного способа ЦЛВА + АВ заключается в следующем. Сначала снимают циклическую вольтамперную кривую (рис. 1.3, кривая 1) поверхности сплава в при-

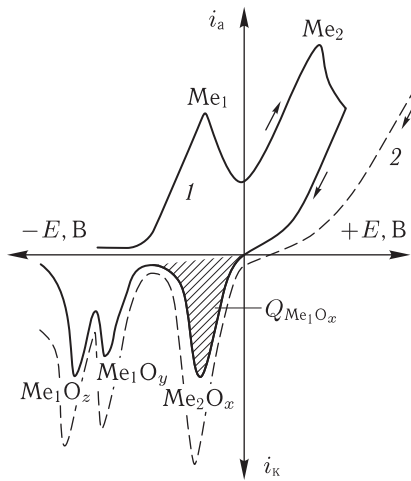


Рис. 1.3. Схематические поляризационные кривые в гибридном способе ЦЛВА + АВ 1 — циклическая ЛВА двухфазного сплава Me_1-Me_2 ; 2 — АВ синтетических оксидов Me_2O_x , Me_1O_y и Me_1O_z на поверхности абразивного материала

жимной ячейке, заполненной соответствующим электролитом. На поляризационной кривой в анодной области потенциалов проявляются максимумы анодного тока растворения соответствующих металличе-

ских фаз, а в катодной области потенциалов максимумы катодного восстановления оксидов, образовавшихся на поверхности в процессе анодной поляризации. Чтобы установить природу образовавшихся оксидов, на шероховатую поверхность абразивного материала (обычно это спектрально чистый графит) наносят известным способом [9, 10] синтетические оксиды, наличие которых предполагают в оксидной пленке, и снимают катодную вольтамперограмму в той же ячейке, с тем же электролитом (рис. 1.3, кривая 2). Абразивную вольтамперограмму совмещают с циклической и по потенциалам катодных максимумов определяют фазовый состав оксидной пленки, которая образовалась на поверхности сплава в процессе анодного растворения.

Используя закон Фарадея

$$h = \frac{MQ}{nFS\rho}, \quad (1.4)$$

где h — толщина оксидной пленки; M — молекулярная масса оксида; Q — количество электричества, пошедшее на растворение слоя оксида (рис. 1.3, кривая 1); n — число электронов, участвующих в процессе; F — число Фарадея; S — площадь поверхности, выделенная ячейкой; ρ — плотность оксида, можно оценить толщину фазового слоя оксида.

С целью исследования фазового состава оксидных слоев, образующихся на поверхности металла или сплава в процессе коррозии, нами разработан гибридный способ ЛЭА, сочетающий в себе локальную хронопотенциометрию (ЛХП) и абразивную хронопотенциометрию (АХП) [19, 20]. Суть гибридного способа ЛХП + АХП заключается в следующем. В гальваностатических условиях ($i = \text{const}$), в прижимной ячейке, заполненной соответствующим фоновым электролитом, снимают хронопотенциограмму прокорродировавшей поверхности сплава (рис. 1.4, кривая 1), при катодной поляризации. На поляризационной

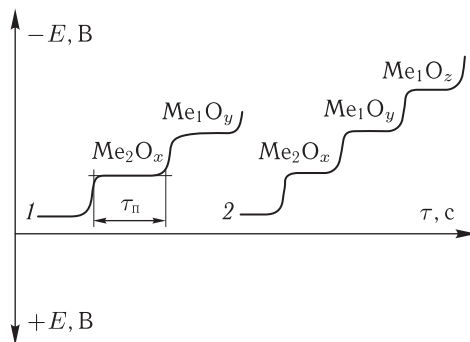


Рис. 1.4. Схематичные поляризационные кривые оксидных слоев на прокорродировавшей поверхности (кривая 1) и синтетических оксидов на поверхности абразивного материала (кривая 2) в гибридном методе ЛХП + АХП

кривой при этом проявляются площадки потенциалов, соответствующие растворению оксидных фазовых слоев с поверхности сплава. Затем в тех же условиях снимают хронопотенциограмму синтетических оксидов, нанесенных на поверхность абразивного материала (рис. 1.4, кривая 2). По потенциалам растворения двух хронопотенциограмм устанавливают фазовый состав оксидной пленки на поверхности протекорродировавшего металла или сплава. Используя закон Фарадея

$$h = \frac{M i \tau_{\text{п}}}{n F S \rho}, \quad (1.5)$$

где $\tau_{\text{п}}$ — переходное время, рассчитывают толщину фазового слоя оксида.

ТЕХНИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

2.1. Конструкция прижимных электролитических ячеек

Конструкция прижимной электролитической ячейки должна обеспечивать надежное изолирование определенного участка поверхности исследуемого образца, условия контактирования электролита с поверхностью рабочего электрода; минимальное омическое падение напряжения в растворе электролита, при необходимости, эффективное перемешивание раствора.

На рис. 2.1 представлены наиболее распространенные конструкции прижимных ячеек. Обычно это двухэлектродные системы с перемешиванием и без перемешивания раствора электролита. Двухэлектродная ячейка (рис. 2.1 *a*) состоит из корпуса, противоэлектрода и изолирующей прокладки, которая крепится на корпусе ячейки. Контакт электролита с поверхностью рабочего электрода осуществляется через цилиндрическое отверстие в эластичной прокладке. Противоэлектрод выполнен в виде стержня с площадью, значительно превышающей площадь рабочего электрода [22, 23] ($S_k/S_a \geq 50$). Материалом для изготовления противоэлектрода служит пропитанный графит, стеклоуглерод, титан и его сплавы, а также высоколегированные стали. Расстояние между противоэлектродом и рабочим электродом (l_{ak}) лимитируется в пределах 3–5 мм [22]. Корпус ячейки выполнен из химически стойкого материала. Обычно используют плексиглас, фторопласт, стекло и тому подобное [22–26]. Часто корпус измерительной ячейки является одновременно сосудом для фонового электролита и противоэлектродом [5]. Объем ячейки 0,2–50,0 мл. Материал прокладки должен быть химически стойким и достаточно эластичным. Используют различные марки каучуков, полиуретан и другие полимерные материалы. Наиболее часто изолирующую прокладку делают из сырой резины путем ее вулканизации в специальной пресс-форме [5].

Перемешивание раствора фонового электролита осуществляется за счет периодически меняющегося давления в объеме ячейки или используют индуктивную катушку с соленоидом (рис. 2.1 *в*). С этой же

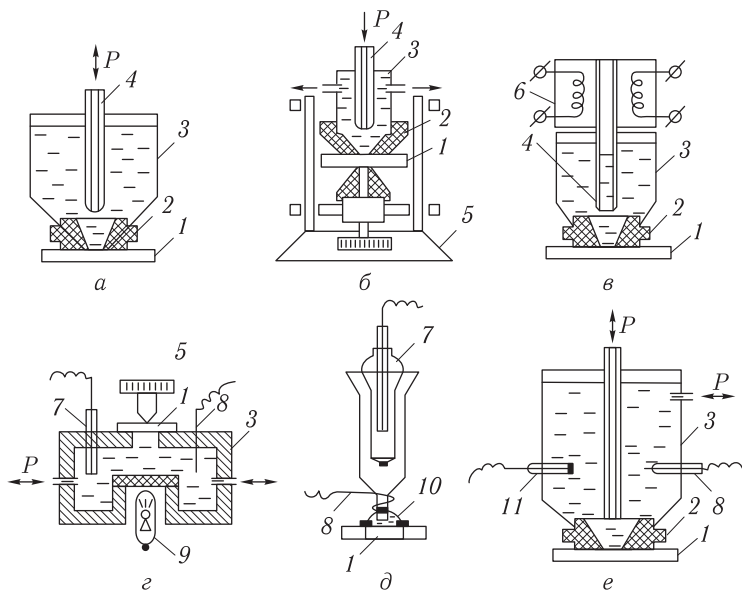


Рис. 2.1. Конструкции прижимных ячеек для локального электрохимического анализа [5–8]: 1 — исследуемый образец; 2 — эластичная прокладка с калиброванным контактным отверстием; 3 — корпус ячейки; 4 — противоэлектрод; 5 — прижимное устройство; 6 — катушка индуктивности; 7 — электрод сравнения; 8 — вспомогательный электрод; 9 — источник света; 10 — капля электролита; 11 — дополнительный электрод

целью можно использовать проточную ячейку [27], в которой перемешивание осуществляется ламинарным потоком электролита по двум каналам в корпусе ячейки. Достоинством проточной ячейки является возможность замены электролита в процессе измерения, что очень важно при анализе многослойных структур. Для исследования полупроводниковых материалов применяют ячейки, представленные на рис. 2.1 б и з. Последняя конструкция подразумевает подсветку поверхности. Для реализации гибридного способа ЛЭА + ИВ используют четырехэлектродную ячейку (рис. 2.1 з) [15]. Можно производить ЛЭА в капле электролита (рис. 2.1 д). Такой прием был использован для исследования легированных сталей [28].

