

文章编号: 1003-7837(2003)01-0055-05

电镀锡薄钢板的镀后处理

戴 杭 杰

(中山中粤马口铁工业有限公司, 广东 中山 528437)

摘 要: 介绍了中粤马口铁工业有限公司采用弗罗斯坦法生产电镀锡薄钢板的镀后软溶、钝化、涂油的三个工序, 指出电镀锡薄钢板表面的“木纹”缺陷与镀前的酸洗状况和加热方式有关, 建议钢带适度酸洗, 减少钢板表面氧化膜的形成; 并将现用的电阻加热软溶改为感应加热或联合加热软溶的方式; 钝化液的 pH 最好在 4~5.5 之间。

关键词: 薄钢板; 金属表面保护; 表面缺陷

中图分类号: TG 174.4 **文献标识码:** C

电镀锡薄钢板(亦称马口铁)是将冷轧薄钢卷(下称钢带)通过碱洗、酸洗、电镀锡、软溶、钝化、涂油等处理而成。碱洗、酸洗为镀前处理, 软溶、钝化、涂油为镀后处理。钢带的镀前处理采用金属电镀前通用工艺, 而它的镀后处理, 特别是软溶和钝化都是采用电镀锡所特有的处理过程。

电镀锡薄钢板的生产普遍采用弗罗斯坦(Ferrostan)法, 中粤马口铁工业有限公司(以下简称中粤公司)的生产机组是国内唯一的一条低速生产机组, 生产工艺与传统工艺有所差异。本文就中粤公司低速机组的软溶和钝化的处理过程作一介绍, 并就其目前存在的一些问题在机理上作一些初步探讨, 并提出改进的意见。

1 软 溶

1.1 软溶处理

软溶过程是电镀后的钢带在经过装有稀释了的镀液的浸槽时, 其表面沾上助溶剂, 然后通过电加热的方式使钢带温度在数秒钟内迅速超过锡的熔点(232℃), 一般达到(300±10)℃(视钢带厚度而定), 最后浸入装有 60~70℃热水的淬水槽急速降至 100℃以下。

电加热有电阻加热、感应加热和联合加热(电阻+感应)等方式。电阻加热是将交流电通入镀锡钢带加热, 感应加热是钢带通过几个高频感应线圈时被加热。软溶的温度和时间可通过调节各感应线圈的电压来控制, 因而能在较宽的范围内调节锡铁合金层的厚度。联合加热是先用电阻加热使镀锡钢带具有基本的热量负荷, 然后用感应加热使镀锡钢带在进入淬水槽前很短

收稿日期: 2003-01-14

作者简介: 戴杭杰 (1945-), 男, 浙江宁波人, 高级工程师, 学士。

的时间内加热至锡的熔点以上,这样可减少钢带热量的总负荷.在生产较厚锡层的钢带时,可使用上部位置的感应线圈加热;在生产较薄锡层的钢带时,可使用下部位置的感应线圈加热.这样灵活调整加热曲线,可严格控制合金层厚度.

电阻加热法其设备投资低,电热效率高,但加热速度慢,而且还由于钢带接触导电辊,有时会产生电弧烧点的表面缺陷.感应加热其投资高,电热效率低,但加热速度快,且钢带表面没有电弧烧点.从提高钢带表面质量及控制晶体粒度来说,应采用感应加热或联合加热.

由于中粤公司的生产设备是低速机组,其最大线速度为 105~110 m/min,仅为其他厂家的 1/3 左右,故在软溶过程中升温时间相对较长,锡结晶时间也长,晶粒相对较大.

由晶体学可知,临界半径 R_c 不仅取决于材料本身特征,还取决于过冷度的大小:

$$R_c = \frac{2\sigma T_m}{\Delta H_f \Delta T} \quad (1)$$

式中: σ —表面自由能; T_m —平衡凝固温度; ΔH_f —金属溶化热; $\Delta T = (T_m - T)$ —液体的过冷度.

因感应加热和联合加热的加热速度快,即式(1)中的 ΔT 增大, R_c 值减小,也就是说易形成细晶.

经过软溶处理,锡层形成晶粒,钢带表面有了光泽,同时,在铁锡之间的界面生成了 Fe—Sn 合金层.这种变化使马口铁具有良好的耐腐蚀性和焊接性.

