



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108796584 A

(43)申请公布日 2018. 11. 13

(21)申请号 201710295976.X

(22)申请日 2017.04.28

(71)申请人 宝山钢铁股份有限公司

地址 201900 上海市宝山区富锦路885号

(72)发明人 李东江 彭俊 李秀军

(74)专利代理机构 上海三和万国知识产权代理

事务所(普通合伙) 31230

代理人 刘立平 任艳霞

(51)Int.Cl.

G25D 11/38(2006.01)

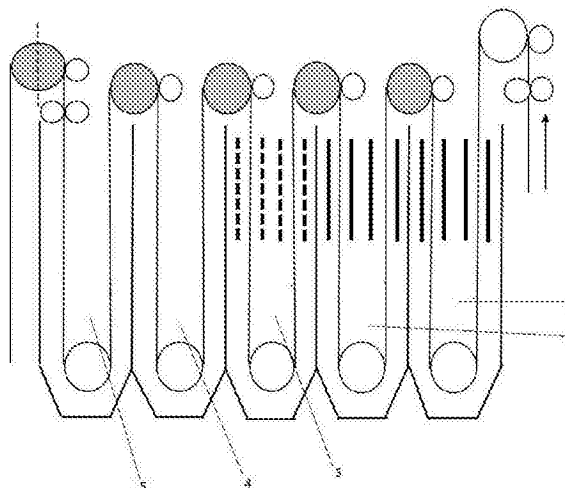
权利要求书2页 说明书7页 附图5页

(54)发明名称

一种镀锡产品表面钝化膜结构柔性控制方法

(57)摘要

本发明公开了一种镀锡产品表面钝化膜结构柔性控制方法,无钝化层的镀锡板表面钝化膜控制技术,镀锡板表面钝化膜质量修饰技术,获得涂饰性和润湿性优良的镀锡板。本发明开发了绿色环保、成本低,可循环使用镀锡板表面的电解钝化镀液,在确保钝化层厚度的同时,可有效调整、柔性控制镀锡板表面钝化膜羟基铬和氧化铬含量比例,减少了镀锡板表面涂饰性和缩孔缺陷发生率;结合多功能钝化槽中NO.3电解槽电解修饰钝化膜技术,提高镀锡板表面漂洗效率,大大降低其表面六价铬残存量,提高了NO.4和NO.5电解槽漂洗水的利用率20%,经济效益明显。



1. 一种镀锡产品表面钝化膜结构柔性控制方法,其特征在于,包括如下步骤:

(1) 采用常规的碱洗、酸洗工艺对冷轧基板进行清洁处理,再经弗洛斯坦型镀锡工艺,进行镀锡、软熔处理,得到无钝化层的镀锡板;

(2) 镀锡板表面钝化膜控制技术,无钝化层的镀锡板经过多功能钝化槽进行表面处理,所述多功能钝化槽含有5个电解槽,在镀锡板表面钝化膜控制技术中多功能钝化槽中NO.1和NO.2电解槽的溶液成分和工艺条件;所述溶液成分为铬酐30~70g/L、醋酸2~7g/L、醋酸钠0.5~3g/L、氢氧化钠2~6g/L;在所述溶液中还可加入氟硅酸钠3~7g/L;镀液温度控制28~50℃,pH值为3.5~4.2,电流密度1~10A/dm²;

(3) 镀锡板表面钝化膜质量修饰技术:镀锡板表面钝化膜经多功能钝化槽中NO.3电解槽进行表面修饰,在NO.3电解槽内的溶液成分为氢氧化钠5~9g/L、醋酸钠0.5~2g/L、醋酸(CH₃COOH)1~3g/L,控制溶液温度55~60℃,pH值10.5~13.5,电流密度0.5~2.5A/dm²;

(4) 最后镀锡板经多功能钝化槽中NO.4和NO.5电解槽进行脱盐水清洗,可获得涂饰性和润湿性优良的镀锡板。

2. 根据权利要求1所述一种镀锡产品表面钝化膜结构柔性控制方法,其特征在于,在步骤(2)中所述溶液成分为铬酐30~50g/L、醋酸3~7g/L、醋酸钠1~3g/L、氢氧化钠2~6g/L;所述工艺条件为镀液温度控制28~32℃,pH值为3.5~4.2,电流密度1~5A/dm²;获得表面光亮、镀层均匀的镀锡板,其钝化膜厚度为3~7mg/m²,其中钝化膜中羟基氧化铬含量50~60%,氧化铬Cr₂O₃含量40~52%,其余为金属铬或水。

3. 根据权利要求2所述一种镀锡产品表面钝化膜结构柔性控制方法,其特征在于,所述pH值用醋酸和氨水调节。

4. 根据权利要求1所述一种镀锡产品表面钝化膜结构柔性控制方法,其特征在于,在步骤(2)中所述溶液成分为铬酐50~70g/L、氟硅酸钠3~7g/L、氢氧化钠2~5g/L、醋酸2~6g/L、醋酸钠0.5~1.5g/L;工艺条件为镀液温度40~50℃,pH值为3.5~4.2,电流密度5~10A/dm²;获得钝化膜厚度6~10mg/m²的镀锡板,所述钝化膜中羟基氧化铬含量65~75%,氧化铬含量20~24%,其余为金属铬或水。