Прижимные ячейки для электрохимического фазового и элементного анализа могут быть выполнены как в двухэлектродном, так и трехэлектродном варианте [29] (рис. 2.2). Двухэлектродная ячейка состоит из корпуса, который является одновременно сосудом для фонового электролита и электродом сравнения, а также резиновой насадки (рис. 2.2 а). Диаметр контактного отверстия насадки 0,5–2,0 мм. Объем

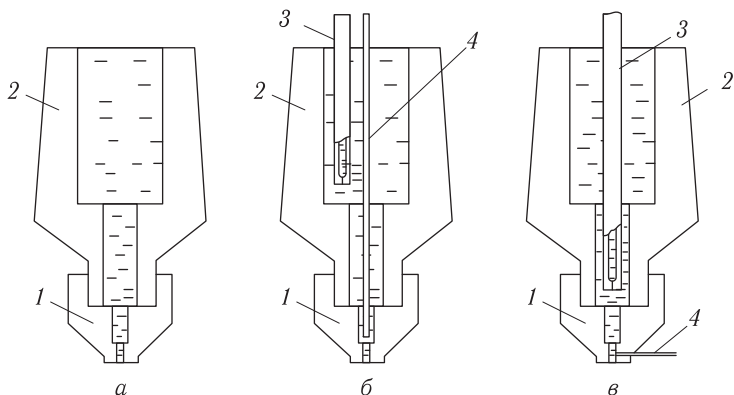


Рис. 2.2. Прижимные ячейки для электрохимического фазового анализа: 1 — резиновая насадка; 2 — корпус; 3 — вспомогательный электрод; 4 — капилляр Луггина электрода сравнения

ячейки 0,2–1,0 мл. Лучший материал для изготовления корпуса ячейки — малопористый спектрально чистый графит или стеклоуглерод.

Так как в качестве источника информации при электрохимическом фазовом и элементном анализе используется максимальный ток какой-либо фазы, то нелинейная развертка потенциала во времени, которая должна иметь место при двухэлектродной схеме, может вносить существенные погрешности в результат измерений. Для компенсации омических потерь в растворе электролита применяют трехэлектродную схему измерений [30]. Известно, что трехэлектродная схема обеспечивает компенсацию составляющей iR_0 лишь в том случае, если сопротивление между вспомогательным электродом, электродом сравнения и рабочим электродом не превышает определенной величины. В двухэлектродной ячейке (рис. 2.2 а) контактирование электролита с рабочим электродом и противоэлектродом осуществляется через «капиллярное» отверстие эластичного наконечника ячейки, где сосредоточено основное сопротивление электрохимической цепи. Для компенсации этого сопротивления необходимо вводить электрод сравнения непосредственно в канал резиновой насадки ячейки [26, 29] (рис. 2.2 б, в). Корпус трехэлектродной ячейки выполнен из плексигласа и служит только сосудом для фонового электролита. Контактное решение раствора с поверхностью рабочего электрода также осуществляется через канал резиновой насадки. Вспомогательным электродом служит стандартный каломельный полуэлемент, электрод сравнения имеет специальную конструкцию [29].

На рис. 2.3 в качестве примера представлены вольтамперные кривые анодного растворения кадмия и висмута, полученные при поляризации образцов от полярографа (двухэлектродная схема измерений) и по-

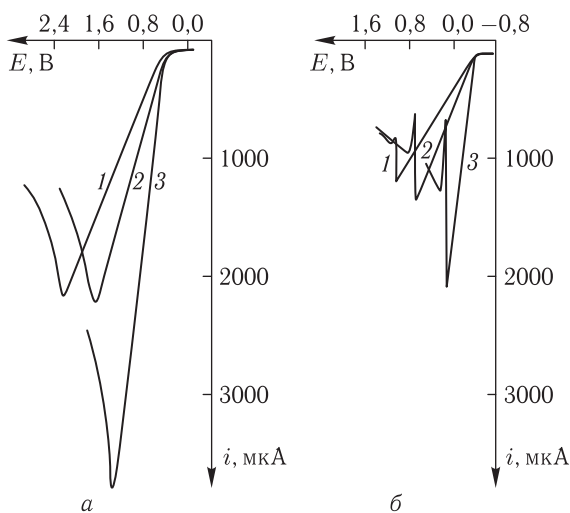


Рис. 2.3. Вольтамперные кривые анодного растворения висмута (*а*) и кадмия (*б*) в 1 М NaClO_4 , полученные при поляризации образцов от полярографа (кривая 1) и потенциостата (кривые 2, 3)

тениостата (трехэлектродная схема измерений) при одинаковой для обоих случаев скорости линейной развертки напряжения 400 мВ/мин. Из представленных поляризационных кривых очевидно, что по мере компенсации омических потерь в фоновом электролите наблюдается увеличение предельных токов и смещение потенциалов образования максимумов на вольтамперных кривых в более электроотрицательную область. Особенно резкое изменение величины токов и потенциалов растворения металлов наблюдается в том случае, когда капилляр Лужина электрода сравнения вводится в канал резиновой насадки прижимной ячейки через его боковую стенку, возможно ближе к поверхности рабочего электрода (рис. 2.2 *в*). Однако, несмотря на значительные различия в токах и потенциалах растворения, характер вольтамперных кривых не меняется. Это говорит о том, что механизм растворения и пассивирования металлов идентичен для всех трех типов конструкции прижимных ячеек (рис. 2.2 *а-в*). В подтверждение этого вывода были проведены специальные теоретические расчеты [26], результаты которых сведены в табл. 2.1.