图 1 是经软溶处理的镀锡钢带断面的示意图.软溶后的钢带绝大部分被锡层和合金层所覆盖.由于锡层和合金层均为结晶状,不是连续状态,而且非常薄,所以钢带基体表面总有部分未被覆盖而裸露于大气.检验镀层的覆盖状况,一般采用锡层孔隙率来判定:即把钢带表面与混合溶液 $V(KFeCN_2) : V(Na_2SO_3S) = 1 : 1$

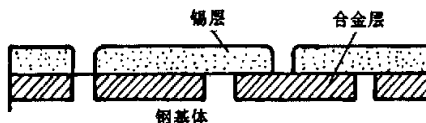


图 1 镀锡板断面的示意图

Fig. 1 Diagram of cross section of tinplate

混合溶液 $V(KFeCN_2)$ 溶液和 Na_2SO_3S 溶液的质量浓度均为 20 g/L),在钢带表面的孔隙处由于铁与溶液反应使孔隙处呈蓝色(我们称为露铁点),按单位面积的蓝点个数来评价孔隙率大小.一般来说,表面上蓝点个数越少,马口铁的质量越好.中粤公司生产的马口铁的蓝点为 0~0.2 个/ cm^2 ,远远优于国内外各生产厂家小于 2.5 个/ cm^2 的内控标准.

1.2 锡 层

马口铁表面经质量浓度 100 g/L $FeCl_3$ 溶液浸泡 5~15 s,得到如图 2 所示的锡层图像.从图 2 可看出,锡呈不规则的晶粒状(白色部分),日本某公司产的镀锡板表面结晶粒度比较小(图 2a),中粤公司产的较粗(图 2b).一般来说,晶粒小的镀锡板锡层的覆盖面积相对较大,其耐蚀性要好一些.实际检验中是以晶粒度来衡量镀锡板的耐蚀性的.晶粒度数值越大,则晶粒越小,耐蚀性越好.图 2a 的晶粒度级别指数为 7~9 级,图 2b 为 6~7 级^[1].

1.2.1 锡层检验

用户反映,中粤公司部分镀锡量高的马口铁表面锡层比较“软”,在制罐时表面容易划伤,这可能与中粤公司马口铁的晶粒度级别指数小有关.上海大学化学系等单位曾把某公司不同晶粒度级别指数的马口铁进行镀锡板划痕硬度的测试,其结果如表 1 所列^[2].由表 1 可看出,晶粒度级别指数在 6 级时,其划痕较宽.

1.2.2 锡层表面缺陷

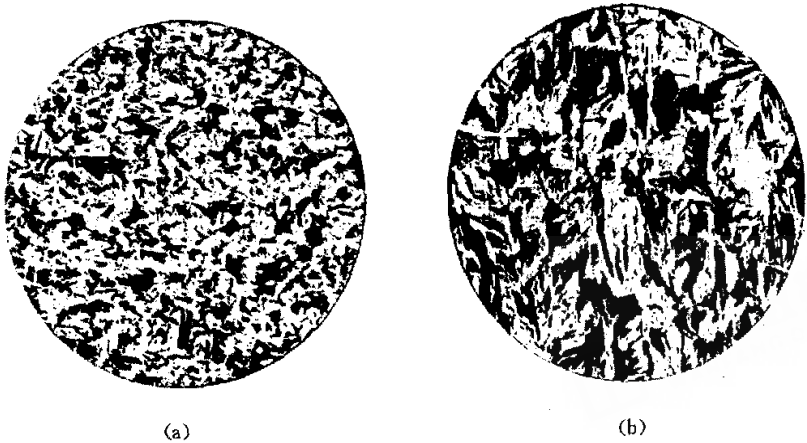


图 2 镀锡层表面形貌照片(1×1)
Fig. 2 Morphology of tinning surface

中粤公司镀锡层厚为 2.8 g/m^2 以下的马口铁产品中,表面往往会出现木纹状条纹. 这种缺陷表现为表面锡层呈明暗相间的条纹,但明、暗条纹的锡层厚度却一样. 虽然它不影响马口铁的使用,但影响外观.

