

钝化方式对镀锡钢板耐蚀性及铬含量的影响

Effect of Chromium Content and Corrosion Resistance for Tinplate with Different Passivation Methods

孙杰^{1,2}, 安成强^{1,2}, 谭勇²

(1 沈阳理工大学 环境与化工学院, 沈阳 110168)

(2 东北大学 金属防护技术工程研究中心, 沈阳 110004)

SUN Jie^{1,2}, AN Cheng-qiang^{1,2}, TAN Yong²

(1 School of Environmental and Chemical Engineering, Shenyang

Institute of Technology, Shenyang 110168, China; 2 Research Center for

Corrosion and Protection of Metal, Northeast University, Shenyang 110004, China)

摘要: 使用化学分析、X 射线光电子能谱分析以及电化学测试等试验方法, 研究化学钝化以及电化学钝化得到的镀锡板的铬含量、铬元素组成及耐蚀性。结果表明: 对于镀锡钢板铬酸盐钝化膜, 电解钝化膜的总铬含量高于化学钝化膜的总铬含量。钝化膜中主要含有 Cr、O 以及 Sn 元素。不同钝化方式得到的钝化膜中铬元素的价态、组成均不同, 化学钝化膜及电解钝化膜中铬元素的组成分别为 Cr_2O_3 , $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 以及 Cr_2O_3 , $\text{Cr}(\text{OH})_3$, Cr。电化学钝化膜的耐蚀性高于化学钝化膜。

关键词: 镀锡板; 钝化; 铬含量; XPS; 耐蚀性

中图分类号: TG174.4 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2010)03-0025-04

Abstract: The tests, which consisted of chemical analysis, X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) and electrochemistry method, were carried out to investigate the corrosion resistance, chemical state of element chromium and the chromium content for tinplate using chemical and electrochemical passivation methods. It was shown that there existed Cr, O and Sn in the passivation film. The total chromium content obtained by electrochemical method was higher than that of the chemical method by the analysis of chemistry. The chemical value and the composition in chromate passivation film were different between chemical and cathode passivation. The composition of the chemical passivation film were Cr_2O_3 and $\text{Cr}(\text{OH})_3$, while the composition of the electrochemical passivation film were Cr_2O_3 , $\text{Cr}(\text{OH})_3$ and Cr. The corrosion resistance of the passivation film obtained by electrochemistry method was better than that of the passivation film obtained by chemistry method.

Key words: tinplate; passivation; Cr content; XPS; corrosion resistance

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, 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]。在镀锡钢板的生产过程中, 一般需要对镀锡钢板进行钝化处理。钝化处理的主要目的是使镀锡钢板表面形成一层稳定的保护膜, 从而增加了耐蚀性及其它的性能^[5-8]。

铬酸盐钝化镀锡钢板具有的良好的耐蚀性、抗硫化、防黑变性能, 目前其它的钝化工艺还无法取代^[8]。镀锡钢板的耐蚀性与实际生产中所使用的工艺条件直接相关, 其中尤以不同的钝化方式对镀锡板耐蚀性能的影响最为显著。

本工作以镀锡钢板生产中不同的钝化方式为研究

对象, 通过使用化学分析、X 射线光电子能谱(XPS)分析以及电化学分析等试验方法, 对化学钝化以及电化学钝化得到的镀锡板的铬含量及耐蚀性进行了研究。

1 实验

实验采用普通商用镀锡钢板, 化学钝化与阴极电解钝化的工艺除电流分别为 $0\text{A}/\text{dm}^2$ 及 $0.9\sim 1.0\text{A}/\text{dm}^2$ 外, 其他的条件相同。具体工艺参数为钝化液温度 $35\sim 40^\circ\text{C}$, 钝化液浓度 $20\sim 25\text{g}/\text{L}$ (NaCr_2O_7), pH 值 $4.0\sim 5.0$, 钝化时间为 3s 。

钝化膜总铬量的测定根据 ASTM-A623-2002

(锡轧制产品通用标准)中的使用二苯碳酰二肼方法测定锡层中的铬方法进行。钝化膜表面格的测定测试采用 X 射线光子能谱仪 (Kratos Axis Ultra System), X 射线源采用 Al K α (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。为保持镀锡钝化板的原始状态, 在进行 XPS 测试之前, 不对试样表面进行 Ar 离子溅射清洗。

