

金屬零件之防蝕

——零件之處理、電鍍及其廢水的處理

高振豐

一、零件之處理

零件處理，一般分為前處理與後處理，即電鍍前之處理與電鍍後之處理。前處理較為繁雜、重要，故本節討論重點以前處理為主。

前處理的目的，在於去除零件由於製造、加工工程、搬運、儲存等期間，其表面附著的油脂、氧化物、氫氧化物、塵埃等雜質，以確保鍍層的良好性質。

前處理不完全所造成的鍍層缺陷有下列幾點：

(1)鍍層的剝離、氣脹。

(2)污點、無光等光澤不均的現象。

(3)鍍層的凹凸不平，小孔。

(4)產生針孔，降低製品的耐蝕性。

(5)鍍層皮膜的脆化。

一般前處理工程順序為：

研磨→預備洗淨→水洗→電解脫脂→水洗→酸浸漬及活性化→水洗→中和→水洗→電鍍。而脫脂、去銹為主要之步驟。

金屬零件上，凡常見到的污染雜物的種類，可分為如表（1-1）所示，並附述其除去之方法。

表1-1 污物的種類

污物區分	污物	性狀	除去方法
有機物	動物性油脂 (鯨油、魚油) 植物性油脂 (蓖麻油等)	可被鹼劑皂化	於鹼的熱浴中浸漬。
	礦物性油脂 (香油、油脂)	無法被鹼劑皂化	三氯乙烯、汽油、石油等有機溶劑，乳化劑乳化後洗去。
無機物	金屬的氧化物、鹽類(銹、黑跡)、塵埃、砂土	可被酸或鹼溶解	酸或鹼浸漬，利用化學或電解方法去除，毛刷、研磨的機械方法去除。
無機、有機混合物	研磨屑、研磨材碳化矽、油脂類以上的混合無機、有機物(所有的污物大部分)以此形態存在。	可被皂化、不被皂化、可被酸、鹼溶解、不被酸鹼溶解，必須由外部用機械方法去除者皆有。	一種工程操作除去困難，除了利用酸、鹼、有機溶劑、乳化劑的物化方法外，亦用電解、機械、毛刷、研磨等方法併用。

脫脂為零件處理步驟中最重要的一環，一般脂類除去的方法有溶劑脫脂、鹼劑脫脂、電解脫脂、

乳劑脫脂、機材脫脂等。脫脂方法的選擇，可由表(1-2)獲得比較：

表1-2 各種脫脂法的比較

脫脂法		區分	說	明	脫脂性質
(1) 溶劑洗淨·脫脂	浸漬法		利用三氯乙烯、四氯乙烯等溶劑的方法。	適合作業	預備洗淨脫脂
	蒸氣法		具有對素地無腐蝕的優點，但對人、畜有害，且價錢高。	單獨使用亦有最常用	
	噴淋法			噴嘴的壓力 2-4kg/cm ²	
(2) 乳劑洗淨	浸漬法		閃火點高的溶劑石油、煤油、石油腦、乳化劑、水等加入而成的乳化液	作業前的貯藏佳	同上
	噴淋法			噴嘴的壓力 2-4kg/cm ²	
(3) 鹼劑洗淨	浸漬法		鹼性藥品為主體，併用乳化劑。便宜且操作容易	最普遍使用	本洗淨脫脂
	噴淋法			噴嘴壓力 2-4kg/cm ²	
(4) 電解洗淨	陽極法		氣體的發生較少，可防止氫性脆化、有素性溶解的顧慮氣體的發生量多，有氫性脆化、異物電著的顧忌	鐵、鋼素地較佳	最後洗淨脫脂
	陰極法			一般的	
酸性洗淨·脫脂			兼具有氧化物除去效用的脫脂液，若非輕度的油脂、氧化物，則去除困難。		
滾桶洗淨·脫脂			(1)(2)(3)的液，加入滾桶內脫脂，滾桶電鍍前的處理用。		
毛刷洗淨·脫脂			對以上方法無法去除的污物去除法，可能的話，儘量不施行較好。		

