

高速赫尔槽在高速镀锡液中的研究应用

黎德育¹, 赵子微¹, 孔德龙¹, 李宁¹, WU Gang²

(1. 哈尔滨工业大学 化工与化学学院, 黑龙江 150001;

2. Department of Chemical and Biological Engineering, University at Buffalo,
The State University of New York, Buffalo, New York 14260, USA)

摘要: **目的** 方便快捷地研究高速电镀锡工艺, 有效实现赫尔槽在高速镀锡液中的研究应用。**方法** 开发一种高速赫尔槽装置, 以研究 MSA 高速镀锡工艺条件 (温度、电流密度和流速)。采用增重法对不同电流密度下的镀液电流效率进行试验。通过扫描电镜和 X 射线衍射仪对镀层的微观形貌和结晶取向进行分析。**结果** 提高 MSA 镀锡电解液平行液流流速, 工作电流密度可提高到 40 A/dm^2 , 电流效率仍达 90% 以上。MSA 高速镀锡的电镀工艺为: 流速 $>146 \text{ cm/s}$, 温度 $40\sim 60^\circ\text{C}$, 电流密度 $20\sim 40 \text{ A/dm}^2$ 。经实验验证, 平板电极中镀液流速与阴极极限电流密度存在正比关系, 与旋转圆盘电极极限扩散电流密度公式相似。高速下沉积厚度相同的锡镀层, 随着沉积电流密度的增加, 镀层晶面择优取向由 (220) 晶面转变为 (321) 晶面。**结论** 相较于在静态赫尔槽试验中研究电镀工艺对镀液性能的影响, 该设计可更好地反映实际生产的真实情况, 可应用于电镀试验和工厂生产的质量管理。

关键词: 高速电镀; 赫尔槽; MSA 镀锡; 电流效率; 极限电流密度

中图分类号: TQ153.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2018)11-0239-06

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2018.11.034

Application of Hull Cell for High-speed Tin Plating Solution

LI De-yu¹, ZHAO Zi-wei¹, KONG De-long¹, LI Ning¹, WU Gang²

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Harbin Institute of Technology, Heilongjiang 150001, China;

2. Department of Chemical and Biological Engineering, University at Buffalo,
The State University of New York, Buffalo, New York 14260, USA)

ABSTRACT: To conveniently and quickly study the process of high-speed electroplating tin and apply Hull cell in high-speed tin plating liquid. A high-speed Hull cell device was designed experimentally to study the high-speed tin plating process conditions (temperature, current density, and flow rate) of MSA. The weighing method was used to test the current efficiency of bath at different current densities. The microstructure and crystal orientation of the coating were analyzed by scanning electron microscopy and X-ray diffractometry. With the increase of the flow rate of MSA electrolyzed electrolyte, the working current density was increased to 40 A/dm^2 , and the current efficiency was still over 90%; the electroplating process of MSA high-speed tin plating was: flow rate $>146 \text{ cm/s}$, temperature $40\sim 60^\circ\text{C}$, the current density was $20\sim 40 \text{ A/dm}^2$. The experimental results show that there was a positive relationship between the flow rate of the plating solution in the plate electrode and the limiting current

收稿日期: 2018-07-28; 修订日期: 2018-08-27

Received: 2018-07-28; Revised: 2018-08-27

作者简介: 黎德育 (1976—), 男, 讲师, 主要研究方向为表面处理和腐蚀防护等。

Biography: LI De-yu (1976—), Male, Lecturer, Research focus: surface plating and corrosion protection.

通讯作者: 李宁 (1953—), 女, 教授, 博士生导师, 主要研究方向为表面处理和腐蚀防护等。邮箱 lininghit@263.net

Corresponding author: LI Ning (1953—), Female, Professor, Doctoral supervisor, Research focus: surface plating and corrosion protection.
E-mail: lininghit@263.net

density of the cathode, which was similar to the limiting diffusion current density formula of the rotating disk electrode. The XRD data of the same thickness tin deposition deposited at high speed can be obtained. With the increase of deposition current density, the preferred orientation of the crystal plane of the coating was changed from the (220) plane to the (321) plane. Compared with the effect of electroplating process on bath performance in a static Hull cell test, the design can better reflect the situation of actual production, and be applied to electroplating test and quality management of factory production.