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。工作电极裁剪为 1.5 cm \times 10 cm, 测试区域以外浸入测试液体的区域用液态蜡密封, 留出 1 cm \times 1 cm 面积进行测试。

2 结果与讨论

2.1 不同钝化方式镀锡钢板的含铬量分析

使用化学分析的方法对化学钝化与电解钝化镀锡钢板钝化膜的总铬量进行定量分析, 多次测试后取平均值, 结果如表 1 所示。从表 1 中可以看出, 使用化学钝化的方式得到的钝化膜中的总铬量远低于使用电化学钝化的方式得到的钝化膜中的总铬量。

表 1 不同钝化方式钝化膜的总铬量

Table 1 The total chromium content of passivation film with different passivation methods

Passivation method	Average value of Cr content / (mg \cdot m $^{-2}$)
Chemical passivation	0.68
Electrochemical passivation	6.94

2.2 不同钝化方式镀锡钢板钝化膜的 XPS 分析

通常在 XPS 全元素扫描谱中可以得到膜层表面所含元素的信息^[9-14]。使用电化学钝化得到的钝化膜的 XPS 全元素扫描结果如图 1 所示, 表 2 为使用化学钝化以及电化学钝化得到的镀锡钢板铬酸盐钝化膜中各元素的含量。从图 1 及表 2 中可以看出, 钝化膜表面膜层中含有的主要元素为 Cr, O, Sn。电化学钝化得到的镀锡钢板铬酸盐钝化膜中铬元素的含量为 19%, 化学钝化得到的镀锡钢板铬酸盐钝化膜中铬元素的含量为 1.8%。化学钝化得到钝化膜表面膜层中铬元素的含量低于电化学钝化得到钝化膜表面膜层中铬元素的含量。

为了进一步了解不同钝化方式得到的钝化膜中铬

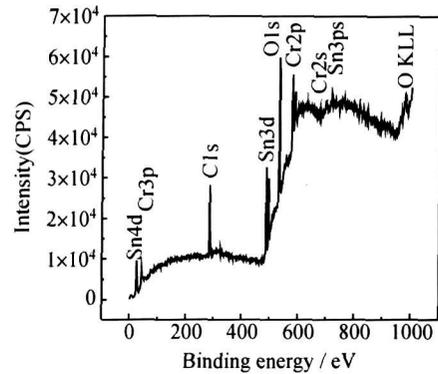


图 1 镀锡钝化板的 XPS 全元素扫描谱

Fig. 1 XPS survey spectra of the tinplate passivation film

表 2 不同钝化方式镀锡板的各元素含量

Table 2 The elements content of passive film with different passivation methods

Passivation method	Atom fraction / %			Cr2p $_{3/2}$ B. E. / eV	Area	Formula
	O	Cr	Sn			
Chemical passivation	64.4	1.8	33.8	576.2	531.1	Cr $_2$ O $_3$
				577.4	872.5	Cr(OH) $_3$
Passivation methods	70.8	19.0	10.2	574.6	1265.9	Cr
				576.1	6101.7	Cr $_2$ O $_3$
				577.2	4789.6	Cr(OH) $_3$

元素的结合状态, 分别对两种方式得到的钝化膜进行了 XPS 的精细扫描。图 2 为化学钝化方式得到的镀锡板 Cr2p $_{3/2}$ 和 Cr2p $_{1/2}$ 峰的 XPS 窄幅扫描谱。对 Cr2p $_{3/2}$ 和 Cr2p $_{1/2}$ 峰的窄幅扫描谱采用高斯/ 劳伦特斯方程最小均方差 Shirley 消背底方法进行拟合。可以看出, 它们分别由两个不同的峰构成。其中, 构成 Cr2p $_{3/2}$ 峰的两个拟合峰的中心位置分别位于 576.2 eV 和 577.4 eV。文献表明^[15,16], Cr(OH) $_3$ 中 Cr—O 键的 Cr 2p $_{3/2}$ 峰位为 577.3 eV, 与钝化膜中 Cr 2p $_{3/2}$ 峰的第二个拟合峰的位置接近, 说明对应该峰的 Cr 的结合状态为 Cr(OH) $_3$ 中 Cr 的结合状态。文献中 Cr $_2$ O $_3$

