

# 镀锡板钼酸盐-植酸体系电化学钝化膜的制备及性能研究

邵忠财, 张庆芳, 王明, 高虹

(沈阳理工大学, 辽宁 沈阳 110159)

**摘要:** 本工作用电化学方法对镀锡板进行钝化处理。采用硫酸铜点滴实验、电化学交流阻抗、Tafel 曲线和扫描电子显微镜等方法检验膜层的性能。研究了电流密度、添加物、钝化时间等因素对钝化膜耐腐蚀性的影响, 得出钝化膜的耐蚀性随着钝化时间的增大呈现先增大后趋于平稳的趋势, 当钝化时间达到 40 s 时钝化膜的耐蚀性能最佳。优化出了最佳钝化工艺: 钼酸钠  $25 \text{ g L}^{-1}$ ; 植酸  $6.5 \text{ g L}^{-1}$ ;  $\text{pH}=4.5$ ; 钝化时间 40 s;  $J_k=1.5 \text{ mA cm}^{-2}$ 。钝化处理后的膜层均匀平整的覆盖了镀锡板表面, 膜层的腐蚀电位正移  $0.108 \text{ V}$ , 腐蚀电流降低  $2.3577 \times 10^{-5} \text{ A cm}^{-2}$ , 硫酸铜点滴时间提高了 23.3 s, 电化学钝化效果接近铬酸盐钝化效果, 有效提高了镀锡板的耐蚀性能。

**关键词:** 镀锡板; 钼酸盐; 植酸; 耐腐蚀性

**中图分类号:** TG146.4<sup>+</sup>12

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1002-185X(2015)08-1970-05

钢铁件在潮湿性环境中极易锈蚀, 须采取一定的措施加以保护, 常见的方法有: 有机涂层、无机非金属涂层和金属覆盖层等<sup>[1-4]</sup>。金属锡具有耐蚀性好、无毒、延展性好、在大气条件下不易失去光泽等优点<sup>[5,6]</sup>, 常被用作钢铁件的保护性镀层。在冷轧低碳薄钢板或钢带的两面电镀金属锡得到镀锡板, 较薄纯锡镀层即能够有效的提高钢板的防腐蚀性能<sup>[7,8]</sup>。镀层同时具备了易成型、良好印刷着色性、无毒等优点, 使其在各个领域得到了广泛的应用<sup>[9,10]</sup>。

生产中钢带经镀锡软熔加工处理后, 为了提高镀锡板耐腐蚀性、抗氧化性、抗硫化变黑性等性能<sup>[11-15]</sup>, 需要对镀锡板进行钝化处理。目前镀锡板的钝化主要以高毒的铬酸盐钝化为主, 其应用在国内外已逐渐受到限制<sup>[9,10]</sup>。国内外还没有一种成熟的无铬钝化工艺能完全替代铬酸盐钝化, 因此寻找一种环保的钝化方法替代铬酸盐钝化已成为必然趋势。常见的无铬钝化方法有无机盐钝化、有机物钝化和无机-有机复合钝化等<sup>[11-13]</sup>。近年采用电化学钝化方法对镀锌、镀锡板进行钝化处理的研究越来越多<sup>[14-17]</sup>, 其具有钝化时间短、钝化效果好等优点, 能够得到的耐腐蚀性效果较好膜层。

本实验是在钼酸盐化学转化处理基础液中选择合适的添加物、工艺条件, 以得到钝化效果接近六价铬的钝化膜。

## 1 实验

收稿日期: 2014-08-27

作者简介: 邵忠财, 男, 1967年生, 博士, 教授, 沈阳理工大学环境与化学工程学院, 辽宁 沈阳 110159, 电话: 024-24680345, E-mail: zhongcsh@126.com

实验基体材料采用规格为  $50 \text{ mm} \times 20 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$  的白钢片。