关于“木纹”缺陷,日本新日铁公司与中粤公司进行技术交流时认为,中粤公司采用电阻加热软溶的交流电,在每个周波中电流出现 2 次为 0 的状态,此时由于产生的热量不足,锡不能充分熔融,流动性差;若钢带在镀前酸洗处理时没有去掉表面氧化膜,那它将妨碍锡层的流动,结果在表面不均匀状态下凝固起来. 这样随着电流的变化,在钢带表面的锡层交替出现熔融(平整)→熔融不充分(不平整)的现象,呈现一明一暗“木纹”状. 他们认为要消除“木纹”缺陷,就要将软溶处理的加热电源改为直流;若仍采用交流电的电阻加热法软溶,则应在镀锡条件的处理上下工夫,改善熔融锡的流动性.

我们认为,过度酸洗可能是钢带表面氧化膜的成因之一,而钢带表面氧化膜的存在,才是“木纹”形成的先决条件. 国外专家曾提出,镀前钢带的过度酸洗会产生“木纹”缺陷. 另外,酸洗后的清水冲洗程度和清洗出口至电镀槽的距离也可以影响钢带表面的氧化膜量. 根据日方介绍,交流电的作用形成“木纹”是以氧化膜的存在为前提. 所以,我们认为氧化膜应该是产生“木纹”的主要原因. 我们受设备的限制(无电解式的酸洗、清洗出口到电镀槽的距离较长、冲洗水水质的变化等),使氧化膜有时候不能完全消除. 这也说明了为什么“木纹”缺陷时有时无.

1.3 合金层

在软溶过程中,除了表面锡层晶粒化之外,锡与铁界面上的锡还变为液相向钢带“渗透”,形成合金层. 这种渗透是一个扩散过程. 合金层中锡的质量分数一般为 80.95%.

表 1 镀锡板划痕硬度测试结果

Table 1 Test results of scratching hardness of tinplate

试样	游离锡量 /($\text{g} \cdot \text{m}^{-2}$)	晶粒度 级别指数	划痕宽度 ¹⁾ / μm
1	9.42	6	47.5
2	10.52	6	47.5
3	9.94	7	40
4	10.14	7	42.5

注 1): 划痕硬度用 50 g 负载下划痕的宽度来表示,划痕越宽,镀锡板表面硬度越小.

锡铁合金层的厚度与加热时间和温度有很大的关系。一般来说,加热的时间越长,软溶温度越高(不能超过 310℃,否则表面锡层会产生过多锡氧化物影响镀锡板质量),合金层越厚。根据用户对合金层不同厚度的要求,在生产速度固定的条件下,可通过控制升温速率和软溶温度来控制合金层厚度。

合金层可以提高马口铁的耐蚀性,增强锡层与钢带的结合力,但其性脆,过厚时会减少锡层厚度,这样会影响马口铁的锡焊性能。生产实践中,一般依照镀锡量的大小将合金层厚度控制在 0.4~0.8 g/m² 的范围内。

合金层的检测采用合金—锡电偶试验(ACT 法)。在去气的葡萄柚汁中,将脱除锡层的钢带与纯锡电极偶合,测定它们之间的偶合电流。电流越小,合金层就越连续、致密,耐腐蚀性能越好。优质马口铁的偶合电流不超过 0.0012 A/m²,中粤公司的为 0.00001 A/m²。

虽然中粤公司的马口铁锡层晶粒度比日产的粗,但耐蚀性不差于日产马口铁。其原因是与合金层的晶粒结构,特别是与其连续性和致密性有关。

2 钝化

镀锡板经软溶、淬水处理后,在钢带锡层表面形成了一层 SnO 和 SnO₂ 膜。由于 SnO 是不稳定的氧化物,不具耐蚀性,需要进行钝化处理。钝化的目的—方面使氧化膜中的 SnO 转化为性质稳定的 SnO₂,另一方面也使锡层表面形成一层含铬水合氧化物的钝化膜。钝化膜不仅能有效地控制 SnO 的生成,而且还能提高镀锡板的抗硫性能和防止加热变色。

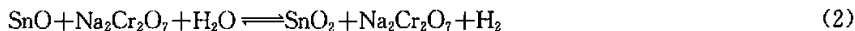
镀锡板钝化处理有两种方法,一是重铬酸钠浸渍处理(SPCD)或称 300 法,另一种方法是重铬酸钠阴极处理(CDC)或称 311 法。中粤公司采用的是 311 法。

