

不同表面状态镀锡钢板铬酸盐钝化膜中铬元素的 XPS 分析

孙杰^{1,2}, 安成强², 于晓中², 谭勇²

1. 沈阳理工大学环境与化工学院, 辽宁 沈阳 110168

2. 东北大学金属防护技术工程研究中心, 辽宁 沈阳 110014

摘要 用 X 射线光电子能谱(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)分析的方法, 对铬酸盐钝化镀锡钢板的正常表面及缺陷点处铬元素的含量、价态以及由铬元素组成的化合物进行了研究。用超声波的方法对铬酸盐钝化镀锡钢板进行处理后, 研究了超声波处理对缺陷处的铬元素的含量、价态的影响。结果表明, 钝化膜中主要含有 Cr, O, Sn 元素。镀锡铬酸盐钝化膜中正常表面的铬元素主要是以 $\text{Cr}(\text{OH})_3$, Cr 单质以及 Cr_2O_3 的形态存在。在对镀锡板表面进行阴极电解钝化的过程中, Cr(VI)发生了转化, 价态降低。在缺陷处, 除了有 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 和 Cr_2O_3 以外, 还有微量的 Cr(VI)存在。在缺陷处铬元素的含量低于正常表面, 在超声波清洗处理后, 缺陷处铬元素的含量明显低于不经超声波清洗的含量。施加的超声波因产生强烈的洗脱作用, 使吸附在缺陷处的微量的 Cr(VI)消失。

关键词 镀锡板; 铬酸盐钝化膜; X 射线光电子能谱(XPS); 超声波

中图分类号: TG174.4 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2009)02-0544-04

引言

在现代镀锡钢板生产中, 为了增加耐蚀性通常对镀锡钢板表面进行钝化处理。铬酸盐钝化膜作为一种优良的耐蚀涂层, 在现代镀锡钢板生产中被绝大多数生产厂家所采用^[1-3]。但是铬(VI)毒性较大, 已被确认为强致癌性物质之一, 同时也是重要的环境污染物之一^[4]。在欧洲, 已有明确的法律规定, 严禁进口和使用含有 Cr(VI)的化合物的制品^[5]。

在使用铬酸盐对镀锡钢板进行阴极电解钝化的过程中, 根据电化学理论, Cr(VI)可以转化为 Cr(III)及 Cr(0)价态, 从而达到消除毒性及增强耐蚀性的目的^[6, 7]。但是在对镀锡钢板进行铬酸盐钝化的过程中, 经常因为金属基体表面本身存在的微小缺陷而导致钝化膜的不完整。在钝化过程及随后进行的清洗干燥等过程中, 分析缺陷处是否含有铬元素及其价态如何, 就具有非常重要的实际意义。

铬的分析测定方法较多, 如光度法、荧光法、流动注射原子光谱法等^[8-10]。这些仪器分析方法具有灵敏度高、选择性好等特点, 在实际中得到了广泛的应用。然而, 由于镀锡板铬酸盐钝化膜的特殊性与复杂性, 钝化膜中的元素含量、铬元素的价态等原始状态信息用这些方法进行分析有一定的局限性。X 射线光电子能谱(XPS)是表面分析技术中十分重

要的研究方法之一^[11-14]。被广泛应用于研究金属或合金材料的表面成分及其化学结合状态^[15-18]。在使用 XPS 技术对钢板转化膜进行分析方面, 国外学者主要对在转化膜形成过程中某种特定元素如锌、锡、铬等的价态等进行了有益的探索, 并取得了一定的成果^[19-21]。本文使用 XPS 分析方法针对不同表面状态的镀锡钢板的铬酸盐钝化膜进行了分析, 对铬酸盐钝化膜的元素组成及含量、Cr 元素的价态、化学式以及超声波处理对 Cr 元素的影响进行了研究。

1 实验部分

1.1 试剂及仪器

实验中采用的试剂为重铬酸钠, 分析纯。采用蒸馏水配置溶液。

主要仪器为 X 射线光电子能谱仪 (Kratos-AxisUltra System, UK), X 射线源采用 $\text{Al K}\alpha$ (1 486.71 eV), 能谱扫描范围为 0~1 200 eV, 宽幅扫描间距为 1 eV, 窄幅扫描间距为 0.1 eV, 能谱采用 $\text{C}(1s)$ (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, 并不对试样表面进行 Ar 离子溅射清洗。测试试样面积为 $1 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$ 。在 XPS 实验中采用随机选取测试点的方式进

