

一种用于镀锡钢板的钝化处理液、镀锡钢板及其制造方法

技术领域

本发明涉及一种表面处理液及工艺，尤其涉及一种用于镀锡钢板的表面处理液及工艺。

背景技术

为了赋予金属罐精美的外观和良好的耐蚀性能，镀锡钢板在制成金属罐之前一般都需要进行表面涂饰，即在镀锡钢板表面涂覆一层或数层有机涂料并固化成膜，以便赋予金属罐精美的外观和良好的耐蚀性。因此，涂饰性能是镀锡钢板的一个非常重要的使用性能指标。

为了赋予镀锡钢板良好的涂装性能，需要对镀锡钢板的表面锡层进行钝化处理，以防止锡的快速氧化和提高涂装性能。

传统的镀锡钢板表面处理技术是采用铬酸盐电解钝化的方式，即，将镀锡钢板置于铬酸盐溶液中，进行阴极电解处理，在镀锡钢板表面形成一层含铬氧化物的钝化膜层。这种工艺使用的铬酸盐通常是重铬酸盐或铬酐，但长期的使用情况表明，这种单纯的铬氧化物钝化膜并不能赋予镀锡钢板完全令人满意的涂饰性能，经常会发生涂漆缩孔或是漆膜附着力不良等缺陷，影响镀锡钢板的正常使用。

此外，公开号为 US3925171A 的美国专利文献提到了一种在镀锡钢板表面沉积金属铬和铬氧化物的方法，其可以提高镀锡钢板的漆膜附着力。

基于此，本发明旨在提供一种用于镀锡钢板的钝化处理液，采用该钝化处理液对镀锡钢板进行钝化处理，可以提高镀锡钢板的涂饰性能。

发明内容

本发明的目的之一在于提供一种用于镀锡钢板的钝化处理液，其能够赋予镀锡钢板表面更好的涂料润湿性和更好的漆膜附着力，以改善和解决传统镀锡板遇到的涂饰性问题。

为了实现上述目的，本发明提出了一种用于镀锡钢板的钝化处理液，其包含如下有效成分：

铬酐，其含量为 15-30g/L；

偏磷酸和/或偏磷酸盐，其含量为 5-15g/L；

溴化铵，其含量为 1-5g/L；

含氮有机物，其含量为 0.2-2g/L。

在本发明的钝化处理液中，铬酐是镀锡钢板表面钝化膜中铬的来源，偏磷酸及其盐是钝化膜中磷的来源，溴化铵和含氮有机物则增加了钝化液的分散能力和电流效率。其中磷的添加可以增加镀锡钢板与漆膜的结合力。

优选地，铬酐的含量还可以为 18-28g/L，或 20-25g/L，例如 22g/L；偏磷酸和/或偏磷酸盐的含量还可以为 6-13g/L，或 8-11g/L 例如 9 g/L、10g/L；溴化铵的含量还可以为 2-4.5g/L，或 2.5-4g/L，或 3-4g/L 例如 3.5g/L；和/或含氮有机物的含量还可以为 0.5-1.8g/L，或 0.8-1.5g/L，或 1-1.2g/L。

优选地，在本发明所述的钝化处理液中，所述含氮有机物包括硫脲、甘氨酸、烟酸中的至少一种。

优选地，在本发明所述的钝化处理液中，所述偏磷酸盐为偏磷酸的无机盐，例如偏磷酸的钾盐、钠盐等。

优选地，在本发明所述的钝化处理液中，除了铬酐之外，也可使用铬酸及其盐作为铬的来源，例如铬酸、铬酸钾、铬酸钠。

优选地，本发明所述的钝化处理液的 pH 值为 1.2-3.8。该 pH 值范围可以采用磷酸和氢氧化钠调节获得。pH 值还可以为 1.5-3.5，或 2-3.2，或 2.5-3。