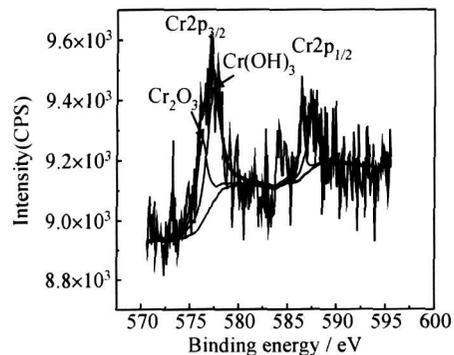


图 2 化学钝化方式得到钝化膜的 Cr2p $_{3/2}$ 和 Cr2p $_{1/2}$ 峰的 XPS 窄幅扫描谱

Fig. 2 Narrow scanning spectra of XPS for Cr2p $_{3/2}$ and Cr2p $_{1/2}$ for the passivation film obtained by chemical passivation

中 $Cr_{2p_{3/2}}$ 峰位为 576.3 eV, 从数值上看, 钝化膜中 $Cr_{2p_{3/2}}$ 峰的第一个拟合峰 (576.2 eV) 对应的 Cr 的结合状态应与 Cr_2O_3 中 Cr 的结合状态接近, 所以钝化膜中 $Cr_{2p_{3/2}}$ 峰的第一个拟合峰对应的 Cr 的结合状态应该与 Cr_2O_3 中 Cr 的结合状态相同。

上述分析结果表明, 使用化学钝化方式得到的镀锡钢板铬酸盐钝化膜中铬元素以三价铬的形式存在, 其组成为 $Cr(OH)_3$ 和 Cr_2O_3 。

图 3 为电化学钝化方式得到的镀锡板 $Cr_{2p_{3/2}}$ 和 $Cr_{2p_{1/2}}$ 峰的 XPS 窄幅扫描谱及拟合曲线。它们分别由三个不同的峰构成。其中, $Cr_{2p_{3/2}}$ 峰中的三个拟合峰的中心位置分别位于 576.1, 577.2 eV 和 574.6 eV。文献表明, 单质 Cr 的峰位为 574.4 eV^[17]。与参考文献值进行对比, 可知电化学钝化方式得到的镀锡板铬酸盐钝化膜中铬元素形式存在形式除了三价的 $Cr(OH)_3$ 和 Cr_2O_3 外, 还有零价的 Cr 存在。

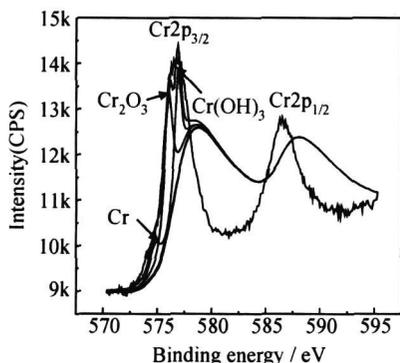


图 3 电化学钝化方式得到钝化膜的 $Cr_{2p_{3/2}}$ 和 $Cr_{2p_{1/2}}$ 峰的 XPS 窄幅扫描谱

Fig. 3 Narrow scanning spectra of XPS for $Cr_{2p_{3/2}}$ and $Cr_{2p_{1/2}}$ for the passivation film obtained by electrochemical passivation

表 2 中部分内容为不同方式钝化镀锡板钝化膜中不同价态铬元素的分析。从图 2, 3 以及表 2 中看出, 在镀锡钢板钝化处理过程中, 钝化液中的 $Cr(VI)$ 在镀锡钢板表面被还原, 生成了低价的铬化合物以及铬。一般而言, 镀锡钝化板的耐蚀性与钝化膜中铬元素的含量有直接的关系, 铬元素含量越多, 镀锡钝化板的耐蚀性也就越高。

观察不同方式得到的镀锡钝化板的 XPS 还可以看出, 电化学方式得到的钝化膜的 XPS 谱线非常平滑, 而化学方式得到的钝化膜的 XPS 谱线出现了很多不规则的锯齿波。结合表 2 可以看出, 化学方式得到的钝化膜的含铬量很低。在 XPS 收集元素信息时, 因为含铬量很低, 所以对铬元素的收集分析就很困难。体现在 XPS 谱线上, 就出现了在相同收集次数上, 电

