

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2024.05.016

## 长形赫尔槽的应用

吴波<sup>1</sup>, 黎德育<sup>1\*</sup>, 丁峤<sup>1</sup>, 武锦辉<sup>1</sup>, 许荣国<sup>2</sup>, 李宁<sup>1</sup>

(1. 哈尔滨工业大学 化工与化学学院, 黑龙江 哈尔滨 150001;

2. 南京宁美新材料科技有限公司, 江苏 南京 210000)

**摘要:** 本文介绍了阴极长为200 mm的长型赫尔槽的使用情况, 详细描述了500 mL和430 mL两种长型赫尔槽的结构尺寸和电流分布情况。以氯化钾镀锌为例, 给出了长型赫尔槽在分析添加剂成分对电镀影响方面的应用, 并介绍了相关试片的分析方法。

**关键词:** 长型赫尔槽; 电流分布; 氯化钾镀锌

**中图分类号:** TQ153.14

**文献标识码:** A

## Application of long Hull cell

Wu Bo<sup>1</sup>, Li Deyu<sup>1\*</sup>, Ding Qiao<sup>1</sup>, Wu Jinhui<sup>1</sup>, Xu Rongguo<sup>2</sup>, Li Ning<sup>1</sup>

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

China; 2. Nanjing Ningmei New Material Technology Co., Ltd., Nanjing 210000, China)

**Abstract:** This article introduced the use of a long Hull cell with a cathode length of 200 mm, and provided structural dimensions and current distribution of long Hull cells with 500 mL and 430 mL. Taking potassium chloride zinc plating as an example, the application of the long Hull cell in analyzing the influence of additive components on electroplating is given, and the analysis methods of related experimental samples are introduced.

**Keywords:** long Hull cell; current distribution; potassium chloride zinc plating

赫尔槽是电镀领域的重要实验设备, 具有多种重要用途。它可以观察不同电流密度下的镀层外观、研究电解液中的不同成分对镀层质量的影响、选择合适的工艺参数(如电流密度、温度、pH等)和分析电镀故障的成因<sup>[1-3]</sup>。此外, 赫尔槽还可用于测定镀液的分散能力、覆盖能力以及其它镀层性能(如整平性、脆性、内应力等)<sup>[4]</sup>。赫尔槽测试是电镀工艺综合指标的反映, 在电镀领域中发挥着不可替代的作用<sup>[5]</sup>。

标准赫尔槽容积为267 mL, 阴极长100 mm, 国内对标准赫尔槽有着深入的研究<sup>[6-8]</sup>。但是随着对

镀层质量的要求越来越高, 对添加剂性能表征也更为严格。近年来, 添加剂供应商及电镀厂商经常采用长型赫尔槽对锌、锌合金、镍、锡等镀液进行深入研究。长型赫尔槽的阴极为200 mm, 其覆盖的电流密度范围为0.001~5 A/dm<sup>2</sup>。因此, 使用长型赫尔槽可以观察到更宽泛的电流密度, 尤其更容易观察到低电流密度下的性能表现, 已经成为锌及锌合金镀液性能的基本表征方法。此外, 在合金电镀方面, 长型赫尔槽也具有较大优势。由于合金电镀往往容易随电流密度及镀液成分的变化产生显著变化, 长型赫尔槽可以针对低电流密度区进行深入研究。在

收稿日期: 2023-04-28

修回日期: 2024-01-24

作者简介: 吴波(1965—), 男, 高级工程师, email: 45208122@qq.com

\*通信作者: 黎德育, email: lideyu@hit.edu.cn

德国,已经有标准 DIN50957-2-2019 对长型赫尔槽进行描述<sup>[9]</sup>。然而国内尚未看到长型赫尔槽的公开介绍。本文对长型赫尔槽的结构及电流密度分布进行了介绍,并给出了氯化钾镀锌的应用实例。

