

【电镀基础讲座】

第十七讲——赫尔槽试验(二)

袁诗璞

3 赫尔槽试验的基本要求

3.1 电源

(1) 输出直流纹波系数与大生产用电源基本一致。这就要求电流具有多种输出波形供选择,制作起来比较难。对于必须要求低纹波直流的工艺,应采用低纹波直流小电源。市场上部分高频开关试验用电源能达到此要求。单相可控硅或硅整流的全波(或桥式)整流电源若未加 π 型滤波,也达不到要求(懂电器的人可购100 W/24 V的变压器,用低压侧作电感线圈,另加2只24 V/6 800 μ F的电解电容制作滤波器)。

(2) 输出电压0~15 V、电流0~10 A的小电源。电源额定输出电流越大,读数越不准确(尤其是动圈式电流表、电压表),试验不具有重现性。有人居然还用大生产用的500 A整流器做赫尔槽试验,实在令人费解。

(3) 最好带有时间预置定时声音报警,可不必死盯时间。时间不准,试验重现性也差。

(4) 必须同时有电流与电压显示。电流相同时,电压越低,说明镀液电导率越高。对于光亮酸铜液,2 A搅拌镀,正常试验电压应为3.0~3.2 V(与所用外电路径有关)。若高于3.5 V,肯定硫酸少了;若低于3.0 V,肯定硫酸多了。通过电压即可大致判定硫酸的多少。

笔者用的是自研自装的0~15 V、0~5 A的小型单相电源,全波整流后大电容滤波,由具有恒流特性的功率场效应管(V MOS管)调整输出,具有低纹波直流输出,带风冷且以拨码开关预置时间,到时音乐报警。

3.2 阳极

3.2.1 材料

阳极用材料应与大生产相同。如光亮酸铜用低磷铜阳极,镀铬用铅锡阳极,镀锌用0#锌阳极,碱铜用紫铜阳极,仿金镀用仿金合金阳极或H68黄铜板等。

3.2.2 尺寸

标准尺寸为宽63 mm、长65~68 mm。不允许过窄,否则安放时或左或右,试验重现性差;也不允许有缺角现象,用残了就应该更新。厚度不宜大于5 mm,否则液位上升过多,导致试验结果不准。可选生产上

用薄了的阳极截割,但尺寸应符合要求。笔者则制有模具,对于锌、锡、锡铅合金,用模具熔铸多个备用。

3.2.3 砂洗

由于赫尔槽试验时阴、阳极(指平板阳极)的面积比约1:0.63,但大生产要求该比值大于1,因此,对光亮酸铜等进行赫尔槽试验时,时间久了阳极可能钝化。若发现阳极有钝化现象(电流减小、电压升高),应将其取出,砂洗干净或活化处理后再用。对于酸性亮铜,2 A搅拌镀5 min,磷铜阳极不应钝化;若钝化了,则应寻找原因(硫酸过少、 Cl^- 不足、含磷量过高等)。

3.3 阴极试片

3.3.1 材料

一般可用黄铜片,镀锌与硬铬则用冷轧钢片。考察钢铁件上无氰碱铜的结合力时,用光亮冷轧钢片;考察装饰镀铬的光亮范围时,用刚镀过亮镍而尚未钝化的试片。一般试片经砂洗,或铁试片褪锌、褪铬后,可重复使用多次,一次性使用则过于浪费。

3.3.2 尺寸

标准尺寸为长100 mm、宽65~68 mm、厚0.3~0.5 mm。过长,放不下,贴不紧;过短,或左或右,试验重现性差且电流密度分布不正常。最好用剪床下料,规矩、平整。

3.3.3 保存

若试片要保存供客户看,镀后应钝化(除镀铬外)、吹干,密封保存。可重复使用的试片,若是钢片,则应褪除镀层后存放于稀碱水中,以防生锈;对于光亮酸铜试片,应存放于稀硫酸中,防止严重氧化变色,否则再处理时很麻烦。

3.3.4 镀前处理

阴极试片的镀前处理十分重要。试验达不到预期效果,与镀前处理不细心关系很大。

3.3.4.1 砂磨

由于试片本身或重复使用时镀层硬度可能相差很大,应备有640#、850#甚至金相砂纸等多种水砂纸。冷轧钢片镀锌一般不用砂磨。重复使用的镀镍试片,应先用较粗的砂纸将亮镍层磨至失光,再用细砂纸将粗砂路

