

# 锌酸盐镀锌工艺的维护与管理(下)

张立茗

## 三、锌酸盐镀锌的阳极材料及有关问题

不少人对阳极注意却不够,如:阳极的形状、纯度、加工方式和工作状态等。理想的镀锌阳极应具有下列条件:

- 1.阳极纯度高(日本镀锌阳极纯度达99.997%)。晶粒细小、电镀过程中能均匀溶解、尽可能少地产生阳极泥渣。
- 2.阳极溶解不产生有害反应和尽可能少的可溶性杂质。
- 3.能通过较高的电流密度和具有较高的电流效率。不致使阳极钝化而对有机添加剂产生氧化反应。

如前所述,尽管我们注意了镀液中各组份的纯度,如果由于使用的锌阳极不纯,就会造成一个永久性的金属杂质来源。即槽液处理好了以后,马上又坏了。

目前,国内的锌锭纯度是较高的。表四是各类锌牌号金属杂质含量,

表四 各类锌锭金属杂质含量(根据GB470—64)

锌的牌号	Zn不小于 (%)	Pb不大于 (%)	Fe不大于 (%)	Cd不大于 (%)	Cu不大于 (%)	杂质总和不大于 (%)
Zn—01	99.995	0.003	0.001	0.001	0.0001	0.005
Zn—1	99.99	0.005	0.003	0.002	0.001	0.01
Zn—2	99.96	0.015	0.010	0.010	0.001	0.04
Zn—3	99.90	0.05	0.02	0.02	0.002	0.10

因为锌熔点低(419℃),大部分锌阳极采用铸造的办法。铸造阳极较轧制阳极具有更多的阳极泥渣。因为铸造过程中阳极锌易受污染。使用铁锅熔锌,铁易带入锌阳极中;使用耐火坩锅,则硅、镁、铝易带入锌中。特别是硅危害大,它易使阳极发生钝化。

铁模浇铸的阳极晶粒较细。因它比砂模传热快,降温迅速,凝固时间短,使晶粒在短时间内来不及长大。有的电镀车间镀种较多,自己制造阳极,往往采用一个铁模,这是不允许的。我们认为铸锌阳极应用专用铁模。此模不可用来浇铸其它金属。

有的工厂为了减少阳极泥渣,使用了阳极袋。我们觉得没有必要。由于溶液离子扩散受到影响,锌大量变成 $Zn^{+2}$ 。 $Zn^{+2}$ 包围在锌阳极表面,使氧化不完全。阳极挂钩应采用铜材,与锌接触处应用螺钉紧固。否则会造成接触不良(因为阳极上有 $O_2$ 析出时带出的碱液风化后使导电能力变差)。

在锌酸盐镀锌溶液中,一般 $Zn^{2+}$ 浓度会增加,特别是在夏季。由于在不含有任何络合剂的锌酸盐电解液中允许使用铁阳极,一般工厂是采取锌+铁联合使用的原则。但这样做,

由于锌阳极电位负，易于溶解（溶解电位低），铁阳极不起作用。只有当锌板钝化时，铁阳极才起作用。最好的办法是轮换使用锌阳极和铁阳极。以控制溶液中的锌离子浓度。

有些工厂反映，锌酸盐镀锌液开始镀不好，要镀几槽才好。关于这个问题是由于 $Zn^{2+}$ 浓度分层所致。溶液下端 $Zn^{2+}$ 浓度高，上面则浓度低（化学分析应取上、中、下的平均值）。正常阳极溶解时，阳极下端有 $Zn^{2+}$ 流。由于 $Zn^{2+}$ 比重大，阳极上溶解下来的 $Zn^{2+}$ 往下沉。所以开始电镀时应将镀液稍许搅动一下。

#### 四、金属杂质的污染及其除去方法

锌酸盐镀液受铁、铜、铅、铬等重金属离子影响较大。它们在锌酸盐镀液中的允许含量远比氰化镀锌要低。这些重金属离子可以通过化学药品、不纯阳极、不严格的操作等多种途径带入镀液，如铅常从 $ZnO$ 带入，铁常从 $NaOH$ 带入。因此，要求配槽液时对化学药品要进行检验。宜用工业一级品。锌阳极要求99.9%以上纯度。余下0.1%的杂质也应进行分析，不能含有十分有害的元素。此外，由于操作不谨慎，管理不严格，也可带进铜、镍、铬等有害金属杂质。它们对锌酸盐镀锌所造成的有害影响是很大的。有时这些金属杂质在电镀时所表现的危害并不明显，但待钝化或放置一段时间后，镀层就会恶化（变色或脆性）。

