

# Měření tloušťky kovových povlaků coulometrickou metodou

Kateřina Kreislová, SVÚOM s.r.o.

## Úvod

Tloušťka povrchových vrstev ovlivňuje jejich vlastnosti jako mechanickou a chemickou odolnost, a je základem dalších zkoušek. Při následném hodnocení kvality provedené ochrany patří tloušťka povlaku mezi základní, nepřímé ukazatele očekávané účinnosti provedené ochrany proti korozním vlivům vnějšího prostředí.

Důležitým požadavkem většiny specifikací povlaků je jejich tloušťka, která nesmí být menší než daná hodnota (a v některých případech nesmí být větší než daná hodnota). Metoda, kterou se má měřit tloušťka konkrétního povlaku, musí být stanovena ve specifikaci tohoto povlaku. Pro měření tlouštěk kovových povlaků je k dispozici celá řada metod podle toho, jaké jsou materiály a tloušťka povlaku a podkladu a předpokládaný rozsah měření. Přehled těchto metod je uveden v ČSN EN ISO 3882 *Kovové a jiné anorganické povlaky - Přehled metod měření tloušťky* – viz Tabulka 1.

Tabulka 1 – Metody měření tloušťky kovových a jiných anorganických povlaků

Nedestruktivní metody		Destruktivní metody	
Mikroskop s děleným svazkem světelných paprsků <sup>a</sup>	ČSN ISO 2128	Mikroskopická metoda	ČSN ISO 1463
Magnetická metoda	ČSN ISO 2178 ČSN ISO 2361	Metoda mnohosvazkové interferometrie podle Fizeua <sup>b</sup>	ČSN EN ISO 3868
Metoda vířivých proudů	ČSN EN ISO 2360	Profilometrická metoda	ČSN ISO 4518
Rentgenospektrometrické metody	ČSN EN ISO 3497	Rastrovací elektronový mikroskop	ČSN EN ISO 9220
Metoda zpětného rozptylu záření beta	ČSN EN ISO 3543	Rozpouštěcí metody Gravimetrická rozpouštěcí, vážková metoda a gravimetrická analytická metoda	ČSN EN ISO 10111 ČSN EN ISO 3892 ČSN ISO 2106
Odporová metoda	ČSN EN 14571	Coulometrická metoda	ČSN EN ISO 2177

<sup>a</sup> v určitých případech může být destruktivní  
<sup>b</sup> v určitých případech může být nedestruktivní

V praxi se obvykle připouští měřit povlak na kterémkoli místě funkčního povrchu, aby se zjistila minimální tloušťka povlaku na výrobku. Výrobky se obvykle měří na plochách, na nichž lze očekávat nejtenčí povlak, takže se minimální tloušťka definuje jako nejmenší hodnota místní tloušťky zjištěná zvolenou metodou.

## 1 Princip coulometrické metody

Jednou z destruktivních metod pro měření tloušťky kovových povlaků je coulometrická metoda anodickým rozpouštěním, která je specifikovaná normou ČSN EN ISO 2177 *Kovové povlaky - Měření tloušťky povlaku - Coulometrická metoda anodickým rozpouštěním*. Metodu lze použít pouze pro elektricky vodivé povlaky. Coulometrie je elektrochemická metoda, která je jednoduchá a snadná. Principem metody je anodické rozpouštění kovového povlaku z kovového nebo nekovového podkladu elektrolytem za kontrolovaného elektrického proudu.

Proud, resp. celkový náboj, potřebný k rozpuštění povlaku na přesně vymezené ploše je přímo úměrný k množství odstraněného povlaku. Tloušťka povlaku je odvozena z Faradayova zákona v závislosti na prošlém náboji popř. době anodického rozpouštění povlaku. Při konstantním proudu a ploše je vztah mezi dobou rozpouštění a tloušťkou povlaku daný rovnicí:

$$d = 100k \frac{Q \cdot E}{A \cdot \rho}$$

kde  $k$  je proudová účinnost rozpouštění;

$Q$  je množství elektrického náboje v C při rozpouštění povlaku;

$E$  je elektrochemický ekvivalent v g/C kovu povlaku;

$A$  je plocha v  $\text{cm}^2$ , na níž se rozpouští povlak, tj. měřená plocha;

$\rho$  je hustota povlaku v  $\text{g/cm}^3$ .

