

# 電鍍鋅與熱浸鍍鋅之比較

楊聰仁

## 一、前言

由氧化電位表比較鋅與其它金屬的氧化電位，如下所述：

$$Zn = Zn^{+2} + 2e^- \quad E^\circ = 0.763 \text{ V}$$

$$Cr = Cr^{+3} + 3e^- \quad E^\circ = 0.744 \text{ V}$$

$$Fe = Fe^{+2} + 2e^- \quad E^\circ = 0.44 \text{ V}$$

$$Ni = Ni^{+2} + 2e^- \quad E^\circ = 0.250 \text{ V}$$

可知鋅對鋼鐵而言，陽極性較強，在薄膜(0.3~0.5 mil)被覆情況下，較相同膜厚之鎳或其它陰極保護層，有更佳防蝕效果，而鋅價格低廉、施鍍容易，所以鍍鋅防蝕技術甚為受人重視。

鋅的毒害性很低，事實上，鋅是植物與動物生理需要之微量礦物質元素的一種，不會蓄積體內，造成長期性傷害，依照美國公共衛生服務處(Public Health Service)的建議，「飲水中鋅含量最好不要超過5 mg/l」，而澳洲布里斯班使用鍍鋅蓄水槽，供應飲水中的鋅含量為17.1 ppm，並未引起有害結果。

鍍鋅防蝕方法，可分成電鍍鋅、熱浸鍍鋅、熔射鋅和富鋅漆四種，本文就電鍍鋅和熱浸鍍鋅加以比較，前者為電化學的應用，後者主要為物理性的操作。

## 二、熱浸鍍鋅與電鍍鋅沿革

十三世紀的鍊金術士，已經很清楚有一種鋅礦會使銅產生金黃色，但是1509年才有鋅的提煉，1741年Kenkel利用蒸餾法，由異極礦(Calamine,  $Zn_2SiO_4(OH)_2$ )製造鋅，

1743年鋅的大量提煉工業化；鋅在中國的製造使用，一般認為在西方之前，約為十五世紀末，當時稱為倭鉛，十七世紀輸入日本，稱為止多牟。

第一個有記載的熱浸鍍鋅實驗，是由法國化學家Melouin於1741年完成的，1742年Jean-Baptiste Kemerlin應用此法作為廚房用具的防蝕處理，至1778年在法國許多地方，已相當盛行用熱浸鍍鋅方式保護鐵器，1836年Sorel得到法國熱浸鍍鋅專利，與今日操作方法相似，1837年H.W.Crawford以氯化鋅為助熔劑(flux)，獲得英國專利，自此以後熱浸鍍鋅工業在英、美發展迅速，日本之熱浸鍍鋅始於明治十年(1876)年。

有關電鍍鋅的歷史較短，距今也超過150年，發展成科學化的電鍍鋅工業，則是近75年的事情，1829年紐約人John W. Revere注意到電鍍鋅對鐵件也具保護作用，1855年鹼性氯化鋅電鍍浴得到英國專利，1862年美國頒佈第一個電鍍鋅專利，1875年Edward Weston製作電鍍用的發電機，電鍍工業開始起飛，1908年E.C.Broadwell以硫酸鋅鍍浴進行電鍍鋅，被認為是電鍍鋅的第一個成功實例，1935年光澤氯化鋅鍍浴問世後，1935年至1945之間，可說是電鍍鋅的黃金時代，1936年Mantzell提出鋅酸鹽鍍浴(即鹼性無氯化物鍍浴)，但尚不適合裝飾用途，1960年代因為電鍍鋅廢液處理問題，亟需發明新方法取代氯化鋅鍍浴，德國提出光澤氯化鋅鍍浴，至此電鍍鋅工業漸趨於完善。

### 三電鍍鋅的介紹

依電鍍鋅浴之組成，一般電鍍鋅方法可分成氟化浴 (Cyanide baths)、酸浴 (acid baths) 與無氟化浴 (Non-Cyanide Alkaline) 三種，其中氟化浴視氟化物含量多寡，又可區分為標準氟化浴、中量氟化浴、低量氟化浴與微量氟化浴。

#### (一) 氟化浴

##### 1. 標準氟化浴 (Standard Cyanide Zinc bath)

大部份鍍鋅氟化浴含氟化鋅、氟化鈉和氫氧化鈉，有時加入硫化鈉，使重金屬鹽類（如鉛和鎘）沈殿，除去陽極溶離不純物。

標準氟化浴之優點為優異之拋投率（或均一率，throwing power）和遮蔽力，特別是在低電流密度時；鍍浴成份分析容易，鹼性強，對設備無腐蝕問題，因此工廠總體投資額可降低；缺點則為毒性強，含氟化物廢液處理成本高，鍍浴導電性差，電力消耗大；析鍍效率與浴溫、氟酸根含量和電流密度有關，在掛架式鍍鋅時，電流密度約為  $2.5 \text{ A/dm}^2$ ，陰極效率介於 75 至 90% 之間，當電流密度超過  $6 \text{ A/dm}^2$  時，效率劇降至 50% 以下。