5. 根据权利要求4所述一种镀锡产品表面钝化膜结构柔性控制方法,其特征在于,所述pH值用H₂SO₄或氨水调节调节。

6. 根据权利要求1所述一种镀锡产品表面钝化膜结构柔性控制方法,其特征在于,经步骤(3)获得镀锡板表面钝化膜中氧化铬层羟基氧化铬含量30~40%,氧化铬Cr₂O₃含量60~70%,其余为金属铬或水。

7. 根据权利要求1所述一种镀锡产品表面钝化膜结构柔性控制方法,其特征在于,步骤(1)所述的常规的碱洗、酸洗工艺对冷轧基板进行清洁处理,具体为NaOH 20±5g/l,溶液温度:40~50℃,电流密度:5~30A/dm²,时间2s;酸洗过程:H₂SO₄浓度:70±10g/l,温度:30~40℃,处理电量:8~15c/dm²。

8. 根据权利要求1所述一种镀锡产品表面钝化膜结构柔性控制方法,其特征在于,经步骤(1)常规的碱洗、酸洗后,得到表面活性比较高的冷轧钢板基板。

9. 根据权利要求1所述一种镀锡产品表面钝化膜结构柔性控制方法,其特征在于,步骤(1)所述再经弗洛斯坦型镀锡工艺,进行镀锡、软熔处理。

10. 根据权利要求1所述一种镀锡产品表面钝化膜结构柔性控制方法,其特征在于,多

功能钝化槽含有5个电解槽,依次为NO.1、NO.2、NO.3、NO.4、NO.5电解槽。

一种镀锡产品表面钝化膜结构柔性控制方法

技术领域

[0001] 本发明涉及镀锡钢板表面质量的生产控制技术,特别涉及镀锡钢板表面钝化膜结构控制技术。本技术实施路径为带钢经过电镀锡生产机组,采用常规镀锡技术对带钢表面进行镀锡控制,通过多功能钝化槽和新的钝化工艺柔性控制镀锡产品表面钝化膜结构,进而改善其产品质量。

背景技术

[0002] 镀锡板是在冷轧低碳薄钢板双面上镀覆纯锡,是一种生产技术复杂、技术性强、制造流程长、质量要求高且制造难度大的产品。镀锡板不仅具有高强度、成型性好、耐腐蚀性优良、焊接性强、外观亮泽等特点外,还具有良好的印刷着色性,加之镀锡层无毒,因而镀锡板广泛应用于食品工业及制作各种容器、冲压制品、包装材料等非食品工业。

[0003] 在生产镀锡板过程中,带钢经镀锡、软熔以后,形成表面为自由锡层和锡铁合金层。为了提高镀锡板的耐蚀性能,防止镀锡板在贮存或涂料烘烤时锡层氧化发黄,同时提高镀锡板的耐硫化变黑等性能,要对镀锡板进行钝化处理,形成钝化层,即镀锡板表面最外的功能性保护层(相对于钝化膜,油膜不具有防护功能)。但是,镀锡板在应用过程中需要进行内涂外印处理。内涂是为防止内装物与罐内壁发生化学反应,以及微量有害物质对内装物的污染,以维持内装物的新鲜度及原有风味,并使内装物在长时间储藏、运输和销售过程中不影响其食用价值。外印主要是增加镀锡板的耐蚀性、美观、产品的多样化,外涂料不仅同样具有内涂料的功能,而且有底漆料、白涂料、上光涂料之分,以丙烯酸和聚酯树脂为主。由此可知,内涂外印材料多为有机物,而镀锡板表面成分以无机材料为主。这就不可避免的会出现镀锡板表面与有机涂层之间的涂饰性和润蚀性问题。也就是说,镀锡板表面涂饰性和润蚀性的问题取决于其表面状态及其表面结构。

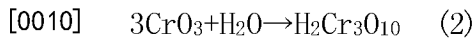
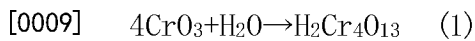
[0004] 而影响镀锡板表面状态及其表面结构,其关键问题之一是钝化膜。镀锡板表面钝化膜的钝化工艺主要分为无铬钝化和含铬钝化。无铬钝化目前正处于探索性应用阶段。而现在常用的钝化工艺为铬酸盐钝化,即在重铬酸盐溶液中对镀锡钢板进行电解钝化,得到钝化膜很薄,耐蚀性能很好。电化学钝化能够获得高铬含量(约 $5\sim 10\text{mg}/\text{m}^2$)的钝化膜,其可以提高镀锡板抗氧化和抗硫化斑的能力。钝化工艺为钝化液组成 $25\pm 5\text{g}/\text{L}$ 重铬酸钠,镀液温度 $42\pm 5^\circ\text{C}$,pH为 4 ± 1 ,时间约为3s,钝化电量为 $3.24\text{C}/\text{dm}^2$ 。但是,随着生产的运行,在工艺条件未进行任何调整,且钝化膜厚度满足要求的情况下,用户常反馈镀锡板表面出现涂饰不良和缩孔缺陷等,这给镀锡板生产控制带来了极大的不便。

[0005] 有文献报道,不同的钝化膜表面组织结构势必影响镀锡板表面润湿性,进而影响其涂饰性。当镀锡板表面钝化膜表面羟基氧化铬 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 或 $\text{Cr}(\text{OH})_3\cdot n\text{H}_2\text{O}$ 含量过多时,镀锡板表面涂饰性和润湿性随之降低。而提高钝化膜中氧化铬含量 Cr_2O_3 有利于改善镀锡板的涂饰性和润蚀性。目前,关于镀锡板表面钝化膜的控制,主要是控制钝化膜的厚度来改善其质量,无法针对不同产品种类和用户需求柔性调控钝化膜的结构。因此,控制镀锡板表面钝化膜结构具有重要的实际意义。

