

УДК 621.357.7

## **К вопросу о кроющей способности электролитов**

**Смирнов К.Н., Архипов Е.А., Кравченко Д.В.**

**Ключевые слова:** кроющая способность, угловая ячейка, ячейка Хулла, кадмирование, свинцевание, никелирование

В работе предложен новый способ исследования и количественной оценки кроющей способности (КС) электролитов. На примере электролитов кадмирования, никелирования и свинцевания показана его адекватность и возможность применения на практике.

## **On the Covering Power of Plating Solutions**

**Smirnov K.N., Arkhipov E.A., Kravchenko D.V.**

**Key words:** covering power, Hull cell, cadmium, lead and nickel plating

New method for a quantitative evaluation of covering power of plating solutions based on the measurements with Hull cell is proposed. The method takes into account both plating time and current density which effect the degree of the formation of the coating on shaped parts. It allows to select the best of the compared baths which have similar plating characteristics. Using this method a number of cadmium, nickel and lead plating baths (Table 1) were tested and numerical values of covering power ranging from 5% to 97% were recorded (Table 2). The new method may be helpful in the selection of plating baths.

### **Введение**

Дискуссии о кроющей способности электролитов ведутся уже давно, при этом среди исследователей и производителей нет единого мнения о точной детерминации этого понятия, способах качественного ее определения, возможности применения каких-либо количественных критериев. Существует даже точка зрения о неадекватности и бесполезности этого понятия.

Однако кроющая способность электролита была и остается одной из важнейших его технологических характеристик в первую очередь для технолога-производителя. Во многих случаях качество получаемых покрытий определяется не только большей или меньшей его равномерностью по профилю (характеризуется рассеивающей

способностью электролита по металлу), внешним видом, физико-химическими свойствами (такими как коррозионная стойкость, пористость, внутренние напряжения, износостойкость, относительное удлинение, электропроводность и др.), но и таким фактором, как просто наличие покрытия (не принимая в расчет его толщины) на труднодоступных участках поверхности сложно профилированных деталей, таких как внутренние острые углы, глухие отверстия, полости различной формы и т.п. Именно понятие «кроющая способность» характеризует электролит по этому критерию. Задачей же исследователя является разработка наиболее адекватного критерия оценки КС и способов измерения этого критерия.

Остановимся сначала на детерминации.

Существует множество несколько отличающихся друг от друга определений этого понятия, например:

- способность электролита покрывать углубленные участки на поверхности детали [1];
- отношение максимального значения допустимой плотности тока к ее минимальному значению [1, 2];
- кроющая способность электролита характеризуется минимальной плотностью тока, при которой начинается электроосаждение металла [2];
- под кроющей способностью электролита следует понимать возможность наносить из этого электролита покрытие необходимого качества на всей поверхности детали [2];
- способность электролита давать покрытие, закрывающее сплошь или частично рельефную поверхность без учета толщины слоя [3].

Теперь рассмотрим некоторые предлагаемые способы определения количественных показателей кроющей способности электролитов.

1. Для количественного определения «работы ванны в глубину», т.е. КС, Пен предложил в качестве катода использовать пластину, в которой просверлены углубления диаметром 12,5 мм. Высота каждого углубления постепенно возрастает от 1,25 до 12,5 мм, т.е. в первой ямке глубина составляет 10% от ее диаметра, а в последней 100%. Пен выражал кроющую способность 40%, если 4-я ямка покрылась полностью, а 5-я не полностью [4].

При реализации этого способа возникает несколько несоответствий:

- если при одной и той же катодной плотности тока диаметр углублений увеличить или уменьшить, то и отношение глубины прокрытия к диаметру соответственно увеличится или уменьшится (для одного и того же электролита);
- если увеличить или уменьшить время выдержки при одной и той же катодной плотности тока, отношение глубины прокрытия к диаметру соответственно увеличится или уменьшится (для одного и того же электролита), как и в первом случае;
- если увеличить или уменьшить катодную плотность тока при постоянных размерах и времени осаждения, произойдет то же самое, что и в двух первых случаях.

Кроме того изготовление тестовой пластины достаточно трудоемко.