Při konstantní proudové hustotě je ve vzorci jen jedna proměnná – čas  $t$ , a  $Q$  se vypočte ze vztahu:

$$Q = I \cdot t,$$

kde  $I$  je proud v A;

$t$  je doba trvání zkoušky v s.

Rozpouštění povlaku probíhá v měřící cele/sondě, která představuje miniaturní elektrolytickou lázeň (Obrázek 1). Měřená plocha je definována plastovým nebo pryžovým těsněním okolo cely. Obvykle jsou přístroje vybaveny měřicími celami/sondami s plochou 0,25 až 8  $\text{mm}^2$ . Při měření sondou s malou plochou (0,3 mm) se výrazně projevují nehomogenity v povlaku nebo mikrogeometrie povrchu podkladu, proto je vhodné použít tyto sondy pouze u kvalitních povlaků, jinak může dojít k vzniku větší chyby.

Obrázek 1 – Měřící cela



Typické kombinace povlaků a podkladů, které lze touto metodou zkoušet, jsou uvedeny v Tabulce 2. Jiné kombinace lze zkoušet pomocí běžně používaných elektrolytů nebo lze pro tyto účely vyvinout nové elektrolyty. V obou případech je však nutné ověřit vhodnost celého systému. Metodu lze použít k měření tloušťky povlaků v rozsahu od 0,2 do 50  $\mu\text{m}$  vytvořených různými způsoby, pokud se náležitě respektují jejich zvláštní charakteristiky, např. přítomnost slitinové vrstvy, kdy konec rozpouštění může odpovídat některému bodu uvnitř slitinové vrstvy, takže se naměří vyšší hodnota tloušťky nelegovaného povlaku. Je vhodná pro povlaky nanesené chemicky, bezproudově (např. Ni) i pro tenké povlaky získané ponorem do roztaveného kovu. V některých případech lze stanovit i přítomnost a tloušťku

difúzních vrstev. Metodu lze použít i k měření tloušťky povlaku na válcových vzorcích a drátech ( $r_{\max} = 3 \text{ mm}$ ), na velmi malých plochách (průměr pro přiložení sondy je 15 mm), v blízkosti hran a otvorů, atd. bez ovlivnění přesnosti měření.

Tabulka 2 – Typické kombinace povlaků a podkladů pro měření coulometrickou metodou

povlak	podklad (podkladový materiál)							
	Al <sup>a</sup>	Cu a slitiny	Ni	Ni-Co-Fe slitiny	Ag	Ocel	Zn	nekovy
Cd	x	x	x	-	-	x	-	x
Cr	x	x	x	-	-	x	-	x
Cu	x	mosaz, Cu-Be	x	-	-	x	x	x
Au	x	x	x	x	x	x	-	-
Pb	x	x	x	x	x	x	-	x
Ni	x	x	-	x	-	x	-	x
Ni autokatalytický <sup>b</sup>	x	x	x	x	-	x	-	x
Ag	x	x	x	-	-	x	-	x
Sn	x	x	x	-	-	x	-	x
slitiny Sn-Ni	-	x	-	-	-	x	-	x
slitiny Sn-Pb <sup>c</sup>	x	x	x	x	-	x	-	x
Zn	x	x	x	-	-	x	-	x

<sup>a</sup> U některých slitin hliníku může být zjištění potenciálového skoku snímače obtížné.  
<sup>b</sup> Použití coulometrické metody pro tyto povlaky je omezeno jen na určité rozmezí obsahu fosforu či bóru v povlaku.  
<sup>c</sup> Metoda je citlivá na složení slitiny.