## 1 长型赫尔槽结构

文献报道了两种阴极长 200 mm 的赫尔槽结构,其内部尺寸以及镀液参数见表 1、图 1 和图 2。

表 1 长型赫尔槽尺寸

Tab.1 The dimensions of the long Hull cell

规格	梯形上底/mm	梯形下底/mm	阳极边/mm	阴极边/mm	槽高/mm	溶液高度/mm	镀液容积/mL
500 mL 型	65	251	65	201	65	50	500
430 mL 型	48	239	65	201	65	46	430

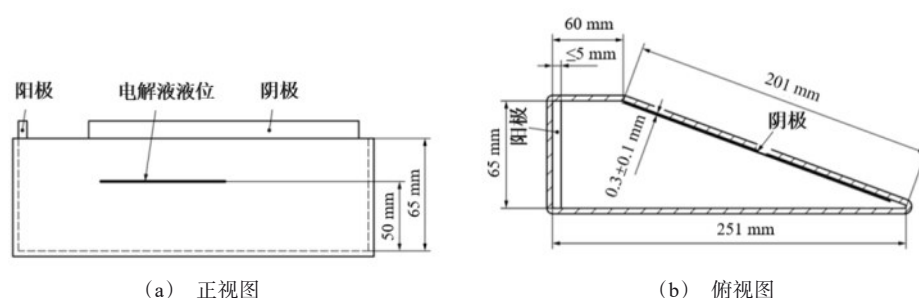


图 1 500 mL 长型赫尔槽结构尺寸

Fig.1 Structural dimensions of 500 mL-long Hull cell

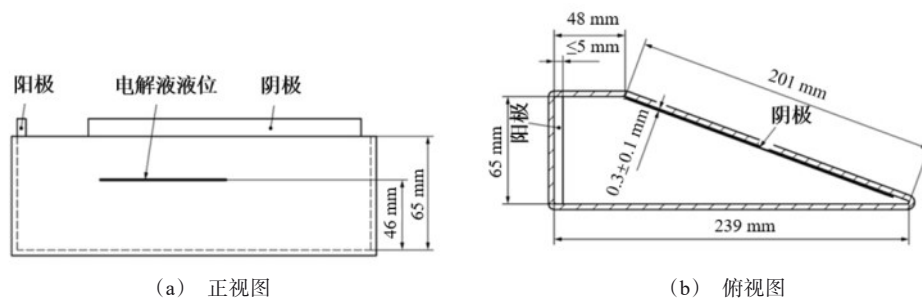


图 2 430 mL 长型赫尔槽结构尺寸

Fig.2 Structural dimensions of 430 mL-long Hull cell

长型赫尔槽阴极片的记录区域与标准赫尔槽类似,其位置如图 3 中的区域 1 所示。

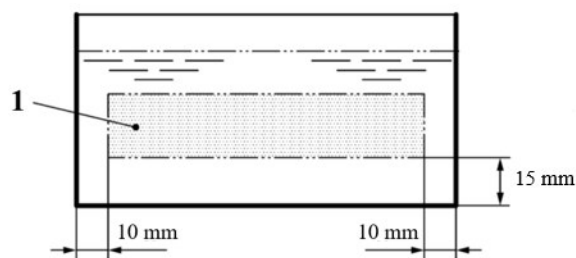


图 3 试片的记录区域

Fig.3 Recording area of experimental samples

该区域距离左右边缘各 10 mm,距离底部 15 mm,记录区域宽度为 10 mm。此外,在距底部边缘  $(2.5 \pm 0.2)$  cm 的水平线上,均匀地选取 10 个点用于分析镀层厚度及合金成分的分布情况。

## 2 赫尔槽阴极电流密度分布情况

West A.C.<sup>[10]</sup>采用 Schwarz-Christoffel 变换的保角映射方法,计算出了梯形槽阴极处电流密度分布情况的通用公式。依据该公式可以得到不同赫尔槽的电流密度分布情况。不同规格的赫尔槽电流密度分布公式如下:

267 mL 标准赫尔槽:

$$j_x = j_{\text{avg}} \cdot (1.733 - 0.763a) \cdot a^{1.273} / (1-a)^{0.359}$$

$$1 \text{ A}, j_{\text{avg}} = 2 \text{ A/dm}^2 \quad (1)$$

500 mL 长型赫尔槽:

$$j_x = j_{\text{avg}} \cdot (3.309 - 2.118a) \cdot a^{3.770} / (1-a)^{0.441}$$

$$1 \text{ A}, j_{\text{avg}} = 1 \text{ A/dm}^2 \quad (2)$$

430 mL 长型赫尔槽

$$j_x = j_{\text{avg}} \cdot (3.302 - 2.1085a) \cdot a^{3.770} / (1-a)^{0.441}$$

$$1 \text{ A}, j_{\text{avg}} = 1.09 \text{ A/dm}^2 \quad (3)$$

式中:  $x$  为至阴极近端的距离 (cm);  $j_x$  为  $x$  处局部电流密度 ( $\text{A/dm}^2$ );  $a = 1 - x/10$ ;  $j_{\text{avg}}$  为阴极片的平均电流密度 ( $\text{A/dm}^2$ )。

通过以上公式,对长型赫尔槽的初级电流密度  $j_x/j_{\text{avg}}$  与至阴极近端距离  $x$  之间的关系进行计算,作图得到图 4。500 mL 与 430 mL 两种长型赫尔槽的初级电流密度  $j_x/j_{\text{avg}}$  分布曲线是基本重叠的,表明这两种槽型结构的电流分布规律是一致的。

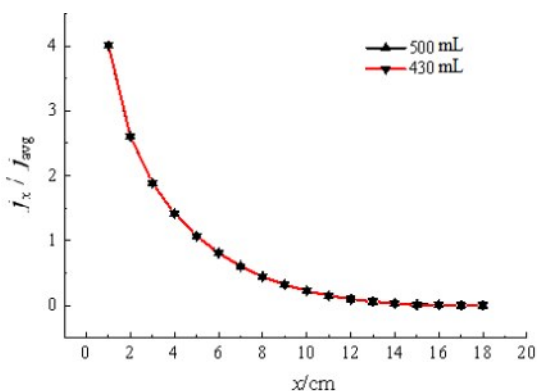
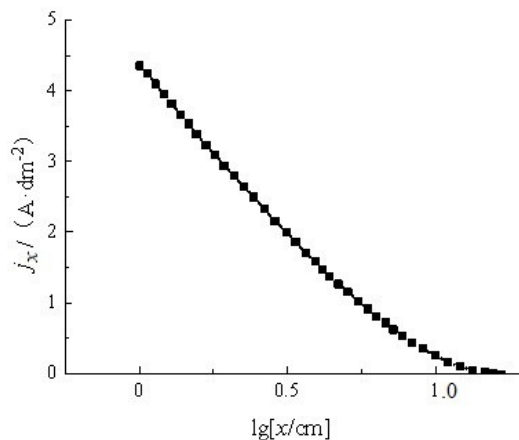


图 4 长型赫尔槽的初级电流密度  $j_x/j_{\text{avg}}$  与至阴极近端距离的关系

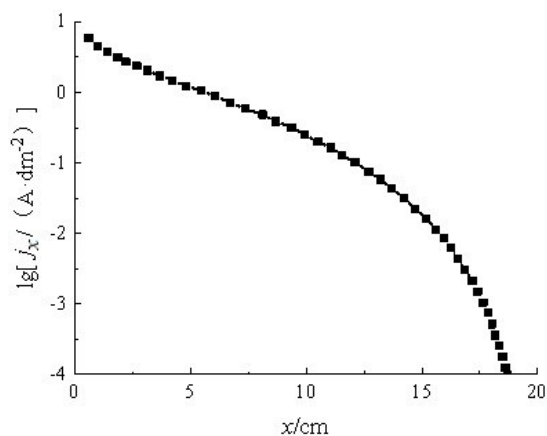
Fig.4 The relationship between the primary current density  $j_x/j_{\text{avg}}$  and the distance to the near cathode of the long Hull cell