KEY WORDS: high-speed Plating; hull cell; MSA tin plating; current efficiency; limiting current density

高速电镀是指采用特殊设备和镀液添加剂,将电镀速提高数倍乃至数百倍的电镀技术^[1-2],其最大的特点是镀速快和电流密度高,即高的极限电流密度^[3]。目前直接用于高速电镀研究的工具非常少,除了高速射流、鼓泡等用来加速溶液对流传质的镀槽外,还有采用旋转柱形、旋转锥型电极来研究高速镀液性能,但得到的镀液信息单一,考察或者筛选添加剂方法较复杂,导致中试设备上调试成本较大。

Kadija 等^[4]开发了使用旋转圆柱体的赫尔槽,使用部分浸没的阴极和绝缘体挡板,只有避免由涡流产生的影响时才能得到明确的实验结果。Lu^[5]提出了几种使用锥形和圆柱形电极的设计,但所描述的配置是复杂的几何形状,适用性有限。C. Madore 等^[6]发明了一种可用于模拟高速电镀的旋转式赫尔槽 RHC,旋转圆柱阴极通过银摩擦触点电连接在电机上,绝缘分离器与汽缸阴极同心固定,同心阳极放置在绝缘分离器的外部。他们通过研究柠檬酸盐体系沉积铜镍合金过程中在阴极上的反应分布,来证明该模型的实用性。

江苏省钢铁研究院^[7]采用自制旋转阴极装置模拟带钢的高速运动,结果表明,增大阴极转速,能减小扩散层厚度,提高电流密度上限和电流效率,且降低了主盐的质量浓度下限,从而提高了生产效率,并降低生产成本。黄建国等^[8]开发了一种高速电镀设备,高速镀槽置于镀槽内,为长箱形结构,纵向的前后板上开有孔隙。电镀时,循环泵将电解液泵入高速镀槽内,可大大提高电镀件与电解液相对运动接触的速度,加大电镀的电流强度,促使电镀层加厚,实现高速电镀。高速电镀设备研究主要集中于开发旋转柱形或旋转锥型电极的设计,仅限于分析镀液层流时的实验结果,且阴极电流密度分布因旋转式阴极而需模拟计算经验公式。

锡镀层可分为光亮和亚光镀层两种,亚光镀层为银白色、不反光,具有优良的延展性、抗蚀性、可焊性和导电性等特点,已被广泛应用于食品包装、装运设备等行业中^[9]。MSA 镀锡体系具有无毒环保、镀液稳定和沉积速度快等优点,成为镀锡中应用最广泛的工艺,常用于高速带钢镀锡^[10]。本实验设计了一种高速赫尔槽装置,对常规赫尔槽结构进行改造,不影响常规赫尔槽平板阴极上的电流分布,且可实现对镀液湍流时高速电镀实验结果的分析,即不仅可以简便快捷地分析 MSA 镀亚光锡的镀液性能和镀层质量,还

可以模拟高速电镀工艺,研究高速电镀的工艺参数,以改进实验室现有技术工艺。

1 实验

1.1 实验试剂及仪器

本文实验中用到的主要化学试剂有:甲磺酸亚锡、甲磺酸、对苯二酚、F-28。涉及的 MSA 镀锡液配方为:45 mL/L MSA、50 mL/L 甲磺酸亚锡、15 g/L 对苯二酚、0.5 g/L F-28。

实验中使用的主要仪器及设备有:电子天平、恒流电源、高速赫尔槽、SNB-1 数字式黏度计、扫描电镜 (SEM)、X 射线衍射仪 (XRD)。开发的高速电镀赫尔槽装置由电镀方槽、高速赫尔槽、阳极、阴极、加热棒、热传感器、耐酸泵及管道等组成,其中高速赫尔槽主要装置如图 1 所示。电解液经耐酸泵泵入管道内,通过导管暂储于圆柱状储液槽,后流经平板液流槽实现电解液相对固定阴极试片的高速平行液流,并实现电解液从赫尔槽前后共 14 个液流孔及阴极液流槽中的稳定流出。