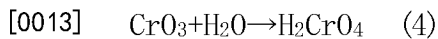
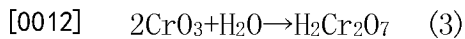
[0006] 对于镀锡板表面含铬钝化,其膜的成分和组织结构不仅受镀液组成、温度、时间及电流密度影响,而且受镀锡板表面状态、阳极板特性影响。钝化工艺的变化,对镀锡板表面钝化膜成膜速度、组成也有不同程度的影响,尤其是Cr和Cr(OH)₃或Cr(OH)₃·nH₂O和Cr₂O₃之间的比例变化。基于此,本发明申请在考虑冷轧基板表面特征的影响问题,在相同的碱洗、酸洗、电镀条件下,结合锡铬共线机组,有针对性的提出了多功能钝化电解槽,结合电化作用,在含铬钝化工艺基础上,开发出镀锡钢板表面钝化膜表面结构柔性控制技术。目前,镀锡板表面钝化相关专利有CN201410650819.2,CN201510854283.0或CN201510117019.9,其主要侧重于镀锡板表面无铬钝化技术。

[0007] 目前,国内外镀锡机组多为不溶性阳极系统的弗洛斯坦型工艺,钝化工艺多采用重铬酸钠阴极电解钝化。随着生产的运行,钝化液中常添加铬酐(CrO₃)来补充电解液组成变化。铬酐易溶于水成为铬酸,该水溶液是一种强酸。随着铬酸酐浓度的不同,溶液中的六价铬可以以多种形式存在。如铬酸氢根(HCrO₄⁻)、铬酸(H₂CrO₄)、重铬酸(H₂Cr₂O₇)、三铬酸(H₂Cr₃O₁₀)、四铬酸(H₂Cr₄O₁₃)等。

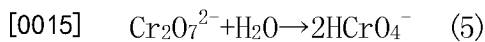
[0008] 在高浓度时,CrO₃>350g/L以上:



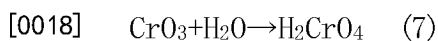
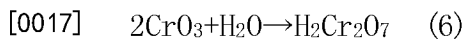
[0011] 在中等浓度时CrO₃为200g/L~300g/L:



[0014] 在极稀的浓度时:



[0016] 由此可知,镀锡板钝化溶液中的Cr⁶⁺主要以铬酸和重铬酸两种形式存在,如反应式(6)、式(7)所示,



[0019] 铬酸在水溶液中分二步电离:



[0022] 当镀液的pH值<1,Cr₂O₇²⁻为主要存在形式;当pH值为2~6时,Cr₂O₇²⁻与HCrO₄⁻之间存在着下列平衡:



[0024] 当pH值>6时,CrO₄²⁻为主要形式。

[0025] 在含有添加剂的铬酸溶液中,电流密度的改变与阴极电位、铬的电解有着密切关系,如图1所示。

[0026] 由图1可知,铬酸盐电解过程不可避免的存在析氢反应,即在阴极镀锡板表面发生析氢,进而导致镀锡板表面pH值发生了动态改变,如图2和图3所示。

[0027] 因此,在电流强度一定的条件下,控制镀锡板表面的pH值波动,可以改变镀锡板表面钝化铬的沉积过程。基于此,本发明考虑改变镀液组成,添加绿色环保的添加剂,改变镀

锡板表面化学沉积条件,配合多功能钝化槽的结构,进而柔性控制镀锡板表面的钝化膜结构。

发明内容

[0028] 本发明目的是提供一种镀锡产品表面钝化膜结构柔性控制方法,开发了绿色环保、成本低,可循环使用镀锡板表面的电解钝化镀液,在确保钝化层厚度的同时,可有效调整、柔性控制镀锡板表面钝化膜羟基铬和氧化铬含量比例,减少了镀锡板表面涂饰性和缩孔缺陷发生率;结合多功能钝化槽中NO.3电解槽电解修饰钝化膜技术,提高镀锡板表面漂洗效率,大大降低其表面六价铬残存量,提高了NO.4和NO.5电解槽漂洗水的利用率20%,经济效益明显。

[0029] 本发明的技术方案如下:

[0030] 一种镀锡产品表面钝化膜结构柔性控制方法,其特征在于,包括如下步骤:

[0031] (1) 采用常规的碱洗、酸洗工艺对冷轧基板进行清洁处理,再经弗洛斯坦型镀锡工艺,进行镀锡、软熔处理,得到无钝化层的镀锡板;

[0032] (2) 镀锡板表面钝化膜控制技术,无钝化层的镀锡板经过多功能钝化槽进行表面处理,所述多功能钝化槽含有5个电解槽,在镀锡板表面钝化膜控制技术中多功能钝化槽中NO.1和NO.2电解槽的溶液成分和工艺条件;所述溶液成分为铬酐30~70g/L、醋酸2~7g/L、醋酸钠0.5~3g/L、氢氧化钠2~6g/L;在所述溶液中还可加入氟硅酸钠3~7g/L;镀液温度控制28~50℃,pH值为3.5~4.2,电流密度1~10A/dm²;

