

# 酸性钾盐镀锌在起动机表面翻新中的工艺研究

李华为 刘云丽

(化学系)

**摘 要** 本文较详细地介绍了酸性钾盐镀锌使起动机表面得以良好翻新的全部工艺流程及完成每步工艺所需要的化学配方,并探讨了电沉积中最佳工艺成份、工艺条件.该工艺分镀前预处理、电沉积、镀后处理三个过程.

**关键词** 酸性钾盐镀锌;起动机翻新

## 1 引言

据调查在美国有 80% 以上的汽车用的是翻新的起动机.翻新的起动机不仅无氟污染,而且具有优良的耐蚀性<sup>[1]</sup>、美观性和低氢脆性及良好的价格与防护性比值,因此酸性钾盐镀锌工艺在翻新业中倍受青睐.

目前主要采用的镀锌工艺是:热浸镀锌、硫酸盐镀锌法、碱性锌酸盐镀锌法与酸性钾盐镀锌法.在各种镀锌工艺中,锌酸盐是 80 年代的主流,新崛起的酸性钾盐镀锌,尽管是 80 年代初问世的,但它发展速度之快大有与锌酸盐并驾齐驱之势.这是由于它发展了铵盐的全部优点并克服了其缺点,充分显示了自己独特的性能.目前,我国的酸性钾盐镀锌,无论在研究和生产应用上都不亚于国外先进水平,从实际应用情况看,热浸镀锌法已显著减少,锌酸盐镀锌没有新的发展,实际上国内以用硫酸盐法与氯化物法居多.预计今后的防护电镀,锌酸盐镀锌体系有下降趋势,酸性钾盐镀锌体系将有较大发展.<sup>[2]</sup>

## 2 工艺流程

机械磨光→化学除油(碱式)→热水洗(60~70℃)→电解除油(阴阳联合除油)→热水洗(50~60℃)→除锈→清水洗→活化(弱酸浸蚀)→蒸馏水洗→电沉积→清水洗→出光→钝化(彩钝)→热水洗(50~60℃)→老化(60~70℃).

### 3 工艺规范

#### 3.1 碱式除油

|     |        |         |       |
|-----|--------|---------|-------|
| 烧碱  | 50 g/L | 十二烷基硫酸钠 | 1 g/L |
| 碳酸钠 | 50 g/L | 温度      | 80 ℃  |
| 硅酸钠 | 8 g/L  |         |       |

#### 3.2 电解除油

|         |         |      |                     |
|---------|---------|------|---------------------|
| 烧碱      | 30 g/L  | 电流密度 | 5 A/dm <sup>2</sup> |
| 结晶磷酸钠   | 40 g/L  | 温度   | 60 ℃                |
| 磷酸钠     | 40 g/L  | 阴极时间 | 7.5 min             |
| 硅酸钠     | 5 g/L   | 阳极时间 | 2.5 min             |
| 十二烷基硫酸钠 | 0.3 g/L |      |                     |

#### 3.3 除锈

|        |             |    |        |
|--------|-------------|----|--------|
| 盐酸     | 150—200 g/L | 温度 | 30 ℃   |
| 六次甲基四胺 | 2 g/L       | 时间 | 10 min |

#### 3.4 活化

|         |     |    |         |
|---------|-----|----|---------|
| 盐酸(体积比) | 5%  | 温度 | 室温      |
| 硫酸(体积比) | 10% | 时间 | 0.5 min |
| 硝酸(体积比) | 5%  |    |         |

#### 3.5 电沉积

|     |         |      |                       |
|-----|---------|------|-----------------------|
| 氯化锌 | 80 g/L  | 电流密度 | 2.5 A/dm <sup>2</sup> |
| 氯化钾 | 200 g/L | pH 值 | 5                     |
| 硼酸  | 30 g/L  | 温度   | 室温                    |
| 光亮剂 | 20 ml/L |      |                       |

#### 3.6 出光

|     |         |    |          |
|-----|---------|----|----------|
| 硝酸  | 40 ml/L | 铬酐 | 0.4 ml/L |
| 硫酸  | 10 ml/L | 时间 | 1 S      |
| 氢氟酸 | 3 ml/L  | 温度 | 室温       |