收稿日期: 2007-09-26, 修订日期: 2007-12-29

基金项目: 国家自然科学基金项目(50274028)资助

作者简介: 孙杰, 1971 年生, 沈阳理工大学环境与化工学院副教授

e-mail: jiersun2000@yahoo.com.cn

行扫描测定。

1.2 实验过程

实验采用普通商用镀锡钢板,钝化工艺采用阴极电解钝化,钝化液为 $25 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 重铬酸钠水溶液,钝化工艺参数为 pH 4~5,钝化温度 $40 \sim 50 \text{ }^\circ\text{C}$,钝化电流密度 $150 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$,钝化时间 1 s。在钝化完成之后,分别使用不加超声波与加入超声波的溶液(含有重铬酸钠 $80 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的溶液)进行后处理,处理时间 2 min。在完成清洗后,再用去离子水冲洗,热风吹干。

2 结果与讨论

2.1 XPS 全元素分析

通常在 XPS 全元素扫描谱中可以得到膜层中所含元素的信息,钝化膜的 XPS 全元素扫描结果如图 1 所示。钝化膜中含有的主要元素为 Cr, O, Sn 及 C。C 元素不是钝化膜中固有的组元,而是受外界污染而来的。由于氢元素的信息无法从光电能谱中得到,在组成膜层的元素中还可能含有未显示的 H 元素存在^[11]。

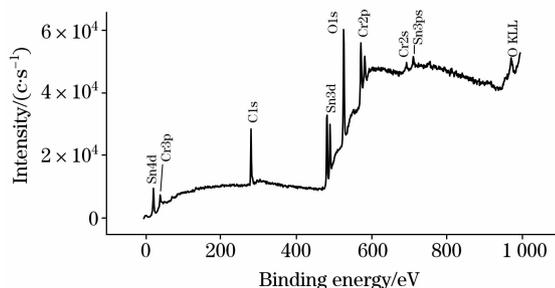


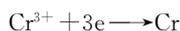
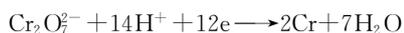
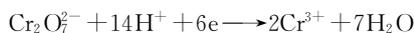
Fig. 1 XPS survey spectra of the tinplate passivation film

2.2 正常表面的 XPS 分析

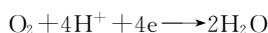
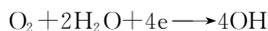
图 2 为正常表面镀锡钢板的铬酸盐钝化膜中铬元素 Cr($2p_{3/2}$)和 Cr($2p_{1/2}$)峰的 XPS 窄幅扫描谱。对 Cr($2p_{3/2}$)的窄幅扫描谱采用高斯/劳伦特斯方程最小均方差 Shirley 消背底方法进行拟合可以看出,它们分别由 3 个不同的峰构成,分别是 Cr, Cr_2O_3 及 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 的峰^[18, 19, 22]。这说明,在正常的钝化膜表面中铬元素是以 Cr, Cr_2O_3 及 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 的形式存在的。

在镀锡钢板钝化处理过程中,钝化液中的 Cr(VI)在作为阴极的镀锡钢板表面迅速得到电子而被还原,其过程可以用以下化学反应方程式来表示^[23]。

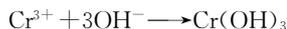
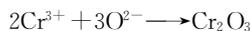
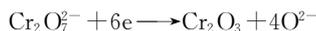
(1) 氧化性酸中阴离子的还原



(2) 含氧的酸性介质中同时发生 H^+ 和氧气的还原反应



(3) 产物生成



通过以上的电化学反应机理可知,在对镀锡板表面进行阴极电解钝化的过程中, Cr(VI)发生了转化,价态降低。

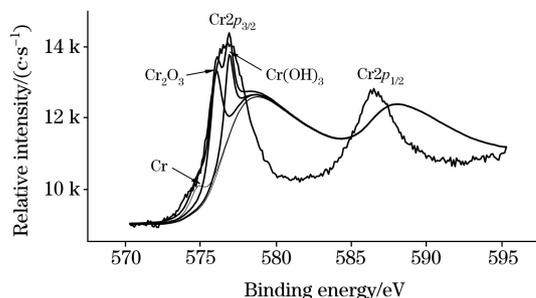


Fig. 2 Narrow scanning spectra of XPS for Cr($2p_{3/2}$) and Cr($2p_{1/2}$) on natural surface

2.3 缺陷表面的 XPS 分析

在钝化后的试样中随机选取有明显缺陷特征的样板,对其缺陷部分金相拍照后,进行针对铬元素的 XPS 精细窄幅扫描分析。图 3 为缺陷处的形貌。

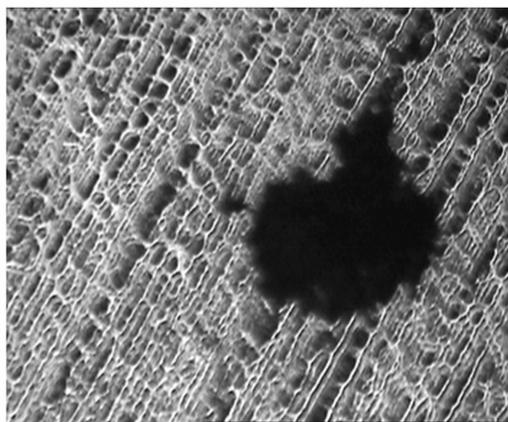


Fig. 3 Lacuna micrograph of the film surface (40×)