(1)溶劑脫脂：利用石油系溶劑如煤油、礦物油；或者氯化碳氫系溶劑於金屬表面上，將附著物除去。溶劑洗淨方式，可參考圖(1-1)。

(2)乳化脫脂：主要是由乳化脫脂劑或乳化力非常優越之非離子性界面活性劑等的溶劑和

水乳化而成的脫脂液，首先將大部分的油除去，而後水洗時將油和溶劑以乳化方式洗淨去的方法。

(3)鹼性脫脂：乃是利用鹼劑和皂化作用除去金屬表面污物的方法。

表(1-3)為主要鹼劑性能表。

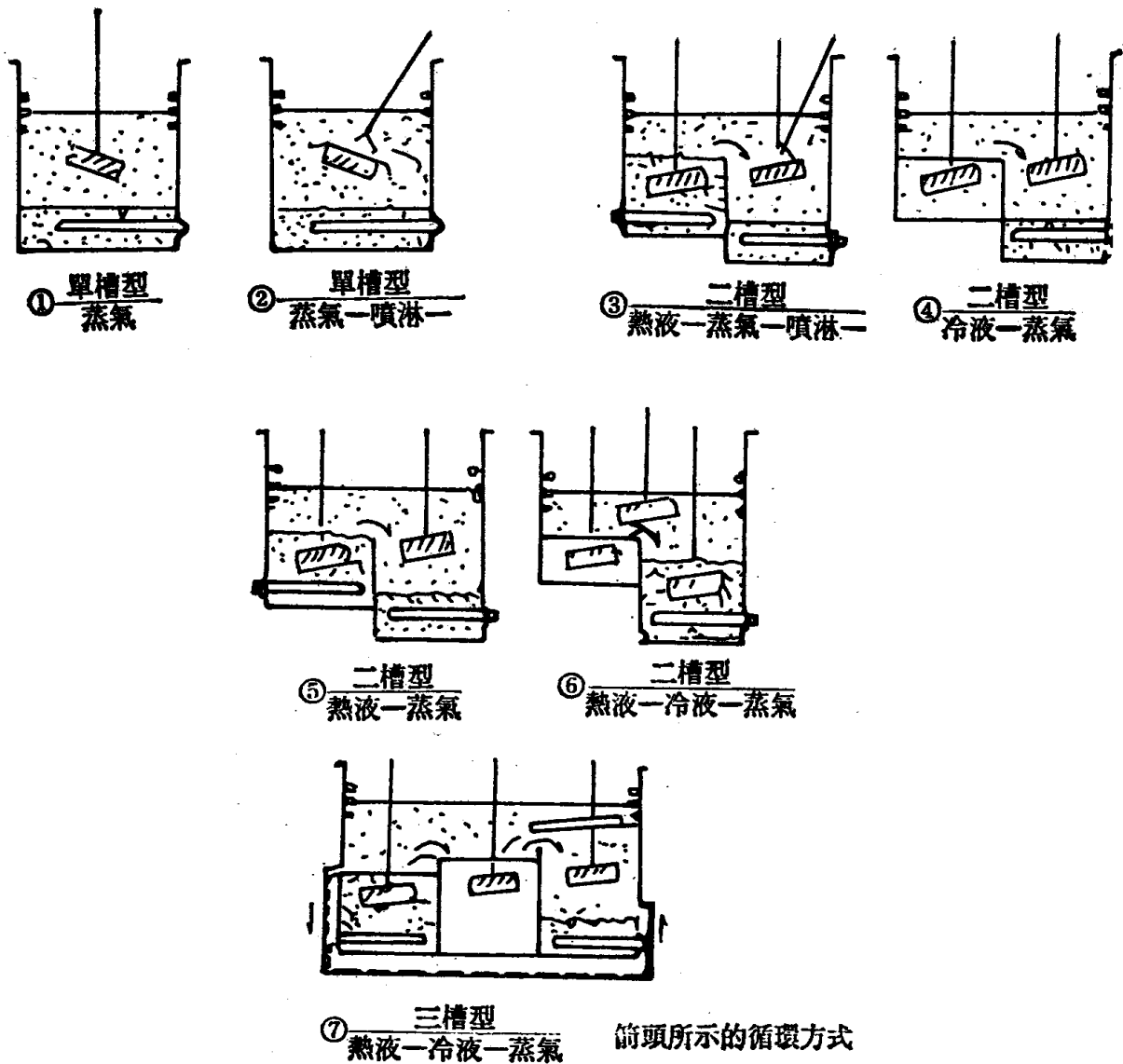


圖1-1 溶劑洗淨方式

表(1-4)為鹼劑組成。

(4)電解脫脂：前述的溶劑脫脂、乳化脫劑、鹼性脫脂等，乃是工業上的預備洗淨，但對電解脫脂而言，則為最後的洗淨，因而電解脫脂必須在預備脫脂後施行。電解脫脂和其他脫脂法比較，對於微

小的污物，可迅速完全的去除。電解脫脂依金屬的種類和油污，使用陰極處理、陽極處理、陰陽極交互處理或P R法處理。助長脫脂力所添加的界面活性劑必須不被熱和電解所分解，低氣泡性的非離子型較佳。

表1-3 鹼劑的性能比較

種 類	活性鹼(%)	有效鹼(1%)	P H 值(1%)	洗淨性	浸透性	分散性	乳化性	洗濯性	耐硬水性(Mg)	耐硬水性(Ca)	活性鹼度	殺菌性	腐蝕防止性
氫氧化鈉 (NaOH)	75.5	77.5	13.4	B	D	C	C	D	/	/	A	B	D