Результаты табл. 2.1 показывают, что, действительно, для всех трех типов ячеек механизм электрохимического процесса одинаков во всех его проявлениях, а расчетные и экспериментальные предельные токи растворения металла хорошо сходятся, если в исходные уравнения вводится поправка на омическое падение напряжения в растворе электролита (см. гл. 3). Аналогичные выводы можно сделать и отно-

Таблица 2.1

Расчет параметров (C_s и i_m) анодного процесса для кадмиевого электрода в растворе 1 М NaClO_4 ($n = 2$; $S = 0,00385 \text{ см}^2$; $D_{\text{Cd}^{2+}} = 0,7 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$; $v = 0,006(6) \text{ В/с}$)

Параметр	Тип электролитической ячейки		
	Рис. 2.2 а	Рис. 2.2 б	Рис. 2.2 в
Экспериментальное значение предельного тока растворения металла $i_m \cdot 10^3, \text{ А}$	1,20	1,30	2,05
Расчетное (экспериментальное) значение омического сопротивления раствора электролита $R_o, \text{ Ом}$	1200	800 (800)	254 (200)
Концентрация ионов у поверхности рабочего электрода в момент образования максимума на вольтамперной кривой $C_s \cdot 10^3, \text{ моль/см}^3$	3,969	3,675	4,079
Расчетное значение предельного тока растворения металла $i_m \cdot 10^3, \text{ А}$	1,187	1,358	2,029

сительно процесса анодного растворения сплавов на основе кадмия и висмута, вольтамперные кривые которых представлены на рис. 2.4 для различных соотношений компонентов в металлической системе.

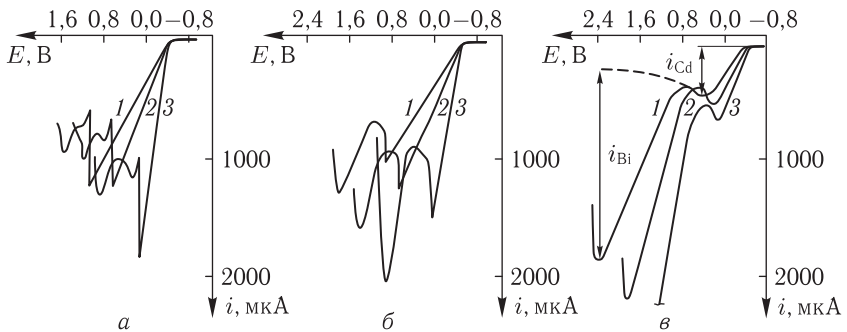


Рис. 2.4. Вольтамперные кривые анодного растворения сплавов кадмий–висмут с различным соотношением компонентов (а–в) в 1 М NaClO_4 , соответствующие трем типам ячеек рис. 2.2 (кривые 1–3)

На основе данных поляризационных кривых построены диаграммы состав–ток (см. гл. 3), морфология которых показывает, что, несмотря на значительное увеличение токов растворения фаз сплава вследствие компенсации омических потерь, характер их изменения в зависимости от состава одинаков (рис. 2.5). В подтверждение этого исследовано

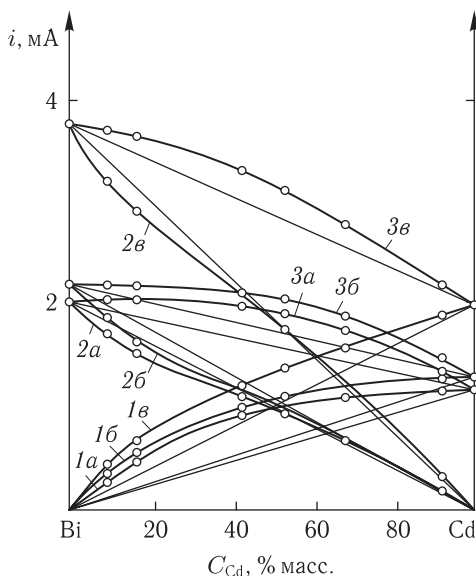


Рис. 2.5. Диаграммы состав–ток системы висмут–кадмий в 1 М NaClO_4 (а–в), соответствующие трем типам ячеек (рис. 2.2 а–в): 1 — кадмий (i_{Cd}); 2 — висмут (i_{Bi}); 3 — сплав кадмий–висмут ($i_{\text{Cd}} + i_{\text{Bi}}$)

анодное растворение сплавов кадмий–олово в 1 М NaClO_4 в двухэлектродной ячейке с эластичной насадкой, имеющей различную площадь контактного отверстия капилляра, что одновременно изменяло величину омических потерь в растворе электролита.

