

[文章编号] 1004-0609(2000)04-0587-04

电解钝化对镀锡钢板黑灰程度的影响^①

李 宁¹, 李 平¹, 黎德育¹, 贡雪南²

(1. 哈尔滨工业大学 应用化学系, 哈尔滨 150001; 2. 宝山钢铁集团公司 冷轧部, 上海 201900)

[摘 要] 弥散在镀锡材料表面的颗粒状黑色物质—黑灰, 主要产生于软熔阶段和阴极电解钝化阶段。采用扫描电镜与能谱分析, 测试了黑灰的形貌及黑灰的主要成分。研究了阴极电解钝化处理时, 钝化液浓度、pH 值、温度、老化程度、阴极钝化电量以及杂质离子对黑灰程度的影响。在电解钝化工艺条件为钝化液浓度 $\rho(\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 25 \text{ g/L}$, $\text{pH} = 4.5$, $\theta = 38 \sim 45 \text{ }^\circ\text{C}$ 及钝化电量 $Q = 1.62 \sim 4.86 \text{ C/dm}^2$ 时, 产生黑灰最少。

[关键词] 电镀锡; 黑灰; 阴极电解钝化

[中图分类号] TG171

[文献标识码] A

黑灰(smudge)是指电镀锡钢板在镀锡过程中产生的、呈高度弥散状物质, 严重时钢板表面呈棕黄色雾状、分布不均匀、擦拭到测试纸上则为黑色粉末^[1]。黑灰的产生与存在不仅影响产品的外观, 还严重影响锡层与钝化膜之间、钝化膜与涂料之间的结合力, 特别是当黑灰严重时在涂漆覆盖后(如制饮料罐), 将诱导点腐蚀的产生^[2]。

目前黑灰出现的原因尚不明确, 有学者认为黑灰的出现与设备、工艺条件、操作规范均有关系, 是一系列因素综合作用的结果^[3]。软熔、电解钝化以及储存过程是黑灰产生的重要阶段。当镀锡带钢软熔淬水后, 立即进入重铬酸盐溶液中进行钝化处理, 会在锡层表面形成一层铬氧化物的钝化膜^[4]。这层钝化膜能抑制锡层的腐蚀, 提高镀锡板的耐蚀性^[5]。本文报道了阴极电解钝化工艺, 包括钝化液浓度、pH 值、温度、老化程度、阴极钝化电量以及杂质离子对黑灰程度的影响。

1 实验方法

1.1 实验试样

所用试样均为取自上海宝钢电镀锡生产线的高速电镀锡铝镇静钢(DI 材), 尺寸为 $40 \text{ mm} \times 62.5 \text{ mm} \times 0.1 \text{ mm}$ 。实验步骤为: DI 片 $\rightarrow$ 超声波清洗 $\rightarrow$ 冲洗 $\rightarrow$ 软熔 $\rightarrow$ 阴极电解钝化。

1.2 实验设备

- 1) 日本日立公司产 S-570 型扫描电子显微镜;
- 2) 日本岛津公司产 Electron Spectrometer ES-

CA750 能谱仪;

- 3) 自制 RRL-3 型镀锡软熔加热炉;

- 4) 杭州轻通仪器开发公司产 YQ-Z-48A 型白度颜色测定仪。

1.3 数据采集方法

实际生产中黑灰程度的测量多为转移-目视法, 将黑灰程度分为六个级别, 其大小由测试者主观判断, 误差较大。为提高黑灰程度测量精度, 研究中采用了转移-明度差法测量, 即用相同型号的试纸擦拭试片, 再用白度颜色测定仪测定试纸擦拭前后的明度差 ΔL , 所得结果能准确、定量表征黑灰程度^[6]。所有数据均采用 3 次平行测试, 在明度差的测试过程中, 每一试片在从 3 个互呈 90° 角的方向测量后取平均值。

1.4 试片的处理规程

根据实际生产线的标准阴极电解钝化工艺规范^[5], 制定本实验规程, 如表 1 所示。文中未特殊说明的参数均为表中标准值。

2 实验结果与讨论

2.1 黑灰形貌和成分分析

为了明确黑灰是否由外界污染物造成, 对经现场已判定为 6 级的试片进行了扫描电镜形貌测试与能谱成分分析^[7]。结果如图 1 所示, 可以看出, 黑灰粒径的大小为 $0.2 \sim 12 \mu\text{m}$, 弥散分布在表面, 而且可以看出黑灰是从电镀锡层表面生长出来的, 故排除了由外界污染物造成的可能性。