工艺流程: 试样→打磨(800#~1500#水磨砂纸依次打磨)→除油脱脂(氢氧化钠  $15 \sim 20 \text{ g L}^{-1}$ ; 碳酸钠  $25 \sim 30 \text{ g L}^{-1}$ ; 磷酸三钠  $25 \sim 30 \text{ g L}^{-1}$ ; 温度  $60 \sim 70 \text{ }^\circ\text{C}$ )→热水洗→酸洗中和→自来水洗→纯水洗→镀锡(硫酸亚锡  $30 \sim 40 \text{ g L}^{-1}$ ; 98%硫酸  $160 \sim 180 \text{ ml L}^{-1}$ ; 酒石酸  $50 \sim 70 \text{ g L}^{-1}$ ; 抗坏血酸适量; 光亮剂  $30 \sim 40 \text{ mg L}^{-1}$ ; 乳化剂  $6 \sim 10 \text{ ml L}^{-1}$ ; 温度  $40 \text{ }^\circ\text{C}$ ; 阴极电流密度  $15 \sim 20 \text{ mA cm}^{-2}$ ; 时间 60 s)→冷水洗→纯水洗→钝化处理→自来水洗→蒸馏水洗→吹干→待测。

铬酸盐钝化对比试验工艺: 重铬酸钠  $30 \text{ g L}^{-1}$ ;  $\text{pH}=4$ ; 温度  $45 \text{ }^\circ\text{C}$ ; 时间 60 s; 阴极电流密度  $24 \text{ mA cm}^{-2}$ 。

用 CHI660D 型电化学工作站在 3.5% (质量分数) NaCl 溶液中进行交流阻抗和 Tafel 极化曲线测试, 试样有效面积为  $1 \text{ cm}^2$ , 辅助电极为铂电极, 参比电极为甘汞电极, 试样为工作电极。采用 Hitachi(日立)S-4800 冷场发射电子显微镜, 观察钝化后的不锈钢钝化膜层的表面形貌。通过硫酸铜点滴实验检测膜层的耐腐蚀性能, 其方法为随机选取 3 点, 将 3%  $\text{CuSO}_4$  溶液滴到膜层上, 观察点滴液由蓝色变为红色的时间, 通过点滴时间衡量膜层的耐蚀性。

## 2 结果与讨论

### 2.1 电流密度对膜层耐蚀性的影响

电流密度对电化学钝化来说是一个至关重要的因素，为了研究其对膜层耐蚀性的影响，在钼酸钠  $25 \text{ g L}^{-1}$  钝化溶液中，分别选取电流密度  $15、20、25、30 \text{ mA cm}^{-2}$  对镀锡片进行电化学阴极处理  $20 \text{ s}$ 。钝化试片的电化学测试结果如图 1。点滴实验变色时间分别为  $42.2、38.1、34.6、28.4 \text{ s}$ 。

由图 1 可以看出不同电流密度条件下钝化效果不同，其中  $15 \text{ mA cm}^{-2}$  下得到的钝化膜的容抗弧半径最大，钝化膜层的耐腐蚀性最好，随着电流密度的增加，阴极产生的气泡增多，析氢反应加剧，钝化膜表面变暗，出现孔隙，钝化膜的容抗弧半径变小，耐蚀性降低。在  $15 \text{ mA cm}^{-2}$  下硫酸铜点滴时间为  $42.2 \text{ s}$ ，进一步验证了电流密度为  $15 \text{ mA cm}^{-2}$  时膜层的耐腐蚀性最佳。

### 2.2 添加物对钼酸盐体系钝化膜耐蚀性的影响

在钼酸钠基础液中分别添加适量的柠檬酸、单宁酸、植酸后进行电化学钝化，对所得的钝化膜进行电化学性能测试，不同添加剂形成钝化膜的交流阻抗结果见图 2。随机取三点硫酸铜点滴时间  $t_1、t_2、t_3$  的平均值  $t_{\text{average}}$  作为点滴实验结果，不同添加剂形成钝化膜的点滴实验结果见表 1。