На рис. 2.6 представлены вольтамперные кривые анодного растворения кадмия и зависимости величин парциальных токов его растворения и количества электричества от состава сплавов кадмий–олово. Зависимости $i_{\text{Me}} = f(C_{\text{Me}})$ и $Q_{\text{Me}} = f(C_{\text{Me}})$, как это видно из рис. 2.6, имеют один и тот же характер для всех видов геометрических форм эластичной насадки ячейки. Расчеты, выполненные как в предыдущем случае, подтверждают, что и для сплавов кадмий–олово основой морфологии диаграмм состав–ток является природа сплава (табл. 2.2).

Следовательно, для электрохимического фазового и элементного анализа можно использовать двухэлектродную схему измерений, что значительно упрощает аппаратное оформление метода ЛЭА. Использование трехэлектродной схемы сопряжено с рядом конструктивных особенностей прижимной ячейки. Во-первых, как бы близко мы ни подводили капилляр Лuggина к поверхности рабочего электрода, остается хоть и незначительная, но существенная величина некомпенсируемой составляющей iR_{O} (табл. 2.1), которую можно учесть введением в уравнение поляризационной кривой соответствующей поправки

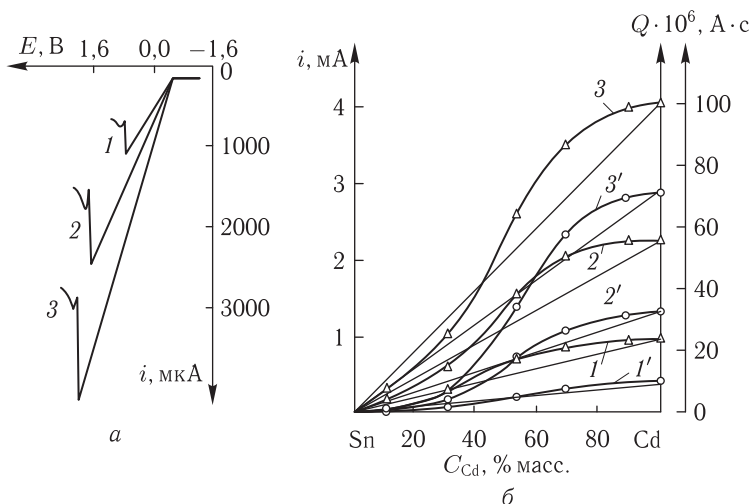


Рис. 2.6. Влияние геометрических параметров ячейки на характер вольтамперных кривых кадмия (а), его парциальных токов (кривые 1–3) и количества электричества (кривые 1'–3') от состава (б) сплавов кадмий–олово в 1 М NaClO_4 ; S , см^2 : 1 – 0,00283; 2 – 0,00708; 3 – 0,0154

Таблица 2.2

Расчет параметров (C_s и i_m) анодного процесса для кадмиевого электрода в растворе 1 М NaClO_4 ($n = 2$; $S_1 = 0,00283 \text{ см}^2$; $S_2 = 0,00708 \text{ см}^2$; $S_3 = 0,0154 \text{ см}^2$; $D_{\text{Cd}^{2+}} = 0,7 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$; $v = 0,006(6) \text{ В/с}$)

Параметр	Тип электролитической ячейки		
	S_1	S_2	S_3
Экспериментальное значение тока растворения металла $i_m \cdot 10^3$, А	0,907	2,248	4,050
Расчетное значение омического сопротивления раствора электролита R_O , Ом	1486	870	613
Концентрация ионов у поверхности рабочего электрода в момент образования максимума на вольтамперной кривой $C_s \cdot 10^3$, моль/ см^3	3,914	4,573	4,329
Расчетное значение предельного тока растворения металла $i_m \cdot 10^3$, А	0,957	2,108	3,975

(см. гл. 3). Во-вторых, очень близкое расположение капилляра Лугина к поверхности рабочего электрода изменяет геометрию канала резиновой насадки и диффузионный режим в этом канале. Во избе-

жание экранирующего эффекта [30] расстояние от капилляра Луггина электрода сравнения до рабочего электрода лимитируется в пределах 1–2 мм, что явно недостаточно для прижимных ячеек с относительно узким каналом резиновой насадки, так как длина канала также определяется в 1–2 мм и здесь сосредоточено основное сопротивление раствора электролита. Применение трехэлектродной схемы целесообразно для систем, компоненты которых имеют близкие электрохимические характеристики, или для пленочных структур и наноматериалов. В этом случае существенно повышается чувствительность измерений и разрешающая способность метода ЛЭА.