2. По другому способу осаждение металла проводится на угловой катод с углом 90 градусов

[1], а затем количественно оценивается площадь катода, покрытая сплошным слоем осаждаемого металла. Кроющая способность соответствует процентному отношению площади образца с покрытием к общей площади. Здесь наблюдается аналогичная ситуация – на показатель будут влиять относительные размеры катода и расстояние до анода, катодная плотность тока и время осаждения.

Таким образом, получается, что количественный критерий КС электролита зависит от геометрии изделия, времени осаждения и катодной плотности тока и в конечном итоге во всех случаях можно применить лишь условную характеристику того или иного электролита, например «высокая (хорошая), средняя, низкая, очень низкая (плохая)» кроющая способность.

С нашей точки зрения необходимо минимизировать зависимость показателя кроющей способности от вышеуказанных факторов, введя некий совокупный критерий.

В данной работе предлагается проводить количественную оценку кроющей способности при помощи ячейки Хуллы (ЯУ-270). Эта угловая ячейка считается наиболее универсальной, поскольку при средней катодной плотности тока 2 А/дм<sup>2</sup> (для большинства электролитов это значение попадает в рабочий диапазон катодных плотностей тока) на тестовой пластине реализуется распределение плотностей тока приблизительно от 0,1 до 8 А/дм<sup>2</sup>, т.е. перекрывает рабочие диапазоны для большинства электролитов. В ранее опубликованных работах по электролитическому кадмированию применение угловой ячейки для этой цели уже предлагалось. Кроющая способность электролитов кадмирования оценивалась по времени образования сплошного слоя покрытия в области малых катодных плотностей тока, т.е. на дальнем от анода краю тестовой пластины. Этот способ показал хорошую корреляцию полученных результатов с испытаниями соответствующих электролитов на модельных образцах сложного профиля, покрытых кадмием в стационарной лабораторной ванне [5,6].

Однако время образования сплошного покрытия как количественный критерий КС в данном случае будет все же зависеть от токовой нагрузки на ячейку Хуллы, т.е. от средней катодной плотности тока. В связи с этим мы выбрали критерий, включающий в себя ток (плотность тока) и время образования сплошного покрытия.

Таблица 1. Составы исследуемых электролитов  
Table 1. Composition of baths tested

Компонент Component	Электролит №, содержание компонента, г/л Bath №, concentrations of components, g/l					
	1	2	3	4	5	6
Кадмий серноокислый, CdSO <sub>4</sub>	45	200	-	-	-	-
Серноокислый аммоний, (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	200	-	-	-	-	-
Серноокислый натрий, Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-	100	-	-	-	-
Диспергатор НФ-М (мл/л) Additive NF-M, ml/l	7	-	-	-	-	-
Добавка ЦКН-04С (мл/л) Additive, TSKN, ml/l	-	5	-	-	-	-
Серноокислый никель, Ni sulfate	-	-	180	180	-	-
Хлористый никель, Ni chloride	-	-	40	40	-	-
Борная кислота, Boric acid	-	-	30	30	-	-
Добавка ЦКН-13 (мл/л), Additive TSKN, ml/l	-	-	-	2	-	-
Свинец (по металлу) Lead (as metal)	-	-	-	-	100	100
Борфтористоводородная кислота своб. Fluoboric acid (free)	-	-	-	-	40	-
Метилсульфоновая кислота своб. Methyl sulfonic acid (free)	-	-	-	-	-	10
Клей столярный Glue	-	-	-	-	1	-
ЦКН-45А (мл/л); TSKN-45А, ml/l	-	-	-	-	-	30
ЦКН-45Б (мл/л); TSKN-45Б, ml/l	-	-	-	-	-	30
pH	4,5	4,5	4,5	4,5	-	-

#### Методики экспериментов

При изучении кроющей способности электролитов электроосаждение металлов проводилось в прозрачной (изготовленной из оргстекла) ячейке Хулла на медные катодные пластины в течении 15 минут при токовых нагрузках 0,5 и 1,0 А, что соответствовало средним катодным плотностям тока 1 и 2 А/дм<sup>2</sup> соответственно. В процессе электроосаждения визуально фиксировалось время образования сплошного слоя металла покрытия в области низких катодных плотностей тока.