Tuto normu lze použít i pro vícevrstvé systémy, např. Cu/Ni/Cr. Při měření musí být odstraněn vrchní povlak z celé měřené plochy. Do měřicí cely/sondy se nadávkuje nový elektrolyt podle typu mezivrstvy, přitom se koncovka snímače nesmí pohnout – změnit umístění na povrchu.

## 2 Postup měření

Komerční přístroje s přímým odečtem hodnot tloušťky povlaku jsou běžně dostupné (Obrázek 2) a používají se s elektrolyty doporučenými výrobcem nebo normou ISO 2177 (Tabulka 3). V 80. letech se v ČR vyráběly přístroje MIMET 4, VPZ Běchovice, na jejichž vývoji se podílel i SVÚOM. Přístroje mohou být vybaveny digitálním zobrazením výsledků.

U některých komerčních elektrolytů lze použít vyšší proudové hustoty; rozpouštěcí roztoky uvedené v normě ČSN EN ISO 2177 byly formulovány tak, aby měly přibližně 100 % anodickou účinnost při proudové hustotě v rozsahu od 100 do 400 mA.cm<sup>-2</sup>.

Použité elektrolyty jsou specifikovány pro různé povlakové materiály tak, že k rozpouštění povlaku nedochází, dokud obvodem neprochází proud. Čerpadlo dávkuje elektrolyt do měřicí cely a kontinuálně přivádí čerstvý elektrolyt na měřenou plochu. Současně se sleduje potenciál mezi měřeným povlakem a katodou sondy, který indikuje průběh rozpouštění. Po rozpuštění povlaku dojde k výrazné změně potenciálu – potenciálovému skoku, který je využit k automatickému ukončení měření (Obrázek 3).

Povrch povlaku je před měřením nutné dobře očistit – odmastit. Před měřením tloušťky zinkových povlaků s dodatečnou povrchovou úpravou pasivací se tato vrstva odstraní ponorem do 20% roztoku CrO<sub>3</sub>.

Obrázek 2 – Příklady komerčních přístrojů



Tabulka 3 – Rozpouštěcí roztoky

povlak	podklad (podkladový materiál)				
	Al	Cu, mosaz	Ni	Ocel	nekovy
Cu, mosaz	A6 = C5, A7	-	A7, C5	A6 = C5	A6, A7, A8, C5
Sn	A14, C1	A13, C2	A13, C1	A13, C1	A13, A14, C1
Cr	A3, A5, C1	A4 = C3	A3, A5, C1	A3, C1	A3, A5
Cd	C1	A2 = C4	C1	A2, C1	A2
Ni	A20, C7	A11 = C8	-	A10 = C7 <sup>a</sup>	A10 = C7, A11
Pb	C10	A9 = C10	A9 = C10	A9 = C10	A9
Ag	C1	A12, C11	A12, C1	C1	A12, C1
Au	A18	A18	A18	A18	A18
Zn	C1	A15, C12	C1	A15, C1	A15

Roztoky A jsou specifikovány normou ISO 2177 a roztoky C jsou uvedeny v návodu pro přístroj MIMET 4.  
<sup>a</sup> je nutná aktivace povrchu oplachem roztokem C8

Obrázek 3 – Průběh potenciálu při měření (rozpouštění povlaku)



Citlivost přístroje MIMET 4 je ovlivněna několika parametry, které se navzájem ovlivňují:

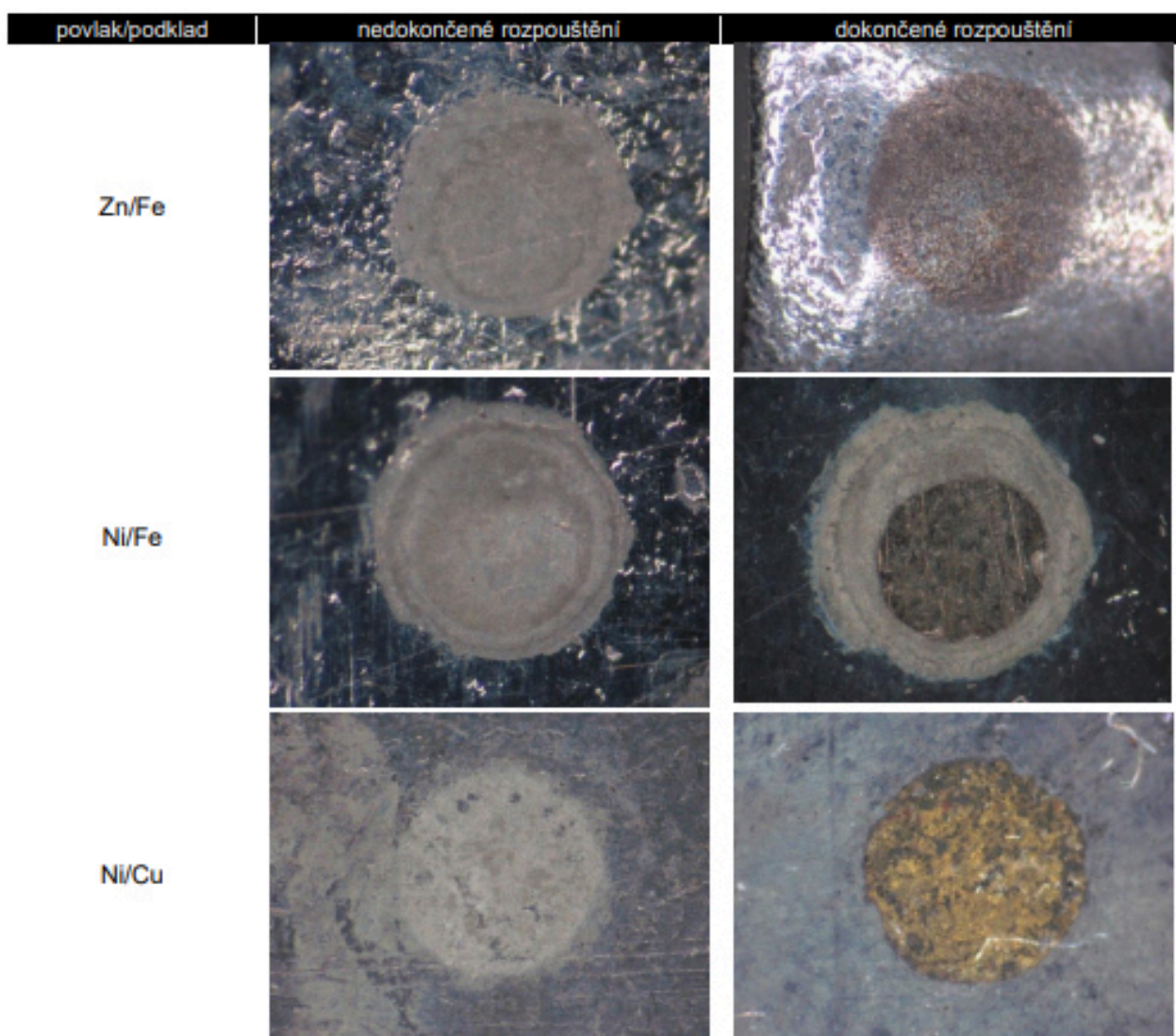
- tloušťkou povlaku – při vyšší tloušťce povlaku je nutné použít větší citlivost,

- rychlostí rozpouštění povlaku – při malé rychlosti rozpouštění je nutné použít větší citlivost; nízká rychlost rozpouštění může vést k vzniku chyby podleptáním povlaku;
- typem povlaku – vměstky, leskutvornými přísadami, dodatečnými úpravami povrchu, porovitostí, atd.,
- velikosti plochy – při menší ploše je nutné použít větší citlivost-