В работах [22, 25] были разработаны теоретические основы построения двухэлектродных электролитических ячеек, которые в значительной степени определяют метрологические характеристики метода ЛЭА. Для разработки теории и проведения анализа метрологических характеристик необходимо иметь сведения о структуре эквивалентной схемы замещения прижимной ячейки и располагать математическими моделями входящих в нее элементов во всем диапазоне внешних воздействий. Известно [31], что эквивалентную схему замещения любой двухэлектродной электрохимической системы можно представить в виде последовательного соединения импеданса приэлектродного слоя анода, сопротивления электролита и импеданса приэлектродного слоя катода. Структура импедансов приэлектродных слоев представляется в виде некоторой совокупности элементов R и C , количество и характер которых определяется видом конкретных реакций, протекающих на электродах. Так как в условиях ЛЭА соблюдается неравенство $S_K \gg S_A$, вид эквивалентной схемы замещения ячейки определяется электрохимическими реакциями, протекающими на аноде. Тогда импеданс ячейки можно представить в виде

$$Z = R_O + Z_A, \quad (2.1)$$

где R_O — сопротивление электролита; Z_A — импеданс приэлектродного слоя анода.

Идентификацию структурной модели эквивалентной схемы замещения ячейки проводили в соответствии с методом комплексной плоскости Слюйтерса, который заключается в построении годографа импеданса ячейки и определения по характеру его изменения модели эквивалентной схемы замещения. Типичные усредненные годографы импеданса двухэлектродной ячейки (растворение кадмиевого покрытия площадью $S = 10 \text{ мм}^2$) для нескольких значений плотности тока (j) и эквивалентная схема замещения представлены на рис. 2.7.

Незаконченность годографов в области низких частот обусловлена затруднениями, возникшими при решении задачи измерения с приемлемой точностью сдвига фаз между двумя малыми напряжениями,

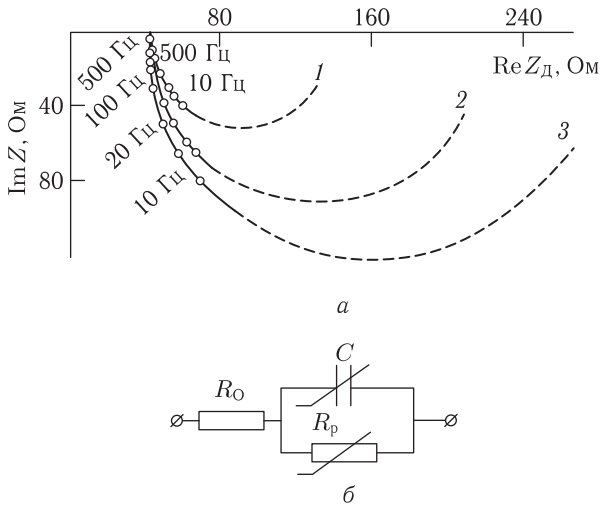


Рис. 2.7. Годографы импеданса ЭхД (а) и эквивалентная схема замещения (б)
 ЭхД: j , mA/mm^2 : 1 — 0,90; 2 — 0,40; 3 — 0,25

частоты которых ниже 20 Гц. Вид годографа позволяет сделать вывод о том, что структурная модель эквивалентной схемы замещения может быть представлена в виде последовательно-параллельного соединения трех элементов, два из которых нелинейны (рис. 2.7). Принято следующее соответствие элементов структурной модели эквивалентной схемы замещения ячейки: R_0 — активное сопротивление электролита ячейки; R_p — эквивалентное сопротивление, значение которого характеризует процесс поляризации; C — емкость двойного электрического слоя рабочего электрода [22, 25]. Оригинальная методика определения значений элементов схемы замещения позволила синтезировать их математические модели:

$$R_0 = \frac{(l/l_{\min})^{0,25}}{S} \rho_{\text{Эн}} \cong \frac{\rho_{\text{Эн}}}{S}, \quad (2.2)$$

$$R_p = a_n S^{-1} j^{-0,75} = a_n S^{-0,25} I^{-0,75}, \quad (2.3)$$

$$C = g S j^G = g S^{1-G} I^G, \quad (2.4)$$

где l , l_{\min} — номинальное и минимальное расстояния между анодом и катодом ячейки; $\rho_{\text{Эн}}$ — номинальное значение удельного сопротивления электролита; S — площадь поверхности рабочего электрода; I , j — ток и плотность тока; a_n , g , G — коэффициенты, значения которых зависят от материала электрода и электролита.