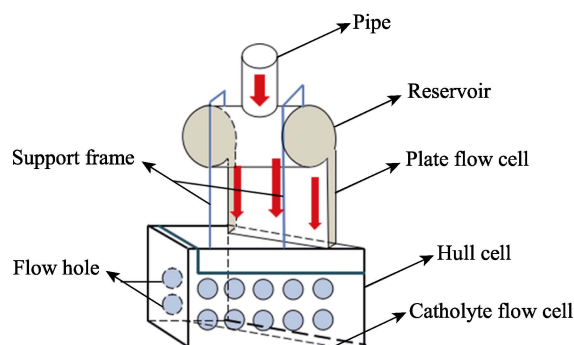


图 1 高速赫尔槽主要装置配置
Fig.1 Preparation of the main device for high speed Hull Cell

1.2 具体实验设计

为了保证高电流密度下进行电沉积的电流效率,需要促进金属离子由本体溶液向阴极表面的物质传递过程,在高速电镀中,往往通过使镀液和镀件以极快的速度做相对运动来促进物质传递,镀液和镀件的相对运动符合流体动力学规律^[11]。文献曾推导出如下关系,如果流体是不可压缩的,二维流动的连续性方

程式可表示为 $\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} = 0$, 不可压缩流体的奈维-斯

托克斯 (Navier-stokes) 运动方程式为^[12]:

$$\begin{aligned} \frac{\partial u}{\partial t} + u \frac{\partial u}{\partial x} + v \frac{\partial u}{\partial y} &= -\frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial x} + \nu \left(\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} \right) \\ \frac{\partial v}{\partial t} + u \frac{\partial v}{\partial x} + v \frac{\partial v}{\partial y} &= -\frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial y} + \nu \left(\frac{\partial^2 v}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v}{\partial y^2} \right) \end{aligned}$$

在对平行平板电极求解时加边界条件可得, 层流

时有 $\delta = \frac{x}{0.339} Re^{-\frac{1}{2}} \sigma^{-\frac{1}{3}}$, 湍流时有 $\delta = \frac{x}{0.036} Re^{-\frac{1}{2}} \sigma^{-\frac{1}{3}}$ 。

其中 x 表示几何形状的特性长度, σ 表示斯密特数。之后代入 Re 与流速关系式、扩散层厚度与极限电流密度关系式, 得到极限电流密度 J_d 与流速 $v^{1/2}$ 存在正比关系, 即在层流状态有 $J_d = 0.339 n F C_i D_i^{2/3} v^{1/2} \nu^{-1/6} x^{-1/2}$, 强烈搅拌溶液以增加流速可以实现高速电镀。

高速电镀的电源及其调整装置可沿用普通电镀的电源装置, 需要注意的是, 电源要有足够的输出电流强度及电压。采用加热棒在电解液收集槽内进行加温。按照高速电镀的理论要求^[13], 电解液的流速应达到 150~200 cm/s, 采用高压高流量的耐酸泵, 可以保证电解液的高速流动。在高速电镀中, 希望工件与镀液的相对速度达到使镀液流动呈湍流状态。当流速超过临界速度时, 则层流会超过湍流^[14]。临界雷诺数为 12 000, 计算搅拌的流速, 需满足 $v > v'_{\text{临}} = \frac{\mu Re'}{\rho d} =$

$\frac{\nu Re'}{d}$, 测得 MSA 镀锡液的黏度为 2.969 cp, 运动黏度系数为 0.027 45 cm²/s, 镀液从直径 2.84 cm 的喷管喷出。按照公式计算, 流速大于 146 cm/s 时产生湍流。MSA 高速镀锡生产线带钢连续电镀时^[15], 阴极运动速率可达 200~1000 cm/s, 工作电流密度为 10~65 A/dm²。因此, 高速赫尔槽试验模拟流速选择 250、200、90 cm/s, 以研究流速对镀层的影响。

1.3 表面分析及测试

本实验主要采用扫描电子显微镜和 X 射线衍射分析仪进行表面分析及测试。

2 结果与讨论

实际生产中要提高镀速, 必须增大阴极的电流密度, 且要求高电流效率, 在普通甲磺酸镀锡液中, 电流密度增加, 超过极限电流密度后, 阴极发生析氢副反应, 导致电流效率下降^[16]和镀层疏松, 甚至出现孔隙, 即普通电镀的阴极电流密度不宜过高, 从而限制了电镀的镀速。高速电镀就是要解决这一问题, 镀液流速增大, 阴极极限电流密度增大, 在保证高电流效率的同时所允许的操作电流密度增大。

