

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2021.07.011

镀锡板铬酸钝化工艺研究

许姣姣*

(宝钢股份研究院梅钢技术中心, 南京 210039)

摘要: 采用铬酸溶液对镀锡板进行钝化, 对钝化液组成、阴极电流密度、温度等工艺条件进行研究, 通过宏观表面质量、钝化膜的组成、漆膜附着力评价等方面对钝化膜的性能进行考察。结果表明: 在 50 g/L CrO_3 +0.5 g/L H_2SO_4 的钝化液中, 阴极钝化电流密度控制在 6~10 A/dm²、温度保持在 50~60 ℃ 较为合适; 在此条件下得到钝化膜总 Cr 含量达到 10 mg/m² 且 $\text{Cr}(\text{OH})_3/\text{Cr}_2\text{O}_3$ 含量比在 0.9~1.5, 钝化膜附着力较优, 耐蒸煮。

关键词: 镀锡板; 钝化; 铬酸; 附着力

中图分类号: TQ153.1+3

文献标识码: A

Process Research of Chromic acid Passivation on the Tinplate

XU Jiaojiao*

(R&D Center for Meishan of Baosteel Research Institute, Nanjing 210039, China)

Abstract: The process conditions of passivation of tinplate with chromic acid solution were studied, including the composition of passivation solution, cathode current density and temperature. The performance of passivation film was investigated from the aspects of macro surface quality, composition of passivation film and adhesion evaluation of paint film. The results showed that in the passivation solution 50 g/L CrO_3 +0.5 g/L H_2SO_4 , it was suitable to control the cathodic passivation current density at 6~10 A/dm² and keep the temperature at 50 ~ 60 ℃. Under these conditions, the total Cr content of the passivation film reached more than 10 mg/m² and the $\text{Cr}(\text{OH})_3/\text{Cr}_2\text{O}_3$ content ratio was 1~1.5, the passivation film had better adhesion and cooking resistance.

Keywords: tinplate; passivation; chromic acid; adhesion

漆膜附着力不良是镀锡板常见的失效形式, 排除涂料及烘烤工艺异常外, 这种失效一般与镀锡板的钝化膜有关。镀锡板的钝化分为有铬和无铬两种, 现阶段无铬钝化尚未实现工业化应用, 因此本文所涉及的钝化均为有铬钝化。有铬钝化工艺主要是用重铬酸钠溶液对镀锡板进行化学或阴极电解钝化, 在其表面形成一层极薄的膜, 为镀锡板提供良好的涂饰性及耐蚀性^[1, 2]。随着食品安全要求的不断提高, 金属涂料成分受限、罐形复杂多样、罐装后杀菌方式升级等变化对镀锡板附着力提出了更为严苛

的要求, 因此需要探索附着力更优同时兼顾耐蚀性的钝化处理工艺^[3, 4]。

本文主要借鉴二步镀铬法的第二步镀氧化铬工艺, 探索用铬酸溶液对镀锡板进行钝化的工艺条件, 包括钝化液组成、阴极电流密度、温度, 并从宏观表面质量、钝化膜的组成、漆膜附着力评价等方面来考察钝化膜性能, 从而得到便于在产线上应用的附着力提高方案。

收稿日期: 2021-04-18

修回日期: 2021-05-18

作者简介: 许姣姣, 760204@baosteel.com

1 实验

1.1 实验设计

参考二步镀铬法的第二步镀氧化铬工艺在铬酸溶液中对镀锡板进行阴极钝化^[5],同时考虑工艺的操作便利性对溶液配方进行简化,去除 NH_4F 、 NaOH 等组分尽量选择单一组分或少量添加硫酸根离子,考察不同工艺条件下钝化膜的性能。

1.2 实验过程

(1) 基材处理

以MR T4低碳钢板为基材,尺寸 $80\text{ mm}\times 325\text{ mm}$,前处理后采用全自动高度镀锡试验装置进行甲基磺酸工艺镀锡,镀锡量 $1.1:1.1$;采用高频软熔设备进行感应软熔,功率 1050 W ,加热时间 0.6 s ,得到已软熔未钝化的镀锡板,待用。

(2) 钝化工艺

取上述未钝化的镀锡板作为阴极,不锈钢作为阳极,进行阴极电化学钝化。

钝化液配方: 50 g/L 的 CrO_3 溶液一份, 50 g/L $\text{CrO}_3+0.5\text{ g/L H}_2\text{SO}_4$ 一份。

钝化工艺条件:阴极电流密度 $2\sim 12\text{ A/dm}^2$,温度 $30\sim 80\text{ }^\circ\text{C}$,钝化时间 3 s 。