① [收稿日期] 2000-01-25; [修订日期] 2000-03-21

[作者简介] 李 宁(1954-), 女, 副教授, 博士。

表 1 实验规程

Table 1 Experiment process

Passivation electrolyte		Technique parameter				Flowing condition	
$\rho(\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) / (\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	pH	$\theta / ^\circ\text{C}$	$\sigma / (\text{C} \cdot \text{dm}^{-2})$	t / s	$J / (\text{A} \cdot \text{dm}^{-2})$	$\theta / ^\circ\text{C}$	t / s
25	4.5	42	3.23	2.7	1.2	300 ± 2	12

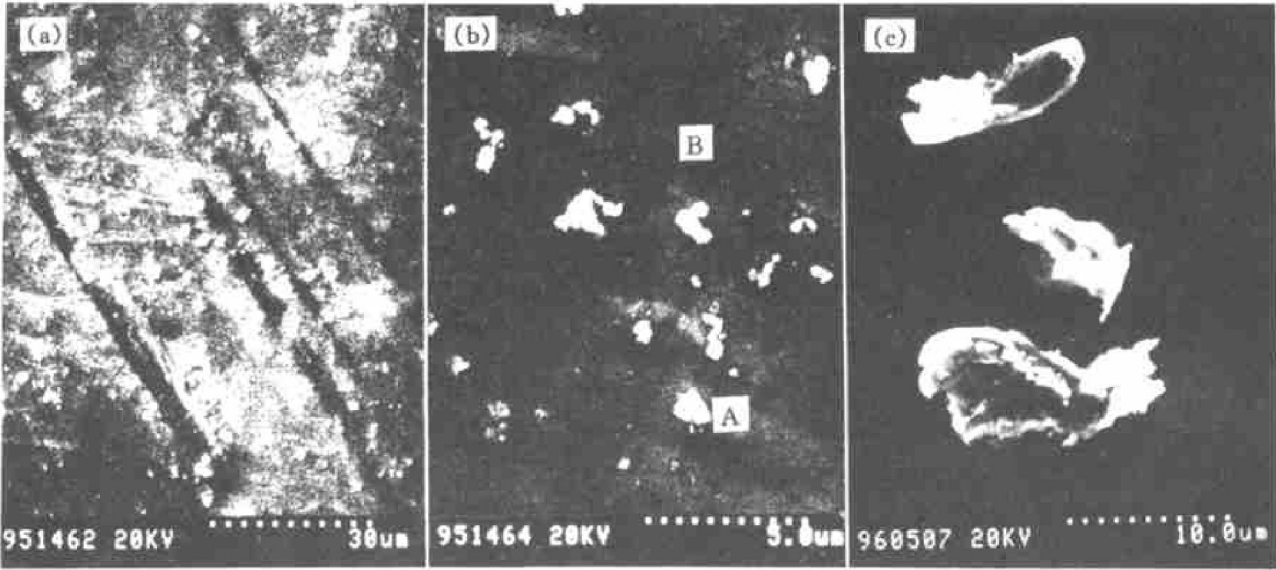


图 1 带有黑灰试片的扫描电镜照片(A 为黑灰, B 为镀层表面)

Fig. 1 Scanning electron micrographs of smudge (A —smudge; B —coating)

(a) —Six band smudge ($\times 700$); (b) —Six band smudge ($\times 4000$); (c) —Six band smudge ($\times 2000$)

从能谱测试结果可以确认,黑灰的主要成分为金属锡的高温氧化产物 SnO 。检测出的氧化亚锡的量为金属锡的两倍。

2.2 钝化液的温度和浓度对黑灰程度的影响

在考察钝化液温度对黑灰程度的影响时,选取的温度范围为 $32 \sim 62\text{ }^\circ\text{C}$,每 $10\text{ }^\circ\text{C}$ 为一间隔,测试结果如图 2 所示。

由图 2 可知,当温度较低时($\leq 42\text{ }^\circ\text{C}$)随着钝化

液浓度的增加,黑灰程度先减小,后增大,在钝化液浓度为 25 g/L 附近出现了最小值。而且黑灰的程度随着钝化液温度的升高呈上升趋势,特别是在 $42\text{ }^\circ\text{C}$ 附近时黑灰程度最低,这正与标准的钝化工艺相吻合。