图 5 是 500 mL 长型赫尔槽在电流为 1 A 时的电流密度分布情况。可以观察到在 1~8 cm 范围内,电流密度与距离基本呈线性关系;大于 8 cm 则偏离线性关系,对应的电流密度急剧降低。在 267 mL 赫尔槽中,电流密度与距离的关系则基本符合线性关系,所以长型赫尔槽能更好地观察低电流密度区的电流分布情况。

相对于 430 mL 赫尔槽,500 mL 赫尔槽的设计优点为:对电镀过程中添加剂的使用和消耗计算及补充更加容易方便。500 mL 赫尔槽的镀层高度刚



(a) 距离取对数



(b) 电流值取对数

图 5 500 mL 长型赫尔槽电流密度分布情况

Fig.5 Current density distribution of 500 mL-long Hull cell

好为 50 mm,其平均电流密度  $j_{\text{avg}}$  刚好与电流强度数值相等。阴极上至阴极近端不同距离的电流分布值见表 2,以便对比。500 mL 及 430 mL 长型赫尔槽的电流密度尺如图 6 所示。

标准赫尔槽和长型赫尔槽在光亮镀镍 1 A 电流下的对比试片如图 7 所示。依据经验公式计算可知,267 mL 赫尔槽在至阴极距离 9 cm 以后,即电流密度  $0.1 \text{ A/dm}^2$  以下,误差较大,其计算的电流密度值对比能力不强。267 mL 赫尔槽试片中,在  $0.1 \text{ A/dm}^2$  电流密度之后,逐渐进入漏镀区,但一直到边部仍有镀层。在 430 mL 赫尔槽试片中,可以清楚地看到在  $0.2 \text{ A/dm}^2$  左右开始进入漏镀区, $0.1 \text{ A/dm}^2$  处已经没有镀层<sup>[7]</sup>。

表2 长型赫尔槽阴极上的电流分布

Tab.2 Current distribution in the long Hull cell cathode

至阴极近端 的距离/cm	$j_x/(\text{A}\cdot\text{dm}^{-2})$					
	500 mL 长型赫尔槽			430 mL 长型赫尔槽		
	I/A			I/A		
	1	2	3	1	2	3
1	4.0100	8.0200	12.0300	4.3700	8.7400	13.1100
2	2.6000	5.2000	7.8000	2.8400	5.6800	8.5200
3	1.8900	3.7800	5.6700	2.0600	4.1200	6.1800
4	1.4200	2.8400	4.2600	1.5400	3.0800	4.6200
5	1.0700	2.1400	3.2100	1.1700	2.3400	3.5100
6	0.8100	1.6200	2.4300	0.8800	1.7600	2.6400
7	0.6100	1.2200	1.8300	0.6600	1.3200	1.9800
8	0.4500	0.9000	1.3500	0.4800	0.9600	1.4400
9	0.3200	0.6400	0.9600	0.3500	0.7000	1.0500
10	0.2200	0.4400	0.6600	0.2400	0.4800	0.7200
11	0.1500	0.3000	0.4500	0.1600	0.3200	0.4800
12	0.0980	0.1960	0.2940	0.1100	0.2200	0.3300
13	0.0590	0.1180	0.1770	0.0650	0.1300	0.1950
14	0.0330	0.0660	0.0990	0.0360	0.0720	0.1080
15	0.0170	0.0340	0.0510	0.0180	0.0360	0.0540
16	0.0070	0.0140	0.0210	0.0080	0.0160	0.0240
17	0.0030	0.0060	0.0090	0.0030	0.0060	0.0090
18	0.0006	0.0012	0.0018	0.0005	0.0001	0.0015