[0033] (3) 镀锡板表面钝化膜质量修饰技术:镀锡板表面钝化膜经多功能钝化槽中NO.3电解槽进行表面修饰,在NO.3电解槽内的溶液成分为氢氧化钠5~9g/L、醋酸钠0.5~2g/L、醋酸(CH₃COOH)1~3g/L,控制溶液温度55~60℃,pH值10.5~13.5,电流密度0.5~2.5A/dm²;

[0034] (4) 最后镀锡板经多功能钝化槽中NO.4和NO.5电解槽进行脱盐水清洗,可获得涂饰性和润湿性优良的镀锡板。

[0035] 上述步骤(2)和(3)处理时间优选2s。

[0036] 进一步为脱盐水为没有杂质氯离子的水。

[0037] 进一步,在步骤(2)中所述溶液成分为铬酐30~50g/L、醋酸3~7g/L、醋酸钠1~3g/L、氢氧化钠2~6g/L;所述工艺条件为镀液温度控制28~32℃,pH值为3.5~4.2,电流密度1~5A/dm²;获得表面光亮、镀层均匀的镀锡板,其钝化膜厚度为3~7mg/m²,其中钝化膜中羟基氧化铬含量50~60%,氧化铬Cr₂O₃含量40~52%,其余为金属铬或水。

[0038] 更进一步,所述pH值用醋酸和氨水调节。

[0039] 进一步,在步骤(2)中所述溶液成分为铬酐50~70g/L、氟硅酸钠3~7g/L、氢氧化钠2~5g/L、醋酸2~6g/L、醋酸钠0.5~1.5g/L;工艺条件为镀液温度40~50℃,pH值为3.5~4.2,电流密度5~10A/dm²;获得钝化膜厚度6~10mg/m²的镀锡板,所述钝化膜中羟基氧化铬含量65~75%,氧化铬含量20~24%,其余为金属铬或水。

[0040] 更进一步,所述pH值用H₂SO₄或氨水调节。

[0041] 进一步,经步骤(3)获得镀锡板表面钝化膜中氧化铬层羟基氧化铬含量30~40%,氧化铬Cr₂O₃含量60~70%,其余为金属铬或水。

[0042] 根据所述镀锡产品表面钝化膜结构柔性控制方法,步骤(1)所述的常规的碱洗、酸洗工艺对冷轧基板进行清洁处理,具体为NaOH $20 \pm 5\text{g}/\text{l}$,溶液温度: $40 \sim 50^\circ\text{C}$,电流密度: $5 \sim 30\text{A}/\text{dm}^2$,时间2s;酸洗过程: H_2SO_4 浓度: $70 \pm 10\text{g}/\text{l}$,温度: $30 \sim 40^\circ\text{C}$,处理电量: $8 \sim 15\text{c}/\text{dm}^2$ 。

[0043] 根据所述镀锡产品表面钝化膜结构柔性控制方法,经步骤(1)常规的碱洗、酸洗后,得到表面活性比较高的冷轧钢板基板

[0044] 根据所述镀锡产品表面钝化膜结构柔性控制方法,步骤(1)所述再经弗洛斯坦型镀锡工艺,进行镀锡、软熔处理。

[0045] 根据所述镀锡产品表面钝化膜结构柔性控制方法,多功能钝化槽含有5个电解槽,依次为NO.1、NO.2、NO.3、NO.4、NO.5电解槽。

[0046] 发明详述:

[0047] 一种镀锡产品表面钝化膜结构柔性控制方法,

[0048] 第一步为采用常规的碱洗、酸洗工艺对冷轧基板进行清洁处理,得到表面活性比较高的冷轧钢板基板。之后,应用弗洛斯坦型镀锡工艺,进行镀锡、软熔处理,得到无钝化层的镀锡板。

[0049] 第二步为镀锡板表面钝化膜控制技术:无钝化层的镀锡板经过多功能钝化槽进行表面处理,如图4所示。其中,控制多功能钝化槽中NO.1和NO.2电解槽的溶液成分和工艺条件,即采用氧化铬溶液成分铬酐(CrO_3) $30 \sim 50\text{g}/\text{L}$ 、醋酸(CH_3COOH) $3 \sim 7\text{g}/\text{L}$ 、醋酸钠($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$) $1 \sim 3\text{g}/\text{L}$ 、氢氧化钠(NaOH) $2 \sim 6\text{g}/\text{L}$,镀液温度控制 $28 \sim 32^\circ\text{C}$,pH值为 $3.5 \sim 4.2$ (用醋酸和氨水调节),电流密度 $1 \sim 5\text{A}/\text{dm}^2$ 。可获得表面光亮、镀层均匀的镀锡板,其钝化膜厚度为 $3 \sim 7\text{mg}/\text{m}^2$,其中钝化膜中羟基氧化铬 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 含量 $50 \sim 60\%$,氧化铬 Cr_2O_3 含量比例控制在 $40 \sim 52\%$,其余为金属铬或水。

