

不同温度条件下铬酸盐钝化镀锡板的耐蚀性研究

贡雪楠, 刘常升, 于晓中, 安成强
(东北大学材料与冶金学院, 辽宁 沈阳 110004)

[摘要] 以镀锡钢板钝化工艺中的钝化温度为研究对象, 使用金相观察、X射线光电子能谱(XPS)、电化学等试验方法, 讨论了不同温度条件对铬酸盐钝化镀锡板的耐中性溶液腐蚀、耐硫蚀、耐酸蚀等性能的影响以及钝化膜表面元素铬的元素价态。结果表明: 铬元素在钝化膜中的状态为2种铬的化合物组成, 分别为 Cr_2O_3 和 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 。随着钝化温度的增加, 钝化镀锡板耐中性溶液腐蚀有不同程度的增强, 镀锡板耐硫蚀以及耐酸蚀性能均提高。

[关键词] 镀锡板; 钝化温度; 耐蚀性; XPS

[中图分类号] TG174.451; TQ531.1

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2007)06-0025-02

Research of Corrosion Resistance for Chromate Passivation Tinplate in Different Temperature

GONG Xue-nan, LIU Chang-sheng, YU Xiao-zhong, AN Cheng-qiang

(School of Materials & Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110004, China)

[Abstract] The corrosion study methods, which consisted of metallograph observation, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and electrochemistry method, were carried out to investigate the effect of neutral solution, sulfur and acid corrosion for tinplate in different temperature. It was shown that the film consists mainly of $\text{Cr}(\text{OH})_3$ and Cr_2O_3 . The corrosion resistance of chromate passivation tinplate in neutral solution was reinforced, and the corrosion rate for sulfur and acid declined with the increasing of passivation temperature.

[Key words] Tinplate; Passivation temperature; Corrosion resistance; X-ray photoelectron Spectroscopy (XPS)

0 引言

镀锡钢板是单面或两面镀有纯锡的冷轧低碳薄钢板或钢带, 它将钢的强度和成形性同锡的无毒性、耐蚀性、锡焊性和美观的外表结合于一种材料之中, 目前在国内外广泛地应用于食品、化工、电子、家电、装潢等领域^[1-4]。出于对耐蚀性的需要, 在镀锡钢板的生产过程中, 一般都需要对镀锡钢板进行钝化处理^[5-6]。钝化处理的主要目的是提高耐蚀性, 使镀锡钢板表面稳定化, 阻止表面氧化锡的增长^[7-9]。镀锡钢板铬酸盐钝化已经广泛应用于许多领域^[10]。

镀锡钢板的耐蚀性与所使用的工艺条件直接相关, 其中尤以钝化工艺对镀锡板耐蚀性能的影响最为显著。本文以镀锡钢板生产钝化工艺中的钝化温度为研究对象, 通过金相显微镜、X射线光电子能谱(XPS)以及电化学等手段, 对钝化膜中铬元素的价态以及铬酸盐钝化工艺对镀锡钢板在不同介质中耐蚀性能的影响进行了研究。

1 试验部分

试验采用普通的商用镀锡钢板, 钝化工艺采用阴极电解钝

化。工艺参数为: 钝化电流 0.9 ~ 1.0 A, 钝化液中 NaCr_2O_7 的质量浓度为 20 ~ 25 g/mL, pH 值 4.0 ~ 5.0, 使用不同的钝化温度进行阴极电解钝化处理。

金相观察使用上海光学仪器六厂制造的配有 AverMedia EZCapture 软件的 53X 型金相显微镜, 能够在微机上同步成像, 放大尺寸由厂家提供的标准标尺标定。电化学分析采用 CHI 650a 型电化学工作站。测试使用三电极体系, 其中辅助电极为 213 型铂电极, 参比电极为 217 型饱和甘汞电极。测试溶液为用去离子水配制的 3.5% NaCl 溶液以及 5% 的醋酸溶液。工作电极裁剪为 15mm × 100mm, 测试区域以外浸入测试液体的区域用液态蜡密封, 测试区域尺寸为 10mm × 10mm。

XPS 仪器为光电子能谱仪 (Kratos-Axis Ultra System, UK), X 射线源采用 $\text{Al K}\alpha$ (1486.71 eV), 能谱扫描范围为 0 ~ 1200 eV, 宽幅扫描间距为 1 eV, 窄幅扫描间距为 0.1 eV, 能谱采用 C1s (284.8 eV) 进行校正。分峰拟合采用高斯/劳伦特斯方程最小均方差 Shirley 消背底方法。