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
1A	4	3.25	2	1.5	1.2	1	0.8	0.6	0.5	0.4	0.3	0.2	0.1	0.05	0.01	0.001			
2A	8	6	5	4	3	2	1.6	1.2	1	0.8	0.6	0.4	0.2	0.1	0.02	0.002			
3A	12	9	6	4.5	3.5	3	2.4	1.8	1.5	1.2	0.9	0.6	0.3	0.15	0.03	0.003			
5A	20	15	10	7.5	6	5	3.5	3.0	2.5	2	1.5	1	0.5	0.25	0.05	0.005			

(a) 500 mL 赫尔槽阴极电流密度分布尺

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
1A	4	3	2	1.5	1	0.8	0.6	0.5	0.4	0.3	0.2	0.1	0.05	0.01	0.001				
2A	8	6	4	3	2	1.6	1.4	1	0.8	0.6	0.4	0.2	0.1	0.02	0.002				
3A	12	9	6	4.5	3	2.4	2.1	1.5	1.2	0.9	0.6	0.3	0.15	0.03	0.003				
5A	20	15	10	7.5	5	4	3.5	2.5	2	1.5	1	0.5	0.25	0.05	0.005				

(b) 430 mL 赫尔槽阴极电流密度分布尺

图6 长型赫尔槽电流密度尺

Fig.6 Long Hull cell current density ruler

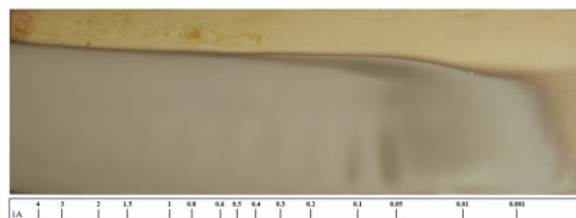
### 3 长型赫尔槽在氯化钾镀锌中的应用

氯化钾镀锌液具有操作温度范围宽,阴极电流效率高,分散能力及深镀能力强,镀层细密、均匀、内应力小等特点。在研究氯化钾镀锌液中使用长型赫尔槽能够更加针对性地研究添加剂不同组分的性能。

针对氯化钾镀锌赫尔槽研究可以按下面顺序进行,其中基础液为氯化锌+氯化钾+硼酸。



(a) 250 mL 标准赫尔槽试片



(b) 500 mL 长型赫尔槽试片

图7 光亮镀镍 1 A 电流赫尔槽试片照片 (标尺为对应的电流密度)

Fig.7 Photos of bright nickel-plated 1 A current Hull cell experimental samples (the scale indicates the corresponding current density)

- (1)基础液+柔软剂
- (2)基础液+柔软剂+光亮剂,打比对片
- (3)1 A, 30 min 消耗
- (4)1 A, 10 min 打样,打比对片
- (5)补柔软剂
- (6)补光亮剂
- (7)1 A, 30 min 消耗
- (8)1 A, 10 min 打样,打比对片

第3、4步是确认柔软剂、光亮剂的消耗情况,第5、6步是补加柔软剂、光亮剂后进一步确认其消耗量,验证添加剂的补加量是否合理。之后重复5~8步,可以模拟生产过程中添加剂的消耗和补加情况。图8给出了氯化钾镀锌长型赫尔槽阴极片的照片,从图8(b)可以看到氯化钾镀锌液在0.001 A/dm<sup>2</sup>甚至更低的电流密度下,都能够得到光亮镀层。

为了确定氯化钾镀锌液的分散能力,可以在试片镀层覆盖的中间线上,按照前文测试方法取点,进行电解测厚或X荧光测厚。对氯化钾镀锌进行1 A 10 min 打片后,其膜厚范围一般如表3所示。