碳酸鈉 (Na ₂ CO ₃)	38.7	60.9	11.7	C	D	D	C	D	/	/	B	D	C
碳酸氫鈉 (NaHCO ₃)	—	39.7	8.4	D	D	D	D	C	E	E	D	E	A
Sesqui—偏矽酸鈉 Na ₂ CO ₃ · NaHCO ₃ · 2H ₂ O	—	—	9.9	D	D	D	D	C	D	/	D	D	A
偏矽酸鈉 (Na ₂ SiO ₃ · 5H ₂ O)	28.0	29.2	12.1	A	B	A	B	B	D	C	B	C	A
sesqui—偏矽酸鈉 (Na ₂ O · NaHSiO ₃ · 5H ₂ O)	23.8	24.7	12.5	C	C	A	C	B	D	C	B	D	C
正矽酸鈉 (2Na ₂ O · SiO ₂ · 5H ₂ O)	46.1	48.1	12.8	B	C	B	C	C	D	C	B	B	C
磷酸三鈉 (Na ₃ PO ₄ · 2H ₂ O)	10.4	18.9	12.0	A	C	A	B	C	C	C	C	C	C
焦磷酸鈉 (Na ₂ P ₂ O ₇)	5.2	15.0	10.2	A	C	D	/	D	B	B	C	D	B
三聚磷酸鈉 (Na ₃ P ₃ O ₁₀)	—	—	9.7	C	C	C	/	C	B	B	D	/	B
四聚磷酸鈉 (Na ₄ P ₄ O ₁₃)	—	—	8.7	B	/	B	/	C	B	B	E	/	A
六偏磷酸鈉 (NaPO ₃) ₆	—	—	6.8	C	/	A	/	C	B	A	E	/	A