经钝化处理后钢带表面各层情况及各层厚度的典型数值见图 3^[3]。

2.1 钝化机理

钝化处理的工艺条件:Na₂Cr₂O₇ 钝化液的质量浓度为 18~25 g/L;pH 4.0~5.5;温度 50~60℃;每平方米的电量为 3~4 库仑。

镀锡板钝化处理时,将镀锡板浸入钝化液中,以镀锡板作阴极接通直流电,此时,钢带表面主要发生两个反应。



使钢带表面的 SnO 转化为稳定的 SnO₂。在电流作用下,Na₂Cr₂O₇ 的 Cr⁶⁺ 被还原成 Cr³⁺,部分生成金属铬。



生成的 Cr³⁺ 立即生成稳定的水合铬离子[Cr(H₂O)₆]³⁺,这种铬合物与溶液中被还原的金属铬一起沉积于马口铁表面。

2.2 pH 对钝化膜质量的影响

pH 过低会严重影响钝化膜的质量,致使马口铁在进行涂料时出现涂层的附着力差。pH

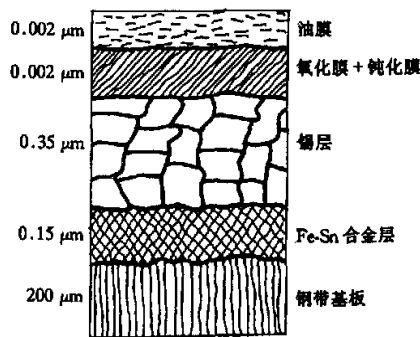


图 3 钝化后镀锡板表层示意图

Fig. 3 Diagram of tinplate's surface layer after passivation

过低则 H^+ 浓度会增大, 反应式(2)向左边移动, 使钢带表面不稳定的 SnO 数量增加. 不稳定的 SnO 不断地被氧化成 SnO_2 , 尤其发生在涂料后烘干阶段, 这样势必影响涂料的附着力. 中粤公司曾一度将 pH 控制在 3~3.5, 虽然经检验钝化膜的含铬量保持在 $7\sim 8\text{ mg/m}^2$ 的正常水平, 但涂料时仍出现涂层附着力差和抗硫性能差的现象.

3 涂 油

涂油是生产马口铁的最后一道处理工序, 其目的是防止马口铁表面的氧化, 更主要的是增加表面的润滑性, 避免板块在剪切后堆放时相互摩擦而产生擦伤.

由于涂油工艺相对软溶和钝化较为简单, 且涂油过程中也没有发生物理化学变化, 在此不再详细讨论.

4 结 语

镀后处理工序中的软溶和钝化对马口铁的表面质量起着决定性的作用, 要严格控制工艺条件, 精心操作. 建议:

(1) 软溶处理应采用感应加热或联合加热方式取代电阻加热方式, 以加快加热速度和缩短加热区域, 使锡层晶粒增大, 提高锡层的覆盖率.

(2) 控制马口铁的锡层和锡—铁合金层的厚度, 保证马口铁表面既有足够的耐蚀性和表面硬度, 又具有良好的焊接性, 以满足制罐的要求.

(3) 从微观上深入研究钝化的机理和钝化膜结构, 为实际生产中控制工艺条件提供理论依据, 以确保马口铁的表面质量, 保证马口铁涂印加工过程的正常进行.

参考文献:

- [1] 赖清松. 高耐蚀性镀锡板的生[A]. 第一届全国镀锡板(马口铁)生产质量研讨会论文集[C]. 北京: 冶金科技发展中心. 1999, 45~47.
- [2] 刘小兵, 王徐承, 贡雪南. 软溶工艺对电镀锡板抗划伤性影响的研究[A]. 2002 年全国电子电镀年会论文集[C]. 深圳: 中国电子学会生产技术学会电镀技术部, 2002. 14~18.
- [3] 周其良. 镀锡板指南[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1989. 92.

Post-plating treatment of tinplate

DAI Hang-jie

(Zhongshan Zhongyue Tinplate Industrial Co., Ltd, Zhongshan 528437, China)

Abstract: In this paper, three steps such as reflowing, passivation and greasing for post-plating treatment of tinplate, which is made by Ferrostan method in Zhongshan Zhongyue Tinplate Industrial Co., Ltd., are introduced. It is concluded that the wood grain defect of tinplate surface relates to the acid washing and heating ways before plating. It is suggested that the acid washing of steel strips should be appropriate so as to reduce the formation of oxide film on the surface of tinplate. The reflowing by resistance heating, that is in use now, should be replaced with the reflowing by industrial heating or combined heating. The passivating solution pH should be 4~5.5.

Key words: tinplate; surface treatment of metals; surface defect