实验室一般采用静态赫尔槽试验研究电镀工艺对镀液性能和镀层质量的影响, 采用的电流密度较小, 一般为 1~3 A/dm², 因此静态下的镀液和镀层性能不能反映真实情况。本文采用设计的高速赫尔槽研究 MSA 高速镀锡工艺, 模拟带钢与溶液的平行高速运动, 实验结果与实际生产较吻合, 可以更好地反应真实情况。

2.1 高速赫尔槽实验

采用高速赫尔槽装置, 研究温度对镀层质量的影响, 其中高速电镀工艺为在 200 cm/s 流速、7 A 电流下电镀 3 min, 实验结果如图 2 所示。温度增加, 试片亚光区范围增加, 烧焦区范围减小, 即可用的最高电流密度提高。这源于高温促进金属离子的传质过程, 提高阴极表面的金属离子浓度, 从而使得极限电流密度升高。

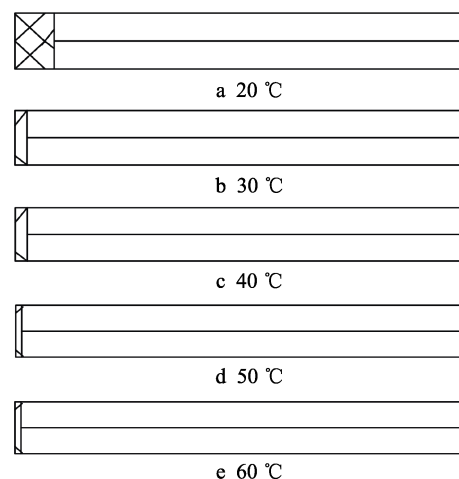


图 2 不同温度下赫尔槽试片

Fig.2 Hull cell test pieces at different temperatures

研究流速对赫尔槽试片镀层外观及极限电流密度的影响中, 实验条件为: 高速, 常温, 在不同流速下以 7 A 电流电镀 3 min, 实验结果见图 3。由图 3 可知, 流速越高, 得到的赫尔槽试片的亚光区范围越宽, 采用高的镀液流速可以减小扩散层的有效厚度^[17], 从而提高阴极电流密度。

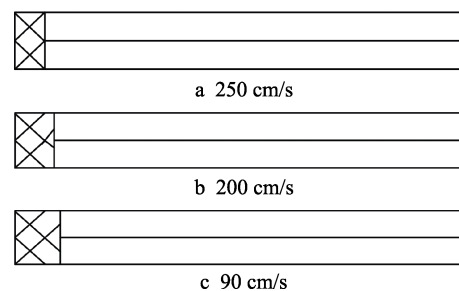


图 3 不同流速下的赫尔槽试片

Fig.3 Hull cell test pieces at different flow rates

静态赫尔槽在 1 A 电流和高速赫尔槽在 7 A 电流下均电镀 3 min, 阴极试片近阴极端的对比如图 4 所示。由图 4 可得, 在高速液流下得到的赫尔槽试片近阴极端的烧焦区明显减小, 而所允许的极限电流密度呈 10 倍以上的增大。

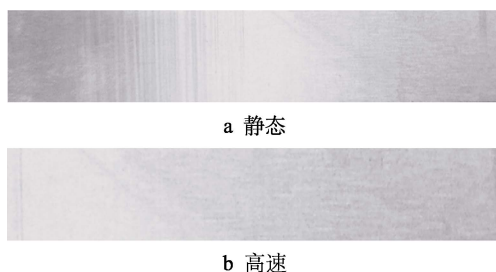


图 4 赫尔槽试片近阴极端对比
Fig.4 Comparison of near-cathode ends of Hull cell test pieces: a) static; b) high-speed