[0050] 针对不同产品和用户对镀锡板表面钝化膜中铬含量要求较高,可切换多功能钝化槽中NO.1和NO.2电解槽的溶液成分,即溶液成分铬酐(CrO_3) $50 \sim 70\text{g}/\text{L}$ 、氟硅酸钠(Na_2SiF_6) $3 \sim 7\text{g}/\text{L}$ 、氢氧化钠(NaOH) $2 \sim 5\text{g}/\text{L}$ 、醋酸(CH_3COOH) $2 \sim 6\text{g}/\text{L}$ 、醋酸钠($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$) $0.5 \sim 1.5\text{g}/\text{L}$;工艺条件可切换为镀液温度 $40 \sim 50^\circ\text{C}$,pH值为 $3.5 \sim 4.2$ (用 H_2SO_4 或氨水调节),电流密度 $5 \sim 10\text{A}/\text{dm}^2$;获得钝化膜厚度 $6 \sim 10\text{mg}/\text{m}^2$ 的镀锡板。钝化膜中羟基氧化铬 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 含量 $65 \sim 75\%$,氧化铬 Cr_2O_3 含量比例控制在 $20 \sim 24\%$,其余为金属铬或水。

[0051] 第三步为镀锡板表面钝化膜质量修饰技术:镀锡板表面钝化膜经图4中多功能钝化槽中NO.3电解槽进行表面修饰,其溶液成分为氢氧化钠(NaOH) $5 \sim 9\text{g}/\text{L}$ 和醋酸钠($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$) $0.5 \sim 2\text{g}/\text{L}$ 、醋酸(CH_3COOH) $1 \sim 3\text{g}/\text{L}$,控制溶液温度 $55 \sim 60^\circ\text{C}$,pH值 $10.5 \sim 13.5$,电流密度 $0.5 \sim 2.5\text{A}/\text{dm}^2$ 。可获得表面光亮、镀层均匀和耐蚀性优良的镀锡板,镀锡板表面钝化膜中氧化铬层羟基氧化铬 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 含量 $30 \sim 40\%$,氧化铬 Cr_2O_3 含量比例控制在 $60 \sim 70\%$,其余为金属铬或水。

[0052] 第四步为镀锡板经多功能钝化槽中NO.4和NO.5电解槽进行脱盐水清洗,可获得涂饰性和润湿性优良的镀锡板。

[0053] 正常镀锡板表面钝化过程,表面氧化铬层的生成同时,表面羟基氧化铬层也伴随生长,即发生如下反应:

[0054] $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 4\text{H}_2\text{O} + 3\text{SnO} \rightarrow 2\text{Cr}(\text{OH})_3 + 3\text{SnO}_2 + 2\text{Na}(\text{OH})$ (10)

[0055] $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O} + 3\text{SnO} \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_3 + 3\text{SnO}_2 + 2\text{Na}(\text{OH})$ (11)

[0056] 由于常规钝化溶液为弱酸性，pH值在4.0~4.2。但在电场作用下，镀锡板表面发生析氢反应，导致其表面pH值急剧上升，导致钝化反应以式(10)为主，如图5所示，致使钝化膜中羟基氧化铬含量较大。

[0057] 基于此，本发明申请在钝化液中添加醋酸(CH_3COOH)和醋酸钠($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$)组合缓冲剂，在降低镀液pH值的同时，可以减少电场作用下镀锡板表面pH值波动，降低氧化铬层沉积的电流密度，在满足钝化层中铬沉积量的同时，形成含量较低羟基铬的氧化铬层。再经过多功能钝化槽中NO.3电解槽镀锡板表面质量修饰技术，即利用溶液中NaOH和电化学作用下，溶解镀锡板表面钝化膜中部分羟基氧化铬，同时可以快速清洗镀锡板表面残留的六价铬。结合电流密度和镀液温度控制，保证后续钝化膜中羟基氧化铬和三氧化二铬含量的合适比例，进而改变镀锡板表面的涂饰性和润蚀性。

[0058] 本发明所述“柔性”指的是：可根据用户调节产品所需的结构组成。

[0059] 本发明的特点在于保证镀锡板产品质量、以及钝化膜均匀性的条件下，基于镀锡板基板表面形貌控制基础上，开发出镀锡板表面钝化膜结构柔性控制技术，可以明显改善镀锡板表面润湿性和涂饰性，降低缺陷发生率。

[0060] 本发明的有益效果：

[0061] 1、基于电镀锡机组和生产技术，提出了适合镀铬板、镀锡板表面含钝化多功能电解钝化柔性控制技术；同时，该多功能电解槽有利于切换镀锡板表面无铬钝化技术；

[0062] 2、开发了绿色环保、成本低，可循环使用镀锡板表面的电解钝化镀液，在确保钝化层厚度的同时，可有效调整、柔性控制镀锡板表面钝化膜羟基铬和氧化铬含量比例，减少了镀锡板表面涂饰性和缩孔缺陷发生率；

[0063] 3、结合多功能钝化槽中NO.3电解槽电解修饰钝化膜技术，提高镀锡板表面漂洗效率，大大降低其表面六价铬残存量，提高了NO.4和NO.5电解槽漂洗水的利用率20%，经济效益明显。