鍍浴組成如表 1 所示，操作條件：滾筒式，平均電流密度  $0.6 \text{ A/dm}^2$ ，操作電壓  $12 \sim 25 \text{ V}$ ；掛架式，平均電流密度  $2.0 \sim 5 \text{ A/dm}^2$ ，操作電壓  $3 \sim 6 \text{ V}$ 。

表 1 標準氟化浴組成

成份	範圍 (g/L)	最適量 (g/L)
氟化鋅	$54 \sim 86$	61
氟化鈉	$30 \sim 41$	42
氫氧化鈉	$68 \sim 105$	79
碳酸鈉	$15 \sim 60$	15
多硫化鈉	$2 \sim 3$	3
光澤劑	$1 \sim 4$	特定量

註：NaCN/Zn 比  $2.0 \sim 3.0$       2.75

##### 2. 中量氟化浴 (Mid Cyanide Zinc baths)

為了降低廢液氟化物含量及操作與處理成本，大部份鍍鋅氟化浴都使用中量氟化浴，鍍浴組成列於表二。

表 2 中量氟化浴組成

成份	範圍 (g/L)	最適量 (g/L)
氟化鋅	$27 \sim 34$	30
氟化鈉	$15 \sim 28$	20
氫氧化鈉	$60 \sim 90$	75
碳酸鈉	$15 \sim 60$	15
多硫化鈉	$2 \sim 3$	2
光澤劑	$1 \sim 4$	特定量

註：NaCN/Zn 比  $2.0 \sim 3.0$       2.6

此鍍浴之特性與標準氟化浴相同，惟一之缺點便是對鍍浴不純物之容忍度較低，可是易於清洗，鍍浴帶出量少，在鍍浴製備、維持與排放液處理費用，較其它氟化浴低。

##### 3. 低量氟化浴 (Low-Cyanide Zinc baths)

此鍍浴之氟化鈉含量和鋅離子含量，皆在 6 至  $12 \text{ g/L}$  之間，適用於標準或中量氟化浴之填加劑，在低量氟化浴中，無法發揮相同功能，必須開發特殊光澤劑；對於操作溫度比較敏感，陰極效率會隨鍍浴老化迅速下降，均一率與遮蔽力稍差。

大部份適宜採用標準或中量氟化浴之鍍件，亦可使用低量氟化浴，鍍鋅光澤度較佳，特別是在高電流密度區域；重金屬不純物在此浴中之溶解度稍低，而低量氟化浴對硫化物非常敏感，會破壞其鍍面光澤性，鍍浴組成如表三所列。

##### 4. 微量氟化浴 (Microcyanide Zinc baths)

在此浴中，氟酸根的填加量很少，類似填加劑的角色，為鹼性無氟化浴的改良型，鍍浴中氟化鋅含量來自陽極鋅的溶解，與氟化鈉的加入 ( $0.75 \sim 1.0 \text{ g/L}$ )，並

氯化鈉為 75 g/L，由於加入氟化物，違背鹼性無氟化浴發展初衷，可視為極宜措施，而非正常鍍鋅浴。

### 5. 氯化浴的變數控制

(1) 電流密度—通常電鍍鋅速率與電流密度成比例關係，增加陰、陽極間距離，會使電流密度因為電阻增加而下降，但是電流密度增加時，其相對陰極效率下降

表 3 低濃氯化浴組成

成 份	範 圍 (g/L)	最 適 量 (g/L)
氯 化 鋅	7.5 ~ 14	9.4
氯 化 鈉	6.0 ~ 15.0	7.5
氫 氯 化 鈉	52 ~ 75	65
碳 酸 鈉	15 ~ 60	15
光 潤 劑	1 ~ 4	特 定 量
NaCN/Zn 比	1.0	1.0

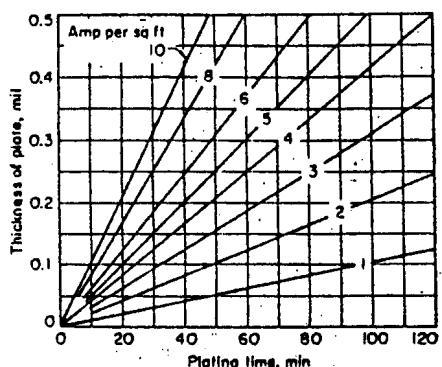


圖 1 氯化浴液筒式鍍鋅陰極效率為 85% 時，電流密度對析鍍速率之影響。

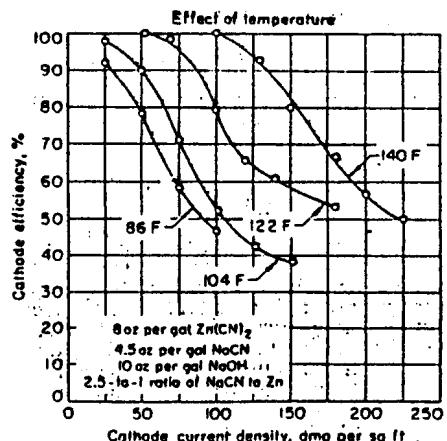


圖 2 氯化浴鍍鋅時，電流密度與陰極效率關係。

(2) 陽極鋅材質—為球狀鑄鋅（約 50 mm直徑）塊，頂部為平面，以別於球狀錫陽極；依材質純度分成三級，Prime Western, 98.5%；Intermediate, 99.50%；Special High Grade, 99.99%。