在原DPE工艺中，由于加入有三乙醇胺，它可以络合铁和其它有害金属离子。一般工厂若不经常进行低电流处理，槽液中的含铁量可高达几十或数百毫克/升。这不仅会增加镀层脆性，还会使镀层表面起雾，除氢后镀层变黑，钝化后经较长时间存放时镀层从彩虹变青蓝、严重的变紫红。在加有三乙醇胺的DPE溶液中，用锌粉处理槽液来消除铁的污染是毫无效果的。即使是用低电流密度进行处理（ $D_k = 0.1 \sim 0.2$ 安/分米<sup>2</sup>），也要通过一定的电量后才有效果（当含铁为30毫克/升时，通电6安时/升约可使铁离子含量降低一半）。

然而对于使用ZB-80光亮镀锌工艺的电解液，即使存在着铜、铁、铝等有害金属杂质，使用锌粉处理或无氰镀锌专用活性炭LH-O2处理都会收到明显的效果。在这里特别需要指出的是，在使用锌粉处理时，加入锌粉后应立即搅拌，大约一小时后用过滤机进行过滤。切勿停留长时间，更不要采取隔夜静置过炭的办法，因为这样做金属杂质会再度溶解进入镀液，形成二次污染。金属不纯物的影响及除去方法如表五所示：

表五 金属不纯物的影响及其除去方法

不纯物	允许含量 (毫克/升)	故障现象	除去方法
六价铬	1以下	高电流密度端起雾，呈棕灰色，含量较高时，电流效率下降	用保险粉处理但效果不长久
铅	5以下	硝酸出光有黑色条纹，钝化后不亮，低电流密度呈黑灰色，均镀能力下降	锌粉处理或活性炭处理
铜	10以下	硝酸出光发黑，低电流区呈灰黑色，光泽不良，加速阳极溶解	锌粉处理或活性炭处理
铁	10以下	二次加工性差，钝化变色结合力差，镀层脆性增大，镀层起雾，发黑	锌粉处理或活性炭处理
镍	10以下	镀层发脆，易产生条痕	低电流电解处理 $D_k = 0.1 \sim 0.2$ 安/分米 <sup>2</sup>

当锌酸盐镀锌液中含有铜、铁、铅、铬等有害金属离子时,采用锌粉或无氰镀锌专用碳LH—02处理,对原DPE工艺与ZB—80光亮镀锌工艺的处理效果,如表六所示:

表六 利用锌粉和专用活性炭处理镀液有害金属离子试验结果

处 理 方 法		处理后的结果 (毫克/升)	镀 液 中 金 属 杂 质 类 别			
			铁	铜	铅	铬
原DPE—Ⅰ	未处理	正常槽液含量	1.2	0.5	1	<0.5
		加有金属杂质后含量	31	17.5	20.5	6.25
镀锌工艺	处理后	锌粉处理	31	16	18.75	7
		专用碳处理	20	0.7	0.9	6.5
ZB—80	未处理	正常槽液含量	1.1	0.5	1	<0.5
		加有金属杂质后含量	29	17.5	14.5	5.25
光亮镀锌工艺	处理后	锌粉处理	3.5	3.2	9.6	4.3
		专用碳处理	0.6	0.45	0.9	3.75

(分析仪器采用WFD—YZ原子吸收光谱)

从表中结果来看,因原DPE—Ⅰ工艺中加入了三乙醇胺络合剂,锌粉处理效果差,对铁几乎无作用。若用专用活性炭处理,铜、铅可以有效除掉,对铁的效果仍然很差。但在没有络合剂的ZB—80光亮镀锌镀液中,无论采用锌粉处理还是专用碳LH—02处理,除对铬离子无效外,均有明显作用。

我们曾应用开封市电镀化工厂生产的新型“碱性镀锌液净化剂CK—778”进行净化处理,收到了较好的效果。现分述如下:

1. 实验室工作: 在原DPE—Ⅰ工艺与ZB—80工艺镀锌液中加入金属杂质:

原DPE—Ⅰ工艺:

ZnO 12~15克/升

NaOH 110~130克/升

T.E.A 20毫升/升

DPE—Ⅰ 4~6毫升/升

ZB—80工艺

ZnO 10~12克/升

NaOH 100~120克/升

DPE—Ⅰ 4~6毫升/升

ZB—80 2~4毫升

铁以 $\text{FeSO}_4$ 形式、铜以 $\text{CuSO}_4$ 形式、铅以 $\text{Pb}(\text{Ac})_2$ 形式、铬以 $\text{CrO}_3$ 形式加入。金属杂质加入后,我们加入CK—778 0.1~1.2克/升,搅拌一小时。停止搅拌后,立刻进行过滤。结果如表七所示:

表七 利用CK-778处理无氰镀锌液有害金属离子实验结果

处理前后 含量	金属杂质 类别	铁(毫克/升)			铜(毫克/升)			铅(毫克/升)			铬(毫克/升)		
		受污染	处理后	处理效率	受污染	处理后	处理效率	受污染	处理后	处理效率	受污染	处理后	处理效率
	工艺类别												
ZB-80  光亮镀锌	第一次	80.5	1	98%	34.5	0.5	98%	40.5	2.5	94%	18	2	89%
	第二次	22	1.5	93%	14.6	0.7	95%	5	1.9	83%	5	0.33	93%
	第三次	30	1.04	97%	41	0.63	98%	17.5	1.65	91%	14	1.19	91%
原DPE-Ⅰ工艺	第一次	37	4.88	87%	34.6	1.56	95%	8.75	1.9	78%	15	6.3	58%
	第二次	22	1.84	91%	14.6	0.8	95%	5	1.9	83%	5	1.93	61%

## 2. 现场镀锌液试验:

我们除了对ZB-80工艺、原DPE-Ⅰ工艺进行了多次实验室工作外, 还去现场取了两工厂的镀锌液。一个是已生产了若干年的原DPE-Ⅰ工艺, 另一个是氰化镀锌工艺。均按上述的CK-778加入量及处理方法进行处理, 所得结果如表所示:

处理前后 含量	金属杂质 类别	铁(毫克/升)			铜(毫克/升)			铬(毫克/升)			铅(毫克/升)		
		受污染	处理后	处理效率	受污染	处理后	处理效率	受污染	处理后	处理效率	受污染	处理后	处理效率
	工艺类别												
原DPE-Ⅰ工艺		155	18	88%	1.6	0.74	54%	3	1.75	42%	3.63	2.25	38%
高氰镀锌工艺		218	214	2%	40.8	25	36%	33	2.55	92%	19.25	18.75	3%

从CK-778对高氰镀锌液中有害金属杂质的处理情况来看, 仅对铜、铅有一定效果, 其它不甚明显。

从以上结果来看, CK-778净化剂对于不含任何络合剂的锌酸盐镀锌液中铁、铜、铅、铬的去除, 均有明显的效果。我们并不拘泥于每次的处理有效率, 但统计地看杂质下降的趋势, 足以说明处理是有效的。不仅如此, 即使对三乙醇胺不太多的老DPE-Ⅰ工艺的镀液中四种有害金属离子, 也有较好的处理效果。这对于当前大量应用的DPE-Ⅰ老工艺不能不说是一个行之有效的办法。特别是对于铁的处理效果已很感满意。至于每次处理结果有些差异

以及现场与实验室有差异,这与每次的操作、搅拌是否彻底,是否及时过滤,均有一定的关系。一般说来,实验室镀液少,搅拌充分,过滤及时,效果较好。工厂的镀液多达几千升,加入CK-778后应使其与镀液充分接触。所以,强力搅拌是必须的。搅拌后应在2~3小时内立即进行过滤。

关于有机添加剂分解产物,用专用碳进行吸附除去,效果是明显的。一般工厂可以每个月处理一次(加入量为4~6克/升)。能用装有专用活性炭的循环过滤系统处理则效果更佳,这样,废水的COD值就不会增加。

锌酸盐镀液由于吸收空气中的二氧化碳气使碳酸根离子不断增加。如果 $\text{Na}_2\text{CO}_3 < 30$ 克/升,可使阳极溶解稳定,溶液中锌离子浓度也稳定。但是 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 含量 $> 60$ 克/升时,会导致电流效率下降以及与光亮剂共析,使光亮剂使用寿命缩短。一般工厂通过冷冻方法清除 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 。

硝酸根离子对锌酸盐镀液是有害杂质( $< 3$ 克/升)。它的加入使阴极电流下降,均镀能力变劣。少量的 $\text{NO}_3^-$ 可以通过电解在阴极上还原除去。

## 五、关于锌酸盐镀锌层的起泡问题

锌酸盐镀锌溶液管理得不好时,不象氰化镀锌那么可靠。日本与我国应用这类电解液较多,都曾发生过镀层起泡的现象。有时镀件很好,但放置了一段时间以后,镀层上产生小泡,特别是在电流密度比较大的部位。OXY公司有人认为在钢上镀锌开始时由于钢铁上氢超电势低,氢气析出很多,因而沉积速度较慢。随着电镀时间的增长,氢在锌上的超电势较高,析氢减少,阴极效率增加,于是最初渗入钢铁基体里的氢复合成氢分子,局部形成很大氢气压。如果电沉积的锌层过于致密、细致、孔隙甚少时,被包围在镀层中的氢气就无法逸出。局部很大的氢压就可使镀层形成小泡。特别是当镀层与基体结合力差时更为严重。因此,锌酸盐镀锌工艺要求严格的镀前处理。此外,阳极性锌镀层存在一定空隙并不见得是一件不好的事。通过七、八年的生产实践证明,镀层起泡与某些因素有关。首先,最重要的是添加剂和光亮剂的质量。若选用添加剂不恰当或用量过多,或者使用了太多的阳离子光亮剂,就会造成镀层夹杂严重,使镀层应力加大;阴极极化太大,使初始状态渗氢过多;也因为极化太大,镀层过于致密,无孔,易造成镀层起泡。