磨干净。镀锡、镀铜、镀银层很软,要用 840#以上细砂纸砂磨,必要时再用金相砂纸砂磨至基本看不见砂路。

专门考察半光亮镍、亮镍、酸铜等的整平能力时,因一般无专门测试仪器,黄铜试片应先抛光至镜面光亮,再用宽约 5 cm 的 840#细砂纸在试片中部沿长度方向均匀磨出一条砂路带,在相同条件下镀 10 min 后,比较砂路被填平的范围。若考察镀镍液有无因 NO_3^- 造成的低区漏镀,铜试片低区 2 cm 内应砂现铜。

砂磨试片应注意两点:(1)细砂路应磨顺直,不允许沿不同方向或旋转式地乱磨,否则光亮电镀后会造误判;(2)手指只能压住长度方向边缘 1 cm 处不受镀的部分,因多数情况下砂磨后不用再除油,若按住受镀部分,镀后会留下指纹印。

砂磨试片是做赫尔槽试验的基本功,也是第一道关口。砂磨试片不合格,试验难免问题百出。

3.3.4.2 试片背面绝缘

不少人做试验时试片背面不作绝缘处理,这是不对的。因每次夹持试片时贴紧槽壁的程度不一样(特别是试片薄而不平整时),背面消耗的电流不一样,正面的电流也就不一样,结果重现性差。简单的办法是在干燥试片背面贴透明胶带,其宽度应足够,无气泡。若用铜试片,用剪床剪取表面无压痕、铜箔较厚的单面印制板最好,背面不用再作绝缘,可重复使用多次。

3.3.4.3 除油与活化

采用手工除油:用细布沾水泥浆、室温除油剂、优质洗衣粉等擦洗除油。若砂磨过的试片已能完全亲水,可不再除油;若不能完全亲水,则应除油至全部亲水。用碱性除油后或浸泡于碱水中的铁试片时,清洗后要做活化处理。对新砂磨后又亲水的试片,因砂磨已去掉表面钝化层,可不经活化,水洗后立即镀。

3.3.4.4 镀前水洗

笔者在试验光亮酸铜液时,用水砂纸砂磨试片,以水冲洗后电镀,镀层起细麻砂。开始怀疑 M 过多,但无论如何调整光亮剂中 M 的含量,镀层仍起细麻砂。后来才想到可能试片有问题。在冲洗的同时用细布对试片表面认真抹洗,镀后则再无麻砂。原来,砂磨时试片表面粘附的细砂尘,即使冲洗也洗不掉,更不用说浸洗了。笔者在试验亮镍等其他工艺时也出现过同样问题。吸取教训后,以后都要求试片在镀前冲洗的同时用细布抹洗彻底。

3.4 加温(冷却)与搅拌

3.4.1 加温与冷却

对于带电加热的赫尔槽,可直接用其进行镀液加

温,若无自动控温,则应注意监测液温。对于普通赫尔槽,若试验时气温较高,可在电炉上用烧杯多取一点镀液进行加热,至高于试验温度 $5 \sim 7^\circ\text{C}$ (因阴、阳极板要吸收部分热量)时,倒 250 mL 镀液于赫尔槽中,立即试验,3~5 min 内能维持在工作范围内。若气温低,则应在恒温水浴锅内先将液温加够,赫尔槽放在水浴锅内保温。镀铬时,液温对镀层光亮范围的影响很大,试验温度应准确,要先在槽中放入阳极,倒入加热至高于试验温度约 3°C 的镀液,并放入一支温度计,待液温降到试验温度时立即放入事先准备好的试片,镀 1 min。由于放热,液温会有所升高。250 mL 镀液用 10 A 电流,125 mL 镀液则用 5 A 电流。

若气温较高时要做硫酸盐光亮酸铜或酸锡镀液的低温试验,应将事先制好的冰块存于小保温桶中,在几个小烧杯中装入镀液,然后放入水浴锅中,往水浴锅中加入冰块,待镀液降到略低于试验温度时,将镀液倒入赫尔槽中,再将赫尔槽放入冷却了的水浴中进行试验,并应及时用温度计监测液温。