2 结果与讨论

2.1 不同钝化温度对镀锡钢板耐中性溶液腐蚀的影响

表 1 为使用电化学方法测得的不同钝化温度条件下镀锡钢板的自腐蚀电位和自腐蚀电流。由表 1 可以看出, 未钝化镀锡板与钝化镀锡板相比, 其自腐蚀电位较低, 而自腐蚀电流较高。

[收稿日期] 2007-08-27

[作者简介] 贡雪楠 (1969-), 男, 江苏扬州人, 学士, 高级工程师, 研究方向: 腐蚀与防护技术。

这说明钝化镀锡板比未钝化镀锡板耐蚀性好,钝化可以抑制镀锡板在中性溶液中的腐蚀。随着钝化温度的增加,自腐蚀电位逐渐上升,自腐蚀电流逐渐减小。说明随着钝化温度的增加,钝化镀锡板耐中性溶液腐蚀的性能有不同程度的增强。

表 1 不同钝化温度条件下镀锡钢板的自腐蚀电位和自腐蚀电流

Table 1 Open potential and current density of chromate passivation tinplate in different temperature

钝化温度/℃	未钝化	32	42	52	62	72
电位/V	-0.954	-0.887	-0.762	-0.710	-0.702	-0.699
电流/($\times 10^{-4}$ A)	2.420	1.120	1.023	0.8443	0.8835	0.7467

2.2 不同钝化温度对镀锡钢板耐蚀性能的影响

图 1 为不同钝化温度条件下镀锡板耐蚀的腐蚀率。由图 1 可看出,随着钝化温度的升高,镀锡板耐蚀的性能有一定的提高,钝化温度在 62℃ 以下时,腐蚀率随着钝化温度增加而大幅度降低;钝化温度高于 62℃ 时,腐蚀率随钝化温度的增加亦有所降低,但降低幅度较小。

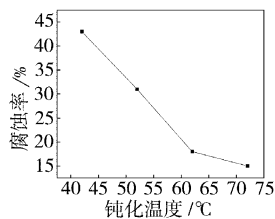


图 1 不同钝化温度条件下镀锡板耐蚀性能曲线

Figure 1 Corrosion rate of anti-sulfur in different temperature

图 2 为不同钝化温度条件下镀锡板酸蚀(硫代硫酸钠和硫酸)后的金相显微形貌,图 3 为不同钝化温度条件下镀锡板酸蚀后的腐蚀率曲线。

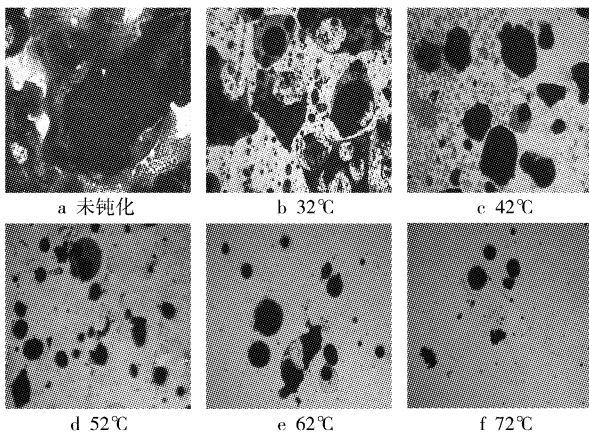


图 2 不同钝化温度条件下镀锡板酸蚀后的金相显微形貌

Figure 2 Metallograph of chromate passivation tinplate after acid corrosion

由两图可以看出,随着钝化温度的升高,镀锡板酸蚀后腐蚀率均有一定的降低;钝化温度在 62℃ 以下时,腐蚀率随着钝化温度增加大幅度降低;而钝化温度高于 62℃ 时,腐蚀率随钝化温度的增加亦有所降低,但降低幅度较小。这主要是由于钝化温度的变化对钝化膜的成膜速度产生了影响,随着钝化温度的增加,钝化反应速度逐渐加快,生成的钝化膜也越来越致密,因而耐蚀性也逐渐增强;但温度过高时,钝化膜的溶解速度也加快,导致钝化温度高于 62℃ 时,腐蚀率降低幅度较小。

