

[文章编号] 1004-0609(2001)05-0930-03

镀液锡泥对黑灰程度及镀层耐蚀性的影响^①

李 宁¹, 李 平¹, 黎德育¹, 黄久贵¹, Mitsuo Kurachi²

(1. 哈尔滨工业大学 应用化学系, 哈尔滨 150001; 2. Engineering Department, Kyoto University, Kyoto 606-8283, Japan)

[摘 要] 研究了实验室条件下镀液中锡泥的量对软熔后镀层表面黑灰的量以及镀层耐蚀性的影响。通过 XPS 等测试发现, 锡泥的主要成分为二氧化锡, 其相应镀层在高温软熔后产生的黑灰的主要成分也为二氧化锡。结果表明, 随着镀液中锡泥量的增加, 软熔后镀层表面的黑灰程度增加。通过对表征镀层耐蚀性的合金电偶电流值及酸洗时滞的测试发现, 随着锡泥投入量的增加, 镀层的耐蚀性下降, 且两者之间有很好的对应关系。

[关键词] 电镀锡钢板; 锡泥; 黑灰; 耐蚀性

[中图分类号] TG 171

[文献标识码] A

黑灰是在硫酸盐高速电镀锡以及镀锡板储存的过程中产生的弥散在镀层表面的黑色颗粒状物质。黑灰的存在严重影响了镀锡钢板的外观及镀锡层与漆膜之间的结合力^[1]。对现场实际生产数据的跟踪与黑灰样品的分析与研究表明, 电镀、软熔与钝化是产生黑灰的重要工序^[2, 3], 实验表明软熔与阴极电解钝化所产生的黑灰是低价的氧化亚锡, 而占黑灰总量 50% 的二氧化锡的来源尚不清楚。通过对二氧化锡的物性及其存在条件分析, 认为二氧化锡可能是由于镀液中的锡泥在电镀过程中进入镀层, 在软熔过程中浮出至镀层外表面而产生的。由于不溶性阳极在工作状态时析出大量的氧气, 在酸性镀液条件下, 很容易将 Sn^{2+} 氧化成不溶物 SnO_2 , 即锡泥。耐蚀性是镀锡板最为重要的性能之一, 尽管有人对此进行了大量的研究^[4~7], 然而黑灰与镀锡板的耐蚀性的关系的研究却未见报道。本文作者研究了镀液中的锡泥含量与镀层中的黑灰程度的关系, 采用 ATC 值与 ISV 值, 来表征镀锡板的耐蚀性。明确了锡泥、黑灰与镀层耐蚀性的关系。

1 实验

实验采用铝镇静超低碳素钢, 样品尺寸为 40 mm × 62.5 mm × 0.1 mm。工艺为: 钢板 → 电镀 → 超声波清洗 → 冲洗 → 软熔 → 测试

电镀锡过程中, 采用向干净镀液人为加入经过洗涤与烘干后的锡泥来控制锡泥量。利用 YQ-Z-48A 型白度颜色测定仪测量其明度差的方法进行黑

灰程度的测量^[8], 采用 TN-5502 型 X 射线能谱仪对黑灰和锡泥的成分进行分析。

合金电偶电流值(ATC)测试(参考 ASTM A623, 下同): 将 10% 的天然橙汁加热刚到沸点除气, 趁热注入 ATC 测试专用槽中进行再除气, 然后通入 N_2 冷却至 27 °C, 加入 0.19 g/L SnCl_2 。插入纯锡电极(压延锡 100 cm²), 用 0.5 mol/L 柠檬酸溶液或去离子水调节电解液使电极电位为 -570 mV(vs SCE), 通入 N_2 条件下在 27 °C 放置 20 h 后, 接入微电流测量仪, 测量试片与纯锡电极间的电流值。

酸洗时滞(ISV)测试: 先将试片装配于 ISV 测试专用槽中, 暴露面积为 20 cm², 再倒入 50 mL 腐蚀电解液(23 mL mol/L H_2SO_4 ; 2 mL 3% H_2O_2 ; 25 mL mol/L NH_4SCN), 在 (27 ± 0.5) °C 下放置 2 h。然后用 721 型分光光度法测量其铁含量。

2 结果与讨论

2.1 黑灰与锡泥成分的分析

黑灰和锡泥的光电子能谱(XPS)分析图谱分别如图 1, 2 所示, 其分析结果如表 1 所示。实验发现黑灰和锡泥中含有大量的碳和氧。由于未经过软熔处理的镀锡钢板不会产生黑灰, 根据镀液体系的成分可以确定, 碳只能来自具有很强吸附作用的有机添加剂苯酚磺酸(PSA), 乙氧基 β-萘酚(EN)和乙氧基 β-萘酚磺酸(ENSA)。对黑灰和锡泥中锡元素的图谱分析, 发现黑灰中的 Sn^{4+} , Sn^{2+} 比例相当。