3.4.2 镀液搅拌

搅拌虽可减小浓差极化,扩大允许阴极电流密度,但会使光亮整平范围向高端移动,导致低电流密度区光亮整平性下降。搅拌强度不一样,镀层的光亮整平性也不一样。笔者不主张用带空气搅拌的赫尔槽作空气搅拌,原因是这种整体注塑的赫尔槽,出气孔的孔径大而且分布稀疏,对试片搅拌不均匀,镀层易出现亮度不一的竖状条带,可能造成误判。若孔小而密,一是注塑困难,二是易堵塞,三是换液清洗较麻烦。故宁可多花点劳力,采用普通赫尔槽,用直径 3 mm 左右的细玻棒,按约每秒一个来回的均匀速度,在阴极表面附近来回作机械搅拌。这样,试验的重现性好得多,也易判断镀液本身是否会使镀层产生竖状条纹。

3.5 电流强度与时间的选择

应根据工艺要求及试验目的来灵活选择。一般而言,半光亮镍、亮镍、光亮酸铜,2 A 搅拌镀 5 min 左右,专门考察整平能力时镀 10 min;硫酸盐光亮镀锡,1 A 搅拌镀 5 min;氯化物镀锌,2 A 静镀 5 min;锌酸盐镀锌,3 A 静镀 5 min;无氰碱铜,1 A 搅拌镀 5 min;氰化镀铜,2 A 静镀 3~5 min。

要特别考察深镀能力或低区杂质影响,是否有漏镀(如 NO_3^- 造成镀镍低区漏镀)及处理效果时,以 $0.1 \sim 0.3$ A 镀 3~5 min。当所用电流太小,电压太低时,应串接小量程数字式电流表,并接电压表作测定(可用数

字式万用表的直流电流、电压档), 否则读数不准, 重现性差。笔者试验 HEDP 无氰碱铜时曾用过 50 mA, 试验深孔镀镍时用过 30 mA。

要判定主盐浓度时, 可用大电流静镀。如新配亮镍液, 3 A 静镀 5 min 后, 高端应无烧焦, 生产液应做到 2 A 静镀后高端无烧焦。

3.6 换液

因只用 250 mL 镀液, 故镀液的各种组分消耗快。2 A 镀 5 min 时, 镀 4 次就应另换新液。

3.7 阴、阳级的夹持

钛夹子最好, 但贵且不好买。一般用较大的鳄鱼夹, 但市面上的鳄鱼夹多为铁件滚镀薄层亮镍, 很易生锈。使用鳄鱼夹夹持阴、阳极时应注意以下几点:

(1) 夹持时, 接导线的一边应与阴、阳极的使用面接触, 不能夹反了, 否则导电不好; (2) 用后立即以清水清洗, 电吹风吹干; (3) 锈蚀严重时应换新。

4 加料及条件的改变

4.1 赫尔槽试验应遵守的原则

4.1.1 单因素变更原则

赫尔槽试验时, 无论是工艺条件还是镀液组分, 一次只能改变一个因素, 不能同时改变两个或两个以上的因素, 否则无法判定是哪一个因素的变更在起作用。例如, 氯化钾镀锌烧焦区过宽时, 若既调低镀液 pH 又同时补加主盐氯化锌, 则不对。若 pH 过高, 应先调低 pH 至正常值试一次。pH 正常后若烧焦区仍宽, 则应补加硼酸试一次。还不行时才能考虑补加氯化锌。

4.1.2 先易后难原则

试验时要从一般电镀规律入手, 先改变易测定、判断的因素, 并抓住主要矛盾, 才能少走弯路。下面举两个例子。

【例 1】镀液 pH 与液温对电镀效果影响很大, 但容易测定。比如, 对于亮镍低区光亮性不足的现象, 应先用精密 pH 试纸测定 pH, 若过低, 低电流密度区效果肯定差, 且光亮剂用量大增(吸附效果变差), 此时应先调高 pH(最好加一水合碳酸钠干粉, 搅拌至 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 完全溶解)。试验后如果可以, 就不必补加光亮剂。当亮镍液温低于 45°C 时, 很难镀亮, 此时应测定液温, 调整至 $52\sim 55^\circ\text{C}$ 再试。pH 不低而液温又够时, 应判断硼酸是否足够(取液冷至室温后应有较多结晶才行), 不够则补加硼酸后再试。若硼酸也够, 补加 $10\sim 15\text{ g/L}$ 氯化镍进行试验。若不行, 才考虑补加光