Поскольку увеличение тока способствует в данных условиях уменьшению времени осаждения сплошного слоя покрытия (причем в первом приближении зависимость линейна), а КС тем выше, чем меньше время, то в качестве количественного критерия ( $K_{кс}$ ) мы выбрали величину, обратную произведению токовой нагрузки в А на время в сек. ( $K_{кс} = 1/I \cdot \tau$ ). С нашей точки зрения такой критерий наиболее адекватен по сравне-

нию с существующими, что можно пояснить на двух примерах:

1. Известно, что у всех электролитов хромирования крайне низкая КС [2], однако гипотетически можно полностью прокрыть в течение какого-то конечного времени, скажем, угловой катод или тестовую пластину в ячейке Хулла, задав очень высокую токовую нагрузку. При оценке КС по площади, покрытой хромом, последняя составит практически 100%. При оценке же с помощью предлагаемого нами критерия  $K_{кс} = 1/I \cdot \tau$  ток много больше 1, время больше 1, а критерий много меньше 1.

2. По данным исследований, приведенных в [5], у цианидного и сульфатно-аммонийного (с добавкой диспергатора НФ) электролитов кадмирования хорошая кроющая способность, однако, для цианидного электролита время  $\tau$  меньше, чем для сульфатно-аммонийного; соответственно и  $K_{кс}$  для него будет больше, причем разницу мы можем оценить количественно.

Таблица 2. Показатели кроющей способности электролитов.  
Table 2. Polarization parameter

№ электролита Bath	Ток; I, A Current, A	Время $\tau$ , сек. Time, sek.	Критерий; Criterion $K_{\text{кр}} =$ $1/I \cdot \tau$	$S_{\text{покр}}/S_{\text{общ}},\%$ Splated/Stotal
1	0,5	7	0,286	97
	1	3	0,333	
2	0,5	10	0,200	86
	1	6	0,166	
3	0,5	30	0,067	27
	1	15	0,067	
4	0,5	20	0,100	42
	1	10	0,100	
5	0,5	180	близко к 0 close to 0	5
	1	100	близко к 0 close to 0	
6	0,5	60	0,033	17
	1	30	0,033	

Для дополнительной проверки предлагаемого критерия осаждение металла проводилось на медную пластину шириной 20 и длиной 150 миллиметров, согнутую поперек вдвое таким образом, чтобы внутренний зазор составлял 0,5 миллиметра. Режим осаждения: 1 А/дм<sup>2</sup>, время 30 минут. После осаждения покрытия пластина разгибалась и определялось процентное отношение площади внутренней поверхности образца, прокрытой металлом к общей внутренней поверхности.

Медные образцы для экспериментов были выбраны по принципу цветового контраста с наносимыми металлами, кроме того медная поверхность легко активизируется. Предварительная подготовка - стандартная для лабораторных исследований - обезжиривание и активация.

#### **Выбор объектов исследований**

Для исследований были выбраны два электролита кадмирования с высокой кроющей способностью, два электролита никелирования со средней КС и два электролита свинцевания, имеющие невысокую КС. При этом в каждой группе КС двух электролитов несколько различались между собой. Составы электролитов приведены в таблице 1.

#### **Экспериментальные результаты и их обсуждение**

Результаты исследования выбранных электролитов представлены в табл. 2.

Из полученных результатов можно сделать следующие выводы:

1. Из двух электролитов кадмирования (1 и 2), обладающих высокой КС, первый предпочтительнее, т.к. имеет более высокий показатель  $K_{\text{кр}} = 1/I \cdot \tau$ , что, вероятно, связано с минеральным составом – электролит 1 можно считать комплексным в связи с наличием в составе аммония серноокислого, комплексные же электролиты, как правило, имеют лучшие технологические характеристики по сравнению с простыми.

2. Из двух электролитов никелирования (3 и 4) электролит с добавкой ЦКН-13 обладает более высокой КС, что связано с действием добавки – она повышает катодный выход по току никеля в области очень низких плотностей тока.

3. Оба электролита свинцевания (5 и 6) обладают низкой КС, что характерно для кислых электролитов свинцевания, но метилсульфоновый электролит с добавками ЦКН-45А и Б имеет заметно лучшую КС.