针对氯化钾镀锌赫尔槽片,一般采用长型赫尔槽进行打片,控制电流为1 A,时间为10 min。对于实验得到的赫尔槽试片,可以从时间、pH值、电流、高区、中区、低区、背面的次高区和次低区、黑线带、

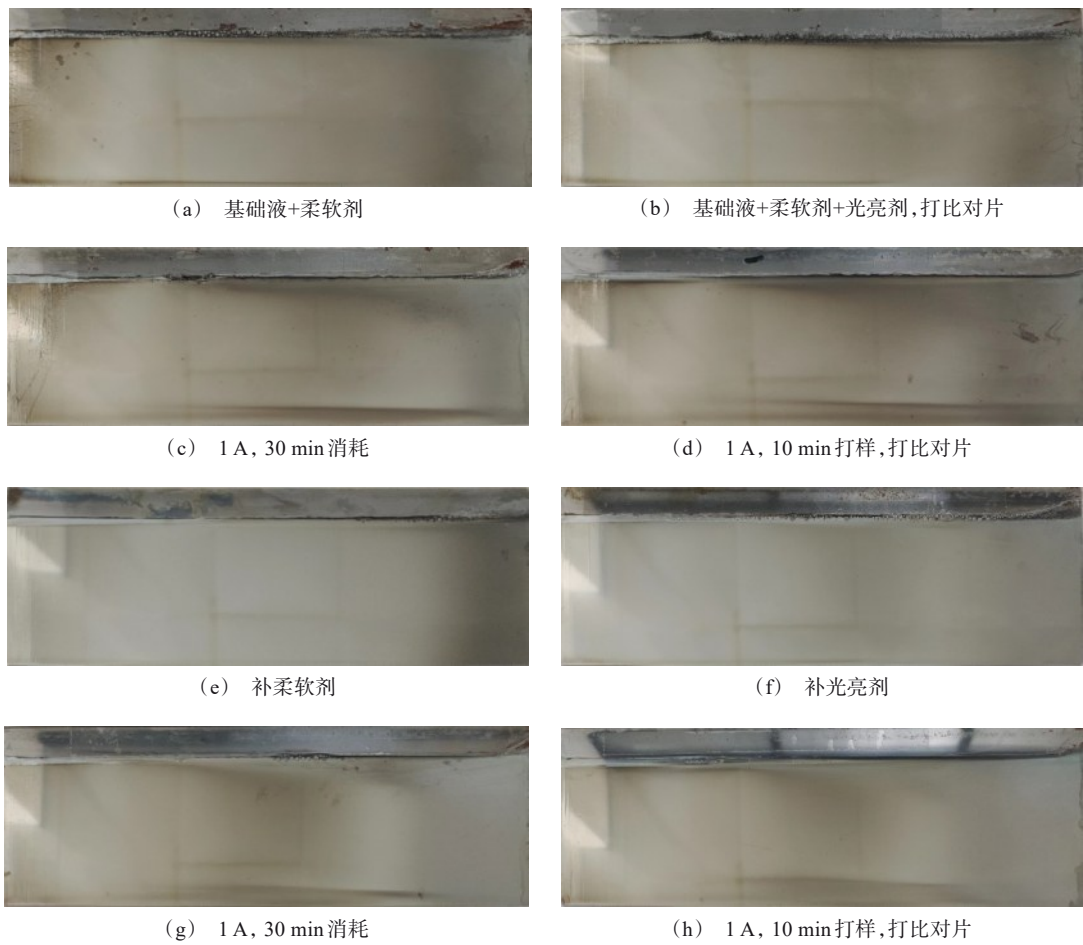


图 8 氯化钾镀锌长型赫尔槽试片打样实例

Fig.8 Example of long Hull cell experimental samples in potassium chloride zinc plating bath