化学方式得到的钝化膜的 XPS 谱线非常平滑, 而化学方式得到的钝化膜的 XPS 谱线出现了很多不规则的锯齿波。

2.3 不同钝化方式镀锡钝化膜的耐蚀性

2.3.1 时间电位曲线

图 4 为不同方式钝化的镀锡钢板在 3.5% NaCl 溶液中浸泡 10h 的自腐蚀电位曲线随时间变化的曲线 ($E-t$ 曲线)。从 $E-t$ 曲线可以看出, 铬酸盐钝化后的镀锡钢板较未钝化镀锡钢板在腐蚀溶液中的自腐蚀电位有明显的提高, 这表明铬酸盐钝化具有明显的提高镀锡钢板耐蚀能力的作用。而阴极电解钝化镀锡钢板的 $E-t$ 曲线明显在化学钝化曲线之上, 这说明阴极电解钝化形成的钝化膜更为致密, 耐蚀能力更强。

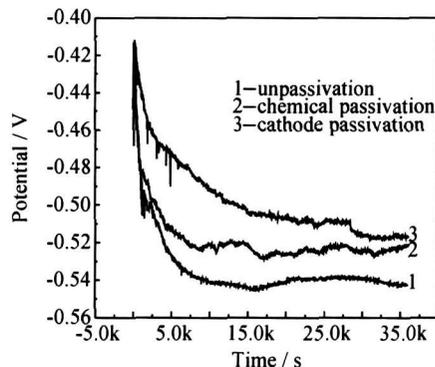


图 4 不同方式钝化的镀锡板在 3.5% NaCl 溶液中的 $E-t$ 曲线

Fig. 4 The $E-t$ curves of passivation film obtained by different passivation methods in 3.5% NaCl solution

2.3.2 极化曲线

图 5 所示为不同方式钝化的镀锡钢板在 3.5% NaCl 溶液中的极化曲线。从曲线中可以看出, 未钝化、化学钝化和阴极电解钝化镀锡钢板的极化曲线的阳极部分都不存在标准的直线区, 说明这一区域已经不符合 Tafel 公式成立的前提条件。从阴极直线部分外推可得到不同方式钝化的镀锡钢板的腐蚀电流, 如表 3 所示。

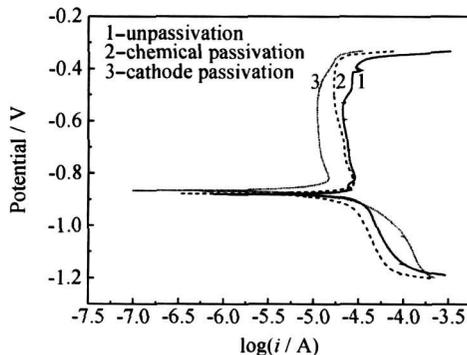


图 5 不同方式钝化镀锡钢板在 3.5% NaCl 溶液中的极化曲线

Fig. 5 The polarization curves of passivation film obtained by different passivation methods in 3.5% NaCl solution

从腐蚀电流的数值可以看出, 铬酸盐钝化可以有效地降低腐蚀电流, 提高镀锡钢板的耐蚀性。而阴极电解钝化的腐蚀电流比化学钝化的还要低, 这说明阴极电解钝化是一种更为有效的铬酸盐钝化方式。

表 3 不同方式钝化的镀锡板在 NaCl 溶液中的腐蚀电流
Table 3 The Corrosion current of passivation film with different passivation methods in NaCl solution

Tinplate	Unpassivation	Chemical passivation	Cathode passivation
Corrosion current / μA	0.056	0.032	0.018

2.3.3 电化学阻抗谱分析

为研究镀锡钢板铬酸盐钝化膜的抗腐蚀能力, 对未钝化和不同方式钝化后的镀锡钢板进行了电化学测试。图 6 所示为不同处理工艺镀锡钢板的电化学阻抗谱。由图中所示的不同钝化方式钝化的镀锡钢板的阻抗谱可以看出, 镀锡钢板阻抗谱是半圆形状, 并没有出现低频时的直线段, 这说明实验所应用的电化学体系整体上受到电化学控制而不是受到扩散控制。

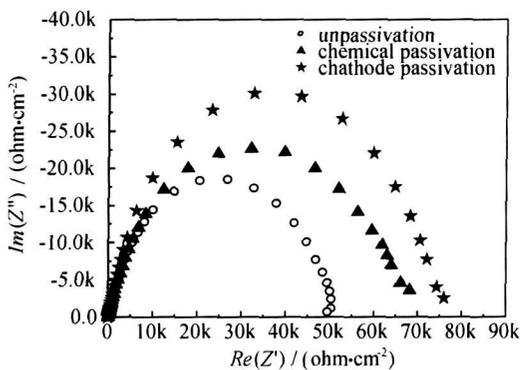


图 6 不同钝化方式钝化的镀锡钢板的阻抗谱

Fig. 6 The EIS spectrum spectra of passivation film obtained by different passivation methods