本发明的另一目的在于提供一种涂饰性能优良的镀锡钢板，其表面具有优异的涂料润湿性和更好的漆膜附着力，以改善和解决传统镀锡钢板遇到的涂饰性问题。

基于此，本发明还提供了一种涂饰性能优良的镀锡钢板，包括钢基体和钢基体上的金属锡层其中，金属锡层上具有由如上文所述的钝化处理液形成的表面钝化膜。

优选地，本发明所述的镀锡钢板，其表面钝化膜含有金属铬、铬的三价氧化物、锡氧化物和磷，并且不含有六价铬。

优选地，本发明的表面钝化膜中，金属铬的含量为 0.5-2.5mg/m²，还可以

为 0.8-2.2mg/m²，或 1.1-2mg/m²，或 1.2-1.8mg/m²；铬的三价氧化物的含量为 2-7mg/m²，还可以为 2.5-6.3mg/m²，或 3.1-5.6mg/m²，或 3.7-4.8mg/m²，例如 4.5mg/m²；磷的含量为 0.3-5mg/m²，还可以为 0.6-4.1mg/m²，或 1.2-3mg/m²，或 1.7-2.4mg/m²，例如 1.9mg/m²；锡氧化物的含量为 0.5-2mC/cm²，还可以为 0.9-1.9mC/cm²，或 1.1-1.8mC/cm²，或 1.3-1.7mC/cm²，或 1.4-1.5mC/cm²。

需要说明的是，本技术领域内通常采用毫库伦每平方厘米，即“mC/cm²”来表示锡氧化物的含量，具体含义为锡氧化物在低浓度（例如 0.001 mol/L）的溴化氢溶液、再阴极电解以完全去除氧化膜所需的还原电量。

优选地，本发明的镀锡钢板的漆膜附着力等级为 1 级。

优选地，本发明所述的镀锡钢板的表面接触角 $\leq 76^\circ$ 。

本发明的又一目的在于提供一种涂饰性能优良的镀锡钢板的制造方法，采用该方法制得的镀锡钢板，其表面具有优异的涂料润湿性和更好的漆膜附着力。

基于此，本发明还提供了一种制造镀锡钢板的方法，包括如下步骤：a) 对软熔后的镀锡钢基体进行预处理，去除镀锡钢基体表面的锡氧化膜；b) 对预处理后的镀锡钢基体进行钝化，所述钝化步骤包括将预处理后的镀锡钢基体浸入上述钝化处理液中，并将所述镀锡钢基体作为阴极进行阴极电解处理。

优选地，在本发明的方法中，预处理步骤包括将软熔后的镀锡钢基体浸入铬酐溶液中，所述铬酐溶液中的铬酐含量为 10-20g/L。

本发明的镀锡钢基体可采用本领域已知的常用方法制备，优选采用包括依次进行的如下步骤的方法制备：对钢基体进行碱洗（除油）、酸洗（活化表面）、在钢基体上电镀锡，形成钢基体上的金属锡层、对镀锡钢基体进行软熔（合金化）。

优选地，本发明的方法还包括在钝化步骤后用清水清洗镀锡钢板表面至无铬酸盐残留。

由于镀锡钢板的单面镀锡量范围为 0.3-15g/m²，故通常需对镀锡钢基体进行软熔合金化处理，即将镀锡钢基体快速加热到金属锡的熔点之上的特定温度（例如 240-310℃），在钢基体和金属锡层之间形成一层锡铁合金层。由于锡很容易被氧化，此工序会在镀锡钢板表面生成较多的锡氧化物。

本发明通过将镀锡和软熔后的镀锡钢基体浸入铬酐溶液中进行预处理的

步骤，可以在钝化步骤前，先去除表面的锡氧化膜，以控制成品中锡氧化物的含量。

优选地，在本发明所述的方法中，预处理进行 2-10s 的时间。

优选地，在本发明所述的方法中，所述铬酐溶液的温度为 30-50℃。

优选地，在本发明所述的方法中，钝化处理液的温度为 40-65℃。

优选地，在本发明所述的方法中，阴极电解处理的电量密度为 15-60C/dm²。

优选地，本发明的方法还包括将钝化后经清洗的镀锡钢板用挤干辊挤干后，用不低于 80℃ 热风将镀锡钢板表面烘干；烘干后的镀锡钢板进行常规涂 DOS 油（癸二酸二辛酯）后即获得成品。