钝化后处理:从钝化液中取出后,迅速放入 $40\sim 60\text{ }^\circ\text{C}$ 纯水浸洗,再用常温纯水冲洗后吹干待用。

1.3 测试方法

(1) Cr含量的测定

镀锡板的钝化膜厚度通常用Cr含量来表征。用浓硫酸、纯水配置成 $1:11$ 的 H_2SO_4 溶液,将处理过的镀锡板放入煮沸的硫酸溶液中继续煮 1 min 后取出,剩余溶液制成待测液,采用电感耦合等离子体发射光谱仪测定Cr的光谱强度进行换算后得到单位面积上钝化膜的Cr含量。

(2) XPS测试

采用X射线光电子能谱仪(PHI 5700 ESCA System)对镀锡板表面的Cr、O、Sn等元素进行窄谱扫描,测试面积 $1\text{ cm}\times 1\text{ cm}$ 。对测得的钝化膜谱图进行分峰拟合得到可能的化合物组成。为保持钝化膜的原始状态,在进行XPS测试之前,不对样品进行Ar离子溅射清洗。

(3) 附着力测试

采用PPG公司827涂料,用涂料棒对样品表面进行涂敷,涂膜厚度 $8\sim 10\text{ mg/m}^2$ 。对已涂敷的样板

模拟印铁工艺进行烘烤,共烘烤三次,烘烤温度及时间为 $200\text{ }^\circ\text{C}\times 10\text{ min}\rightarrow 180\text{ }^\circ\text{C}\times 10\text{ min}\rightarrow 185\text{ }^\circ\text{C}\times 10\text{ min}$,每次烘烤结束后自然冷却至室温后再进行下一次烘烤。参照QB/T 2763-2006《涂覆镀锡(或铬)薄钢板》对涂覆烘烤后的镀锡板试样进行附着力测试,根据涂层脱落的程度进行评级;脱落面积为0时附着力评为1级,脱落面积 $0\sim 10\%$ 时附着力评为2级,脱落面积 $11\sim 25\%$ 时评为3级,脱落面积达到 50% 及以上时评为4级。

(4) 电解脱膜测试

参照QB/T 2763-2006《涂覆镀锡(或铬)薄钢板》,采用 40 g/L 的碳酸钠溶液对涂覆烘烤后的样品进行电解脱膜测试,温度设定为 $90\text{ }^\circ\text{C}$,样品为阴极,不锈钢薄板为阳极,直流电压 5.5 V ,计时 5 min ,观察脱膜面积。脱膜面积为0,表示在计时时间内漆膜完全无脱除,脱膜面积 100% 表示在计时时间内漆膜完全脱除,脱膜面积越小表示其在高温蒸煮条件下的附着力越优。

2 结果与讨论

2.1 硫酸根离子的影响

从实用性考虑,钝化液组分越简单越有利于实现工业生产。但实验发现,在无硫酸存在的条件下,铬酸钝化液的工作范围极窄,在低电流密度下就会出现板面发黄,即使提高钝化液温度到 $70\text{ }^\circ\text{C}$,发黄现象仍旧存在。按照标准镀铬液配比加入 0.5 g/L 硫酸后板面质量明显改善,仅在高电流密度时会出现发黄现象。

分析认为由于铬酸钝化液氧化性强,极易在钢板表面形成胶体膜,阻碍了 Cr^{6+} 及 Cr^{3+} 在阴极的沉积反应,进一步加剧了表面钝化液的黏附。而 SO_4^{2-} 可以与溶液中的 Cr^{3+} 形成硫酸铬阳离子,阳离子向阴极扩散,能有效溶解覆盖于阴极表面的胶体膜,加快阴极反应的进行。综上考虑,确定钝化液为铬酸和硫酸的混合溶液,两者的浓度比 $100:1$ 。

2.2 电流密度的影响

在 $50\text{ g/L CrO}_3+0.5\text{ g/L H}_2\text{SO}_4$ 、 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 的钝化液中进行不同电流密度下的钝化,得到的钝化膜宏观表面形貌见图1。从图1中可以看出,电流密度在 $2\sim 10\text{ A/dm}^2$ 时板面颜色均匀,无明显变化;电流密度在 12 A/dm^2 时,板面开始出现黄色斑迹,这可能是由于随着电流密度的增大,阴极附近的阳离子得不到补