附图说明

[0064] 图1为在含有添加剂的铬酸溶液中，电流密度的改变与阴极电位、铬的电解的关系图。

[0065] 图2为镀锡板表面钝化过程阴阳极表面电化学反应示意图。

[0066] 图3为镀锡板表面pH值发生了动态改变图。

[0067] 图4为无钝化层的镀锡板经过多功能钝化槽进行表面处理图，

[0068] 其中1-NO.1电解槽，2-NO.2电解槽，3-NO.3电解槽，4-NO.4电解槽，5-NO.5电解槽。

[0069] 图5为含铬钝化液中铬离子的电位-pH值图。

[0070] 图6为本发明镀锡板表面钝化膜铬含量 $3\sim 7\text{mg}/\text{m}^2$ 的XPS结构分析谱图。

[0071] 图7为本发明镀锡板表面钝化膜铬含量 $6\sim 10\text{mg}/\text{m}^2$ 的XPS结构分析谱图。

[0072] 图8为本发明镀锡板表面钝化膜与普通镀锡板涂饰性对比，其中a为本发明镀锡板-1，b为本发明镀锡板-2，c为常规镀锡板表面涂饰性。

[0073] 图9为本发明镀锡板表面钝化膜与普通镀锡板润蚀性对比，其中a为本发明镀锡板-1，b为本发明镀锡板-2，c为常规镀锡板表面润湿性。

具体实施方式

[0074] 为了更好地理解本发明,下面结合实施例进一步阐明本发明的内容,但发明的内容不仅仅局限于下面的实施例。

[0075] 实施例1

[0076] 1) 以低碳冷轧钢板为基板,采用常规的碱洗、酸洗工艺对其进行清洁处理,活化冷轧钢板基板表面。应用弗洛斯坦型镀锡工艺,对冷轧板表面进行镀锡、软熔处理,得到无钝化层的镀锡板。

[0077] 2) 将无钝化层的镀锡板经过多功能钝化槽进行钝化处理。软溶后镀锡板先后进入多功能钝化槽中NO.1和NO.2电解槽,其溶液成分:铬酐(CrO_3) 40g/L,醋酸(CH_3COOH) 5g/L,醋酸钠($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$) 2g/L,氢氧化钠(NaOH) 5g/L;对应的工艺条件为:镀液温度控制在 30°C ,pH值控制为3.9(用醋酸和氨水调节),电流密度控制在 $4\text{A}/\text{dm}^2$ 。获得表面光亮、镀层均匀的镀锡板,其钝化膜厚度为 $3.5\text{mg}/\text{m}^2$ 。钝化膜中羟基氧化铬 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 含量55.60%,氧化铬 Cr_2O_3 含量比例控制在44.40%。

[0078] 3) 将钝化处理镀锡板表面进行质量修饰。由多功能电解槽中NO.1和NO.2电解槽处理后的镀锡板进入NO.3电解槽进行修饰,其溶液成分为氢氧化钠(NaOH) 7g/L,醋酸钠($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$) 0.5g/L、醋酸(CH_3COOH) 2g/L;工艺条件为:镀液温度控制 55°C ,溶液pH值12.5,电流密度 $1\text{A}/\text{dm}^2$ 。获得表面光亮、镀层均匀和耐蚀性优良的镀锡板,氧化铬层羟基氧化铬 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 含量33.92%,氧化铬 Cr_2O_3 含量比例控制在66.08%(如图6所示)。

[0079] 4) 将镀锡板经多功能钝化槽中NO.4和NO.5槽进行脱盐水清洗,获得涂饰性优良的镀锡板,如图8a所示。图8c为采用常规电镀工艺所对应的镀锡板表面涂饰性结果。与常规电镀工艺镀锡板相比,本发明的镀锡板具有良好的润湿性,即与液滴接触角越小,其润湿性越好,如图9a所示。

[0080] 实施例2

[0081] 1) 以低碳冷轧钢板为基板,采用常规的碱洗、酸洗工艺对其进行清洁处理,活化冷轧钢板基板表面。应用弗洛斯坦型镀锡工艺,对冷轧板表面进行镀锡、软熔处理,得到无钝化层的镀锡板。

[0082] 2) 针对不同产品和用户对镀锡板表面钝化膜中铬含量要求较高,多功能钝化槽中NO.1和NO.2电解槽的溶液成分和工艺条件可切换为金属铬溶液成分铬酐(CrO_3) 70g/L,氟硅酸钠(Na_2SiF_6) 3.5g/L,氢氧化钠(NaOH) 3g/L,醋酸(CH_3COOH) 4g/L,醋酸钠($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$) 1.0g/L,控制镀液温度 47°C ,pH值为3.5(用 H_2SO_4 或氨水调节调节),电流密度 $7\text{A}/\text{dm}^2$;获得表面光亮、镀层均匀的镀锡板,其钝化膜厚度为 $7.5\text{mg}/\text{m}^2$ 。钝化膜中羟基氧化铬 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 含量39.50%, CrOOH 含量35.12%,氧化铬 Cr_2O_3 含量20.40%,金属Cr4.98%。

[0083] 3) 将钝化处理镀锡板表面进行质量修饰。由多功能电解槽中NO.1和NO.2电解槽处理后的镀锡板进入NO.3电解槽进行修饰,其溶液成分为氢氧化钠(NaOH) 5g/L,醋酸钠($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$) 0.7g/L、醋酸(CH_3COOH) 3g/L;工艺条件为:镀液温度控制 57°C ,溶液pH值13.0,电流密度 $1.5\text{A}/\text{dm}^2$ 。高铬含量镀锡板表面经修饰后,其表面钝化膜成分为羟基氧化铬 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 含量23.04%, CrOOH 含量26.96%,氧化铬 Cr_2O_3 含量42.96%,金属Cr7.04%(如图7所示)。

[0084] 4) 将镀锡板经多功能钝化槽中NO.4和NO.5槽进行脱盐水清洗,获得涂饰性优良的镀锡板,如图8b所示。图8c为采用常规电镀工艺所对应的镀锡板表面涂饰性结果。与常规电镀工艺镀锡板相比,本发明的镀锡板具有良好的润湿性,即与液滴接触角越小,其润湿性越好,如图9b所示。