註：A：極良好 B：良好 C：普通 D：不太好 E：不良腐蝕防止性乃指對非鐵金屬。

表1-4 鹼劑脫脂浴的代表組成

成 分	鐵鋼用	銅、銅合金用	鋅、鋅合金用	鋁、鋁合金用	錫
氫氧化鈉, g/l	30	5~10			
碳酸鈉, g/l	30~50	30~40	10~20		10~30
碳酸氫鈉, g/l			10~20	5	
矽酸鈉, g/l	10~30	20~30	20		30
磷酸鈉, g/l				10~30	
界面活性劑, g/l	0.1~2	0.1~2	0.1~2	0.1~2	0.1~2
溫度, °C	70~100	70~80	60~70	50~60	70~80
腐蝕 pH 值	—	11~11.5	10	10	11

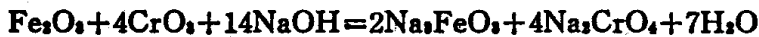
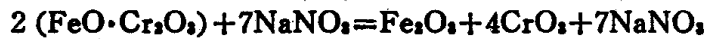
去銹 (descaling) 即為將金屬的氧化物、氫氧化物、及鹽類的去除操作，其方法有：(1)酸洗、酸浸蝕刻法、酸洗淨(2)鹼劑脫銹(3)鹽浴法(4)超音波脫除法以及(5)電解去銹。

(1)酸洗、酸浸蝕刻、酸洗淨三種方法，為一般所常用來處理鋼鐵製品的污銹。

(2)鹽浴法：用於以酸性浴、鹼性浴難以去除的紅銹 (Fe₂O₃) 或特殊金屬的去銹用途。處理方法乃是氫氧化鈉的熔融鹽中，添加硝酸鈉、氯酸鉀的活性氧化劑，或者氫化鈉，於 400~500°C 的溶劑鹽浴中浸漬 5~30 分鐘後，用水將附著的鹽類洗

落，再用酸浸漬，將鹼完全除去。鹽浴後的處理面呈黑色，與熱處理的效果完

全相同，以後有抑制腐蝕的作用。鹽浴法發生的化學反應式，如下式所示：



(3)超音波脫銹：實驗證明，利用超音波除銹，較以往用酸浸漬法可縮短1/2~1/3的時間，且可降低氫性脆化。在用來鋼鐵去銹的場合，周波數30~40KHz，溫度40~60°C時效果最好。超音波用於除銹效果良好，但是其設備、維護之費用則昂貴，且每次操作量小，適合有高度精密性及價值性之零件使用。

(4)電解去銹：(a)陽極處理法，使用5~90%的硫酸，添加少量界面活性劑，於常溫到60°C之間，施行陽極電解。有些尚添加鹽酸、硫酸鈉。此為酸性浴電解除銹，用於對付較厚的銹。

(b)陰極處理法，主要是利用陰極發生的氫氣，利用其壓力將氧化層剝離，再利用酸來溶解。或者氫氣的還原作用，使得銹被清除，但易生成氫性脆化。

水洗項在電鍍工程中，亦是很重要的一環。水洗未完成時，鍍層的沾污、小孔、針孔、密著不良、光澤不良、鍍液的污染等，皆會發生。故洗淨之水的品質是有必要加以調整的，使得達到最佳品質；且洗淨水最後成為公害管制的對象，故必須減少洗淨水，因此，水洗的效率、循環用水的技術，必須加以探討。

