

无取向电工钢游离铬的影响因素分析及控制方法

李晓¹ 刘志¹ 王磊²

1 北京首钢股份有限公司, 河北 迁安 064400

2 首钢智新迁安电磁材料有限公司, 河北 迁安 064400

[摘要] 随着欧盟 ROHS 及 WEEE 指令下发, 电工钢产品的环保性(游离铬)问题得到了国内外用户的广泛重视。文中以首钢无取向电工钢游离铬的产生机理为切入点, 从游离铬的检测方法、涂层的配方、涂层的固化条件及涂层液的补液等多方面分析了游离铬产生的特点, 从而制定了有效的控制措施, 来实现产品的环保性。

[关键词] 游离铬; 铬酸盐涂层; 措施

DOI: 10.33142/ec.v2i5.357

中图分类号: U445.57

文献标识码: A

Analysis of Influencing Factors and Control Method of Free Chrome in Non-oriented Electrical Steel

LI Xiao¹, LIU Zhi¹, WANG Lei²

¹ Beijing Shougang Co., Ltd., Hebei Qian'an, China 064400

² Shougang Zhixin Qian'an Electromagnetic Material Co., Ltd., Hebei Qian'an, China 064400

Abstract: With the instruction of ROHS and WEEE in EU, the problem of environmental protection (free chromium) of electrical steel products has been paid more and more attention by users at home and abroad. Based on the mechanism of free chromium in unoriented electrical steel of Shougang, the characteristics of free chromium are analyzed from many aspects, such as the detection method of free chromium, the formula of coating, the curing condition of coating and the rehydration of coating liquid. Thus, effective control measures are formulated to achieve the environmental protection of the product.

Keywords: Free chromium; Chromate coating; Measures

引言

随着时代的发展, 能源日益紧张, 降低电能消耗已成为当今世界所面临的重大课题。无取向硅钢被广泛用作电机及中小型变压器铁芯的原材料, 在全球减少能源浪费, 提高能源利用率的浪潮中扮演着重要角色。而硅钢涂层作为一种改善材料性能的有力手段正日益受到大力推崇。硅钢涂层的发展历史从 60 年代演变至今, 经历了有机涂层机、无机涂层及半有机涂层三大系列, 目前无取向电工钢仍以半有机涂层含铬涂层占据主导地位。

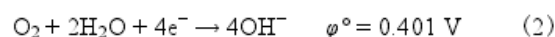
但铬元素为高度致癌物质。无论是在涂层液配制过程中造成的粉尘以及成品涂层液干燥后的烟气, 均会对人体造成潜在危险。随着欧盟 ROHS 及 WEEE 指令下发, 电工钢产品的环保性(游离铬)问题得到了国内外用户的广泛重视。在生产过程中, 能够解决电工钢的环保型问题只有两种途径, 一种使用环保涂层液, 另外一种通过控制手段使含铬涂层中的六价铬充分转化成三价铬, 从而达到环保需求。

本文以首钢无取向电工钢半有机铬酸盐涂层为例, 简要介绍生产过程中影响六价铬演变的影响因素及控制措施。

1 无取向电工钢游离铬的产生机理

游离铬即为六价铬, 往往采用二苯碳酰二肼与六价铬在酸性溶液中显色的方法, 通过与标准溶液比对, 从而进行定性或定量的判定。无取向电工钢的游离铬来源于半有机铬酸盐涂层, 产生途径: 1) 生产过程中, 工艺设定造成六价铬并未充分转变成三价铬; 2) 成品存放不当, 造成三价铬再次氧化转变成六价铬。

铬酸盐涂层成膜与镀锌钝化液在成膜时产生机理相似^[1], 膜内三价铬以 Cr_2O_3 和铬酸盐形式存在, 涂层表面通常呈弱碱性 ($\text{pH}7 \sim 8.5$), 表面结构松散, 微量的三价铬在潮湿的空气中会被缓慢氧化成六价铬。在碱性介质中, $\text{Cr(VI)}/\text{Cr(III)}$ 和 O_2/OH^- 电对的标准电极电位 ϕ° 分别是:



(2) 式中的 ϕ° 比 (1) 大, 表面在碱性介质中 O_2 能够将三价铬氧化为六价铬。

从上述反应式中, 可以看出对于六价铬的控制不仅要生产过程中严格控制, 对于用户的使用及存放环境也应给

予一定的使用建议。

2 游离铬波动影响因素分析

2.1 游离铬超标的界定及检测方法

根据欧盟 2002/95/EC《关于在电子电器设备中禁止使用某些有害物质指令》(ROHS 指令)要求,均质材料中六价铬不得超过 1000ppm。SGS 作为第三方检测机构,使用分光光度计最低检测限为 0.02mg/L(即 200ppm),采用了“有害物质不得有意添加”的原则进行判断,使得实际用户对六价铬的控制要求,远远超过了 ROHS 标准。对于硅钢类产品,必须满足六价铬(即游离铬)检出 $\leq 200\text{ppm}$,方可保证检测结果显示为阴性(即默认无六价铬存在)。

游离铬的计算方法目前有二种,一种铬浓度/固定试样重量,另一种铬浓度/固定试样面积。通过对标 IEC62321,发现使用固定试样重量计算时,由于硅钢密度不同,虽试样重量一致,但是每次样品的面积却不同,故萃取时得到的六价铬浓度存在差异,从而造成出厂前满足需求,出厂后游离铬不达标的情况。对标后,计算方式采用了铬浓度/固定试样面积,减小了不同牌号间游离铬检测结果的差异。同时,该方法与 SGS 认证机构的测试方法相同,使得游离铬结果更具说服力。