图 4 为不加超声波清洗的缺陷处的铬元素的窄幅扫描谱。从图上可以看出,在钝化膜的缺陷处,除了有 Cr, Cr_2O_3 及 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 存在外,还发现了微量 CrO_3 存在的踪迹。

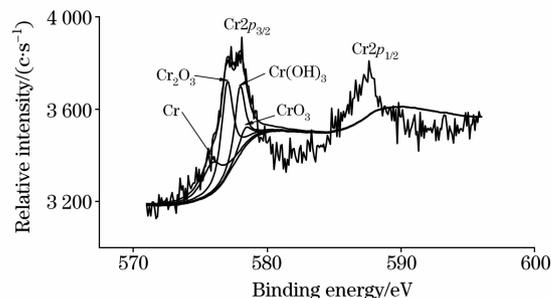


Fig. 4 Narrow scanning spectra of XPS for Cr($2p_{3/2}$) and Cr($2p_{1/2}$) on defective surface

依据电化学原理,基体与溶液形成双电层,在阴极电流

的作用下, 溶液中的铬酸根也将被还原, 离解成低价态的铬(三价或零价)。而在缺陷中发现的 Cr^{6+} 说明, 这一部铬可能是由于凹陷处低于平整表面, 在钝化过程以及后处理过程中, 残留在缺陷中的钝化液吸附在缺陷表面所导致的。

图 5 为经超声波清洗的试样缺陷处的铬元素的窄幅扫描谱。可以看出, 在钝化膜的缺陷处, Cr(VI) 的化合物消失, 只有 Cr , Cr_2O_3 及 Cr(OH)_3 存在。

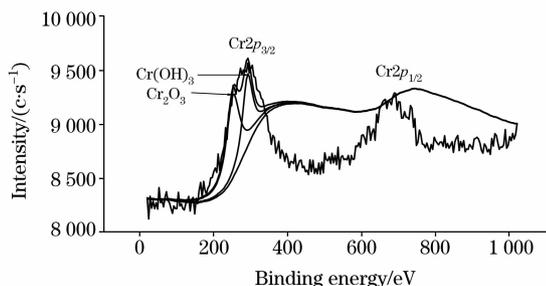


Fig. 5 Narrow scanning spectra of XPS for $\text{Cr}(2p_{3/2})$ and $\text{Cr}(2p_{1/2})$ on defective surface

表 1 为钝化板中正常部位与缺陷部分的元素含量。在缺陷处取点进行 XPS 扫描后得到的铬元素的含量低于正常取

点进行扫描后得到的铬元素的含量。值得指出的是, 在加入超声波清洗的处理步骤后, 缺陷处铬元素的含量明显低于无超声波清洗的缺陷处铬元素的含量, 说明超声波清洗明显增加了对缺陷处吸附物质的洗脱作用, 因而吸附在缺陷处的铬酸盐离子因强烈的机械振动而产生了脱附作用。

Table 1 Element concentration of passivation film(%)

Element	O	Sn	Cr
Natural surface	73.13	16.66	10.21
Defective surface Noultrasonic	81.44	11.79	6.77
Ultrasonic	70.15	26.15	3.75

3 结 论

镀锡钢板铬酸盐钝化膜主要由 Cr , O 和 Sn 组成。在给定的钝化处理工艺条件下, 镀锡铬酸盐钝化膜的正常表面铬元素主要以 Cr_2O_3 , Cr(OH)_3 及 Cr 单质的形态存在。在镀锡铬酸盐钝化膜的缺陷处, 有微量的 Cr(VI) 存在。在施加了超声波处理后, 因产生强烈的洗脱作用, 吸附在缺陷处的微量的 Cr(VI) 消失。