#### 3.7 钝化

|     |          |      |         |
|-----|----------|------|---------|
| 铬酐  | 1.5 g/L  | 温度   | 室温      |
| 添加剂 | 0.8 g/L  | 时间   | 0.5 min |
| 硝酸  | 0.5 ml/L | pH 值 | 2       |
| 冰醋酸 | 4 ml/L   |      |         |

## 4 实验结果与讨论

### 4.1 电沉积工艺成分对镀层的影响

#### 4.1.1 氯化锌的浓度

氯化锌浓度对镀件的影响如表 1 所示

表 1 氯化锌浓度的影响

| 实验次数 | 氯化锌含量(g/L) | 实验现象             |
|------|------------|------------------|
| 1    | 10~40      | 镀层很快被烧焦          |
| 2    | 40~70      | 镀层发暗,光亮性差        |
| 3    | 70~100     | 电沉积速度较快,且镀层均匀,光亮 |
| 4    | 100~130    | 镀速加快,但镀层较粗糙      |

氯化锌是锌离子的供给源,即镀液的主盐,其含量的高低对生产影响很大. 锌含量增大高于 100 g/L 时,允许的电流密度升高,阴极沉积速度加快,但此时由于阴极极化降低,分散能力与覆盖能力下降,镀层粗糙;而锌含量低于 70 g/L 时,阴极极化能力增大,允许的极限电流密度相应降低,镀层易烧焦,同时沉积速度也必将下降,因此氯化锌最适宜的浓度应控制在 70~100 g/L<sup>[3]</sup>.

#### 4.1.2 氯化钾的浓度

氯化钾浓度对镀件的影响如表 2 所示.

表 2 氯化钾浓度的影响

| 实验次数 | 氯化钾含量(g/L) | 实验现象      |
|------|------------|-----------|
| 1    | 150~180    | 镀层不均匀,不连续 |
| 2    | 180~220    | 镀层均匀,光亮   |
| 3    | 220~250    | 镀层很快被烧焦   |

氯化钾作为导电盐,可使镀液导电性能加强,阳极溶解加快. 氯化钾提供的氯离子与  $\text{Zn}^{2+}$  反应,生成不很稳定的  $[\text{ZnCl}_4]^{2-}$  络合物,使阴极极化作用得到提高,分散能力有所改善. 但当浓度低于 180 g/L 时,因导电不良,易形成海绵状镀层;当浓度高于 250 g/L 时,因极化作用增大,较难控制电流密度,易烧焦镀层,所以 180~220 g/L 是氯化钾最适宜的浓度.

#### 4.1.3 光亮剂的浓度

光亮剂浓度对镀件的影响如表 3 所示.

表 3 光亮剂浓度的影响

| 实验次数 | 光亮剂含量(ml/L) | 实验现象        |
|------|-------------|-------------|
| 1    | 未加入光亮剂      | 镀层表面发暗,无光泽  |
| 2    | 10~15       | 镀层表面稍暗,光亮性差 |
| 3    | 16~20       | 镀层表面光亮性好    |
| 4    | 20~30       | 镀层起泡,结合力差   |

光亮剂为多种有机添加剂的混合物,有的成份起光亮作用,有的成份能提高镀液的分散能力和覆盖能力.实验证明,它们的存在不仅使阴极极化增大,而且阴极极化度也增加,所以导致所得到的锌层结晶细小,镀层光亮平整,这说明电解液的分散能力和覆盖能力得到了改善.从表中可以看出,光亮剂含量少时,镀层发暗,因此生产中可根据镀件的光亮程度适当补加光亮剂;光亮剂含量多时镀层起皮、变脆,因此光亮剂应控制在 16~20 ml/L 的范围之内.

## 4.2 电沉积工艺操作对镀层的影响

### 4.2.1 电流密度对镀层的影响

电流密度对镀层的影响如表 4 所示.