① [收稿日期] 2000-09-19; [修订日期] 2000-11-27

[作者简介] 李 宁(1953-), 女, 博士, 教授。

XPS 测试中发现黑灰中含有一定量的金属锡, 这可能是在黑灰的擦拭过程中从基体中带来的。

表 1 黑灰和锡泥的 XPS 测试结果

Table 1 Results of XPS analysis of smudge and sludge							%
Sample	Sn ⁰	Sn ²⁺	Sn ⁴⁺	Fe ⁰	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Cr ⁰
Smudge	0.27	0.77	0.56	—	—	—	—
Sludge	< 0.02		22.4	—	—	—	—

Sample	Cr ³⁺	Cr ⁶⁺	O	C	S	Na
Smudge	—	—	17.15	78.48		
Sludge	< 0.02		22.4	—	—	—

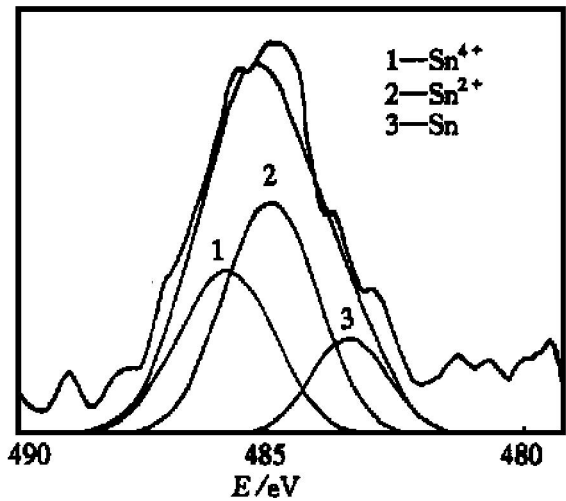


图 1 黑灰中锡元素价态分析

Fig. 1 XPS spectrum of tin in smudge

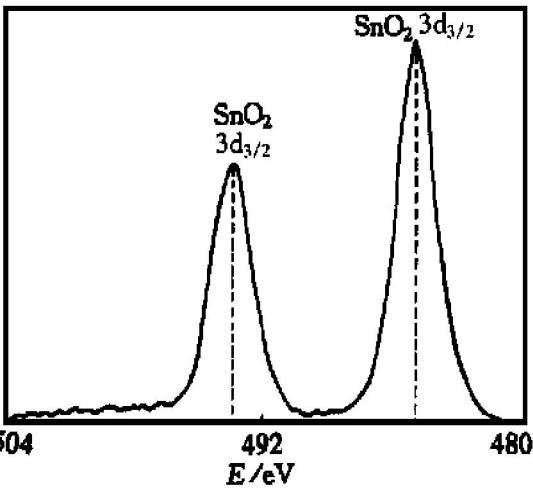


图 2 锡泥中锡元素的 XPS 能谱图

Fig. 2 XPS spectrum of tin in sludge

2.2 镀液中的锡泥与黑灰程度的关系

在镀液中锡泥的含量对黑灰程度的影响如图 3 所示, 黑灰的程度几乎是随镀液中锡泥含量的增加而直线上升。从表 1 和图 3 可以断定锡泥是引起黑

灰的一个重要因素。镀液中锡泥的添加量与镀层表面的黑灰程度几乎呈正比关系。锡泥为高度弥散在镀液中的不溶性的二氧化锡微粒, 黑灰为软熔后高度弥散在镀锡层表面的微粒, 对于这种关系 Enomoto^[9] 曾经进行过系统的研究, 认为存在于镀液中的金属氧化物、碳化物、氮化物等粒子, 在溶液中必然与电解质溶液中的各种离子发生相互间的吸附作用(氢离子、水和金属离子、氢氧根离子、水合阴离子等)。在这种作用下, 微粒表面荷电, 于静电场作用下作定向运动。镀液中的微粒是通过两步吸附嵌入镀层中的, 首先通过弱吸附力吸附在电极表面, 其后通过强吸附力在电镀过程中以共沉积方式嵌入镀层。吸附共沉淀理论可以很好地解释镀液中锡泥的浓度与镀层表面黑灰程度的定量关系, 并能很好地解释锡泥的成分与黑灰成分的对应关系。

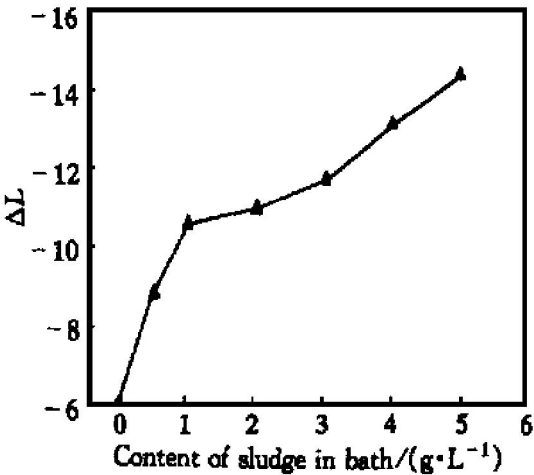


图 3 锡泥对黑灰的影响

Fig. 3 Relationship between content of sludge and degree of smudge

2.3 黑灰程度与 ATC 值及 ISV 值的关系

不同黑灰程度的镀锡试片 ATC 和 ISV 测试的结果如图 4 所示。随着黑灰程度的增加, 镀锡钢板 ATC 值和 ISV 值增大。ATC 值越大表明软熔所产生合金层的完整性越不好, 说明黑灰的产生破坏了合金层的完整性, 降低了镀锡钢板的耐蚀性。ISV 值的增大也表明黑灰程度的增加使得镀锡层的耐蚀性下降, ISV 试验还发现, 当黑灰程度 $\Delta L > 11$ 时, 镀层经测试后已经开始脱落。