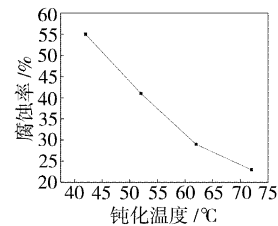


图 3 不同钝化温度条件下镀锡板酸蚀后的腐蚀率

Figure 3 Corrosion rate of anti-acid in different temperature

2.3 镀锡钝化钢板钝化膜铬元素的 XPS 分析

图 4 为在溶液温度 42℃ 条件下,采用高斯/劳伦特斯方程最小均方差 Shirley 消背底方法对 Cr 元素的 XPS 窄幅扫描谱进行拟合得到的结果。从窄幅扫描谱可以看出,铬元素在钝化膜中的状态为 2 种铬的化合物组成,分别为 Cr_2O_3 以及 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 。从此结果看,镀锡板经过阴极电解钝化后, Cr^{6+} 已经发生了转化,转化成 Cr^{3+} 。

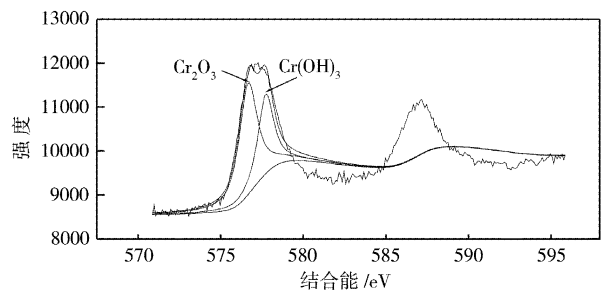


图 4 镀锡板铬酸盐钝化膜 Cr 元素 $3d_{5/2}$ 及 $3d_{3/2}$ 谱

Figure 4 $3d_{5/2}$ and $3d_{3/2}$ spectrum of chromium for chromate passivation tinplate

3 结论

在不同的钝化温度条件下,随着钝化温度的增加,自腐蚀电位逐渐上升,自腐蚀电流逐渐减小,钝化镀锡板耐中性溶液腐蚀性能有不同程度的增强。随着钝化温度的升高,镀锡板耐蚀、耐酸蚀性能均有一定程度的降低,钝化温度在 62℃ 以下时,腐蚀率随着钝化温度增加大幅度降低;而钝化温度高于 62℃ 时,腐蚀率随钝化温度的增加亦有所降低,但降低幅度较小。铬元素在钝化膜中的状态为 2 种铬的化合物组成,分别为 Cr_2O_3 以及 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 。

[参 考 文 献]

- [1] 曹曙,周焕勤,胡维健. 电镀锡钢板生产工艺技术及其新发展 [J]. 上海金属, 1994, 16(2): 1-6
- [2] Arenas M A, Conde A, De Damborenea J J. Cerium: a suitable green corrosion inhibitor for tinplate [J]. Corrosion Science, 2002, 44: 511-520
- [3] Barilli F, Fragni R, Gelati S, et al. Study of different types of lacquers used in food packaging [J]. Progress in Organic Coatings, 2003, 46: 91-96

(下转第 29 页)

2.3.2 等离子体聚合后的 CPP 薄膜表面分析

把 CPP 膜置于聚合装置中,在 400V 和 25Pa 条件下等离子体聚合 20min 后,薄膜单位面积沉积量为 $8.57 \times 10^{-3} \text{g/mm}^2$,对其表面进行扫描电镜观察及能谱分析。

图 5 和表 2 为聚合后薄膜的 SEM 照片及能谱分析结果。等离子体聚合后, CPP 薄膜表面变得粗糙,能谱图中出现了氟峰或氯峰,说明 CTFE 在 CPP 薄膜表面发生了等离子体聚合反应,其产物中含有氟和氯元素。薄膜表面有氧的存在并且含量较大,其来源可能有:1) 反应体系中还存有未排尽的空气参与了聚合反应;2) 当聚合过程结束后,薄膜表面活性基与大气相接触也大有可能使薄膜表面氧元素含量增加;3) 薄膜在空气中长时间放置与空气中的氧发生复杂反应。

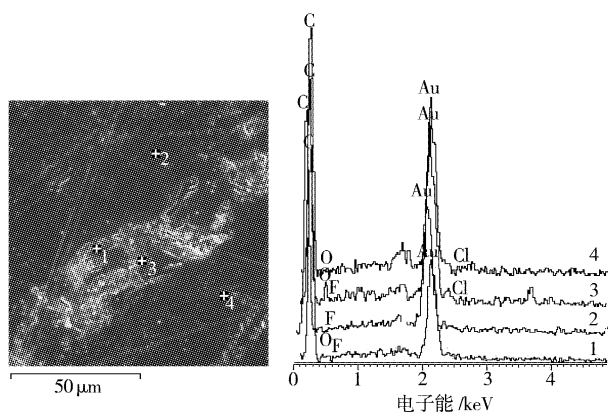


图 5 聚合后 CPP 薄膜的扫描电镜照片及能谱图

Figure 5 SEM photographs and energy spectra of the deposited CPP film

表 2 聚合后 CPP 薄膜表面 C、F、Cl、O 的含量

Table 2 Deposited content of carbon, fluorine, chlorine and oxygen on the surface of the CPP film