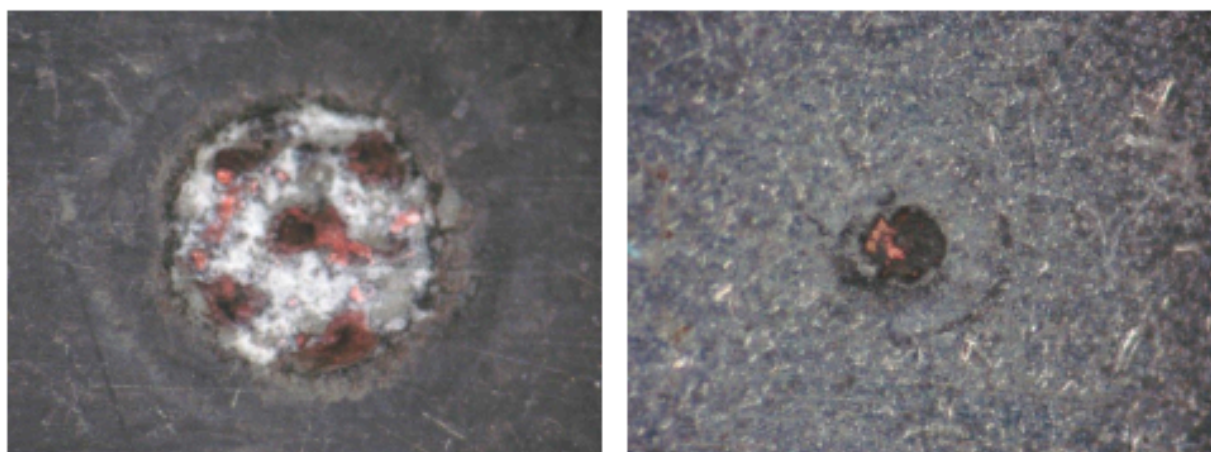
Nastavení citlivosti přístroje je velmi důležité – v případě, že je nastavena vysoká citlivost, měření může být automaticky ukončeno dříve než je rozpuštěna celá vrstva povlaku (Obrázek 4). Stav rozpouštění lze v některých případech vizuálně dobře patrný, ale u některých kombinací podklad/povlak je zjištění stavu rozpouštění obtížné.

Přítomnost jiného materiálu v povlaku, drsnost povrchu povlaku a rozhraní a přítomnost pórů v povlaku mohou vyvolat kolísání napětí snímače a vést k předčasnému stanovení konce rozpouštění. Jestliže rychlost rozpouštění není na celé měřené ploše stejná, může být konec rozpouštění stanoven předčasně, tj. naměřená hodnota tloušťky povlaku je nižší (Obrázek 5).

Obrázek 4 – Stav rozpouštění povlaku

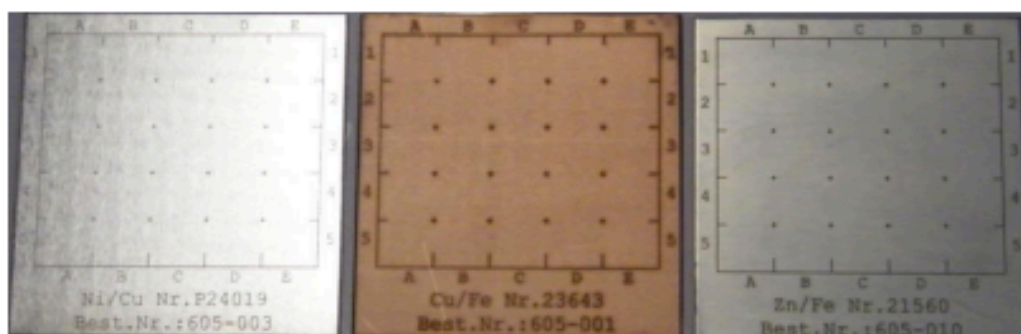


Obrázek 5 – Nerovnoměrné rozpouštění povlaku



Kalibrace přístroje se provádí stanovením korekčního faktoru daného přístroje pro daný povlak měřením standardů/etalonů – Obrázek 6. Přístroj kalibrovaný na jeden typ povlaku je nastaven na všechny ostatní povlaky.