2.3 钝化电量和钝化液 pH 值对黑灰程度的影响

钝化电量以及钝化液的 pH 值对黑灰程度的影响如图 3 所示。

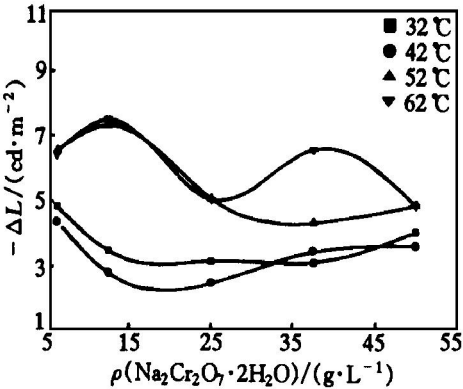


图 2 钝化液浓度、温度和黑灰程度之间的关系

Fig. 2 Relationship between concentration, temperature of passivation electrolyte and degree of smudge

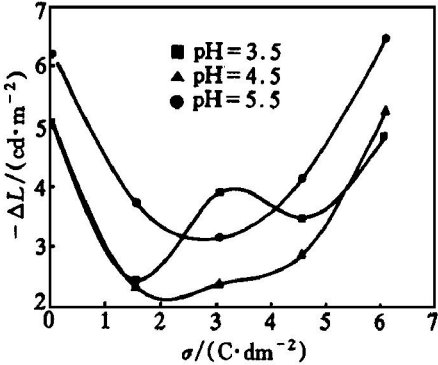


图 3 钝化电量、pH 值和黑灰程度的关系

Fig. 3 Relationship between electric charge of passivation, pH value of passivation electrolyte and degree of smudge

从图 3 可以看出, pH 值为 4.5 附近时黑灰量最小, 且这时与最低黑灰量相对应的钝化电量范围较宽。

2.4 杂质离子对黑灰程度的影响

在实际生产中可能带入钝化液的杂质主要有 Cl^- , Mg^{2+} 和 Ca^{2+} , 我们人为地向钝化液中引入这些杂质, 如表 2 所示。并测试它们对黑灰的影响程度, 结果如图 4 所示。

表 2 污染钝化液所用杂质离子及其浓度

Table 2 Species and concentrations of impurity ions used for polluting passivation electrolyte		
Impurity	Impurity ion	Concentration/(mol·L ⁻¹)
NaCl	Cl ⁻	0.034 0
MgCl ₂ ·6H ₂ O	Mg ²⁺	0.016 8
CaCl ₂ ·2H ₂ O	Ca ²⁺	0.016 8

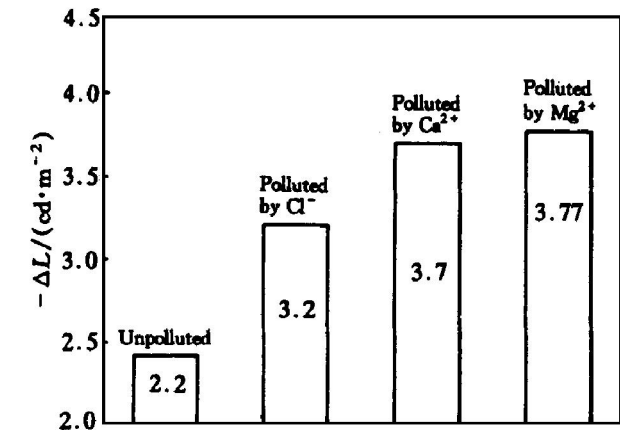


图 4 钝化液杂质对黑灰程度的影响

Fig. 4 Effect of impurities in passivation electrolyte on degree of smudge

由图 4 可知, Cl^- , Mg^{2+} , Ca^{2+} 的存在都会不同程度地促进黑灰的生成。

2.5 钝化液老化对电镀锡层黑灰程度的影响

在阴极电解钝化过程中, 三价铬的浓度将不断地增加, 因而有必要测试钝化液的老化程度对镀锡层黑灰程度的影响^[5, 8, 9], 由此我们以 1.25 dm²/L 的载荷量、以 1.5 A/dm² 的电流密度对钝化镀液进行老化处理, 在老化时间分别为 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 h 时, 控制钝化液的 pH 值为 4.5, 采用标准工艺取样测试黑灰程度, 结果如图 5 所示。由图 5 可以确定, 随着老化时间的延长, 累积钝化电量的增加, 黑灰量逐渐增大, 当电解钝化时间超过 6 h 后, 也就是每升钝化液中通电量为 11.25 A·h 后, 黑灰量急剧上升。