亮剂或“低区光亮走位剂”之类。若还不行, 则考虑是否铜杂质过多或有少量 NO_3^- 存在。千万不能一开始就猛加光亮剂, 一是成本高, 二是过量则有害无益。要明确亮镍的规律: pH 过低、硼酸过少、 Cl^- 过少, 都会导致低电流密度区光亮整平性差。

【例 2】六价铬镀铬试验若发现原液光亮范围窄, 低区无黄膜, 应先加少量碳酸钡, 沉淀部分 SO_4^{2-} 后进行试验。原因是采用 2~3 级回收时, 硫酸只会增加不会减少。对于标准镀铬液而言, 分散能力最佳时的硫铬比不是 100:1 而是 155:1。多数厂的 SO_4^{2-} 都偏高。若低区紧靠铬层有黄膜, 补加铬酐进行试验。若液色发黑, 则应考虑是否三价铬含量过高。

4.1.3 趋优化原则

若改变某一工艺条件或补加某一组分, 试片与原液相比, 结晶细致光亮范围加宽或某一故障好转, 则说明这一改变是正确的, 应继续改变该因素, 以找出最佳值。相反, 若改变某一因素后镀层还不如原液状况好, 则说明这一改变是错误的。

4.2 样液及补加材料的要求

4.2.1 样液的准备

镀液中作为溶质的各种组分都有一个最佳含量或其组合, 过多或过少都有害。赫尔槽试验的主要目的之一就在于寻求其最佳含量或范围, 某些有交互影响的组分则要寻找其最佳组合。对于加入量很少的组分, 应先准确计量后, 配成标准浓度的稀液, 盛于广口磨口棕色玻璃瓶备用。例如, 某些光亮剂的开缸量仅 1 mL/L 左右, 应将其配成 0.01 mL/mL 的标准液, 供调整补加试验用。自配酸铜光亮剂, 标准液的浓度为: M 与 N, 0.01 mg/mL; SP, 2 mg/mL; P, 10 mg/mL; Cl^- , 2 mg/mL; AESS, 0.01 mL/mL。调整光亮剂时, 每次一种, 加 0.5~1.0 mL 于 250 mL 液中。若光亮剂本来不足, 一下加入过多后导致了不良作用, 会误判为其本身过多, 得出不宜补加的错误结论。

4.2.2 固体化工材料的准备及称量

试验所用化工材料应与工业生产的一致(生产厂家及生产批次也应一样)。所有材料都要用塑料瓶备有样品, 并贴好标签。若试验时用分析纯材料而大生产时用含杂质较多、含量不一的工业级材料, 则无法以试验结果指导生产。250 mL 赫尔槽中加 1 g 相当于 4 g/L。

称量应准确。宜用准且快、精度 0.1 g 或 0.01 g 的电子天平, 不宜再用架盘药物天平。

加入液体时, 应准备多支 1 mL 和 5 mL 医用注射

针筒, 分开使用, 以免混液(清洗不净所致)。这样, 计量快且较准确。用后应彻底清洗干净。

5 试验结果的判定与记录

5.1 结果判定

5.1.1 镀后试片的处理

阴极试片镀后应认真清洗干净, 必要时用细布抹洗。有条件的宜用纯水清洗后再用电风吹干。若未用纯水清洗过, 则吹干时先开冷风, 将试片倾斜约 45°, 从低端至高端将表面的积水吹掉, 再开热风吹干, 以免直接用热风吹干时干燥过快, 试片表面因水的硬度高而产生水迹, 造成对光亮整平性及均匀性的误判。

5.1.2 放大镜仔细观察

采用 20 倍以上的放大镜, 对好焦距及调整光线反射角度至最清楚时, 仔细观察镀后(或镀前)试片的状况。对于光亮酸铜镀层, 肉眼看时光亮整平性不足, 但难辨原因。用放大镜仔细观察时, 可能有 3 种情况:

(1) 肉眼不可见的微细凸起物为主, 其原因可能是液中一价铜过多而造成微细 Cu_2O 夹附, 或采用高染料型光亮剂时染料聚沉悬浮物夹附, 又或是镀液不够清洁。用 5 μm 以上精度的过滤机认真过滤即可(实验时用精密滤纸过滤后再试)。

