

## 经验交流

## 氯化物镀锌蓝白钝化泛彩问题的探讨

袁诗璞

(成都仪器凤凰联营仪器厂, 四川 成都 610081)

**[摘要]** 氯化物镀锌蓝白钝化常见故障之一为泛彩。为减少泛彩, 应选用优质钝化剂, 仔细配制、维护钝化液, 保证镀液清洁、镀层纯度高和一定的镀层厚度, 及时除去镀液金属杂质和有机杂质以及多余的添加剂。

**[关键词]:** 镀锌; 蓝白钝化; 泛彩

**[中图分类号]** TQ153.1

**[文献标识码]** B

**[文章编号]** 1001-1560(2002)03-0062-02

## 1 前言

镀锌蓝白钝化在出口产品上应用较广。最早获得蓝白钝化层的办法是彩钝后用硫化碱漂白, 但其蓝度较差、无出光作用, 特别是表面残碱不易洗净, 在存放和使用容易泛点, 因此已很少采用。20世纪70年代国内应用了高酸度的五酸蓝白一次钝化工艺, 因对镀层的溶解量大, 钝化液不易调整, 现在应用也不多。后来出现了多种蓝白钝化浓缩液, 配制成工作液后, pH 值在 1.0~1.8 之间, 镀层溶解量大大减少, 出光效果也不错, 使用中只需补加浓缩液达到规定的 pH 值即可。

蓝白钝化工艺存在的普遍问题是钝化层易泛彩, 氯化物镀锌比氰化镀锌泛彩问题更突出。笔者对超低铬蓝白钝化进行了较全面的试验, 寻找泛彩的各种因素, 找出了最大限度防止泛彩的一些方法。

## 2 钝化液及钝化工艺本身的问题

## 2.1 浓缩剂

同样的镀锌层, 用不同厂家的蓝白钝化剂, 按其使用说明书配液, 有的基本不泛彩, 有的易泛彩, 显然, 其产品质量差异很大。

在配制这类钝化剂时, 笔者认为, 应注意以下几个问题。

(1) 稀释成工作液后, 其六价铬含量不宜过高, 按  $\text{CrO}_3$  计, 一般不宜大于 0.7 g/L, 否则新配液时, 六价铬越多, 越易泛彩。使用中遇到这种因六价铬过多、三价铬过少而造成的泛彩问题时, 单加锌粉有时无济于事, 可在钝化液中加入适量双氧水来还原部分六价铬, 使钝化液蓝色加重, 一般可以克服。

(2) 氟化物含量应足够。氟化物过少, 出光效果差, 钝化层也易泛彩。此时可补加化学纯氟化钠或氢氟酸加以解决。氟化物较多, 出光快, 出光效果好; 但过多时, 钝化层会起灰蓝色花斑, 因而也不能过量。

(3) 原材料纯度应高。配制蓝白钝化剂, 宜用化学纯材料而不可用工业纯材料。钝化液中的某些少量杂质, 会引起泛彩。

(4) 盛装钝化剂的容器应耐腐蚀。若所用塑料桶的材质不耐酸度很高的浓缩剂腐蚀, 则存放时间稍长, 钝化剂的色泽会

变成墨绿色, 相当部分六价铬被塑料还原为三价铬, 相应有机杂质增加了, 钝化层也易泛彩。

## 2.2 钝化液

(1) 若第一次新配蓝白钝化液, 而钝化剂本身加入的三氯化铬过少或根本未加, 最好加入少量双氧水来产生或增加三价铬, 否则色调不蓝。而钝化时间过长, 虽有蓝色, 但易泛彩。

(2) 钝化液报废后重新配液, 应保留三分之一的老溶液, 以便有足够的三价铬。若钝化液中氟化物和三价铬不足, 得不到蓝白色调, 此时若误认为钝化时间过短而延长钝化时间, 则易泛彩。

(3) 新配液时或补加浓缩剂时依 pH 值来确定浓度。测定 pH 值, 应用 0.5~5.0 的精密试纸而不能用广泛试纸。但用试纸测定具有氧化还原性溶液的 pH 值, 误差大, 因而最好用酸度计来测量 pH 值。测量时动作要快, 测量后立即清洗电极, 否则溶液中的氟化物会腐蚀玻璃电极。