以使用 Special High Grade 鋅陽極的鍍鋅效果最佳，其確實組成為 99.993% Zn, 0.0031% Pb, 0.0017% Cd, 0.0010% Fe，與微量 Cu，鋅陽極以化學及電化學方式溶解，補充鍍浴鋅離子，所以陽極效率常高於 100%，鋅陽極加入微量鋁或鎂，可降低溶解速率，若改用不溶性鋼鐵陽極，會使鍍浴之碳酸鈉含量增高。

(3) 鍍浴溫度—對任何鍍浴組成，操作溫度低時，陰極效率也會降低，但是鍍層的光澤度和均一率會提高，在大部份操作情況，溫度維持低於 35°C，溫度升高的話，會使得氯化鈉和有機光澤劑過度分解，除非電流密度與自由氯酸根量提高，否則不利於鍍浴的均一率，鍍層呈白霧狀。

表 4 浴溫對全氯酸根離子和鋅離子比例的影響

溫 度 °C	NaCN/Zn 比值 (標準氯化浴)	NaCN/Zn 比值 (中濃氯化浴)
22	2.6	2.2
26	2.7	2.3
30	2.8	2.4
34	2.9	2.5
38	3.0	2.6
42	3.2	2.7
46	3.3	3.0

鍍浴之最佳光澤溫度範圍為 21°C 與 27°C 之間，如果浴溫無法以冷卻方式維持時，可將 NaCN/Zn 比值，在建浴時即調高至約 3 比 1 的狀況。

(4) NaCN/Zn 比值—維持光澤度與析鍍速率的重要因素，比值太低，光澤鍍鋅範

圓窄，在複雜形狀物件之鍍層膜厚均一性差，比值增加時，陰極效率降低，即析鍍速率減緩，但是鍍鋅光澤佳； $\text{NaCN}/\text{Zn}$  比值應隨浴溫調整（如表五）。

表 5  $\text{NaCN}/\text{Zn}$  比值與溫度關係

溫 度 °C	$\text{NaCN}/\text{Zn}$ 比值 掛架連繩式	浪 簡 式
21 ~ 26	2.3 / 1	2.8 / 1
27 ~ 32	2.5 / 1	2.9 / 1
33 ~ 38	2.7 / 1	3.0 / 1
39 ~ 44	.....	3.2 / 1

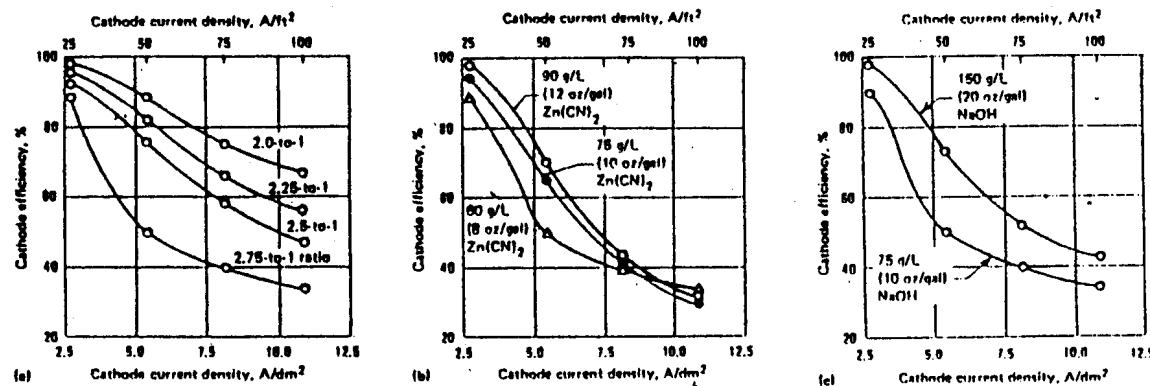


圖 3 (a)  $\text{NaCN}/\text{Zn}$  比值效應， $60 \text{ g/L} \text{ Zn}(\text{CN})$ ;  $17.5 \sim 43.7 \text{ g/L} \text{ NaCN}$ ;  
 $75.2 \text{ g/L} \text{ NaOH}$ ;  $\text{NaCN}/\text{Zn} = 2.0/1 - 2.75/1$ ，溫度  $30^\circ\text{C}$ 。  
 (b)  $\text{Zn}$  含量影響， $\text{Zn}(\text{CN}) = 60.1, 75.2,$  與  $90.2 \text{ g/L}$ ;  $\text{NaCN} = 43.7, 54.6, 65.5 \text{ g/L}$ ;  $\text{NaOH}, 75.2 \text{ g/L}$   $\text{NaCN}/\text{Zn} = 2.75/1$ ；溫度  $30^\circ\text{C}$ 。  
 (c)  $\text{NaOH}$  含量之影響， $60.1 \text{ g/L} \text{ Zn}(\text{CN})$ ;  $43.6 \text{ g/L} \text{ NaCN}$ ;  $150.4 \text{ g/L}$  和  $75.2 \text{ g/L} \text{ NaOH}$ ;  $\text{NaCN}/\text{Zn} = 2.75/1$ ；溫度  $30^\circ\text{C}$ 。