相较于现有技术，本发明所述的钝化处理液、制得的镀锡钢板及其制造方法具有如下有益效果：

本发明所述的钝化处理液所采用的铬酐浓度较低，且不含氟，降低了对生产设备的腐蚀性，降低了环境负荷和铬酸盐废水的环保处理成本。

采用本发明所述的钝化处理液以及制造方法获得的镀锡钢板具有非常优异的涂饰性能，更有利于涂料在镀锡钢板表面充分铺展与润湿，并在涂料固化后的漆膜与镀锡钢板之间形成很强的结合力，可明显降低发生涂料反润湿和漆膜附着力不良的质量隐患，更有利于控制镀锡钢板表面的锡氧化物量在较低水平，延长保持良好涂饰性能的耐时效能力，即使经过较长时间储存，不会引起涂饰性能的降低。

具体实施方式

下面将结合具体的实施例对本发明所述的钝化处理液、镀锡钢板及其制造方法做进一步的解释和说明，然而该解释和说明并不对本发明的技术方案构成不当限定。

实施例 1-9 以及对比例 1-3

按照下述步骤制造本发明实施例 1-9 的镀锡钢板：

- （1）对钢基体进行碱洗；
- （2）酸洗；
- （3）在钢基体上电镀锡，形成金属锡层，其中镀锡量为 2.8g/m²；
- （4）对镀锡钢基体进行软熔；

(5) 预处理：将软熔后的镀锡钢基体浸入铬酐溶液中，铬酐溶液中的铬酐含量为 10-20g/L，铬酐溶液的温度为 30-50℃，预处理时间为 2-10s；

(6) 钝化：将经过预处理的镀锡钢基体浸入表 2 列出的钝化处理液中，用磷酸和氢氧化钠调节钝化处理液的 pH 值范围为 1.2-3.8，钝化处理液温度为 40-65℃，将镀锡钢板作为阴极进行阴极电解处理，阴极电解电量密度范围为 15-60C/dm²；钝化处理后，用清水清洗镀锡钢板表面至无铬酸盐残留；将钝化后经清洗的镀锡钢板用挤干辊挤干后，用不低于 80℃热风将镀锡钢板表面烘干；

(7) 涂 DOS 油。

需要说明的是，为了显示本发明的实施效果，对比例 1-3 不进行预处理步骤，并且其钝化处理步骤也是采用传统工艺，所用钝化液为 25g/L 重铬酸钠溶液，并不采用本发明的钝化处理液。

表 1 列出了实施例 1-9 的预处理工艺的具体工艺参数。

表 1.

	铬酐溶液中的铬酐含量 (g/L)	铬酐溶液温度 (℃)	预处理时间 (s)
实施例 1	12	30	4
实施例 2	10	35	8
实施例 3	18	45	2
实施例 4	15	45	3
实施例 5	15	40	9
实施例 6	12	50	5
实施例 7	20	40	2
实施例 8	10	45	10
实施例 9	16	35	7

表 2 列出了本发明的实施例 1-9 以及对比例 1-3 的钝化处理液成分含量。

表 2.

	重铬酸钠含量 (g/L) (	铬酐含量 (g/L)	偏磷酸和/或偏磷酸盐含量 (g/L)	偏磷酸和偏磷酸盐种类	溴化铵 (g/L)	含氮有机物种类	含氮有机物含量 (g/L)
实施例 1	-	20	10	偏磷酸+六偏磷酸钠	4.5	硫脲+甘氨酸+烟酸	1
实施例 2	-	30	5	偏磷酸	1	硫脲	2
实施例 3	-	15	15	偏磷酸+六偏磷	2	烟酸+甘	1.2