(4) 配制蓝白钝化液的水质应纯, 最好用去离子水, 应用城市自来水或低硬度的干净地下水。若用含杂质多的江河水或硬度很高的地下水, 一是引入杂质过多, 二是钙会与氟生成难溶的氟化钙而损失氟离子, 二者又都会促进泛彩。

(5) 盛装蓝白钝化液的容器一般可用硬 PVC 槽。PP 槽耐氧化性差, 不锈钢槽会受氟化物腐蚀, 都易引入杂质。用水泥槽需内衬软 PVC。

## 2.3 钝化操作

(1) 钝化时间 蓝白钝化时, 即使其他条件正常, 若工作在钝化液中浸渍时间过长, 钝化层也易泛彩; 或者钝化膜厚, 蓝色较深, 但附着力变差, 擦去蓝色膜, 底层即为泛彩膜。其浸渍时间与钝化液浓度、组成、液温等有关, 浓度越高, 溶液中六价铬越多, 氟化物越少, 液温越高, 时间应越短, 一般为 1~8 s。氟化物过多, 时间过长, 镀层溶解量就会加大。从钝化液中取出工件后, 应在空气中停留十余秒, 而不宜马上清洗。

(2) 装载 挂镀后应直接钝化, 在钝化液中应晃动工件, 对钝化液加空气搅拌则更好。滚镀小件, 宜用 PVC 筐盛装工件, 不锈钢筐虽可用, 但也易腐蚀; 绝不能用铁筐, 否则极易引入铁杂质而造成泛彩。易粘连的工件钝化时, 钝化液不宜过浓; 一次装筐量不宜过多, 不能贪多求快。在钝化液中和空气中停留时, 应不

停地翻抖工件。否则部分工件色淡而部分工件却已泛彩。

(3) 清洗 钝化前应对工件认真清洗,尽量少引入镀液以保证钝化层中有机杂质最少而减少泛彩。氰化镀锌及锌酸盐镀锌件,必须先用硝酸出光,清洗后再钝化,否则带入的碱会使钝化液的 pH 值迅速上升。此时若用浓缩液调低 pH 值,则组分比例易失调;若用硝酸调 pH 值,则钝化液中的硝酸含量又难控制,硝酸过多时,也易泛彩。

(4) 干燥 蓝白钝化后应认真清洗后再烘干。因氢氟酸穿透力较强,极易深入镀层孔隙之中而造成泛点。烘干温度不宜高于 70℃,否则会促进钝化层中夹杂的有机添加剂发生氧化还原反应而加速泛彩。用热水烫时水温不宜超过 70℃,水温过高易泛彩。热水必须清洁,脏了应及时更换,脏水烫的工件更易发花、泛彩。

(5) 掉件 掉入蓝白钝化液中的工件应马上打捞出来。否则因钝化液腐蚀造成工件报废,而且易引入铁等杂质。

### 3 镀锌问题

#### 3.1 镀层厚度

低铬彩钝,即使镀层很薄,也可获得较好的彩色;而蓝白钝化时,若镀锌层过薄则会出现色调不好,且易泛彩;钝化液对镀层溶解性较大,镀件深凹处经钝化易露底;镀层孔隙率高,钝化层易泛彩,特别是铸件、粉末冶金件或基体本身粗糙时,当钝化后清洗不良又未及时干燥彻底时,更易泛彩。

#### 3.2 镀液中的金属杂质

镀液中影响低电流密度区的铜、铅等杂质多时,工件深凹处钝化色泽不良,若钝化时间延长,则不易泛彩。镀液中铁杂质过多时,易大面积泛彩。用高锰酸钾、锌粉处理镀液后,同样电镀、钝化,正面看无彩色,侧看略泛彩。

#### 3.3 有机杂质

有机杂质过多,是造成蓝白钝化层泛彩的主要原因。它呈现两条规律:镀液中添加剂越多,泛彩越严重;电流密度越大的地方,镀层夹杂有机物越多,泛彩越严重,甚至钝化层发黄。

##### 3.3.1 镀液中添加剂过多的原因

(1) 低档次的工艺维护 不精通电镀的工艺管理人员,当镀层亮度不足时,总认为添加剂质量不好,叫厂商快来售后服务或者认定添加剂过少而不断添加,不从多方面加以分析。笔者实践多年,深感其原因是多方面的,最好在排除其他因素后再确定添加剂究竟该不该加、该加多少。对添加剂一定要坚持勤加少加的原则,大起大落或加入过多,均有害无益。