2.2. Приборы для локального электрохимического анализа

Аппаратурное оформление метода ЛЭА — обычное для вольтамперометрии [5–8, 30, 32, 33]. Можно использовать полярографы, потенциостаты или устройства специального назначения — электрохимические толщинометры и электрохимические анализаторы поверхности. Применение потенциостатов для двухэлектродной схемы измерений предусматривает коммутацию клемм «электрод сравнения» и «вспомогательный электрод». Аппаратурное оформление метода ЛЭА развивалось одновременно с разработкой методик локального электрохимического анализа [5–8], причем работы проводились в двух основных направлениях — конструирования электрохимических толщинометров [34–59] и анализаторов поверхности [5–8, 50–52, 60–62] (см. Приложение, табл. П.1).

Разработаны теоретические основы построения электрохимических толщинометров, проведен анализ их метрологических характеристик [22]. Обобщенную структурную модель устройства, реализующего электрохимический метод измерения толщины покрытий, синтезировали [22], представляя измерительный процесс в виде последовательности элементарных функциональных преобразователей (рис. 2.8,

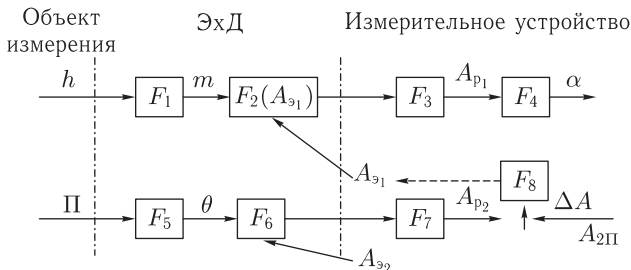


Рис. 2.8. Структурная модель электрохимического толщинометра покрытий

где F_1 – F_8 — обобщенные функции чувствительности соответствующих элементарных преобразователей; пунктиром обозначено управляющее воздействие, коэффициент передачи которого может быть равен 0 или 1). Структурная модель (рис. 2.8) состоит из двух основных параллельных ветвей: верхней «измерительной», осуществляющей преобразование измеряемой величины, и нижней «вспомогательной», предназначенной для преобразования параметра Π объекта измерения. На первом этапе толщине покрытия h в результате предварительного преобразования, осуществляемого в ячейке, ставится в соответствие

масса (m) металла покрытия, заключенного в растворяемой области. При подключении ячейки к источнику питания A происходит растворение металла покрытия, причем скорость его растворения функционально связана со значением параметра выходного сигнала ячейки (электрохимическое преобразование). Воздействие на ячейку активной величины $A_{э_2}$ обеспечивает функциональную зависимость параметра A_2 ее выходного сигнала от некоторого параметра θ ячейки, значение которого, в свою очередь, зависит от параметра Π объекта измерения. Выходной сигнал A_2 после предварительной обработки (в соответствии с видом функции F_7) сравнивается с наперед заданным значением $A_{2п}$. В течение времени растворения покрытия формируется управляющее воздействие $\Phi = 1$, разрешающее поступление сигнала $A_{э_2}$ на ячейку:

$$\Phi = [\Pi F_5 F_6(A_{э_2}) F_7 - A_{2п}] F_8 = 1. \quad (2.5)$$

При достижении границы раздела покрытие–основа параметр объекта измерения приобретает приращение $\Delta\Pi$, в результате которого управляющее воздействие Φ становится равным нулю. Результат совместной обработки двух параметров выходных сигналов A_1 и A_2 соответствует толщине покрытия и индицируется отсчетным устройством α . Так как рассматриваемые методы относятся к методам прямого преобразования, обобщенная математическая модель электрохимического толщиномера имеет следующий вид:

$$\alpha = F_1 F_2(A_{э_1}) F_3 F_4 h. \quad (2.6)$$

Выявлено [22–25], что основными метрологическими характеристиками электрохимического толщиномера покрытий являются: основная погрешность, погрешность в рабочем диапазоне температур, порог чувствительности и производительность. Произведена классификация составляющих погрешности электрохимических толщиномеров покрытий, в результате которой она разделена на основную (включающую в себя погрешности приближения и погрешности измерительной цепи) и дополнительные. Установлено, что дополнительные погрешности обусловлены отклонением пористости (плотности) и состава покрытия, шероховатости и кривизны поверхности, а также температуры от номинальных значений. Погрешности приближения обусловлены зарядом емкости ячейки (погрешность заряда) δ_3 и отклонением формы растворяемого объема покрытия от цилиндрической δ_m . Среди составляющих основной погрешности, возникающих в результате отклонения от номинальных значений параметров прижимной ячейки, доминирующей является погрешность площади δ_s растворяемого участка покрытия. Показано, что электрохимические толщиномеры измеряют