3 结论

1) 镀液中的锡泥是导致镀层表面产生黑灰的一个重要因素, 黑灰程度随锡泥在镀液中的量的增

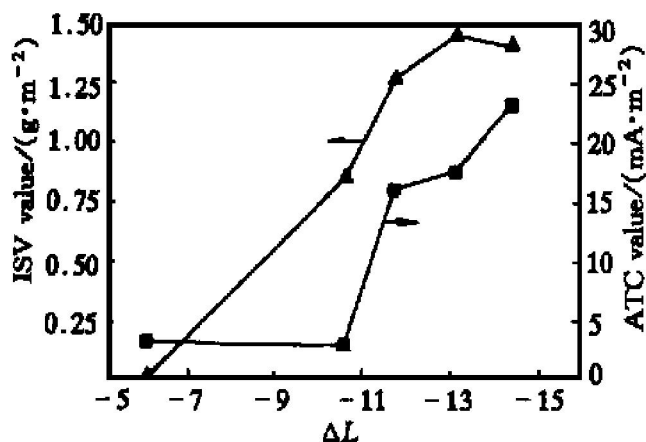


图4 黑灰程度与ATC和ISV值的关系

Fig. 4 Relationship among degree of smudge and ATC, ISV value

加而增加。

2) 锡泥的主要成分为二氧化锡, 与此相应镀层在高温软熔后产生的黑灰的主要成分也为二氧化锡。黑灰的产生破坏了合金层的完整性, 降低了镀锡钢板的耐蚀性。

[REFERENCES]

- [1] Ohga T, Hironobu M, Masahiro Yamamoto. Development of nonchromate-treated tinplate having excellent resistance to yellow staining and smudging [J]. Corrosion Engineering, 1997, 469(12): 771– 776.
- [2] LI Ning(李 宁), LI Ping(李 平), Li Deyu(黎德育), et al. 电解钝化对镀锡钢板黑灰程度的影响 [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals(中国有色金属学报), 2000, 10(4): 587– 590.
- [3] LI Ning(李 宁), WANG Zhenmo(王振模), LI Deyu(黎德育). 镀锡薄钢板高温氧化的研究 [J]. Journal of Iron and Steel Research(钢铁研究学报), 2000, 12(4): 47– 50.
- [4] Yoshiaki Shimizu, Iwao Matsushima. The corrosion evaluation tests for tinplate [J]. Iron and Steel, (in Japanese), 1980, 66(7): 971– 978.
- [5] Harris P G, Notter I M. The origins of wood grain and related phenomena on tinplate [A]. Fifth International Tinplate Conference [C]. London: The International Tin Research Institute, 1992. 63– 64.
- [6] Hiroshi Kagechika. Coverage and microstructure of Fe-Sn alloy layer on tinplate formed at high temperature region [J]. Iron and Steel, (in Japanese), 1986, 72(8): 1157– 1164.
- [7] Makoto Horiguchi. Surface characterization of steel sheet for can stock [J]. Journal of the Surface Finishing Society of Japan, 1994, 45(3): 244– 249.
- [8] LI Ning(李 宁), YUAN Fang(袁 芳), WANG Chunsheng(王春生), et al. Kinetic study of black patina on electrogalvanized steel sheets [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals(中国有色金属学报), 1999, 9(4): 827– 832.
- [9] Enomoto H, Furukawa N, Macumura S. Composite Plating [M]. Tokyo: NiKan Industry Press, 1989. 55– 60.

Effect of sludge on degree of smudge and corrosion resistance of tinplating

LI Ning¹, LI Ping¹, LI Deyu¹, HUANG Juegui¹, Mitsuo Kurachi²

(1. Department of Applied Chemistry, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, P. R. China;

2. Engineering Department, Kyoto University, Kyoto 606– 8283, Japan)

[Abstract] The effect of the content of tin sludge in bath on the smudge and corrosion resistance on the surface of tinplating was studied. It was found that there is intimate connection between the composition of tin sludge and the composition of smudge. With the increase of sludge added to bath, the degree of smudge on the surface of coating after reflowing increases. The results of XPS show the main composition of tin sludge is stannic oxide, so is the composition of smudge. In addition, by means of ISV and ATC value testing which characterize the corrosion resistance of coating, it was found that the corrosion resistance of coating declines with the increase of sludge. Consequently, it is very necessary to control the content of sludge in the bath by means of continuous filtration in the process of electroplating.

[Key words] tinplating; sludge; smudge; corrosion resistance

(编辑 龙怀中)