(2) 镀液老化 氯化物镀锌添加剂中含有大量表面活性剂,特别是开缸剂中载体光亮剂含量很高。为了保持镀层光亮、结晶细致,总会不断加入添加剂。当带出损耗及电解损耗低于加入量时,添加剂(特别是载体光亮剂)会逐渐积累,镀液色泽不断加深,由新配时的略带棕黄色变成深的棕黄,甚至棕红色。此时,镀层烧焦区加宽,镀层中有机杂质大大增加,蓝白钝化泛彩越来越严重。有时误认为是主盐浓度低造成烧焦而盲目补加氯化锌,镀液

深镀能力又下降,又加添加剂,会造成恶性循环。

(3) 其他杂质造成添加剂的过量加入,镀液中的氧化性杂质会使镀层高中电流密度区产生严重的条痕,特别是工件孔眼的上方。多为载体光亮剂不足,因而大量补充富含载体的 A 剂,当时可能对条痕故障有所缓解,但不能根除,若认为 A 剂还少,又添加,结果镀液中表面活性剂大大过量。

当用高锰酸钾(或双氧水)氧化二价铁时,过量的氧化剂会使镀层条痕加重。此时,试加少量焦亚硫酸钠溶液,搅拌后再镀,则条痕消失。

生产中发生过这样一个特例:某厂较长期使用了一种实为过氧化物镀锌除杂剂处理镀液中的铁杂质,其积累在镀液中很顽固,似乎不在阴极还原,因而造成镀层严重条痕。最先不知是其造成,大量加 A 剂,但条痕难以消除;镀层蓝白钝化稍有差错即泛彩严重。这种除杂剂还会造成镀液棕红色加深。试验加入焦亚硫酸钠处理,溶液颜色变浅,条痕全部消除。

氯化物镀锌液中加入焦亚硫酸钠或亚硫酸氢钠,能有效除去镀液中残存的这些氧化性物质。但加入量应仔细通过试验确定。加入量不足,仍有条痕;加入量过大,镀层低  $D_k$  区会发暗,深镀能力下降。用焦亚硫酸钠时,一般不宜大于 0.5 g/L。

当用氧化剂除铁时应注意:氧化剂不可太过量,最好先作试验;若处理后镀层产生条痕,不要急于补充 A 剂,可先作试验,看加入适量还原剂能否消除。

##### 3.3.2 老化镀液的处理

镀液老化后或工艺管理不当而含有过多添加剂时,加入活性炭吸附,几乎不起作用。要除去多余的添加剂,一个办法是靠电镀来消耗,但很慢,总要镀出些不合格产品;且主光亮剂消耗后镀层亮度下降,还得补加,对大量多余的载体光亮剂则显得作用不大。若自配光亮剂使用,则可在配制时调低载体比例。第二个办法是设法除去部分载体光亮剂。

根据表面活性剂的熔点与温度、pH 值的关系,笔者作了如下试验:将镀液 pH 值精确调至 1.00,再用三种办法处理。(1) 加  $KMnO_4$  氧化并加热;(2) 不氧化只加热;(3) 既不氧化也不加热。结果都有油状物浮出,弃去油状物,仔细调回 pH 值,再试,不加添加剂照常光亮,烧焦区缩小,蓝白钝化泛彩时间由 2 s 延长 8 s 以上。室温下加较浓的酸碱液处理,虽效果差些,但也大有改善。

### 4 结 语

(1) 引起氯化物镀锌蓝白钝化层泛彩的原因很多,生产中应仔细分析原因,对症下药解决。若系多种原因造成,应先解决主要矛盾。

(2) 采用优质蓝白钝化剂并保持钝化液清洁,是减少或克服泛彩的重要手段,及时除去金属杂质能减少泛彩。

(3) 对添加剂一定要尽量少加、勤加,保证镀层中有机杂质最少是至关重要的。

(4) 对载体光亮剂过多的老化镀液,在室温下用酸碱法处理,能除去部分表面活性剂,从而减少蓝白钝化层泛彩,具有一定的生产实用性。

[责任编辑:张建设]