				酸钠		氨酸	
实施例 4	-	25	8	偏磷酸	3	烟酸	1.8
实施例 5	-	22	11	偏磷酸+偏磷酸钾	5	硫脲+烟酸	0.2
实施例 6	-	28	10	偏磷酸+偏磷酸钾	4	烟酸+甘氨酸	1
实施例 7	-	18	9	偏磷酸+六偏磷酸钠	3	甘氨酸	0.5
实施例 8	-	15	13	偏磷酸+聚偏磷酸钾	2.5	硫脲+甘氨酸	1.5
实施例 9	-	20	6	聚偏磷酸钾	3.5	烟酸	0.8
对比例 1	25	-	-	-	-	-	-
对比例 2	25	-	-	-	-	-	-
对比例 3	25	-	-	-	-	-	-

表 3 列出了本发明的实施例 1-9 以及对比例 1-3 的钝化步骤工艺参数。

表 3.

	钝化处理液 pH 值	钝化处理液温度 (℃)	阴极电量 密度 (C/dm ²)
实施例 1	3.2	65	40
实施例 2	1.2	45	55
实施例 3	3.8	55	25
实施例 4	1.5	40	60
实施例 5	2	50	45
实施例 6	3	65	15
实施例 7	2	55	35
实施例 8	3.5	60	30
实施例 9	2.5	40	50
对比例 1	<u>4.5</u>	45	20
对比例 2	<u>4.5</u>	45	40
对比例 3	<u>4.5</u>	45	60

为了验证本发明的实施效果，发明人检测了实施例 1-9 和对比例 1-3 中的表面钝化膜中的成分，将其列于表 4 中。

此外，还对实施例 1-9 和对比例 1-3 进行了涂饰性能评价试验，其包括：

（1）表面润湿性能试验

使用接触角测试仪测量实施例和对比例镀锡钢板表面的润湿性能，测试介质为水。各实施例和对比例的表面润湿性能列于表 4 中。

(2) 漆膜附着力性能

漆膜附着力性能评价方法参照 QB/T 2763-2006《涂覆镀锡（或铬）薄钢板》所采用的漆膜附着力评价方法。涂料采用市售的某型环氧酚醛涂料，涂覆在实施例和对比例涉及的镀锡钢板表面，漆膜干膜重量为 10g/m²。按漆膜脱落面积比评价涂膜附着力性能，将各实施例和对比例的镀锡钢板漆膜附着力性能列于表 4 中。

表 4.

	表面钝化膜成分				涂饰性能评价	
	SnOx(mC/cm ²)	Cr(mg/m ²)	Cr ₂ O ₃ (mg/m ²)	P(mg/m ²)	接触角(°)	漆膜附着力(级)
实施例 1	1.9	1.2	2	0.3	75.4	1
实施例 2	1.8	2.5	4.8	2.4	74.6	1
实施例 3	1.3	0.8	7	1.7	68.3	1
实施例 4	0.9	2.2	3.1	3	71	1
实施例 5	1.7	1.8	4.5	4.1	72.3	1
实施例 6	1.4	0.5	2.5	0.6	69.9	1
实施例 7	1.1	1.1	3.7	1.2	67.3	1
实施例 8	1.5	1.2	6.3	5	70.7	1
实施例 9	0.5	2	5.6	1.9	66.5	1
对比例 1	<u>2.5</u>	<u>0</u>	3.5	<u>0</u>	<u>84</u>	2
对比例 2	<u>2.2</u>	<u>0</u>	4.2	<u>0</u>	<u>81.2</u>	2
对比例 3	<u>2.1</u>	<u>0</u>	5.6	<u>0</u>	<u>79.5</u>	2

通过表 4 可以看出，由于未采用本发明的预处理步骤，对比例 1-3 的镀锡钢板的钝化膜中的锡氧化物全部高于本发明的上限 2 mC/cm²，而本发明各实施例的镀锡钢板的钝化膜中的锡氧化物含量均较低。