在高速恒流下沉积锡, 通过增重法研究电流密度提高对镀液电流效率的影响。工艺参数设置为: 流速 250 cm/s, 温度 40 °C, 电流密度范围 5~40 A/dm²。实验结果如图 5 所示。可以看出, 随着电流密度的增加, 电流效率有所降低, 当电流密度提高至 40 A/dm² 时, 电流效率仍维持在 90% 以上。结合高速电镀赫尔槽试片及电流效率的试验结果, 认为高速电镀阴极极限电流密度在 40 A/dm² 以上, 相较于静态电镀有明显提高。由此确定高速电镀锡的工艺: 流速 > 146 cm/s, 温度为 40~60 °C, 电流密度为 20~40 A/dm²。该工艺与生产现场较吻合。

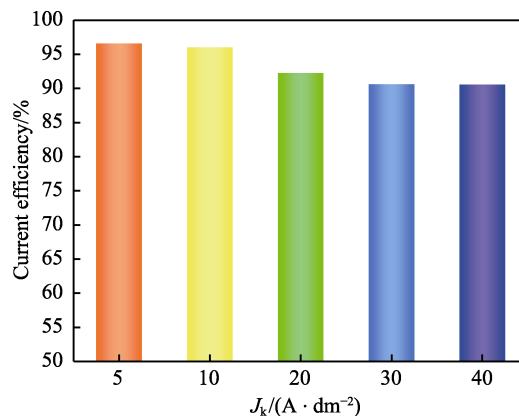


图 5 高速电镀电流密度对镀液电流效率的影响
Fig.5 Effect of high-speed plating current density on current efficiency of plating solution

2.2 镀层形貌和结晶取向

采用 5000 倍 SEM 照片对镀层形貌进行表征, 试样由高速赫尔槽镀出, 实验条件为: 流速 200 cm/s, 温度 50 °C。计算赫尔槽上距近阴极端不同位置对应的电流密度, 据此对试片剪裁制样, 研究高速电镀下电流密度对镀层形貌的影响。对镀层微观形貌进行表征, 若沉积规则, 则镀层外观无缺陷, 满足实验要求。实验结果如图 6 所示。可以看出, 随着电流密度的增加, 镀层沉积速度增加, 镀层结晶成核和生长都加快。在允许的电流密度范围内, 结晶细致, 表面平整, 镀层结晶规则, 无枝晶, 试片在较宽电流密度范围内呈亚光。

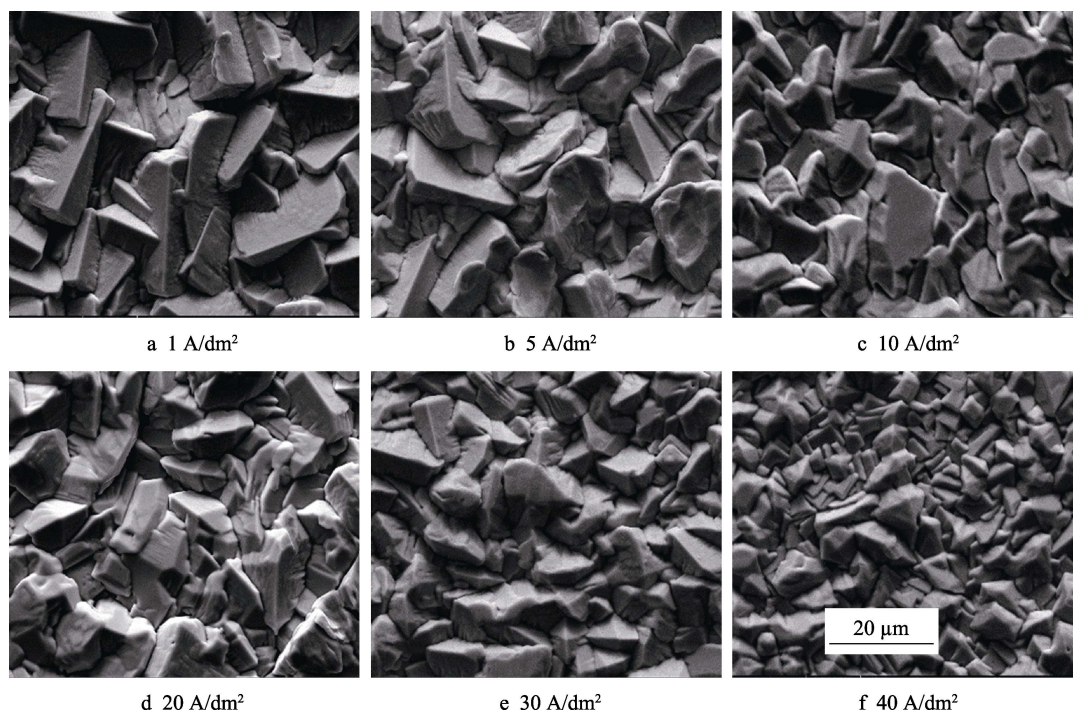


图 6 以不同电流密度高速电镀后的 SEM 图
Fig.6 SEM images of tin deposited at different current densities at high speed