Представленные результаты показывают, что для электролитов с высокой кроющей способностью есть небольшое несоответствие критерия КС при разных токовых нагрузках (плотностях

тока), связанное с невозможностью точного определения времени полного прокрития пластины осаждаемым металлом. Для электролитов же со средней и плохой кроющей способностью наблюдается полное соответствие  $K_{\text{кр}} = 1/I \cdot \tau$  при 0,5 и 1 А. В целом же предложенный критерий вполне адекватно количественно характеризует кроющую способность всех выбранных для исследования электролитов.

С помощью предложенного способа можно проводить сравнительные исследования близких по технологическим характеристикам электролитов для выбора наилучшего из них с точки зрения кроющей способности, что часто бывает важно для технологов гальванических производств.

### *Литература References*

1. Горкер Л.С. Электрохимические ячейки и их применение в практике осаждения гальванических покрытий. // Мир гальваники, 2009, 1 (09) февраль, с 16-19.
2. Gorker L.S. Electrochemical cells and their application in practice of electroplating. Galvanic World, 2009, 1(09), February, P.16-19.
3. Сборник практических материалов. Приложение к журналу «Гальванотехника и обработка поверхности». - М. Издательский центр РХТУ им. Д.И.Менделеева, 2012, с. 378-383. Collection of practical manuals. Addendum to the J. Electroplating and Surface Treatment. M., Publishing Center of Mendeleev University, M., 2012, P. 378-383.
4. Прикладная электрохимия. Учеб. Для вузов./ Под ред. докт. техн. наук проф. А.П. Томилова. - 3-е изд., перераб. - М.: Химия, 1984, с. 259. Applied Electrochemistry. Ed. By prof. A.P.Tomilov, 3rd ed., M., Khimia, 1984, P. 259.
5. stroitelstvo-new.ru...kroyuschaya-sposobnost.shtml
6. Смирнов К.Н., Архипов Е.А., Кравченко Д.В. Кроющая способность электролитов кадмирования. // Гальванотехника и обработка поверхности. - М., 2013 - Т. XXI, № 4, с.30-33. Smirnov K.N., Kravchenko D.V., Arkhipov E.A. Covering Power of Cadmium Plating Solutions.

J.Electroplating and Surface Treatment. M., 2013. v.XXI, №4, p.30-33.

6. Кравченко Д.В., Архипов Е.А., Смирнов К.Н. Кроющая способность сульфатно-аммонийного электролита кадмирования с диспергатором НФ-М и добавкой ЦКН-04. // Тез. Докл. 12-ой Международной Конф. «Покрытия и обработка поверхности. Последние достижения в технологиях и оборудовании». - МВЦ «Крокус Экспо», 2015 с. 55-56.

Kravchenko D.V., Arkhipov E.A., Smirnov K.N. Covering Power of Ammonium Sulfate Cd Plating Bath Containing TSKN-04 Additive. Abstracts of papers 12th International Conference "Coatings and Surface Treatment", 2015, P.55-56.

### *Сведения об авторах*

**Смирнов Кирилл Николаевич** – доцент, кафедра ТЭП, ФГОУ ВПО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», 125047, г. Москва, Миусская пл., д.9. Тел. 8-499-978-59-90; e-mail: gtech@muctr.ru

**Кравченко Дмитрий Владимирович** - аспирант, кафедра ТЭП, ФГОУ ВПО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»

**Архипов Евгений Андреевич** – генеральный директор, ООО Научно-производственное предприятие «СЭМ.М», Москва, 119049, ул.Крымский вал., 8; e-mail: npp-semm@yandex.ru , тел. 8 (495) 978-94-42

### *Information about authors*

**Smirnov Kirill N.** – Ass. Prof., Ph.D., Dept. of Electrochemical Technology, D.Mendeleev University Chemical Technology of Russia, Moscow, 125047, Miuskaya Sq., 9; Tel.: 8-499-978-59-90; E-mail: gtech@muctr.ru

**Kravchenko Dmitrii V.** – post graduate student, Dept. of Electrochemical Technology, D.Mendeleev University Chemical Technology of Russia

**Arkhipov Evgenii A.** – general director, NPP "SEM.M", Moscow, 119049, Ul. KrymskiiVal, 8; e-mail: npp-semm@yandex.ru , tel.: 8 (495) 978-94-42