充,阴极反应减缓,无法抑制胶体膜的形成,进而产生斑迹。

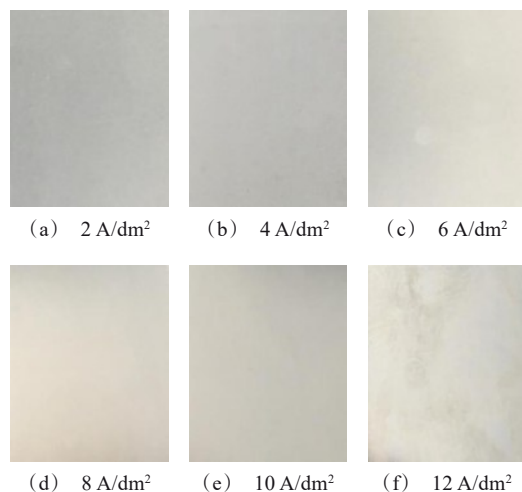


图1 不同钝化电流密度下镀锡板钝化后的外观

Fig.1 Appearance of tinplate under different passivation current density

对得到的钝化膜进行XPS测试,得到的谱图进行拟合分析,得到钝化膜各组分的原子百分比如表1所示。可以看出,在2~12 A/dm²的电流密度范围内,钝化膜成分仍然是以Cr(OH)₃与Cr₂O₃为主,有极少量的Cr以及Cr⁶⁺残留;随着电流密度的提高,Cr(OH)₃与Cr₂O₃的原子百分含量比先降低再升高,但整体来说变化不大,基本在0.9~1.5之间。

表1 不同电流密度下钝化膜的组分

Tab.1 Composition of passivation films under different current density

电流密度/ (A·dm ⁻²)	Cr(OH) ₃ / (at.%)	Cr ₂ O ₃ / (at.%)	Cr/ (at.%)	Cr(VI)/ (at.%)	Cr(OH) ₃ / Cr ₂ O ₃
2	46.32	38.15	2.02	14.51	1.214
4	44.55	46.65	2.47	6.33	0.955
6	45.07	47.85	1.76	5.32	0.942
8	49.82	45.79	2.06	2.33	1.088
10	53.76	40.09	2.32	3.83	1.341
12	52.48	35.39	2.24	9.89	1.480

钝化膜的其他性能数据见表2,可以看出,钝化膜总Cr量随电流密度的增加而增加,在低电流密度时增加明显,当电流密度达到8 A/dm²时,增加速度趋缓。按照标准方法进行附着力测试,不同Cr含量的钝化膜均为1级,这说明该工艺条件下得到的钝

化膜可以满足常规附着力要求;但在5 min计时的电解脱膜测试条件下,不同特征钝化膜的漆膜脱落面积有显著差异。综合来看,需要总Cr含量达到10 mg/m²以上且Cr(OH)₃/Cr₂O₃含量比在0.9~1.5,钝化膜附着力较优,可以满足高温蒸煮,但考虑到高电流密度的表面质量问题,电流密度控制在6~10 A/dm²更为合适。

表2 不同电流密度下钝化膜的总Cr量及附着力情况

Tab.2 Total Cr content and adhesion of passivation films under different current density

电流密度/ (A·dm ⁻²)	总Cr量/ (mg·m ⁻²)	附着力 等级	电解5 min 脱膜面积/%
2	3.13	1	90
4	5.92	1	70
6	10.75	1	35
8	13.46	1	15
10	14.13	1	10
12	14.17	1	15

2.3 温度的影响

采用8 A/dm²的电流密度,在50 g/L CrO₃+0.5 g/L H₂SO₄的钝化液中进行不同温度条件下的钝化,得到的钝化膜宏观表面形貌见图2。

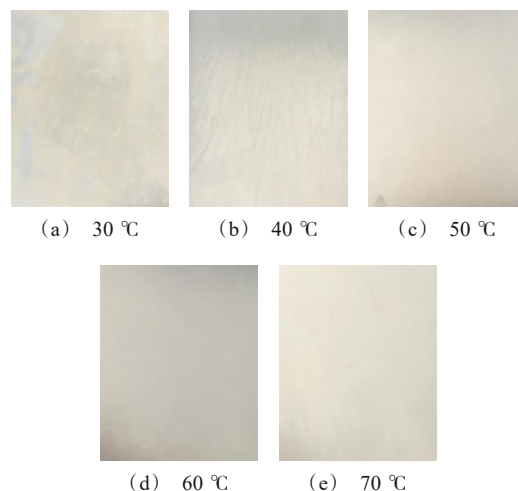


图2 不同温度条件下镀锡板钝化后的外观

Fig.2 Appearance of tinplate at different passivation temperature

从图2中可以看出,钝化温度在30~40 °C时,钢板表面出现有严重斑迹,当温度上升到50 °C以上时,斑迹消除;推断低温下溶液表面张力大,溶液导

电性差,易黏附在钢板表面,随着温度的升高,离子扩散速率增加,溶液黏度降低,板面质量得到改善。

不同温度条件下得到的钝化膜的 XPS 测试分析结果见表 3。可以看出在 30 ℃时得到的钝化膜 $\text{Cr}(\text{OH})_3/\text{Cr}_2\text{O}_3$ 含量比小于 0.5,这对附着力相当有利,但 $\text{Cr}(\text{VI})$ 相对含量较高,这可能是由于溶液导电性差,在阴极钝化过程中化学钝化占据主导作用,因此 Cr_2O_3 相对含量增加,同时钝化液的黏附又导致 Cr^{6+} 残留增加。40~60 ℃时, $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 与 Cr_2O_3 含量相当,当温度达到 70 ℃时水合程度又有上升趋势,这应该与温度升高导致阴极附近析氢反应增加有关。