低量氯化浴操作時，如有空氣或機械攪拌時，有利於達到最佳高電流密度範圍；低量氯化浴效率受鍍浴老化影響較嚴重，新建浴時的效率比標準或中量氯化浴效率稍高，但是經過一段時間後，電流效率下降，例如 2 或 3 個月後，鍍浴效率比其它同期氯化浴效率低 30%，雖然增加氫氧化鈉與鋅含量，或升高浴溫，可使效率增加，但是對於鍍層亮度有明顯不利影響（如表六與圖 4 說明）。

(5) 鋅離子含量—鋅含量增加時，陰極效率提高，光澤度降低，鍍浴中鋅的理想含量為  $37.7 \text{ g/L}$  至  $53 \text{ g/L}$  之間，如果鋅含量大於  $53 \text{ g/L}$  時，由帶出液 (dragout) 造成之鋅損失與光澤劑、氯化物之消耗增加，對於析鍍速率的增快，並沒有實質幫助。

(6)  $\text{NaCN}$  含量一約為  $82 \text{ g/L}$  左右，含量低時，陽極溶解速率低，陰極效率也低，如果含量偏高，光澤劑過度消耗。

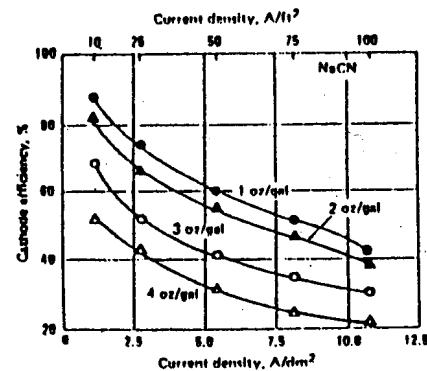


圖 4  $\text{NaCN}$  濃度對低量氯化浴陰極效率之影響。

## (二) 酸浴

採用酸浴鍍鋅的比例，在已開發國家中約佔全部鍍鋅浴的 40~50%，而且成長迅速，光澤酸性鍍鋅浴有如下優於其它鍍鋅之處：

- (1)廢液處理可以簡化，僅需中和與沈殿鋅離子 ( $\text{pH} = 8.5 \sim 9$ )。
- (2)電流效率為 95~98%，比氯化浴或鹼性無氯化浴還高。
- (3)高度光澤鍍層。
- (4)鑄鐵和熱處理過鐵件，可作為折鍍底材，若用氯化浴或鹼浴，則不容易鍍鋅。
- (5)比其它鍍浴有較高導電度，相對可減少能源消耗。
- (6)因為陰極效率高，比其它鍍浴還不易造成

鍍鋅的脆性。

酸浴的缺點有下列情形：

- ①酸浴氯化物電解質具腐蝕性，鍍槽內壁需做防蝕處理。
- ②鍍液滲入底材內部或包覆其中，造成內部腐蝕，不適於複雜零件或焊接物之鍍鋅。

常用的酸浴主要有兩種類型，氯化銨浴和氯化鉀浴，氯化銨浴較早開發，比氯化鉀浴的操作電流密度還高，兩種鍍浴皆需高濃度潤濕劑之填加 (4~6 vol %)，以溶解第一光澤劑，銨離子易與鎳或銅離子形成錯化合物，排放廢液處理時，需用較昂貴氯化法，因此才開發氯化鉀浴，酸浴組成列於表七。

表 6 鍍浴成份和浴溫改變對低量氯化浴折鍍特性影響

變數	陰極效率	光澤鍍範圍	電流密度與均一率
增加 $\text{NaOH}$ 量	增 加	略 減	影響不大
$\text{Zn}$ 量增加	增 加	減 少	減 少
增加 $\text{NaCN}$ 量	減 少	增 加	增 加
增加 光澤劑量	增 加	增 加	增 加
升高 浴溫	增 加	減 少	減 少