在流速 250 cm/s 和 50 ℃ 的工艺条件下,采用不同的电流密度进行电镀,通过控制电镀时间得到厚度都约为 10 μm 的镀锡层,之后采用 X 射线衍射仪测试镀锡板的 X 射线衍射谱图,结果如图 7 所示。采用标准卡片对 XRD 数据进行分析计算,得到各晶面的织构指数,确定镀层的晶体取向,见表 1。

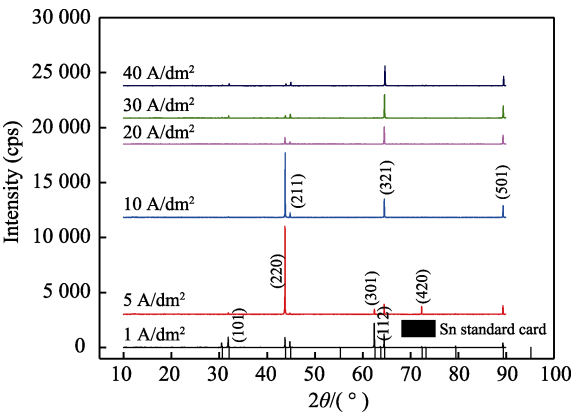


图 7 不同电流密度对镀层结晶取向的影响
Fig.7 Effect of Different Current Densities on Crystallization Orientation of Coatings

表 1 不同电流密度下所得镀层各晶面的织构指数
Tab.1 Texture indices of various crystal planes at different current densities

Crystal	Texture indices					
	1 A/dm ²	5 A/dm ²	10 A/dm ²	20 A/dm ²	30 A/dm ²	40 A/dm ²
(220)	1.6283	8.8510	7.8659	2.2720	0.6569	0.6104
(211)	0.4240	0.0493	0.2582	0.3580	0.4725	0.5179
(112)	5.9156	0.7591	0.0397	0.0000	0.1011	0.1282
(321)	3.7791	1.7176	3.8219	10.1906	10.7069	10.6665
(501)	1.9253	2.2257	3.7187	8.1718	8.6131	7.6562

从 XRD 数据可得,当沉积电流密度增大时,对于织构指数,(211)晶面变化较小,(112)晶面减小,(501)晶面增加,(220)和(321)晶面在电流密度达 20 A/dm² 及其以上时,织构指数变化较小。即随着沉积电流密度的增加,锡镀层的晶面择优取向由(220)晶面转变为(321)晶面。

3 结论

1) 本文开发了一种新的高速赫尔槽装置,采用平板电极模型模拟高速电镀,结果表明,液流法高速电镀中镀液流速与极限电流密度呈正比关系。模型简单,与通用赫尔槽具有相同的梯形结构,即可认为在阴极上的电流分布相同,只需考虑流场对电镀的影响。

2) 以高速 MSA 镀锡为例,验证了高速电镀的实现方法。在保证不降低电流效率的前提下,提高电解

液流速,阴极极限电流密度提高,所允许的工作电流密度增加。得到了 MSA 高速电镀锡通常的电镀工艺:温度为 40~60 ℃,电流密度为 20~40 A/dm²,电镀达到工艺要求厚度的时间为 10~30 s。上述工艺与生产现场吻合,可模拟高速镀锡。

3) MSA 高速镀锡实验证明,设计的该高速赫尔槽装置可有效实现在高速镀液中的研究应用,为方便快捷地实现对高速电镀添加剂的优选和工艺研究提供了指导。

参考文献:

[1] 李铭华,袁诗璞. 高速电镀[M]. 成都: 四川人民出版社, 1980.
LI Ming-hua, YUAN Shi-pu. High-speed electroplating[M]. Chengdu: Sichuan People's Press, 1980.