水洗不良對電鍍的損害：

(1)脫脂後金屬表面殘存的肥皂，和Ca、Mg金屬生成金屬皂，固著於金屬面時，造成鍍層密著不良、沾污光澤不良的原因。

(2)水質為酸性時，與金屬表面殘存的肥皂作用，生成硬脂酸膜，發生與前項一樣的缺點。

(3)氯成分多的水，於電解脫脂、洗淨的場合，易起陽極腐蝕而污染電解液。

(4)SO₄²⁻等陰離子，加速電解脫脂中的氰化物分解。

(5)電鍍浴由於CaSO₄的生成，是鍍層無光、水孔、

針孔發生的原因。

(6)有機物為鍍層無光、水孔的原因，必須活性碳去除。

二、電鍍操作比重

(一)電鍍操作主要的注意事項：

(1)浴溫：浴溫會影響操作的效率和鍍層的好壞，須依實際情況擇一最佳溫度。溫度和鍍槽的材料，亦有很大關係。

(2)電流密度：電流密度影響極化現象，故須注意其與零件的大小、形狀與浴溫、攪拌等條件有關。

(3)電流效率：依鍍浴的成份、電流密度等有很大的變化範圍，須實際測定。

(4)浴電壓：依鍍浴的組成，極面積、極距、攪拌等，亦有所不同，須實測之。

(5)鍍液的淨化：鍍浴由於操作過久，或雜質帶入，易產生不純物，影響電鍍效果，必須施行淨化，其方式有四：

(a)利用濾材過濾固體粒子。

(b)利用活性碳和過濾去除固體粒子和有機物。

(c)利用弱電解除去金屬不純物。

(d)利用置換、沈澱、調整pH等方法除去雜質。

(e)攪拌：利用空氣攪拌或鍍液循環的方式。

(二)各種電鍍操作：電鍍的種類甚多，水溶液電鍍法即有多達30餘種金屬可以實施；本節僅報告常用之三種金屬電鍍操作。

(1)鍍銅

銅策廣泛的用於電鍍上，其鍍浴的區分有二，其一為酸性鍍浴，其二則為鹼性鍍浴。

(a)酸性鍍浴：硫酸銅鍍浴

硫酸銅鍍浴乃是以硫酸銅和硫酸構成的鍍浴，硫酸銅的溶解度約為250~300g/l，其在鍍浴中的解離如下：



加入硫酸(H₂SO₄)是會降低硫酸銅的

溶解度，但硫酸的加入，在於增加導電度和防止氫氧化銅的沉澱，並且促進陽極銅的溶解：



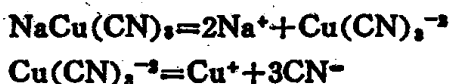
硫酸銅鍍浴的添加劑很多，如膠、糊精、界面活性劑等等，須視製造物材料而定，好壞須先經實驗獲得。

酸性浴操作條件如下：

溫度	20~50°C
電流密度	2~8A/dm ² ，攪拌時10~20A/dm ²
攪拌方式	空氣攪拌
陰極效率	90~95%
陽極	電解銅
浴電壓	約5~6Volts

(b) 鹼性鍍浴：氰化銅鍍浴

氰化銅鍍浴乃是以氰化銅為主體的鍍浴，加入氰化鉀或氰化鈉，及適量之氫氧化鈉、添加劑等。浴中銅以錯離子的形態存在，而後再解離：



游離氰化物的主要作用有二：①降低銅離子的活性②促進陽極的溶解，防止陽極生成CuCN的不溶性膜。但游離氰化物在高溫時會形成HCN_(g)而逸出，故須加以補充，並須注意操作中的通風排氣，因為HCN_(g)氣體為劇毒氣體。



鹼性浴操作條件如下：

pH 值	12.4~12.6
浴溫	60~85°C
電流密度	1~3A/dm ²
陰極效率	80~90%
陽極	電解銅
浴電壓	5~6Volts
攪拌	空氣攪拌

(2) 鍍鎳

鍍鎳是電鍍工業最常用的電鍍操作，它是Cu-Ni-Cr保護性鍍層的主要元素。在某些情況下，Cu可以省去，但是鎳絕不可以省去。

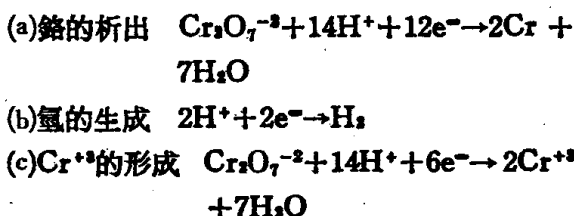
鎳是所有金屬中，對添加劑最敏感的一種，所以對各種不同的鍍物材質、操作條件，有

許多不同的添加劑，所以造成鎳鍍浴配方的不計其數，主要都是在添加劑上的改良。典型的鎳鍍浴稱為Watt浴，其組成及操作條件如下：

硫酸鎳	240g/l
氯化鎳	45g/l
硼酸	30g/l
pH 值	4.5~5.5
浴溫	45~60°C
電解密度	2~6A/dm ²
浴電壓	6~12Volts
攪拌	空氣攪拌