表 7 酸性氯化鍍鋅浴組成與操作條件

成份	氯化銨浴		掛架式		氯化鉀浴	
	滾筒式 最佳量範圍	圈	最佳量範圍	圈	最佳量範圍	圈
$\text{ZnCl}_2$	18 g/L	15~25 g/L	30 g/L	19~56 g/L	71 g/L	62~85 g/L
$\text{NH}_4\text{Cl}$	120 g/L	100~150 g/L	180 g/L	120~200 g/L	—	—
$\text{KC1}$	—	—	—	—	207 g/L	188~255 g/L
$\text{H}_3\text{BO}_3$	—	—	—	—	34 g/L	30~38 g/L
潤濕劑*	4 Vol %	3~5 %	3.5 %	3~4 %	4 %	4~5 %
第一光澤劑*	0.25 %	0.1~0.3 %	0.25 %	0.1~0.3 %	0.25 %	0.1~0.3 %
pH	5.6	5.5~5.8	5.8	5.2~6.2	5.2	4.8~5.8
操作條件						
浴溫	24 °C	21~27 °C	24 °C	21~27 °C	27 °C	21~35 °C
陰極效率	—	0.3~1.0 A/dm <sup>2</sup>	—	2.0~5 A/dm <sup>2</sup>	—	2.0~4 A/dm <sup>2</sup>
電壓	—	4~12 V	—	1~5 V	—	1~5 V

\*由原料商提供時說明。

最近開發中的酸浴，尚有混合鈉銨氯化浴、氟硼酸浴和硫酸浴，前者擬以鈉鹽取代較貴之鉀鹽，後二者應用於高速連續式之線材鍍鋅，不適於加工物件或構造物之鍍鋅，酸性氯化浴在陽極可能釋出自由氯，亦會腐蝕設備。

表8 氟硼酸浴組成

成份	g/L
鋅	65 ~ 105
氟硼酸鋅	225 ~ 375
氟硼酸銨	30 ~ 45
pH	3.5 ~ 4

操作條件：

- (1) 室溫，電流密度  $20 \sim 60 \text{ A/dm}^2$ ；
- (2)  $30 \sim 52^\circ\text{C}$ ，電流密度  $10 \sim 60 \text{ A/dm}^2$

表9 硫酸浴組成

成份	g/L
$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	240
$\text{NH}_4\text{Cl}$	15
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$	30
Licorice	1
pH	3 ~ 4.5

操作條件：

- (1) 浴溫， $24 \sim 30^\circ\text{C}$
- (2) 電流密度（攪拌時）， $2 \sim 10 \text{ A/dm}^2$

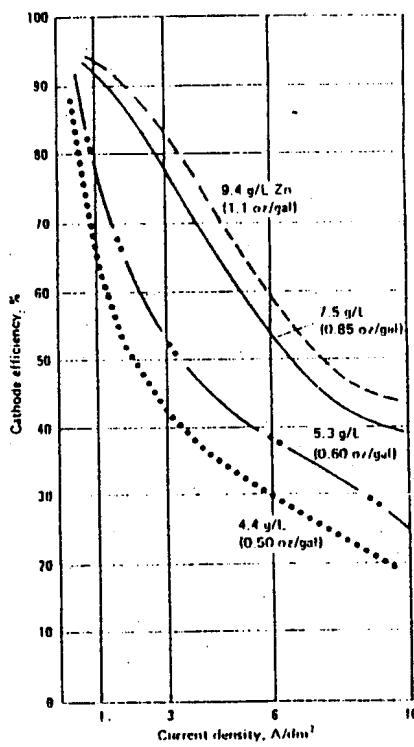
酸浴的變數控制，(1)陽極需用高純度鋅( $99.99\% \text{ Zn}$ )；(2)浴溫，氟硼酸浴常在室溫下操作，其它酸浴正常使用溫度為  $32^\circ\text{C}$  以下；(3)鍍浴組成變化量應控制在 10% 以下，5 ~ 10% 之變化不致影響很大，鋅含量減少 10% 以上時，電流密度降低；增加 10% 以上時，電流密度增加，膜厚與鍍層粗糙度增加，易引起陽極泥沈積現象。若緩衝劑量變化超過 10%，鍍層均一性會有變化，且析鍍不良；(4) pH 控制，通常加入稀硫酸調整 pH，若 pH 減少（即酸性增加），導電率增加，陰極效率減少，陽極鋅溶解增快；氟硼酸浴用氨水提高 pH，用氧化鋅降低 pH。各浴之電流密度應在表列範圍內操作。

(三) 無氯化浴

鹼性無氯化浴的電解質不含氟化物，沒有毒性，其鍍浴使用率約佔 10 ~ 15%，主要成份為氧化鋅 ( $7.5 \sim 21 \text{ g/L}$ ，最適量  $9.4 \text{ g/L}$ )，氯氧化鈉 ( $65 \sim 90 \text{ g/L}$ ，最適量  $65 \text{ g/L}$ ) 和一些填加劑，操作條件為浴溫  $27^\circ\text{C}$ ，浴電壓  $3 \sim 6$  伏特。

由於填加劑與光澤劑的量約為  $3 \sim 5 \text{ g/L}$ ，鍍層中含碳量約為  $0.3 \sim 0.5 \text{ wt\%}$ ，大致上為氟化浴鍍鋅含碳量的十倍，無氯化浴雖然成份價廉，又無氟化物污染問題，但是最佳操作範圍狹窄，所以工業界尚未廣泛採用，由於需要精密控制、分析，這類鍍鋅廠大多為投資額大，由專業人員監管的大廠。