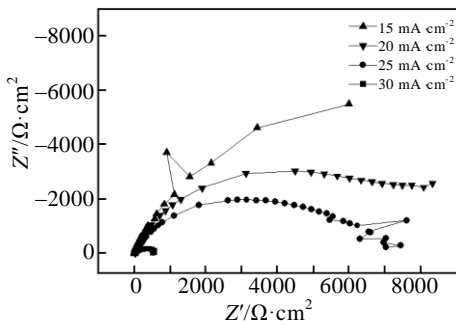


图 1 不同电流密度下钝化膜的交流阻抗 Nyquist 图  
Fig.1 AC impedance diagram of the passivation coatings with different current density

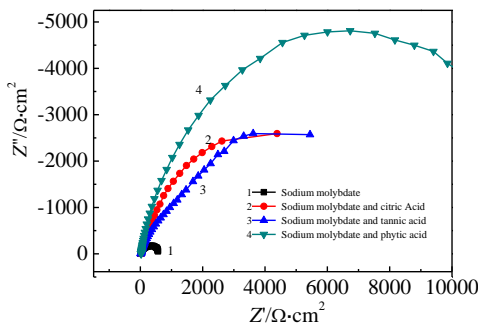


图 2 不同电解液添加剂形成钝化膜交流阻抗 Nyquist 图  
Fig.2 Impedance diagram of passivation coatings with sodium molybdate basic solution and different additives

表 1 钼酸钠基础液和不同添加物硫酸铜点滴实验结果  
Table 1 Drip experiment results of passivation coating with sodium molybdate basic solution and different additives

Additives	Drip time/s			$t_{\text{average}}/s$
	$t_1$	$t_2$	$t_3$	
Basic solution	35	34	37	35
Critic acid	45	44	46	45
Tannic acid	44	43	41	43
Phytic acid	49	48	51	49

由图 2 和表 1 可以看出钼酸钠基础液中添加不同添加物的效果是不同的。图 2 中各添加物所显示出的容抗弧半径有明显的区别，其中容抗弧半径最大的为添加植酸的一组，该添加物的加入对膜层耐蚀性的提高起到了积极的作用。表 1 中各添加剂的点滴实验可以看出，每一种添加物的加入对膜层的耐蚀性都有一定的帮助，其中点滴时间最长的是以植酸为添加物的一组。结合两者测试的结果可以确定以植酸为添加物是膜层耐蚀性提高的最明显。

### 2.3 钝化时间对钼酸盐体系钝化膜耐蚀性影响

分别选取钝化时间为： $20、30、40、50、60 \text{ s}$ ，研究钝化时间对膜层耐蚀性的影响。交流阻抗测试、Tafel 曲线测试和硫酸铜点滴实验测试结果分别如图 3、图 4 和表 2 所示。

在图 3 中，镀锡板钝化膜的阻抗谱呈现出接近半圆形状。在低频区，电容会产生较大的容抗，电荷的传递主要通过电荷传递电阻，这使得  $Z'$  增大而  $Z''$  减小，在曲线处显示出半圆形状。钝化时间  $40 \text{ s}$  得到的钝化膜层容抗弧半径最大，阻抗值最大，膜层的耐腐蚀性最好。

为了进一步说明问题，对膜层进行了 Tafel 曲线以及硫酸铜点滴实验测试，其测试结果如图 4 和表 2 所示。由图 4 和表 2 可知，钝化时间  $40 \text{ s}$  时腐蚀电位正

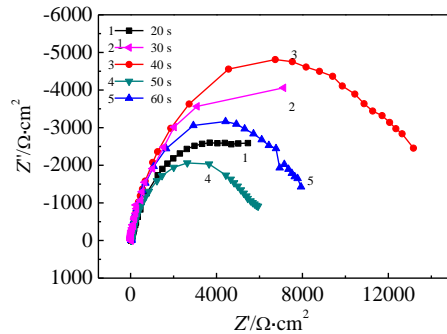


图 3 不同钝化时间所得的膜层交流阻抗 Nyquist 对比图  
Fig.3 Impedance diagram of passivation coatings with different passivation time