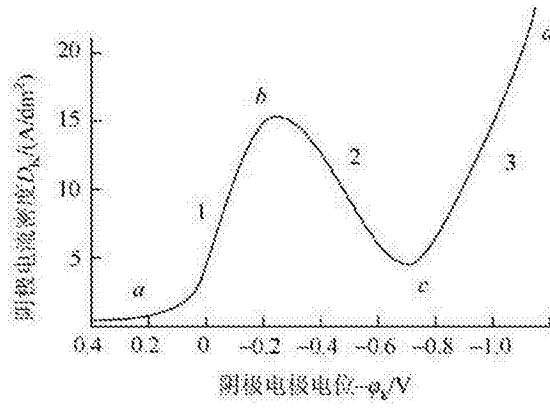


图1

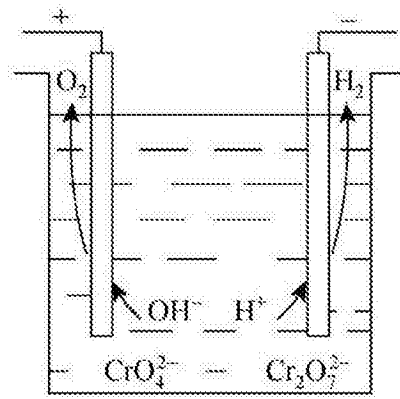


图2

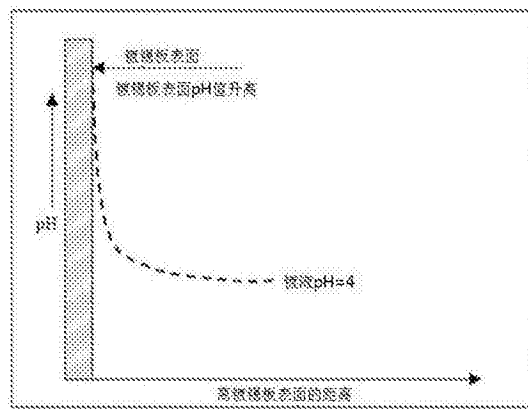


图3

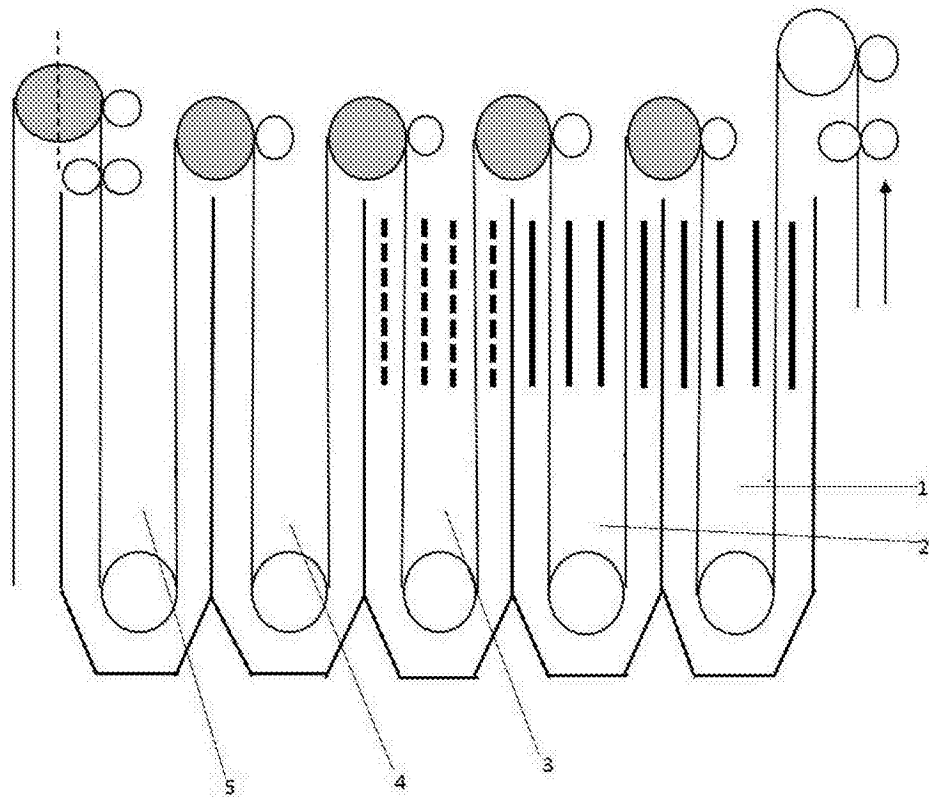


图4

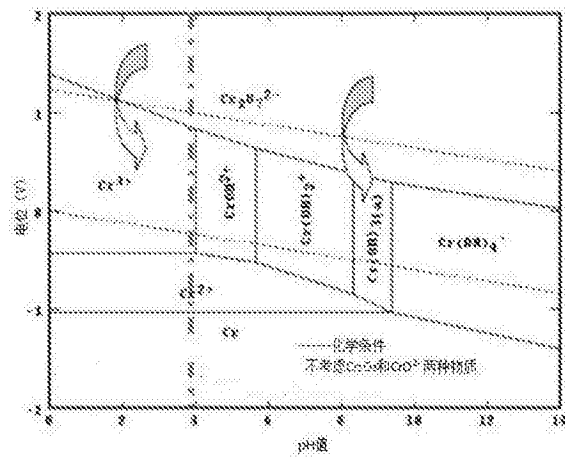
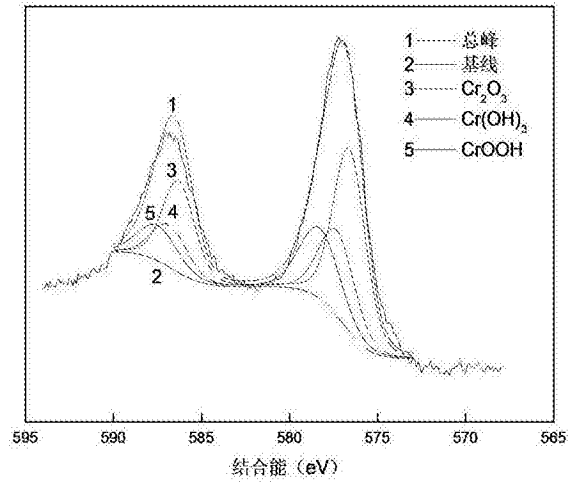
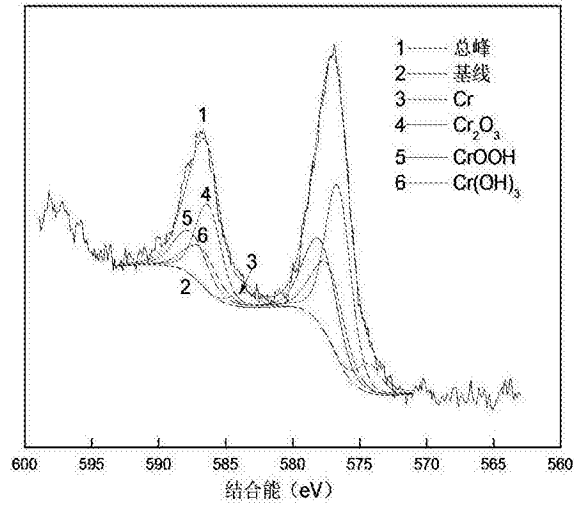