鍍浴中鋅含量  $7.5 \text{ g/L}$  至  $12 \text{ g/L}$  時，電流密度  $3 \text{ A/dm}^2$ ，陰極效率約 80%，為光澤鍍鋅範圍（如圖 5），含量太少時，電流效率劇降，含量偏高時，鍍層呈暗灰色；增加  $\text{NaOH}$  量，可增加陰極效率，但過濃時，會在邊緣處有析鍍過量現象。



NaOH, 80 g/L (11 oz/gal);  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , 15 g/L (2 oz/gal)

圖 5 無氯化浴鋅含量對陰極效率的影響

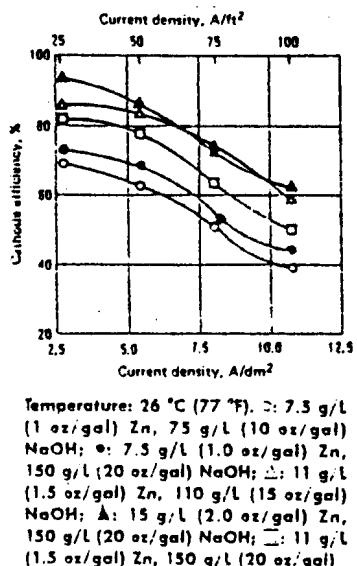


圖 6 無氰化浴中氯氧化鈉與加量對陰極效率之影響。

電流密度對無氰化浴及其它各浴陰極效率之影響（如圖 7 所示），以酸型氯化浴變化最少。

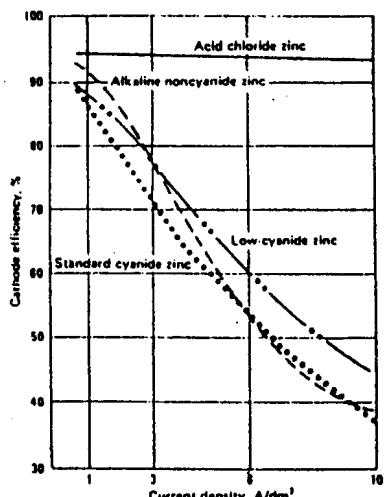


圖 7 比較電流密度對各鍍鋅浴陰極效率之影響。

### 三、熱浸鍍鋅簡介

熱浸鍍鋅 (hot dip galvanizing) 處理是將鐵件經前處理後，浸入熔融鋅浴中，取出後除去多餘之鋅，可得到附着良好的保護鋅層，並在鋅鐵界面處形成鋅鐵化合物的合金層。鍍鋅層的複雜構造與熔鋅組成、浴溫、浸鍍時間和冷卻速率有關。

鍍層構造可分為 eta 相 ( $100\% \text{Zn}$ )、Zeta 相 ( $94\% \text{Zn}, 6\% \text{Fe}, \sim \text{FeZn}_{11}$ )、delta 相 ( $90\% \text{Zn}, 10\% \text{Fe}, \sim \text{FeZn}_{10}$ )、gamma 相 ( $75\% \text{Zn}, 25\% \text{Fe}, \text{FeZn}_3 - \text{FeZn}_{21}$  “平均”組成  $\text{Fe}_3\text{Zn}_{10}$ ) 和 alpha 相 ( $100\% \text{Fe}$ )，這是就  $460 \sim 530^\circ\text{C}$  的熱浸鍍鋅而言。

熱浸鍍鋅可分成分批式與連續式操作，前者大多用以處理複雜形狀物件（如螺栓），後者用以處理幾何形狀簡單物件（如平板狀或線材）。

熱浸鍍鋅的作業流程如下：

脫脂

或 → 酸洗 → 助熔劑 → 热浸鍍鋅 → 冷却 → 整理  
噴砂

#### (一) 热浸鍍鋅之前的表面潔淨處理

鋼鐵物件在熱浸鍍鋅之前，表面不可有油脂、抽拉潤滑劑、銹垢或其他污染物，因此需經過脫脂、酸洗步驟，脫脂常用熱鹼脫脂法，溫度在  $65 \sim 85^\circ\text{C}$  之間，有時若無嚴重油脂污染情形，可用噴砂除去鋅渣、鏽砂；酸洗是使用硫酸 ( $3 \sim 10 \text{ wt\%}$ ) 或鹽酸 ( $5 \sim 15 \text{ wt\%}$ )，除去表面鐵銹，硫酸液常加熱至  $60 \sim 79^\circ\text{C}$ ，鹽酸液可在室溫至  $38^\circ\text{C}$  使用，以避免工作場所酸氣過濃，為防止過度酸洗，可於酸液中加入酸洗抑制劑；灰鐵鑄件表面的矽酸鹽不溶於鹽酸或硫酸，需以硝酸清洗或噴砂處理。