Obrázek 6 – Příklad etalonů standardních povlaků



### 3 Faktory ovlivňující měření

Z Tabulky 3 je zřejmé, že pro řadu kombinací podklad/povlak jsou v jednotlivých specifikacích doporučovány rozdílné rozpouštěcí roztoky. Stejný rozpouštěcí roztok je doporučován pouze pro 9 kombinací podklad/povlak. Volba odpovídajícího rozpouštěcího roztoku může ovlivnit výsledky měření.

Jedním z nejčastějších povlaků jsou povlaky zinku na oceli. Pro měření tloušťky těchto povlaků coulometrickou metodou jsou specifikovány různé elektrolyty:

- příručka MIMET 4 – roztok kyseliny amidosulfonové s hodnotou  $\text{pH} = 7,0$  (úprava přidavkem amoniaku) – roztok C1,
- norma ČSN EN ISO 2177 – 10% roztok KCl – roztok A15.

Také pro povlaky chromu jsou uvedeny odlišné roztoky:

- příručka MIMET 4 – roztok kyseliny amidosulfonové s hodnotou pH = 7,0 (úprava přidávkem amoniaku) – roztok C1,
- norma ČSN EN ISO 2177 – roztok kyseliny fosforečné s oxidem chromovým – roztok A3.

Při porovnání přesnosti měření etalonů (9,5 μm, resp. 0,79 μm) těmito roztoky – viz Tabulka 4 – bylo zjištěno, že roztok A15 podle normy ČSN EN ISO 2177 poskytuje přesnější výsledky pro kombinaci Fe/Ni, ale na druhé straně roztok C1 poskytuje přesnější výsledky pro kombinaci Fe/Cr. Je nutné vždy pečlivě ověřit rozpouštěcí roztoky a nastavení přístroje (rychlost rozpouštění a citlivost).

Tabulka 4 – Porovnání přesnosti měření tloušťky povlaků

podklad/povlak	roztok	počet měření	průměrná tloušťka (μm)	odchylka (%)
Fe/Ni	A15	5	9,4	1
	C1	5	7,8	15
Fe/Cr	A3	5	1,00	27
	C1	5	0,76	4