(3) 鍍鉻

鉻鍍浴主要是以鉻酸為主，再加上一些硫酸根、氟鎢離子的溶液組成。通常鍍鉻係由六價鉻還原成金屬鉻，故其電化當量很低，約為0.32克/安培一小時，並且陰極電流效率很低，約為10~25%，其餘的電量消耗在氫的生成，造成很多的鉻酸霧液飛出，造成公害和衛生問題。在反應中，陰極的反應為：



鍍鉻操作中，雖然陰極效率只有10~25%，但是却能以高速電鍍，此乃因使用高電流密度，浴電壓較高，約需4~12Volts。參閱圖(2-1)

鍍鉻操作條件如下：

溫度	45~55°C
電流密度	20~60A/dm ²
陰極效率	13%
陽極	鉛合金(7%Sn)
浴電壓	4~15Volts

鍍鉻操作，須注意掛具吊掛鍍物之情形，勿使掛具過熱，接觸須緊密，有時須使用輔助陽極。

三、電鍍廢水處理

電鍍工業上往往產生大量的廢污水，若不加以適當處理，勢必造成公害問題，故在進行電鍍工程改善的同時，亦需對廢水的處理，加以探討。

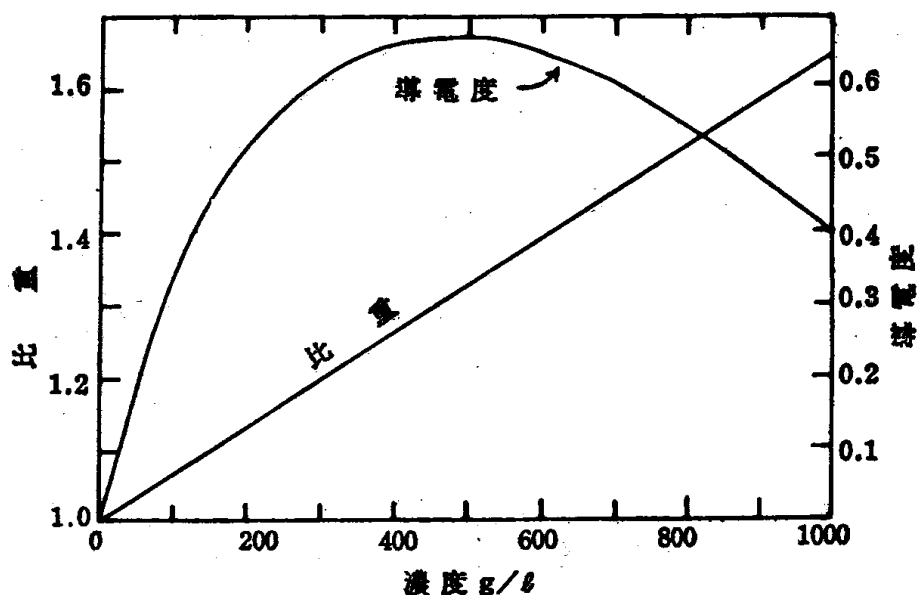


圖2-1 鉻酸溶液的導電度和比重

表3-1 電鍍廢水的污染物、來源、處理方法

污 染 物 質		污 染 來 源	處 理 方 法
油性	油脂類 溶劑	預備洗淨，脫脂溶劑 溶劑洗淨，乳劑	油脂分離槽 油脂分離槽
固體	研磨材，砂 金屬鹽類	研磨、噴砂、搪磨 酸洗	沉澱 沉澱過濾
酸	硫酸、鹽酸、硝酸 氫氟酸 磷酸、過氯酸、醋酸	酸洗，浸漬 酸洗，中間蝕刻 電解研磨，化學研磨	中和 中和，沉澱 中和，沉澱
鹼	氫氧化鈉、碳酸鈉、矽酸 鈉、磷酸鈉	脫脂，中和，鋁蝕刻	中和
氰	氰化物（簡單鹽），貴金 屬、鎳、鋅、銅等的錯鹽	電解洗淨 電鍍浴	鹼氣法分解，鐵沉澱，離子交換 ，電解氧化。
金屬 離子	貴金屬、銅、鎳、鐵、鎳 、鋅、鋁、錳	電鍍浴，前處理	鹼沉澱，置換，電解離子交換， 鹼中和，沉澱，電解。
鉻酸	鉻酸	電鍍浴，陽極處理，電解及 化學研磨，鉻酸鹽處理。	還原及沉澱，離子交換

一般而言，電鍍作業產生的廢污水，可分成三系加以處理：(a)氰系廢水(b)鉻系廢水(c)酸鹼系廢水。有關其來源及處理方法，整理如表(3-1)。又電鍍作業中，經常產生大量的各種有毒氣體或劇毒