геометрическую толщину покрытия, если отклонения неинформативных параметров объекта не выходят за пределы нормальной области значений. Установлено, что для каждого конкретного типа гальванического покрытия (при $h > 0,05$ мкм) отклонения таких информативных параметров, как инородные включения и состав, не выходят за пределы нормальной области значений. Для большой совокупности объектов измерения значения таких информативных параметров, как шероховатость и кривизна поверхности, находятся в пределах нормальной области значений (которая для шероховатости определяется соотношением $h > 3 - 5R_{a0}$, где R_{a0} — шероховатость поверхности; а для кривизны r поверхности соотношением $r > 5d$, где d — диаметр контактного отверстия ячейки). Предложены структуры электрохимических толщиномеров, характеризующихся исключением влияния на результаты измерений: емкости электрохимической ячейки, нестабильности растворяемой площади поверхности, неточности окончания измерительного интервала, температурной зависимости удельного сопротивления электролита [22–25].

Предложено несколько модификаций электрохимических фазовых анализаторов поверхности серии ЭФА [5–8, 60, 61]. Определено влияние геометрических параметров прижимной ячейки на результаты определения состава сплавов и металлических покрытий [26]. Американской фирмой ECI Technology разработан анализатор металлических поверхностей QC-100 Surface Scan, использующий технологию SERA и предназначенный для контроля толщины и состава гальванических покрытий, оксидных и солевых слоев на их поверхности [62].

В последнее время в аналитической практике находят широкое применение так называемые тест-системы, предназначенные для прямой и максимально быстрой идентификации разнообразных веществ [63]. В работе [11] рассмотрен электрохимический детектор «ДеМон» для идентификации монет, слитков драгоценных металлов, ювелирных изделий, цветных и черных металлов, а также их сплавов методом локальной потенциометрии.

Особенно важное значение имеют измерительные штативы [5–8], которые служат для крепления и прижатия электролитической ячейки к поверхности исследуемого образца. Очень важно также при контроле многослойных структур, чтобы измерительная ячейка могла быть поднята и, после замены электролита, опять опущена точно на предыдущее место. В этом случае удобной оказалась плита для крепления, снабженная шаровыми крепителями и универсальным штативом, позволяющим движение во всех направлениях. Вертикальный подвод измерительной ячейки производит головка штатива, снабженная рычагом для подъема и опускания ячейки, регулируемая по высоте, или пружинный поперечный рычаг на несложном штативе. На основной плите штатива смонтирован насос для перемешивания электролита.

Этим же насосом осуществляется дегазация раствора. Таким образом, между штативом и регистрирующим прибором имеется только одна электрическая связь.

2.3. Подготовка поверхности и способы введения вещества в сферу электрохимической реакции

Рабочим электродом в методе ЛЭА является небольшой участок поверхности исследуемого объекта, выделяемый контактным отверстием эластичного наконечника электролитической ячейки. Таким образом, материал электрода, в отличие от обычных методов вольтамперометрии, заранее predetermined, а подготовка электрода перед измерениями сводится к соответствующей обработке поверхности исследуемого материала и стандартных образцов (СО) или образцов сравнения. В качестве СО используют образцы покрытий металлами, сплавами и композиционными материалами; литые металлы и сплавы; металлические и неметаллические порошки, порошковые композиции. СО необходимы при разработке новых способов электрохимических измерений, градуировке приборов и периодическом контроле правильности определений.

Образцы покрытий получают известными методами [64–69]. Наиболее распространенный из них — электрохимический метод [64]. Эталоном гальванических покрытий являются образцы электролитических осадков, имеющих одинаковую толщину и состав в любой точке поверхности покрытия. Материал электродов, состав электролита и условия проведения электролиза при получении СО покрытий должны соответствовать конкретному виду гальванического осадка [67, 68]. Не менее важно, получив хороший образец покрытия, сохранить его первоначальные свойства. Хорошо известно, что с течением времени гальванические осадки подвергаются эффекту старения. Существует ряд причин, которые заметно сказываются на физико-химических свойствах покрытий. Одна из них — взаимная диффузия металла покрытия и основы, которая приводит к изменению толщины гальванического осадка и его фазового состава. В связи с этим при использовании стандартных образцов покрытий необходимо придерживаться следующих рекомендаций [70]: регулярно контролировать толщину и состав СО покрытий; изготавливать СО гальванопокрытий на инертной основе, если результаты используемого метода не зависят от природы последней; для предотвращения взаимной диффузии металлов наносить барьерный слой металла между покрытием и основой, а также хранить СО при пониженной температуре; если результаты метода контроля качества покрытий зависят от материала подложки, толщину и состав покрытия следует рассчитывать с учетом природы граничного слоя металл основы — покрытие [71].