此外，由于采用了本发明所述的钝化处理液，本发明的镀锡钢板的钝化膜中含有金属铬和磷，而对比例 1-3 均不含有，并且本发明实施例 1-9 的接触角显然明显小于对比例 1-3，且漆膜附着力等级均为 1 级。由此说明本发明具有更优的表面润湿性能和漆膜附着力性能。

需要说明的是，本发明的保护范围中现有技术部分并不局限于本申请文件所给出的实施例，所有不与本发明的方案相矛盾的现有技术，包括但不限于在先专利文献、在先公开出版物，在先公开使用等等，都可纳入本发明的保护范围。

此外，本案中各技术特征的组合方式并不限本案权利要求中所记载的组合方式或是具体实施例所记载的组合方式，本案记载的所有技术特征可以以任何方式进行自由组合或结合，除非相互之间产生矛盾。

还需要注意的是，以上所列举的实施例仅为本发明的具体实施例。显然本发明不局限于以上实施例，随之做出的类似变化或变形是本领域技术人员能从本发明公开的内容直接得出或者很容易便联想到的，均应属于本发明的保护范围。

权 利 要 求 书

1. 一种用于镀锡钢板的钝化处理液，其特征在于，所述钝化处理液包含如下有效成分：
 - 铬酐，其含量为 15-30g/L；
 - 偏磷酸和/或偏磷酸盐，其含量为 5-15g/L；
 - 溴化铵，其含量为 1-5g/L；
 - 含氮有机物，其含量为 0.2-2g/L。
2. 如权利要求 1 所述的钝化处理液，其特征在于，所述含氮有机物包括硫脲、甘氨酸、烟酸中的至少一种。
3. 如权利要求 1 所述的钝化处理液，其特征在于，所述钝化处理液的 pH 值为 1.2-3.8。
4. 一种镀锡钢板，包括钢基体和钢基体上的金属锡层，其特征在于，所述金属锡层上具有表面钝化膜，所述表面钝化膜由权利要求 1-3 中任一项所述的钝化处理液形成。
5. 如权利要求 4 所述的镀锡钢板，其特征在于，所述表面钝化膜含有金属铬、铬的三价氧化物、锡氧化物和磷，并且不含有六价铬。
6. 如权利要求 5 所述的镀锡钢板，其特征在于，所述表面钝化膜中金属铬的含量为 0.5-2.5mg/m²，铬的三价氧化物的含量为 2-7mg/m²，磷的含量为 0.3-5mg/m²，锡氧化物含量为 0.5-2mC/cm²。
7. 如权利要求 4 所述的镀锡钢板，其特征在于，所述镀锡钢板的漆膜附着力等级为 1 级。
8. 如权利要求 4 所述的镀锡钢板，其特征在于，其所述镀锡钢板的表面接触角 $\leq 76^{\circ}$ 。
9. 一种制造镀锡钢板的方法，其特征在于，所述方法包括如下步骤：
 - a) 对软熔后的镀锡钢基体进行预处理，去除镀锡钢基体表面的锡氧化膜；
 - b) 对预处理后的镀锡钢基体进行钝化，所述钝化步骤包括将预处理后的镀锡钢基体浸入如权利要求 1-3 中任一项所述的钝化处理液中，并将所述镀锡钢基体作为阴极进行阴极电解处理。

10. 如权利要求 9 所述的方法, 其特征在于, 所述预处理包括将软熔后的镀锡钢基体浸入铬酐溶液中, 所述铬酐溶液中的铬酐含量为 10-20g/L。
11. 如权利要求 9 所述的方法, 其特征在于, 所述预处理进行 2-10s 的时间。
12. 如权利要求 10 所述的方法, 其特征在于, 所述铬酐溶液的温度为 30-50℃。
13. 如权利要求 9 所述的方法, 其特征在于, 在步骤 b) 中, 钝化处理液的温度为 40-65℃。
14. 如权利要求 9 所述的方法, 其特征在于, 在步骤 b) 中, 阴极电解处理的阴极电量密度为 15-60C/dm²。