移最多，并且硫酸铜滴定时间最长。这说明该钝化时间下得到的膜层耐腐蚀性最好。

2.4 最佳工艺与铬酸盐钝化及镀锡板基体耐蚀性对比

将最优钝化工艺和铬酸盐钝化得到的钝化膜层与镀锡板基体进行电化学交流阻抗、Tafel 曲线测试和硫酸铜点滴实验，其测试结果如图 5、图 6 和表 3 所示。

通过图 5 可以看出钼酸钠  $25 \text{ g L}^{-1}$ ，植酸  $6.5 \text{ g L}^{-1}$ ， $\text{pH}=4.5$ ， $J_k=1.5 \text{ mA cm}^{-2}$ ，钝化时间 40 s 时钝化处理的容抗弧半径比铬酸盐体系和镀锡板的都要大，进行电化学反应的电阻较大。

图 6 和表 3 所示，根据腐蚀电位越大，腐蚀电流越小，极化电阻越大，耐腐蚀性就越强，由表 3 的 Tafel 曲线的数据分析结果可知铬酸盐钝化体系的耐蚀性最好，钼酸盐钝化时间 40 s 所得膜层的腐蚀电位与含铬钝化工艺所得膜层较接近，并且其腐蚀电流比含铬钝化膜大。这与交流阻抗得出的结果稍有不同，这可能是有由于两种膜层结构性质不同引起的。

2.5 SEM 检测镀锡板钝化后表面形貌

图 7，图 8 和图 9 分别为钼酸盐钝化膜、铬酸盐钝化膜和镀锡层的 SEM 照片。

由图 7 可以看出，钼酸盐体系钝化膜层比较均匀平整、有极少量的缝隙且孔隙很小，这使得其防腐蚀

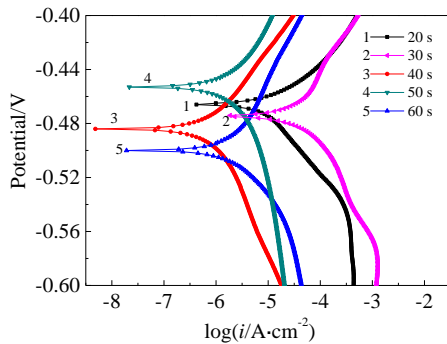


图 4 不同钝化时间的膜层的 Tafel 曲线

Fig.4 Tafel curves of passivation coatings with different passivation time

表 2 不同钝化时间对钝化膜硫酸铜点滴时间的影响

Table 2 Drip experiment results of passivation coating for different passivation time

Passivation time/s	Drip time/s			$t_{\text{average}}/s$
	$t_1$	$t_2$	$t_3$	
20	45	44	45	45
30	44	46	47	46
40	50	49	51	50
50	42	45	43	43
60	46	43	44	44

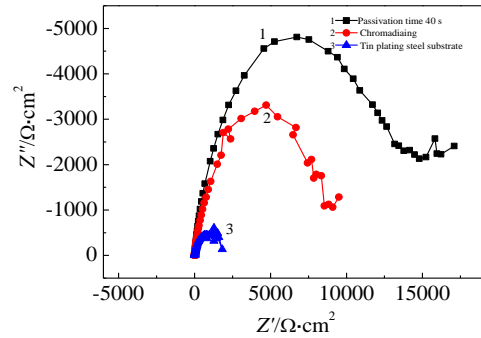


图 5 钼酸盐钝化、铬酸盐钝化、镀锡板的交流阻抗 Nyquist 图

Fig.5 Impedance diagram of passivation coatings of molybdating, chromating, and substrate

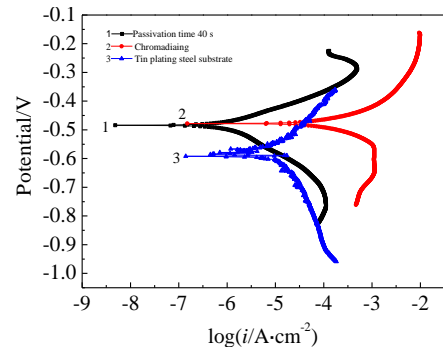


图 6 钼酸盐钝化、铬酸盐钝化和镀锡板基体的 Tafel 曲线

Fig.6 Tafel curves of passivation coatings of molybdating, chromating and substrate