在生产中各类添加剂均应采取少加勤加的办法。对于工作较久的镀槽,由于时间长,添加剂的分解产物积累很多,应定期或连续循环用活性碳吸附。现在有的工厂镀锌电解液开始采用循环过滤,这无疑对清除添加剂的积累物会有帮助。

工艺规范的改变对镀层起泡亦有较大影响,如电镀的工作温度太低( $< 10^\circ\text{C}$ ),锌离子浓度太高( $> 15$ 克/升),电流密度开得太大,均能使镀层起泡的倾向加大。生产实践中应注意碱锌比。一般 $\text{NaOH}/\text{Zn} = 11 \sim 12$ 。夏季操作 $\text{Zn}^{2+}$ 浓度可以高到12克/升,电流也可开大点。冬季控制 $\text{Zn}^{2+}$ 浓度为8克/升左右,电流也要开得小一些。此外,镀件带电入槽或使镀件进行阴极移动对保证镀层质量都十分有益。

镀前处理不良,如除油、除锈不彻底,均能引起基体与镀层结合力不好,也易使镀层产生起泡。对于特殊钢板,一定要用不同的前处理方法分别对待,表面光洁度很高的制品易产生起泡,必须加强阳极电解去油和镀前活化。

## 六、ZB—80光亮剂的使用问题

ZB—80 是锌酸盐镀锌溶液中配合各类胺—环氧系添加剂使用的合成光亮剂，它比各类芳香醛及其缩合物的使用寿命要长，可以与不同类型的极化型胺—环氧添加剂联用，如DPE—Ⅰ，DE、NJ—45等。其加入量与ZB—80工艺要求的一样。近年来，不少工厂低、中、高氰化镀锌溶液加入ZB—80光亮剂得到满意的光亮镀层。实践证明ZB—80这类光亮剂不仅用于锌酸盐溶液而且也用于氰化镀锌溶液。为了考察ZB—80的使用寿命，我们在镀液为10℃、20℃、30℃、40℃时作了几轮升温 and 降温的试验，不断通电，也不断加入ZB—80和DPE—Ⅰ予以调整（按ZB—80：DPE—Ⅰ=2：3初始加入，补加刚好相反）。当通电量达1000安时/升后，镀液及镀层性能仍能恢复到配液时的水平。统计计算，在20℃时，ZB—80的使用寿命约为10安时/毫升。当镀液温度低时，消耗较慢，其使用寿命大于10安时/毫升。而夏季作业时，光亮剂消耗较快。特别是那些没有冷却设施的滚镀槽，只好少加勤加了。

根据日本Dipsol公司的介绍，国外锌酸盐镀锌光亮剂的使用寿命也是10安时/毫升左右。表九是不同光亮剂的消耗量。

表九 不同光亮剂的使用寿命

光亮剂类型 \ 使用寿命	消耗量(毫升/千安时)
ZB—80	80—100
ZB—60R	100
NZ—65	100
54H	100

光亮镀锌工艺中，对光亮剂的使用量应严格控制，不可追求亮度过多加入，否则会导致夹杂严重，造成镀层脆性。对于添加剂、光亮剂的积累、分解产物应及时清除，否则镀层的性能将变劣。对于老DPE—Ⅰ工艺，因原镀液里有T.E.A，ZB—80光亮剂加入量2毫升/升即可。生产中应根据产品的几何形状及镀层的要求，合理选用添加剂与光亮剂的使用量。要求分散能力、深镀能力好的镀液，一般DPE—Ⅰ添加量可高一点（6～8毫升/升），ZB—80低一点（2毫升/升）。对光亮度有要求的产品，ZB—80可加到4毫升/升。DPE—Ⅰ的使用寿命比ZB—80略高。积累和掌握加料经验，对稳定生产是十分重要的。

由于ZB—80光亮剂与国外同类产品如日本E—Udylite的ZB—80R，DipsoL的NZ—65在镀液性能方面较为相近。

ZB—80光亮镀锌除了分散能力与深镀能力比原DPE—Ⅰ工艺稍差外，无论在镀液其他性能或镀层物理性能以及维护管理等综合指标来看，都比原DPE—Ⅰ工艺要好。

本文在整理过程中曾得到南京汽车制造厂王秉初高级工程师的指导，在此表示衷心感谢。