从图 6 中还可以看出, 化学钝化和阴极电解钝化的镀锡钢板阻抗值要比未钝化镀锡钢板阻抗值高一些, 这说明铬酸盐钝化使镀锡钢板在腐蚀溶液中的耐蚀能力得到提高; 而阴极电解钝化镀锡钢板的阻抗值比化学钝化镀锡钢板阻抗值也要高一些, 这也说明镀锡钢板的耐蚀能力在经过阴极电解钝化后要比只经过化学钝化要高一些。

3 结论

(1) 化学钝化镀锡板钝化膜中总铬量为 $0.68\text{mg}/\text{m}^2$, 其钝化膜表面膜层中的铬的组成为 Cr_2O_3 及 Cr

$(\text{OH})_3$ 。电化学钝化镀锡板钝化膜中总铬量为 $6.94\text{mg}/\text{m}^2$, 其钝化膜表面膜层中的铬的组成为 Cr_2O_3 , $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 及 Cr 。

(2) 使用电化学钝化的方式得到的钝化膜的耐蚀性高于使用化学钝化的方式得到的钝化膜。镀锡钝化板的耐蚀性与钝化膜中铬元素的含量有直接的关系, 铬元素含量越多, 镀锡钝化板的耐蚀性也就越高。

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, DAMBORENEA DE J J. Cerium: a suitable green corrosion inhibitor for tinplate [J]. Corrosion Science, 2002, 44: 511-520.
- [3] BARILLI F, FRAGNIR, GELATI S, et al. Study of different types of lacquers used in food packaging [J]. Progress in Organic Coatings, 2003, 46: 91-96.
- [4] NOBEL FRED I, OSTROW BARNET D. Bath and process for electroplating tin, lead and tin/lead alloys [P]. USA: 4701244, 1987.
- [5] BERNARDO B K, CARLOTA G I, PABLO A C, 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.
- [6] 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.
- [7] ALVAREZ P E, GERVASI C A. Characterization of passive films on tin through transient electrochemical techniques [J]. Corrosion Science, 2004, 46: 91-107.
- [8] VIRTANEN S, BUCHLER M. Electrochemical behavior of surface films formed on Fe in chromate solutions [J]. Corrosion Science, 2003, 45: 1405-1419.
- [9] 刘世宏, 王当愨, 潘承璜. X 射线光电子能谱分析 [M]. 北京: 科学出版社, 1988.
- [10] ARENAS M A, GARCIA I, DE DAMBORENEA J. X-ray photoelectron spectroscopy study of the corrosion behavior of galvanized steel implanted with rare earths [J]. Corrosion Science, 2004, 46(4): 1033-1049.
- [11] HANAWA T, HIROMOTO S, YAMAMOTO A, et al. XPS characterization of the surface oxide film of 316L stainless steel samples that were located in quasi-biological environments [J]. Materials Transactions, 2002, 43(12): 3088-3092.
- [12] MORA N, CANO E, POLO J, et al. Corrosion protection properties of cerium layers formed on tinplate [J]. Corrosion Science, 2004, (46): 563-578.
- [13] LONG Z L, ZHOU Y C, XIAO L. Characterization of black chromate conversion coating on the electrodeposited Zinc-iron alloy [J]. Applied Surface Science, 2003, 218: 123-136.

(下转第 92 页)