表 3 钼酸盐钝化膜、铬酸盐钝化膜、镀锡板的电化学测试结果

Table 3 Analysis results of Tafel curves of the passivation coating

Experiment	$I_{\text{corr}}/A \text{ cm}^{-2}$	$E_{\text{corr}}/V$	$R_p/\Omega$
Molybdating	$1.113 \times 10^{-6}$	-0.484	13720
Chromatin	$2.219 \times 10^{-7}$	-0.478	115747
Substrate	$2.469 \times 10^{-5}$	-0.592	1725

性能较为良好，表面存在的裂纹，可能是由于在钼酸盐钝化成膜过程中，随钝化膜厚的增加，钝化膜的内应力也随之增大，导致部分裂纹产生的；图 8 所示的膜层致密均匀且规则、无龟裂裂纹较钼酸盐体系而言，对基体的覆盖要更加均匀；图 9 所示镀锡板膜层疏松不平整，存在明显的裂纹和腐蚀点，经钝化后表面致密均匀（见图 7、图 8）。通过对比分析，可以看出，钼酸盐体系所得的膜层的覆盖效果较镀锡板较好，不如铬酸盐体系，但这种程度的覆盖已经达到了和铬酸盐接近的防护效果。

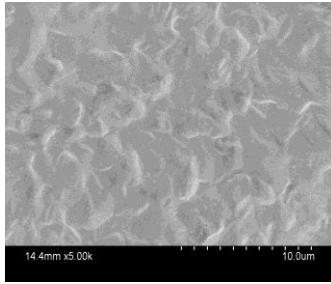


图 7 钼酸盐钝化膜的 SEM 照片

Fig.7 SEM morphology of passivation coating of molybdating

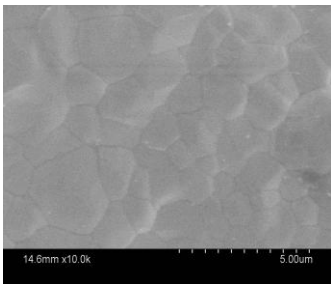


图 8 铬酸盐钝化膜的 SEM 照片

Fig.8 SEM morphology of passivation coating of chromating

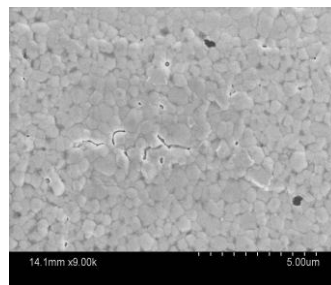


图 9 镀锡板基体 SEM 照片

Fig.9 SEM morphology of passivation coating of the substrate

### 3 结 论

1) 钼酸盐钝化膜膜层结构有微小裂纹比镀锡基体的耐蚀性要强，对基体能够起到较强的保护作用。且与含铬钝化效果接近，最佳工艺为：钼酸钠  $25 \text{ g L}^{-1}$ ；植酸  $6.5 \text{ g L}^{-1}$ ； $\text{pH}=4.5$ ；钝化时间  $40 \text{ s}$ ； $J_k=1.5 \text{ mA cm}^{-2}$ 。