2.2 涂层配方及原料选择

在涂层的固化过程中,除了炉温设定是必备形成条件,每个涂层的配方及原料选择决定了涂层内的六价铬能否完全的转化为三价铬。本文以还原剂+树脂的总比例调整为试验对象,以每组为 25 个样片,展开六价铬测试,结果如表 1:

表 1 涂层配方与六价铬含量关系

序号	还原剂+树脂比例 (%)	合格率 (%)
1	20%	80
2	25%	88
3	30%	92
4	35%	100

(合格:六价铬 $\leq 200\text{ppm}$,不合格:六价铬 $> 200\text{ppm}$)

从试验结果来看,还原剂+树脂占总涂层液比例 $\geq 35\%$ 可满足六价铬被充分还原。但该比例不能无限的增加,这是由于还原剂和树脂的主要成分是碳元素,如果添加比例过多,则容易在用户进行消除应力退火时产生残炭,这些残炭在 800℃的高温下,会深入硅钢片表面,从而提高铁损,最终影响成品压缩机性能。

2.3 涂层固化条件

首钢连续退火机组涂层干燥及烧结炉采用五段式控制,前三段为涂层干燥段,最高炉温 750℃,采用 U 型辐射管加热,在此段涂布完涂层的带钢保持悬垂状态,直至表面干燥后方可接触炉辊。后二段为涂层烧结段,最高炉温 700℃,采用明火加热,对涂层进行充分的烧结使其发生反应。

通过研究涂层炉温设定趋势,可以发现炉温设定由高到底,产品孔隙率较大,容易造成水分及其他溶剂的进入。为了避免用户在潮湿条件下存放钢卷,故要保证产品表面一定的致密性,通过修正炉温,使炉温由低向高过渡,基本上改善了涂层表面的情况。

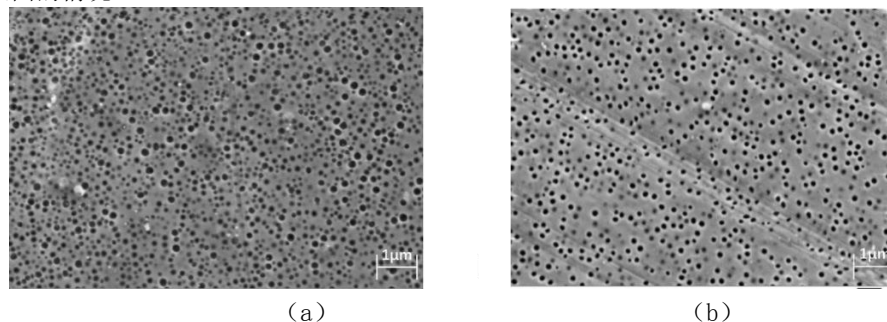


图 1 不同炉温设定条件下半有机铬酸盐涂层微观结构

((a) 炉温设定由高到低 (b) 炉温设定由低到高)

2.4 涂层液补液操作

涂层液通过循环泵反复的打入涂层机进行循环使用。通过试验及检测可以发现,每一次补液后生产的 2~3 卷硅钢,

游离铬数值均呈上升趋势，见表 2。如能适当的调整补液节奏，势必会减少游离铬波动卷的数量。

表 2 补液与游离铬情况

序号	补液量 (吨)	补液前 (ppm)	补液后 (ppm)
		平均游离铬值 (前 5 卷)	平均游离铬值 (后 5 卷)
1	1	155	192
2	2	158	187
3	3	166	194

3 改进措施

通过上述分析以及试验，我们已经基本掌握了无取向电工钢游离铬的控制方法。主要措施为：

- 1) 游离铬的检测方法必须对标，以 IEC62321 为准则，计算时采用铬浓度/固定试样面积；
- 2) 游离铬的超标判定标准，不以 ROHS 指令下的 1000ppm 为限，而以 SGS 第三方检测采用的分光光度计最低检测限 200ppm 为限，作为内控指标进行管控，有效防止流出；
- 3) 涂层配方中，保证还原剂+树脂占总涂层液比例 $\geq 35\%$ ，方可满足六价铬被充分还原。
- 4) 涂层的固化工艺，炉温设定由高向低设定，涂层表面孔隙率较大，造成产品在潮湿环境下存放三价铬重新被氧化为六价铬，故修正炉温改善表面涂层致密性，可以防止产品存放时间久而造成的环保超标问题。
- 5) 涂层液在补液过程中，液面的骤然波动会影响补液后的 2-3 卷，对于环保性要求苛刻的用户，必须通过优化生产组织及合理安排生产时间。

4 结语

无取向电工钢的环保问题，不仅仅是因为欧盟 2002/95/EC 《关于在电子电器设备中禁止使用某些有害物质指令》(ROHS 指令)要求。社会的发展，使得人类更加的关注健康及生活条件，虽然我们可以采用工艺的设置及生产组织的优化，来实现无取向电工钢半有机铬酸盐涂层六价铬的控制，但最终的发展趋势依旧是采用环保涂层来替代，从而彻底的解决六价铬带来的生产、环境及人类的健康影响。

[参考文献]

- [1] 蒋雄. 三价铬钝化膜为什么会产生六价铬[J]. 电镀与涂饰, 2008(12): 56.
- [2] 李信柱. 刘磊, RoHS2.0 对企业的影响和应对措施[J]. 信息技术与标准化, 2013(4): 12-15.
- [3] 何忠治. 电工钢[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1997.

作者简介: 李晓 (1982-), 硕士研究生, 中级工程师。