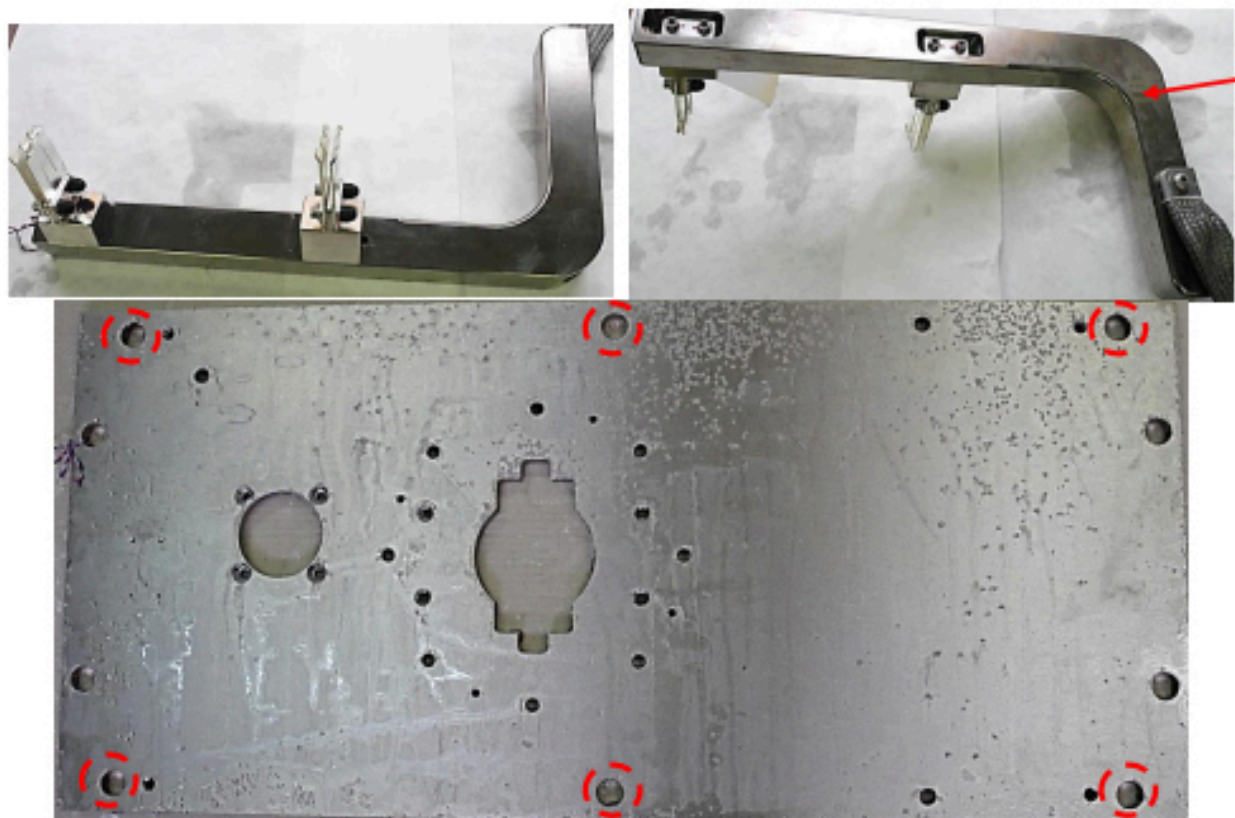
Jak je dobře známo, tloušťky elektrolyticky vyloučených povlaků jsou ovlivněny i velikostí a tvarem součástky. Projevuje se to především u velkých dílů:

- Povlaky niklu byly měřeny na ocelových dílech s délkou cca 500 mm, některé díly měly aplikovanou mezivrstvu mědi (Obrázek 7a). I když se průměrná tloušťka povlaku niklu blížila specifikaci, minimální tloušťky byly velmi nízké (Tabulka 5). Nejnižší hodnota byla u všech měřených vzorků na místě vyznačeném na Obrázku 7a.
- Povlaky niklu byly vyloučeny na hliníkových dílech o rozměrech cca 900 x 450 mm (Obrázek 7b). U těchto dílů se minimální tloušťka blížila nebo odpovídala specifikaci (měřená ve středu desky), ale maximální tloušťky měřené mezi hranou desky a otvory byly extrémně vysoké, až 100 μm. Tento vliv se projevuje i na velmi malé ploše okolo otvorů.

Tabulka 5 – Tloušťky povlaku niklu

díl	specifikovaná povrchová úprava	měřená tloušťka niklu (μm)	
		průměr	minimální
1	20 μm NiP	18	11
	30 μm NiP	32	21
	10 μm Cu + 20 μm NiP	12	6
	10 μm Cu + 30 μm NiP	35	26
2	15 μm NiP	38	13
	20 μm NiP	55	20
	25 μm NiP	52	17

Obrázek 7 – Díly s povlakem niklu



### Závěr

Coulometrická metoda měření tloušťky kovových povlaků má řadu výhod:

- lze jí použít na celou řadu kombinací povlak/podklad – nutná je pouze výměna rozpouštěcího roztoku,
- vzhledem k malé měřené ploše lze dobře charakterizovat rozložení tloušťky povlaku na dílech a zjistit nejnižší hodnoty.

Metoda není nedestruktivní – i při použití cely/sondy s nejmenšími průměry, jsou povlaky v místě měření porušeny.

*Tato studie byla zpracována s finanční podporou Ministerstva průmyslu a obchodu České Republiky v rámci projektu MPO – IF 9/2014.*