2) 钼酸盐体系采用电化学方法得到的镀锡板钼酸钠-植酸钝化膜自腐蚀电位随着钝化时间增加逐渐升高，最后达到稳定，其耐蚀性已接近铬酸盐钝化膜。

### 参考文献 References

- [1] Niu Xiaowei(牛晓巍), Xu Yue(徐跃), Wang Jingshu(王婧姝) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2011, 40(1): 79
- [2] Geng Bingshuang(耿冰霜), Wei Yinghui(卫英慧), Hou Lifeng(侯利锋) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2009, 38(1): 72
- [3] Zhou Kesong(周克崧), Deng Chunming(邓春明), Liu Ming(刘敏) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2009, 38(4): 672
- [4] Tu Zhenmi(屠振密), Han Shumei(韩书梅), Yang Zhelong(杨哲龙) et al. *Protective and Decorative Deposits*(防护装饰性镀层)[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2004: 296
- [5] Cao Shu(曹曙), Zhou Huanqin(周焕勤). *Shanghai Metals*(上海金属)[J], 1994, 16(2): 1
- [6] Liu Haikuan(刘海宽). *Research on Chromating Process and Performance of Tinsplate*(镀锡钢板的铬酸盐钝化工艺与性能研究)[D]. Shenyang: Northeastern University, 2007
- [7] Brillì F, Fragni R, Gelati S et al. *Progress in Organic Coatings*[J], 2003, 46: 91
- [8] Xia Dahai, Song Shizhe, Wang Jihui et al. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2012, 22: 717
- [9] Virtanen S, Buchler M. *Corrosion Science*[J], 2003, 45: 1405
- [10] Liu Yehong(刘晔红), Liu Libing(刘立炳), Wang Hongzhou(王红洲) et al. *Chinese Patent*(中国专利), 1456706A[P], 2003
- [11] Liu Changfu(柳长福), Xu Yuanqiang(涂元强), Guo Yuhua(郭玉华) et al. *Journal of Iron and Steel Research*(钢铁研究)[J], 2009, 37(5): 34
- [12] Sun Jie(孙杰), Qi Guochao(齐国超), Yu Xiaozhong(于晓中). *Metallurgical Analysis*(冶金分析)[J], 2007, 27(1): 17
- [13] Liu Changfu(柳长福), Xu Yuanqiang(涂元强), Guo Yuhua(郭玉华) et al. *Chinese Patent*(中国专利), CN101358342A[P], 2009
- [14] Vukasovich M S, Farr J P G. *Materials Performance*[J], 1986, 25(5): 9
- [15] Cowieson D R, Scholefield A R. *Transactions of the Institute of Metal Finishing*[J], 1985, 63(2): 56
- [16] Mirghasem Hosseini. *Journal of Rare Earths*[J], 2007, 25(5): 537
- [17] Mansfeld F. *British Corrosion Journal*[J], 1994: 29(3): 1194

## Preparation of Molybdate-Phytate Passivation Coating on Tin-plating Steel by an Electrochemical Method and Its Properties

Shao Zhongcai, Zhang Qingfang, Wang Ming, Gao Hong  
(Shenyang Ligong University, Shenyang 110159, China)

**Abstract:** Passivation coatings were prepared on tin-plating steel by an electrochemical method. The corrosion resistance of the coatings was tested by CuSO<sub>4</sub> drip experiment, electrochemical impedance spectroscopy, Tafel and SEM. Effects of current density, additives and passivation time on the properties of the passivation coatings were studied. It is concluded that the corrosion resistance of passivation films increases first and then becomes steady with the increasing of passivation time. When the passivation time is 40 s, the corrosion resistance of the coating is the best. The technological parameters of the passivation solution are obtained by experiment as following: sodium molybdate 25 g L<sup>-1</sup>, phytic acid 6.5 g L<sup>-1</sup>, pH=4.5, time 40 s and  $J_k=1.5 \text{ mA cm}^{-2}$ . The apparent morphologies of the coating are well-proportioned covered on the surface of tin coatings. The results show that the corrosion potential of the tin layer is increased by 0.108 V, the corrosion current decreased by  $2.3577 \times 10^{-5} \text{ A cm}^{-2}$ , and the drip time increased by 23.3 s. The passivation effect of the coatings prepared by the electrochemical method is nearly to that of chromating, and it increases the corrosion resistance of the tin coating effectively.

**Key words:** tin plate; molybdate; phytic acid; corrosion resistance

---

Corresponding author: Shao Zhongcai, Ph. D., Professor, School of Environmental and Chemical Engineering, Shenyang Ligong University, Shenyang 110159, P. R. China, Tel: 0086-24-24680345, E-mail: zhongesh@126.com