结合钝化膜的其他性能数据(见表 4)可以看出,在当前电流密度及溶液浓度条件下,温度对钝化膜总 Cr 量及附着力的影响并不显著,除了在低温时由于 Cr^{6+} 残留导致的钝化膜总 Cr 量较高外,40~70 ℃时钝化膜的总 Cr 量、附着力及计时脱膜面积均呈平稳趋势。结合钝化膜宏观表面质量及各项检测数据,同时考虑实际操作的便利性,钝化温度宜保持在 50~60 ℃。

表 3 不同温度下钝化膜的组成

Tab.3 Composition of passivation films at different temperature

温度/℃	$\text{Cr}(\text{OH})_3/$ (at.%)	$\text{Cr}_2\text{O}_3/$ (at.%)	Cr/ (at.%)	$\text{Cr}(\text{VI}) /$ (at.%)	$\text{Cr}(\text{OH})_3/$ Cr_2O_3
30	17.68	60.39	5.22	16.72	0.293
40	45.77	42.34	5.42	6.46	1.081
50	49.82	45.79	1.16	3.23	1.088
60	46.89	44.84	2.07	6.21	1.045
70	59.29	30.81	9.40	0.49	1.419

表 4 不同温度下钝化膜的总 Cr 量及附着力情况

Tab.4 Total Cr content and adhesion of passivation films at different temperature

温度/℃	总 Cr 量/ ($\text{mg}\cdot\text{m}^{-2}$)	附着力 等级	电解 5 min 脱膜面积/%
30	23.13	1	35
40	18.92	1	35
50	13.46	1	15
60	14.35	1	15
70	16.81	1	20

3 结论

(1)对镀锡板进行铬酸钝化时,单一组分的钝化液易出现斑迹,按照浓度 100:1 的比例加入少量硫酸可有效改善。

(2)铬酸钝化的钝化膜总 Cr 含量达到 $10 \text{ mg}/\text{m}^2$ 且 $\text{Cr}(\text{OH})_3/\text{Cr}_2\text{O}_3$ 含量比在 0.9~1.5 时钝化膜附着力较优,可以满足高温蒸煮。

(3)结合钝化膜宏观表面质量及性能,在 $50 \text{ g}/\text{L}$ CrO_3 + $0.5 \text{ g}/\text{L}$ H_2SO_4 的钝化液中,阴极钝化电流密度控制在 $6\sim 10 \text{ A}/\text{dm}^2$ 、温度保持在 50~60 ℃较为合适。

参考文献

- [1] 曾林, 李宁, 黎德育, 等. 镀锡板钝化膜影响涂漆附着力的 XPS 分析[J]. 材料保护, 2011, 44(2): 64-66.
Zeng L, Li N, Li D Y, et al. XPS analysis of the effect of passive film on the adhesion of tinplate[J]. Materials Protection, 2011, 44(2): 64-66 (in Chinese).
- [2] 谢龙, 黄久贵, 翟运飞, 等. 镀锡钢板表面钝化膜的形成机制[J]. 材料保护, 2013, 64(7): 1-4.
Xie L, Huang J G, Zhai Y F, et al. Formation mechanism of passive film on tinplate surface[J]. Materials Protection, 2013, 64(7): 1-4 (in Chinese).
- [3] 王浩, 陆永亮, 翟运飞, 等. 钝化方式对镀锡板钝化膜组成与性能的影响[J]. 电镀与涂饰, 2016, 34(16): 903-908.
Wang M H, Lu Y L, Zhai Y F, et al. Effects of different passivation methods on composition and performances of the passivation film on tinplate[J]. Electroplating & Finishing, 2016, 34(16): 903-908 (in Chinese).
- [4] 孙鹏, 龚志强, 孙力, 等. 钝化工艺对镀锡板钝化膜附着力的影响[J]. 电镀与精饰, 2018, 40(9):10-13.
Sun P, Gong Z Q, Sun L, et al. Effect of different passivation process on adhesion for tinplate passivation films[J]. Plating & Finishing, 2018, 40(9): 10-13 (in Chinese).
- [5] 朱国和, 闫元媛, 陈成增. 宝钢冷轧镀铬板(TFS)产品的表面形貌、结构与组成分析[J]. 上海金属, 2014, 36(2): 5-8.
Zhu G H, Yan Y Y, Chen C Z. Analysis of the structure and surface morphology of double cold rolled tin free steel products of Baosteel[J]. Shanghai Metal, 2014, 36(2): 5-8 (in Chinese).