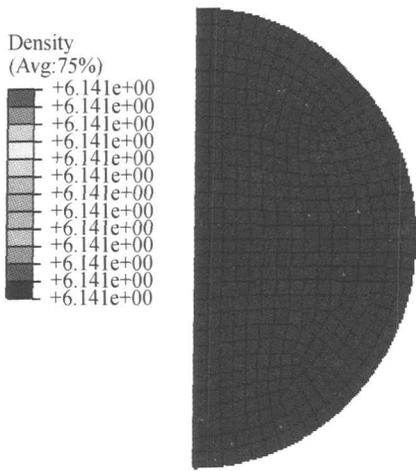


图 7 球体 CIP 后的相对密度云图

Fig. 7 Relative density contour of ball after CIP

到的原形件尺寸进行模拟,以验证原形件尺寸的准确性,如果模拟的结果不理想,还可以继续修正尺寸,再进行模拟,这个过程可能需要反复几次才能获得满意的结果。

3 结论

(1) 通过 CIP 实验获得了摇实密度下不锈钢粉末的压力-密度曲线,为不锈钢粉末 CIP 数值模拟提供了重要的材料参数。

(2) 以 CIP 实验的圆柱体试样和选择性激光烧结的球体试样为研究对象,在 ABAQUS 中对 CIP 过程进行数值模拟。

(3) 模拟的结果与实验结果基本吻合(误差小于 3.1%),说明 Cam-Clay 模型能够反映不锈钢材料的 CIP 过程,从而为零件的尺寸设计和制定合理的工艺参数提供参考。并且为以后更加复杂零件的 CIP 过程模拟奠定了基础。

参考文献

[1] GU Y, HENDERSON R J, CHANDLER H W. Visualizing isostatic pressing of ceramic powder using finite element analysis

(上接第 28 页)

[14] ZHANG X, VAN DEN BOSCH, SLOOF W G, et al. Comparison of the morphology and corrosion performance of Cr(VI) and Cr(III)-based conversion coatings on Zinc[J]. Surface & Coatings, 2004, (5): 1-13.

[15] SIMON P, BUIN, DABOSI F, et al. X-ray photoelectron spectroscopy study of passive layers formed on lead-tin alloys[J]. Journal of Power Sources, 1994, 52: 31-39.

[16] 孙杰, 齐国超, 于晓中, 等. 镀锡钢板铬酸盐钝化膜中铬的 X 射线光电子能谱分析[J]. 冶金分析, 2007, 27(1): 17-20.

[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2006, 26: 2265-2272.

[2] SZANTO M, BIER W, FRAGE N, et al. Experimental based finite element simulation of cold isostatic pressing of metal powders[J]. International Journal of Mechanical Science, 2008, 50: 405-421.

[3] YUAN W X, MEI J, SAMAROV V, et al. Computer modelling and tooling design for near net shaped components using hot isostatic pressing[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2007, 182: 39-49.

[4] KIM K T, LEE S C, RYU H S. Densification behavior of aluminum alloy powder mixed with zirconia powder inclusion under cold compaction[J]. Materials Science and Engineering A, 2003, 340: 41-48.

[5] WIKMAN B, SVOBODA A, HÄGGBLAD H A. A combined material model for numerical simulation of hot isostatic pressing[J]. Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering, 2000, 189: 901-913.

[6] PARK H, KIM K T. Consolidation behavior of SiC powder under cold compaction[J]. Materials Science and Engineering, 2001, A299: 116-124.

[7] 史玉升, 任丽花, 魏青松, 等. 选择性激光烧结件冷等静压形变模拟与试验[J]. 华中科技大学学报(自然科学版), 2007, 35(12): 91-94.

[8] 贺峻, 康永林, 任学平. 数值模拟在陶瓷粉末材料冷等静压过程中的应用[J]. 材料科学与工程, 2002, 10(1): 97-99.

[9] 韩凤麟. 热等静压(HIP)工艺模型化发展[J]. 粉末冶金工业, 2005, 15(1): 12-25.

[10] HIBBITT B. ABAQUS Theory Manual[M]. Netherland: Elsevier Science Ltd, 1996.

[11] 孙雪坤, 苗雨阳, 王国栋. 金属粉末的模压致密化特性[J]. 中国有色金属学报, 1999, (S1): 239-241.

基金项目: 国家 863 项目(2007AA03Z115); 中国博士后基金项目(2000410277)

收稿日期: 2009-01-12; 修订日期: 2009-12-15

作者简介: 杜艳迎(1977-), 女, 博士研究生, 从事选择性激光烧结与等静压复合成形模拟方面研究工作, 联系地址: 湖北武汉市青山区和平大道 945 号武钢集团国际经济贸易公司工矿备件部 邹亮转(430080), E-mail: jenny_dyy@sina.com

[17] JOHN F M OULDER. Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy[M]. Minnesota: Physical Electronics, 1995. 213-242.

收稿日期: 2008-09-19; 修订日期: 2009-06-02

作者简介: 孙杰(1971-), 男, 副教授, 博士, 从事腐蚀科学与防护新技术、耐热耐磨涂层、电磁功能材料的制备与应用研究等, 联系地址: 沈阳理工大学环境与化工学院(110168), E-mail: jiersun2000@yahoo.com.cn