参 考 文 献

- [1] Azzerrri N, Bruno R, Ferrari V, et al. *Materials Chemistry*, 1982, 7(2): 221.
- [2] Ammar I A, Darwish S, Khalil M W, et al. *Materials Chemistry and Physics*, 1989, 21(1): 1.
- [3] Boustead I, Hancock G F. *Resources and Conservation*, 1981, 6(1): 29.
- [4] Catala R, Cabanes J M, Bastidas J M. *Corrosion Science*, 1998, 40(9): 1455.
- [5] Bellezze T, Roventi G, Fratesi R. *Surface and Coatings Technology*, 2002, 155: 221.
- [6] QI Guo-chao, GONG Xue-nan, SUN De-en, et al(齐国超, 贡雪南, 孙德恩, 等). *Journal of Northeastern University(东北大学学报)*, 2006, 27(8): 875.
- [7] LIU Chang-fu, GUO Yu-hua(柳长福, 郭玉华). *Research on Iron and Steel(钢铁研究)*, 2000, (3): 38.
- [8] SHA Ren, HAN Ming-mei(莎仁, 韩明梅). *Metallurgical Analysis(冶金分析)*, 2005, 25(3): 48.
- [9] CHEN Lan-hua, LI San-yang(陈兰华, 李三阳). *Metallurgical Analysis(冶金分析)*, 2005, 25(3): 37.
- [10] KANG Wei-jun, SUN Han-wen(康维钧, 孙汉文). *Metallurgical Analysis(冶金分析)*, 2005, 25(1): 27.
- [11] LIU Shi-hong, WANG Dang-han, PAN Cheng-haung(刘世宏, 王当慈, 潘承璜). *Analysis of X-ray Photoelectron Spectroscopy(X射线光电子能谱分析)*. Beijing: Science Press(北京: 科学出版社), 1988.
- [12] BAI Yu-lan, XU Hong-bin, ZHANG Yi(白玉兰, 徐红彬, 张懿). *Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析)*, 2007, 27(4): 675.
- [13] FENG Shao-bin, SHANG Shi-bo, FENG Li-ting, et al(冯绍彬, 商士波, 冯丽婷, 等). *Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析)*, 2006, 26(1): 166.
- [14] OU Gu-ping, SONG Zhen, GUI Wen-ming, et al(欧谷平, 宋珍, 桂文明, 等). *Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析)*, 2006, 26(4): 753.
- [15] Arenas M A, Garcia I, de Damborenea J. *Corrosion Science*, 2004, 46(4): 1033.
- [16] Hanawa T, Hiromoto S, Yamamoto, et al. *Materials Transactions*, 2002, 43(12): 3088.
- [17] Mora N, Cano E, Polo J L, et al. *Corrosion Science*, 2004, 46: 563.
- [18] Long Z L, Zhou Y C, Xiao L. *Applied Surface Science*, 2003, 218: 123.
- [19] Zhang X, Van den Bos C, Sloof W G, et al. *Surface & Coatings Technology*, 2005, 199(1): 92.
- [20] Simon P, Bui N, Dabosi F, et al. *Journal of Power Sources*, 1994, 52: 31.
- [21] Rammanauskas R, Gudaviciute L, Diaz-ballote L, et al. *Surface and Coatings Technology*, 2001, 140: 109.
- [22] Azzerrri N, Ingo G, Battistoni C, et al. *Surface Technology*, 1984, 21(4): 391.
- [23] SUN Jie, QI Guo-chao, YU Xiao-zhong, et al(孙杰, 齐国超, 于晓中, 等). *Metallurgical Analysis(冶金分析)*, 2007, 27(1): 17.

XPS Analysis of Chromium Element in Chromate Passivation Film Formed on Tinplate in Different Surface State

SUN Jie^{1, 2}, AN Cheng-qiang², YU Xiao-zhong², TAN Yong²

1. School of Environmental and Chemical Engineering, Shenyang Ligong University, Shenyang 110168, China

2. Research Center for Corrosion and Protection of Metal, Northeast University, Shenyang 110014, China

Abstract X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) was used to investigate the content and chemical valence of chromium element, and the content of compounds in chromate passive film formed on commercial tinplate *via* a cathodic electrolytical treatment. The effect of the content and chemical valence for different surface state was studied by using ultrasonic process. From the results, it was shown that there existed Cr, O and Sn in the passivation film. The chromium element in the film was mainly in the forms of $\text{Cr}(\text{OH})_3$, Cr_2O_3 , and Cr in the natural surface. The Cr(VI) changed to lower value in the process of cathodic electrolytical treatment. A small quantity of Cr(VI) was found in the defective surface besides $\text{Cr}(\text{OH})_3$ and Cr_2O_3 . The content of chromium element in the defective surface was lower than that in the natural surface. When ultrasonic process was added, the content of chromium element in the defective surface was obviously lower than that when no ultrasonic process was added. When ultrasonic process was used, the small quantity of Cr(VI) originally adsorbed on the defective surface disappeared because of the strong elution produced by ultrasonic.

Keywords Tinplate; Chromate passivation film; X-ray photoelectron spectroscopy (XPS); Ultrasonic

(Received Sep. 26, 2007; accepted Dec. 29, 2007)