表 3 500 mL 长型赫尔槽不同位置镀层厚度

Tab.3 Coating thickness at different positions of 500 mL long Hull cell

测试位置/cm	膜层厚度/ $\mu\text{m}$
1	6-7
3	5-6
5	3-4
7	2-3
9	1-2
11	0.8-1.2
13	0.5-0.7
15	0.3-0.5
17	0.1-0.3
19	0.01-0.1

液面黑线带、双线带、虚镀区等多个方面来进行比较分析。可做如下分析:

(1)高区:若试片出现高区烧焦的情况,则表明主盐成份浓度较低;若高区发雾,则表明光亮剂(主光亮

剂)浓度过高;若高区有条纹,表明金属杂质较多。

(2)中区:若测试样品的中间区域不亮,且亮区和非亮区界限清晰时,表明导电盐或光亮剂的含量不足,需进一步排查。



(3)低区:若试片低区出现发黑发暗的情况,原因可能是导电盐含量和光亮剂含量不足、金属杂质较多。

(4)背面的次高区:次高区光亮区越宽,说明镀液的走位能力越好。如果次高区光亮区的范围小于1 cm,说明镀液的走位性能不佳,光亮剂和导电盐含量较低。

(5)背面的次低区:当背面的次低区无镀层时,说明铅杂质过多或导电盐和光亮剂含量不足,需进一步排查。

(6)黑线带:在试片的背面可能会出现一条孤型黑线带。当有机物过量、光亮剂和柔软剂比例不平衡、柔软剂不足时,就会出现这种情况。背面的黑线带应该越淡越细越好。

(7)液面黑线:试片正面上如有和液面平行的一条黑线,则说明光亮剂过量。

(8)双线带:若在试片的背面出现两条孤型的黑线带,则说明导电盐严重不足,有机物含量过多。

(9)虚镀区:该区域出现在试片的背面,位于孤型黑线带里面。若出光钝化后虚镀层消失,则说明镀液中某些成份的含量存在问题,如主盐成份含量较低、导电盐含量过高或光亮剂过量。

## 4 结语

与传统的赫尔槽相比,长型赫尔槽具有更宽泛的电流密度区间,可以非常方便地判断镀液在低电流密度区的表现情况以及镀液的深镀能力。通过对长型赫尔槽的详细比较及实例分析,能够更加高效

地进行添加剂的研发和现场故障的判定。

## 参考文献

- [1] 胡水莲,皮志超.一例电镀镍故障的原因分析和排除[J].电镀与精饰,2020,42(9):46-48.
- [2] 刘德林,黄伟明.用赫尔槽实验分析PCB电镀铜电解液光泽剂[J].印制电路信息,2014(9):21-24.
- [3] 王思醇,李文明,岑廷刺.基于赫尔槽试验原理的深孔零件镀层质量控制方法[J].电镀与涂饰,2019,38(5):218-223.
- [4] 赵明,汪长,方代号,等.滚镀碱性锌镍合金低电区沉积速率改善方案的探讨[J].电镀与精饰,2023,45(9):78-84.
- [5] 袁诗璞.第十七讲——赫尔槽试验(一)[J].电镀与涂饰,2010,29(3):41-42.
- [6] 梅天庆.对霍尔槽阴极电流分布规律的再研究[J].电镀与环保,2000(5):1-5.
- [7] 刘仁志.霍尔槽试验的可比性与重现性[J].表面技术,1999(4):29-32.
- [8] 张昭,刘毅强,舒余德,等.无限微元法求霍尔槽初级电流分布[J].电镀与环保,1999,19(4):12-15.
- [9] Deutsches Institut für Normung. DIN 50957-2-2019 Testing of electrolytes used for electro-deposited metallic coatings - test involving electrodeposition - Part 2: Special test cells[S]. Berlin: Deutsches Institut für Normung, 2019.
- [10] West A C, Matlosz M, Landolt D. Primary current distribution in the Hull cell and related trapezoidal geometries [J]. Journal of Applied Electrochemistry, 1992, 22 (3): 301-303.