溶液，往往造成作業人員的傷害，亦必須對電鍍的設備加以改善，對作業人員的安全衛生防護裝備加強，才能減少意外事故。電鍍工廠可能發生的有害物質，整理如表(3-2)。

表3-2 電鍍工廠發生的有害物質

型式	種類	金屬	作業溫度	發生的氣體、液霧、粉塵	發生程度
電鍍 ○○○○○○○○○○	氰化物	銅 鋅 鎳 金	20~70°C	鹼液霧、氰化物	低—中
	"	"	20~50°C	"	低—中
	"	"	20~40°C	"	0—低
	"	"	25~100°C	"	"
	"	黃青	20~50°C	"	"
	"	銅	15~40°C	"	"
	"	銅	15~40°C	"	"
	氟化物	銅 鎳	20~75°C	氟化物液霧	低—中
	"	銅 鉛 錫 鋅	20~75°C	"	"
	"	錫	20~35°C	"	低
鹼	錫	20~40°C	"	"	
60~85°C	錫	20~75°C	鹼性錫液霧	低—中	
急鍍	氰化物 " 氯化物	銅 銀 鎳	20~35°C 20~35°C 20~35°C	鹼性氰液霧 " 鹽酸、氯化物、氰	中 中 中
電鍍	硫酸 氟化物 硫酸 硫酸 鉻	銅 鐵 鎳 鉻	20~60°C 85~100°C 20~65°C 30~60°C	— 鹽酸 — 鉻酸液霧	— 中 — 高
電解研磨	硫，氟酸 硫，鹽酸 硫，氟酸，鉻酸 磷 磷 磷 酸 酸 酸	鋁 鐵 不銹鋼 黃青 銅 銅 銅	60~95°C 20~75°C 20~150°C 20°C 20°C 20°C	酸液霧，氫 酸液霧，鹽酸 酸液霧，氟酸 酸液霧 " "	中 中 高 低 低 低
電解脫脂、脫黑跡、酸漬	鹼 磷 硝酸 硫酸 硫酸	— 鋁 鋁 銅合金	20~50°C 90~95°C 20~35°C 20~35°C	鹼性氰化物液霧 酸液霧 酸液霧 硝酸、亞硝酸	中—高 高 中 中—高
溶劑脫脂	三氯乙烯 四氯乙烯、氯化烴 乳劑 石油系乳劑	— — — —	85~120°C 85~120°C 20~60°C 20~60°C	三氯乙烯 四氯乙烯 氯化烴 石油	高 高 低—中 中
研 磨	研 磨	—	—	研磨劑、金屬、布粉	中—高

作者：任職國立成功大學化工系所副教授