[2] 安茂忠. 电镀理论与技术[M]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 2010.
AN Mao-zhong. Electroplating theory and technology[M]. Harbin: Harbin Institute of Technology Press, 2010.

[3] 王远, 安成强, 郝建军. 高速电镀锌研究现状[J]. 广西轻工业, 2007(9): 36-37.
WANG Yuan, AN Cheng-qiang, HAO Jian-jun. Research status of high-speed electroplating zinc[J]. Guangxi journal of light industry, 2007(9): 36-37.

[4] KADIJA I, ABYS J, CHINCHANKAR V, et al. Hydrodynamically controlled hull cell[J]. Plating and surface finishing, 1991(78): 60-66.

[5] POYEN L. The Lu cell-a Hull cell with a rotating cathode[J]. Plating and surface finishing, 1991(78): 62-65.

[6] MADORE C, LANDOLT D. The rotating cylinder hull cell design and application[J]. NASF surface technology, 2015, 79(7): 10-20.

[7] 蔡峰, 刘新院, 陈爱华, 等. 工艺参数对高速镀锡电流效率及镀锡层表面形貌的影响[J]. 电镀与环保, 2016(3): 23-26.
CAI Feng, LIU Xin-yuan, CHEN Ai-hua, et al. Effects of process parameters on the current efficiency of high-speed tin plating and the surface morphology of tin coating[J]. Electroplating & pollution control, 2016(3): 23-26.

[8] 黄建国, 文建新. 一种高速电镀设备: 中国, CN00227327.6[P]. 2001-01-10.
HUANG Jian-guo, WEN Jian-xin. A high-speed plating equipment: China, CN00227327.6[P]. 2001-01-10.

[9] 沈品华. 现代电镀手册[M]. 北京: 机械工业出版社, 2010.
SHEN Pin-hua. Electroplating manual[M]. Beijing: China Machine Press, 2010.

[10] WALSH F C, LOW C T J. A review of developments in

- the electrodeposition of tin[J]. Surface and coatings technology, 2016, 288: 79-94.
- [11] 林建忠. 流体力学[M]. 北京: 清华大学出版社, 2013.
Lin Jian-zhong. Fluid Mechanics [M]. Beijing: Tsinghua University Press, 2013.
- [12] 日根文男. 电解槽工学[M]. 陈之川译. 北京: 化学工业出版社, 1985.
HIROFUMI M. Electrolytic cell engineering[M]. CHEN Zhi-chuan Translated. Beijing: Chemical Industry Press, 1985.
- [13] 屠振密. 高速电镀的应用与发展[J]. 材料保护, 1986(1): 1-5.
TU Zhen-mi. The high-speed electroplating: its application and development[J]. Material protection, 1986(1): 1-5.
- [14] 李铭华. 关于高速电镀“液流法”电镀的原理与实践[J]. 机械, 1979(8): 18-23.
LI Ming-hua. The principle and practice of high-speed electroplating: “liquid flow method” electroplating[J]. Machinery, 1979(8): 18-23.
- [15] 尚元艳, 穆海玲. 采用旋转柱形电极研究温度对甲基磺酸镀锡的影响[J]. 电镀与涂饰, 2016(9): 460-464.
SHANG Yuan-yan, MU Hai-ling. Study on the effect of bath temperature on methanesulfonic acid tinning by using a rotating cylinder electrode[J]. Plating and finishing, 2016(9): 460-464.
- [16] 张著, 郭忠诚, 龙晋明, 等. 电流密度对甲基磺酸盐电沉积亚光锡的影响[J]. 材料工程, 2012(4): 76-81.
ZHANG Zhu, GUO Zhong-cheng, LONG Jin-ming, et al. Effects of current density on electrodeposited matt tin in methanesulfonate electrolytes[J]. Materials engineering, 2012(4): 76-81.
- [17] 朱晓东, 李宁, 黎德育, 等. 镀液流速对高速镀锌层粗糙度及织构的影响[J]. 电镀与环保, 2005(4): 12-17.
ZHU Xiao-dong, LI Ning, LI De-yu, et al. Effects of bath flow rate on the roughness and texture of high speed zinc coatings[J]. Electroplating & pollution control, 2005(4): 12-17.