图5



Peak	Area	含量/%
Cr_2O_3	259382.0	66.08
$\text{Cr}(\text{OH})_3$	45844.2	11.68
CrOOH	87313.8	22.24

图6



Peak	Area	含量/%
Cr	16418.1	7.04
Cr ₂ O ₃	100245.6	42.96
CrOOH	62899.98	26.96
Cr(OH) ₃	53764.96	23.04

图7

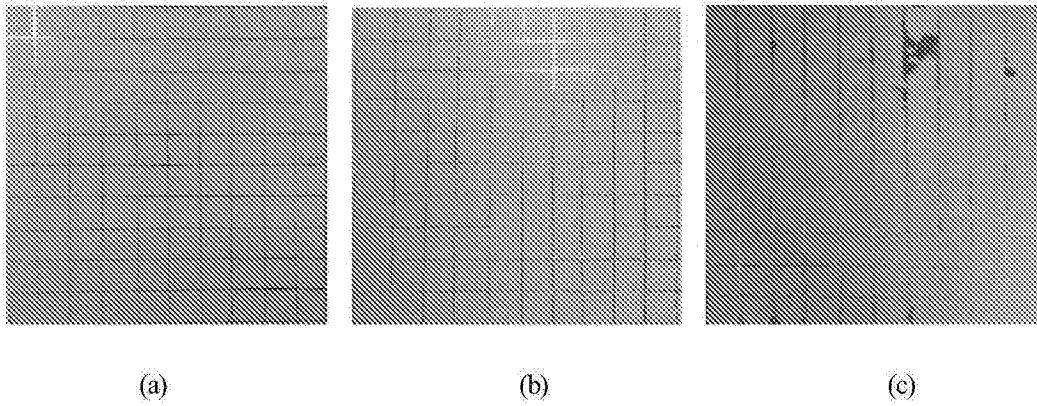


图8

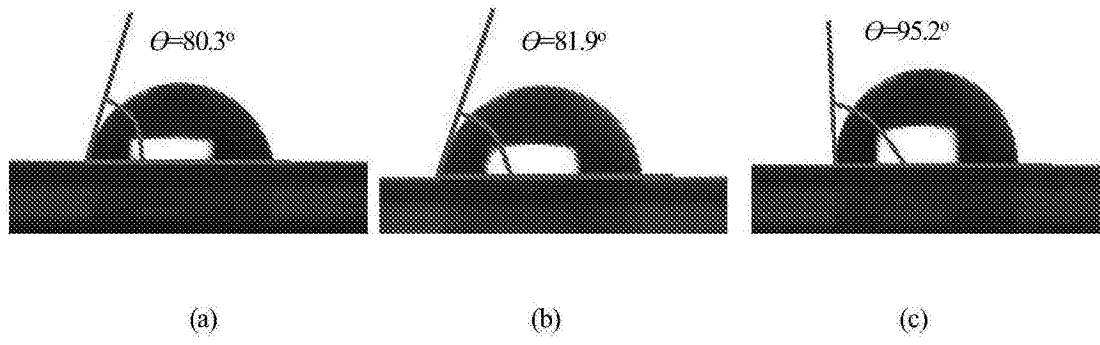


图9