表 4 电流密度对镀层的影响

| 实验次数 | 电流密度(A/dm <sup>2</sup> ) | 实验现象            |
|------|--------------------------|-----------------|
| 1    | 0.2~0.8                  | 电镀时间较长,但镀层不易被烧焦 |
| 2    | 0.8~1.4                  | 电镀时间长,不易烧焦      |
| 3    | 1.4~2.0                  | 电沉积速度较快,镀层细致光亮  |
| 4    | 2.0~3.0                  | 电沉积时间短,镀层细致光亮   |
| 5    | 3.0~4.0                  | 镀层易被烧焦          |

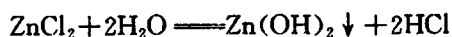
电流密度应与电解液中  $Zn^{2+}$  浓度和镀液温度相适应.当电解液温度较高且  $Zn^{2+}$  较浓时,可适当使用高一点的电流密度.从表 4 可知,电流密度应控制在 1~3 A/dm<sup>2</sup> 之间.过高的电流密度,将导致阴极大量析氢,造成阴极区局部 pH 值上升,产生  $Zn(OH)_2$  沉淀,使沉积条件恶化,镀层易被烧焦;过低的电流密度,会使电沉积时间过长.

### 4.2.2 pH 值对镀层的影响

表 5 pH 值对镀层的影响

| 实验次数 | pH 值  | 实验现象           |
|------|-------|----------------|
| 1    | 3~4.5 | 镀层光亮好,但有“气流”条纹 |
| 2    | 4.5~6 | 镀层均匀,光亮        |
| 3    | 6~7   | 镀层发暗,结合力不好     |

由表 5 可知,pH 值控制在 4.5~6 之间,当 pH>6 时,锌及其它一些金属盐就会水解,所生成的氢氧化物呈胶态悬浮在电解液中,反应方程式:



这些水解产物使镀液混浊,进一步将会造成镀层疏松无光,镀层与基体结合力恶化.当  $\text{pH} < 4.5$  时,镀液大量析氢,电流效率降低,沉积速度降低,覆盖能力下降,镀层将变脆,甚至在镀层的表面产生“气流”条纹.

#### 4.2.3 温度对镀层的影响

表 6 温度对镀层的影响

| 实验次数 | 温度(℃) | 实验现象          |
|------|-------|---------------|
| 1    | 10~20 | 镀层发暗,结合力不好    |
| 2    | 20~30 | 镀层均匀,光亮       |
| 3    | 30~40 | 镀层不均匀,有“气流”条纹 |

温度是影响镀液性能的重要因素之一,由表 6 可知,温度最好维持在  $20 \sim 30^\circ\text{C}$  之间,此时镀层质量最好.提高温度虽可加大电流密度,但阴极极化降低,镀液分散能力与覆盖能力下降,镀层质量降低;降低温度会使难溶的硼酸结晶,镀层变暗.

### 5 镀层性能试验

对采用酸性钾盐镀锌所得到的镀层进行结合力、耐热、耐腐蚀及耐磨等性能测试,其结果见表 7.

表 7 酸性钾盐镀锌的性能测试结果

| 镀层项目<br>方法 | 结合力 <sup>[3]</sup> | 耐蚀性 <sup>[4]</sup><br>(锈点) | 耐热性<br>( $200^\circ\text{C}$ , 2h) | 耐磨性 <sup>[5]</sup><br>(5 牛顿力) |
|------------|--------------------|----------------------------|------------------------------------|-------------------------------|
| 酸性钾盐镀锌     | 无脱落                | 4 周                        | 无变化                                | 2.025 mg/次                    |

注:耐蚀性测试方法<sup>[5]</sup>

### 6 结论

- 6.1 酸性钾盐镀锌工艺具有设备简单,成本低,污染小,效率高等特点.
- 6.2 可获得结合力好、耐腐蚀、耐热、耐磨等性能优良的镀层.
- 6.3 电解液稳定,添加剂寿命长,制作容易,管理方便.

### 参 考 文 献

- [1] N. T. kudryavtsev, Electrodeposition of Alloys P102~115.
- [2] 曾祥德. 电镀与涂饰. 24(3). 1992.
- [3] 中华人民共和国国家标准. 轻工产品金属镀层的结合强度测试方法. GB5933~86.
- [4] 中华人民共和国国家标准. 中性盐雾试验(NSS)法. GB5938~86.
- [5] 中华人民共和国国家标准. 轻工产品金属镀层耐蚀测试结果评价. GB5944~86.
- [6] 中华人民共和国国家标准. 轻工产品金属镀层和化学处理层的耐磨试验方法. GB5932~86.