(2) 以微细凹下麻点为主, 这是镀液润湿性不足所引起的。如 M-N-SP-P 体系中 P 过少而 M 过多。

(3) 以不规则条带状凸起沉积为主, 其原因是镀液整平能力不足。如 B 剂、“高位剂”之类不足, M-N-SP-P 体系中 SP 及 P 不足, 或 Cl^- 过多等。

5.1.3 试片低区光亮性的判断

不少人因试片砂路太粗, 将低区砂路未被整平误判为不光亮。低区光亮与否, 应在试片吹干后沿长度方向倾斜对光观察, 若无泛红、泛黄、灰雾等, 而是光亮均匀, 则应判为光亮。若正面观看不够光亮, 则是因镀层未能整平砂路造成光线漫反射所致。若电流效率为 100%, 则赫尔槽 2 A 镀 5 min 后, 距低端 1 cm 处的镀层最大厚度, 对于二价铜盐镀光亮酸铜而言是

0.221 μm , 镀亮镍则是 0.206 μm 。小于 1 cm 处的镀层厚度更薄。即使镀前用新的 1000#水砂纸磨过, 砂路深度也远大于此, 一般光亮剂根本无法使其填平。除非镀前试片磨抛至近镜面光亮, 才能反映出真实光亮效果。此时若镀液因杂质或光亮剂不良而造成问题, 即使基体很亮, 也可能出现发黄、泛红、灰雾等现象。

5.2 试验记录

5.2.1 试验条件的记录

每做一轮试验, 都应记录目的、时间、人员、生产槽编号、镀种等信息。试验后应作结论分析, 包括故障原因、解决办法、处理程序、应加各种材料的量等。原液必须先做一次。每做一个试片, 都应记录电流, 电镀时间, 电压, 液温, 搅拌与否及搅拌方式, 当次试验的改变因素及其数值, 累计改变量等。

5.2.2 试片状况的记录

一般采用 250 mL 赫尔槽做试验, 阴极试片长度为 100 mm。建议用带横格的记录本, 每间隔一格用铅笔画出长 100 mm 的矩形框, 供 1:1 对齐记录试片状况, 间隔处供记录试验条件。

试片上部与下部镀层的状况不一样。如图 1 所示, 记录试片有镀层部位 1/2 至 1/2 + 1 cm 条带内的镀层状况, 并以国际上比较通行的符号记录镀层状况(主要取自日本野田平所著的《实用电镀手册》)。无法用符号表示则用文字注明, 如漏镀记为“无”, 泛彩、灰雾等。

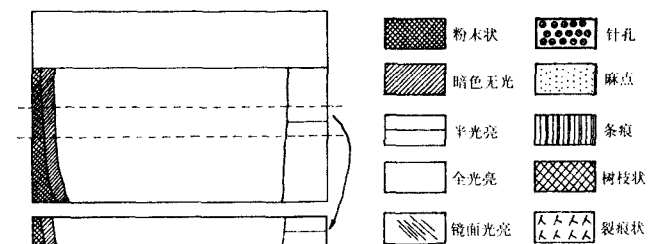


图 1 试片状况符号记录

Figure 1 Symbols for recording the test result

有的赫尔槽高、低端刚好相反。发表论文时应标明高端与低端, 以及所用符号的意义。

(未完待续)

[编辑: 温靖邦]

(上接第 38 页)

参考文献:

- [1] 张道礼, 龚树萍, 周东祥. 化学镀铜液中铜离子型体分布和络合剂的作用[J]. 材料保护, 2000, 33 (4): 3-4.
- [2] 李义久, 钱君律, 马前, 等. 酸化破乳-Fenton 试剂氧化-混凝沉淀处理电子感光废水的研究[J]. 上海化工, 2000, 25 (1): 26-28.
- [3] 徐丽花, 李亚新. 一种好氧生物处理有机废水的新工艺设备——生物曝气滤池[J]. 给水排水, 1999, 25 (11): 1-4.

- [4] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法[M]. 4版. 北京: 中国环境科学出版社, 2006.
- [5] 陈传好, 谢波, 任源, 等. Fenton 试剂处理废水中各影响因子的作用机制[J]. 环境科学, 2000, 21 (3): 93-96.
- [6] 国际标准化组织. 水与大气质量分析方法国际标准[M]. 刘振庄, 译. 北京: 中国环境科学出版社, 1990.

[编辑: 吴杰]