元素	各元素的原子数分数/%			
	1	2	3	4
C	91.67	98.13	85.05	95.87
F	1.16	0.14	2.00	0.00
Cl	0.00	0.00	0.07	0.08
O	7.18	1.73	11.09	4.05

2.4 等离子体聚合前后 CPP 膜接触角和表面能研究

以二次蒸馏水和乙二醇为参考液体,测定等离子体聚合前后薄膜的接触角,并用 Kaelble 公式计算出薄膜的总表面能及其分量。表 3 为等离子体聚合前后薄膜的表面接触角及表面能。

可以看出:等离子体聚合后,水在薄膜表面的接触角变小,而乙二醇的接触角增大;薄膜总表面能明显降低,其中色散分量的比例增加,而极性分量的比例降低。也就是说,表面能的降低是由于其中的极性分量的降低而引起的。CTFE 在 CPP 薄膜表面聚合后,薄膜表面发生了复杂的变化,其表面沉积了三氟氯乙烯聚合物,极性较低的 CF_x 基团浮于 CPP 薄膜表面,从而使 CPP 薄膜表面的极性降低,表面能随之降低。

表 3 等离子体聚合对 CPP 薄膜表面接触角及表面能的影响

Table 3 Effect of plasma polymerization on contact angle and surface energy of the films

薄膜	接触角/(°)		色散分量/ ($\times 10^{-3} \text{J}\cdot\text{m}^{-2}$)	极性分量/ ($\times 10^{-3} \text{J}\cdot\text{m}^{-2}$)	表面能/ ($\times 10^{-3} \text{J}\cdot\text{m}^{-2}$)
	二次蒸馏水	乙二醇			
未处理	92.5	68.8	3.4	21.1	24.5
聚合后	96.3	79.9	5.2	11.7	16.9

3 结论

1) 在等离子体条件下,三氟氯乙烯可以在 CPP 薄膜表面发生聚合反应。

2) 研究了板极电压和单体压力对沉积速率的影响,结果表明沉积速率随电压升高先增大后减小;压力的影响较为复杂,沉积速率随压力的升高先增后减,然后有所回升再次降低,总体呈降低趋势。

3) 用扫描电镜-能谱仪对薄膜表面形貌进行观察,并对其元素组成进行了分析,结果表明薄膜表面生成了含氟、氯、氧元素的聚合物。

4) 三氟氯乙烯单体在 CPP 薄膜表面发生等离子体聚合后,薄膜的表面能降低,亲水性减弱。

[参 考 文 献]

(上接第 26 页)

[4] Nobel, Fred I Ostrow. Bath and process for electroplating tin, lead and tin/lead alloys [P]. USA: 4701244, 1987-10-20.

[5] 杨柳,刘光明,钱余海,等. 镀锌钢板铈盐钝化的电化学性能研究 [J]. 表面技术, 2006, 35(6):11-14

[6] 于元春,李宁,胡会利,等. 无铬钝化与三价铬钝化的研究进展 [J]. 表面技术, 2005, 34(5):6-9

[7] Bernardo Ballesteros Katemann, Carlota Gonzalez Inchauspe, Pablo A Castro, et al. Precursor sites for localized corrosion on lacquered tinplates visualized by means of alternating current scanning electrochemical microscopy [J]. Electrochimica Acta, 2003, 48: 1115-1121

[8] Bastidas J M, Cabanes J M, Catala R. Evaluation of prolonged exposure of lacquered tinplate cans to a citrate buffer solution using electrochemical techniques [J]. Progress in Organic Coatings, 1997, 30: 9-14

[9] Alvarez P E, Gervasi C A. Characterization of passive films on tin through transient electrochemical techniques [J]. Corrosion Science, 2004, 46: 91-107

[10] Virtanen S, Buchler M. Electrochemical behavior of surface films formed on Fe in chromate solutions [J]. Corrosion Science, 2003, 45: 1405-1419