#### (二) 热浸鍍鋅

在分批式熱浸鍍鋅操作，又可分成乾式與濕式兩種，在乾式熱浸鍍鋅，物件經脫脂、酸洗後，浸入助熔劑水溶液中，取出乾燥後，再浸入熱浸鍍鋅槽；在濕式熱浸鍍鋅處理過程，熔融鋅上層有助熔劑，助熔劑預塗表面處理與熱浸鍍鋅，在同一加熱爐內完成，大致上歐洲以乾式為主，而北美以濕式為主，乾式耗能源較少，但是鍍鋅品質受底材表面性質影響甚大。

雖然脫脂、酸洗、水洗，可除去鋼鐵表面大

部份污染物和鐵銹，仍有少量氧化物、氯化物、硫酸鹽和硫化物存在，還需進行表面調整，使殘留不純物能夠去除，增加鋼鐵表面被熔鋅潤濕能力，並形成化成皮膜，使鍍鋅層有良好之附著力與合金層，此種表面調整劑成份主要為氯化鋅（約 90%）與氯化銨（約 10%），濕潤劑約 0.05%，加水調成 14°Be 濃度，預塗處理溫度 80~90 °C，時間為 30 秒至 1 分鐘，取出後放置半小時內，立即進行熱浸鍍鋅。

氯化鋅與氯化銨之相平衡圖，如圖 8。

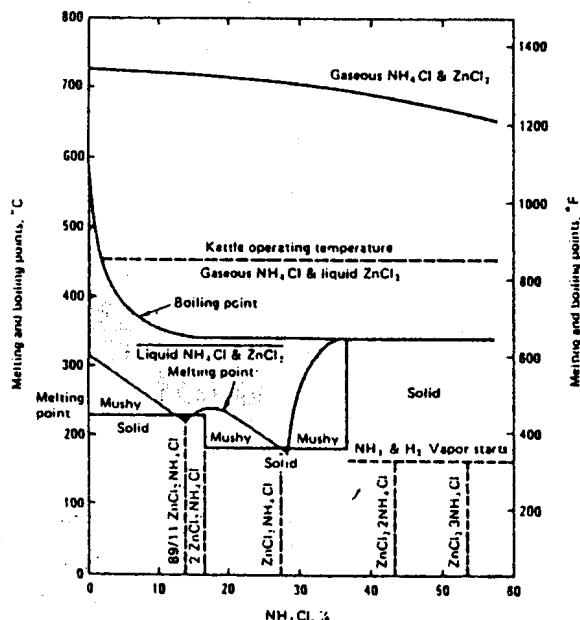
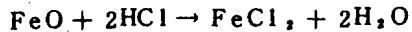


圖 8  $\text{ZnCl}_2 - \text{NH}_4\text{Cl}$  相平衡圖

氯化鋅水解和氯化銨分解時，產生鹽酸 ( $\text{HCl}$ )，可除去氧化物。



熔融鋅浴溫度一般為 445 至 465 °C 之間，在 480 °C 或以上時，鋼鐵溶於鋅之速率很快，對物件和浴槽皆不利；在較高溫時，(1) 熔鋅流動性高，(2) 鋅浴表面易形成氧化物，(3) 鍍鋅時間可縮短，(4) 物件離開浴槽後，鋅固化時間延長，所以浴溫之選擇，應考慮物件本身材質、形狀與加工程度。

### (三) 熔融鋅浴中填加其它金屬之影響

在熔鋅浴中，加入 0.05~0.25 % 鋁（

以鋅鋁合金方式填加）可提高鋅之流動性，使鋅容易進入複雜形狀物件之孔隙內部；由於鋁的填加，會降低鍍層厚度，也明顯地減少合金層厚度，且由於延展性高，鍍鋅鋼板易於加工成形。

填加錫（< 1%）可改進表面外觀，增加鍍層均一性和附著性，錫的加入會影響鋅的熔點，至 198 °C 才會完全固化。

加入鉛（0.75~1.25%）或錫（< 0.5%），會有“鋅花”（Spangle）在鍍層表面生成，過量的鉛會使延展性降低，過量的錫會引起脆性，並產生黃斑，少量的錫可增加鍍層光澤度。

## 四、電鍍鋅與熱浸鍍鋅之比較

### (一) 設備的差異

電鍍鋅是以電鍍方式進行鋅的被覆，主要設備為鍍槽、渣流器、電流計、電壓計和滾筒、掛架等；熱浸鍍鋅以浸鍍方式進行鍍鋅，主要為加熱和溫度控制設備。

### (二) 反應機構不同

在電鍍鋅過程的電化學反應為

1.  $\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-} + 2\text{NaCN} \rightarrow 2\text{Na}^+ + \text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}$
- $\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-} + 4\text{NaOH} \rightarrow \text{ZnO}_2^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{Na}^+ + 2\text{CN}^-$
- $2\text{ZnO} + 4\text{NaCN} \rightarrow \text{Zn}(\text{CN})_4^{2-} + \text{ZnO}_2^{2-} + 4\text{Na}^+$
- $\text{ZnO} + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{ZnO}_2^{2-} + 2\text{Na}^+ + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 4\text{CN}^-$
- $\text{ZnO}_2^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 4\text{OH}^-$
- $\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn}$