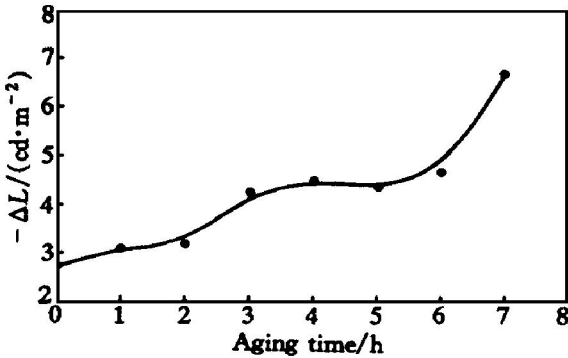


图 5 钝化液老化对黑灰程度的影响

Fig. 5 Effect of aging of passivation electrolyte on degree of smudge

3 结论

- 1) 在阴极电解钝化阶段, 钝化液浓度、pH 值、温度、老化程度、阴极钝化电量以及杂质离子均对黑灰的产生有不同程度的影响。
- 2) 在阴极电解钝化过程中, 对应黑灰量最少的工艺参数为: 钝化液 $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 浓度为 25 g/L, pH= 4.5, 温度 38~ 45 ℃, 电解钝化电量 $\sigma= 1.62 \sim 4.86 \text{ C/dm}^2$ 。
- 3) 在钝化液连续使用过程中应对钝化液进行调整, 降低其老化程度, 并避免钝化液被 Cl^- , Mg^{2+} , Ca^{2+} 等杂质的污染。

[REFERENCES]

[1] Tomonari O, Miyazaki H and Yamamoto M. Development of nonchromate-treated tinplate having excellent resistance to yellow staining and smudging [J]. Corrosion Engineering, 1997, 46(12): 771- 776.

[2] Kamm G G. Surface and corrosion characteristics of tin-free steel-chromium type for beverage containers [J]. J Electrochem Soc, 1969, 116(9): 1299- 1305.

[3] Junr-ichi M and Mitsuo Y. Technique for electroplating of metallic chromium on partially tin-coated steel sheet [J]. The Journal of Surface Finishing Society of Japan, 1994, 45(1): 88- 92.

[4] Tetsuhiro A. How to control the chromating for zinc plating [J]. The Journal of Surface Finishing Society of Japan, 1995, 46(6): 539- 545.

[5] Azzerri N. Aspects of tinplate passivation [A]. Third International Tinplate Conference [C]. London: International Tin Research Institute, 1984. 421.

[6] LI Ning(李 宁), YUAN Fang(袁 芳), WANG Chun-sheng(王春生), et al. 电镀锌钢板黑变机理的动

- 力学 [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals (中国有色金属学报), 1999, 9(4): 827–832.
- [7] Shigeyoshi M. Surface analysis of treated steel sheet [J]. The Journal of Surface Finishing Society of Japan, 1998, 49(10): 1087–1092.
- [8] Tetsuaki T. Primary current distribution of a vertical continuous strip electroplating cell [J]. The Journal of Surface Finishing Society of Japan, 1991, 42(4): 419–424.
- [9] Marcel Pourbaix. Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions [M]. USA Houston: National Association of Corrosion Engineers. 1974. 262.

Effect of electrolytic passivation on degree of smudge on tinplating steel sheet

LI Ning¹, LI Ping¹, LI De-yu¹, GONG Xue-nan²

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

2. Cold Rolling Mill Plant, Bao Shan Iron and Steel Corp., Shanghai 201900, P. R. China)

[Abstract] The smudges on tinplating steel sheet are mainly formed during flowing and electrolytic passivation treatment. The appearance and component of smudges were analyzed by means of SEM and EDS. The factors of electrolytic passivation, including the concentration of passivation solution, pH value, temperature, aging time, electric charge of passivation and impurity were studied. It is shown that smudges are least produced at technique parameters $\rho(\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 25 \text{ g/L}$, $\text{pH} = 4.5$, $\theta = 38 \sim 45 \text{ }^\circ\text{C}$, electric charge of passivation $\sigma = 1.62 \sim 4.86 \text{ C/dm}^2$.

[Key words] tinplating; smudge; electrolytic passivation

(编辑 吴家泉)