在熱浸鍍鋅主要為  $\text{Zn}(\ell) \rightarrow \text{Zn}(s)$  之相變化，伴隨著高溫時，鋅與鋼鐵底材因為擴散而生成之鋅鐵介金屬化合物的合金層

### (三) 使用的鋅材質與填加劑之比較

在電鍍鋅所用的陽極材料為 Special High Grade 鋅，而熱浸鍍鋅使用 Prime Western 等級的鋅即可，因為鋅在高溫時會溶鐵，不需使用高純度鋅；電鍍鋅為兼具

美觀的經濟效益，才會填加有機光澤劑；熱浸鍍鋅為操作方便，有時會填加其它金屬物質。

#### 四 施鍍底材的選擇

電鍍的底材多為低碳鋼，甚至非金屬的塑膠也可以採用，一般熱浸鍍鋅的鋼鐵材料，含碳量 $0.04 \sim 0.3\%$ ，最好是 $0.2\%$ 以內；含矽量在 $0.05\%$ 以下，或 $0.15 \sim 0.25\%$ 之間，限值外者會產生異常厚度之鍍鋅層；含錳量在 $1.35\%$ 以下，對熱浸鍍影響小；錳量增加則鋅鐵合金化反應劇烈，鍍層附著性差；含磷量在 $0.05\%$ 以下，其影響不大；鉻含量在 $0.06\%$ 以下，有促進合金化反應，在 $4\%$ 或 $9\%$ 時，卻有降低合金化情形。

#### (四) 機械性質比較

電鍍鋅之組成接近純鋅，沒有鋅鐵合金層，較能忍受機械變形，加工性良好；強度拉力在 $60 \text{ kg f/mm}^2$ 以下之鋼鐵材料，經過熱浸鍍鋅後，強度變化不很大；熱浸鍍鋅要注意酸洗及熱浸鍍鋅浴中之酸所產生的氫脆性。

#### (六) 耐蝕性的差異

鋅的抗蝕能力與其厚度有關，一般電鍍鋅膜厚為 $8 \sim 25 \mu\text{m}$ ，熱浸鍍鋅膜厚依物件而定，例如構造物為 $75 \sim 125 \mu\text{m}$ ，螺栓、螺帽為 $45 \sim 70 \mu\text{m}$ ，鐵板為 $8 \sim 20 \mu\text{m}$ ，線材為 $12 \sim 35 \mu\text{m}$ ，依照MFSA's Quality Metal Finishing Guide 所列各環境下的鋼鐵材料鍍鋅厚度要求，輕微(Mild)曝露程度(如室內)為 $5 \mu\text{m}$ ，中等曝露程度(Moderate)(如室內環境可能有水氣凝結與蒸發情形)為 $8 \mu\text{m}$ ，嚴重曝露程度

(Severe)(如室外環境，但不常下雨，濕度不是很高)為 $13 \mu\text{m}$ ，非常嚴重曝露程度(Very Severe)(如經常有潮氣、水滴凝結與蒸發或常下雨之室外環境)為 $25 \mu\text{m}$ ，所以經過熱浸鍍鋅之物件，其耐蝕期限較長，若經過鉻酸鹽皮膜處理與塗漆等後處理，耐蝕性會更提高。

#### (七) 環境污染問題

電鍍鋅的氯化浴廢液，會對環境造成毒化與污染，目前大都用鹼性氯化法，使氯酸根離子氧化、水解，其過程為

$$\text{NaCN} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{NaCl} + \text{NaCNO}$$
$$\text{NaCNO} + \text{NaCl} + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{NaCNO} + 2\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$$
$$2\text{NaCNO} + 4\text{NaOH} + 3\text{Cl}_2 \rightarrow 6\text{NaCl} + \text{N}_2 + 2\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$$

廢液處理費用高，大約每磅氯化物需 $1.2$ 公斤氯氣和 $1.4$ 公斤氯氧化鈉。

熱浸鍍鋅工作場所應注意酸氣或酸霧的控制，鋅渣(dross)約含 $2 \sim 3\%$ 鐵，可再生使用，廢水處理較電鍍鋅之廢液處理簡單。

#### (八) 應用對象比較

熱浸鍍鋅可施用大型工作物(如燈桿、鐵塔、構造用鋼鐵物質、橋樑等)，也可應用於螺栓、螺帽等小型物件，視爐體長、寬與深度而定，電鍍鋅需考慮電流密度分佈情形，大都局限於 $1$ 公尺大小以內的物件。熱浸鍍鋅係浸鍍施工方式，祇要熔融鋅流動性良好，物件各部都可有鋅層附著，電鍍鋅之析鍍會受物件幾何形狀限制。