

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2019.05.008

# 大变形量镀锡板抗硫性能影响因素研究

宋浩<sup>1</sup>, 方圆<sup>1</sup>, 李海旭<sup>2</sup>, 王雅晴<sup>1</sup>, 石云光<sup>1</sup>, 孙宇<sup>2</sup>,

(1. 首钢集团有限公司技术研究院, 北京 100043; 2. 首钢京唐钢铁联合有限责任公司, 河北 唐山 063200)

**摘要:** 抗硫腐蚀性能是镀锡板使用过程中的一项重要指标。本文研究了粗糙度和钝化工艺对大变形量镀锡板抗硫性能的影响。结果表明, 粗糙度通过影响镀锡板与漆膜的结合力来影响抗硫性能, 涂层烘烤固化过程中自由锡的氧化和 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 的失水会导致镀锡板与漆膜的附着力变差。通过调节粗糙度、钝化液pH和钝化电荷密度可有效提高镀锡板的附着力性能和抗硫性能。三缩颈蛋白饮料罐抗硫性能主要控制点为粗糙度不能低于 $0.35\ \mu\text{m}$ , 钝化工艺中钝化液pH为4.0左右, 钝化电荷密度为 $1.0\ \text{As}/\text{dm}^2$ 。

**关键词:** 抗硫腐蚀性能; 固化过程; 附着力; 粗糙度; 钝化工艺

**中图分类号:** TG174.4

**文献标识码:** A

## Study on Influence Factors of Sulfur Corrosion Resistance For High Deformation Tinplate

SONG Hao<sup>1</sup>, FANG Yuan<sup>1</sup>, LI Haixu<sup>2</sup>, WANG Yaqing<sup>1</sup>, SHI Yunguang<sup>1</sup>, SUN Yu<sup>2</sup>

(1. Shougang Research Institute of Technology, Beijing 100043, China; 2. Shougang Jingtang Iron and Steel United Co., Ltd., Tangshan 063200, China)

**Abstract:** Sulfur corrosion resistance is an important index of tinplate in the using process. In this paper, the influence of roughness and passivation process on the sulfur corrosion resistance of large deformation tinplate was studied. The results showed that roughness affected the sulfur corrosion resistance by influencing the adhesion of tin plate and coating. Oxidation of free tin and dehydration of  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  could result in poor adhesion during coating solidification process. By adjusting roughness, pH value of chromium solution and charge density, the adhesion and sulfur corrosion resistance could be effectively improved. The main control point of the sulfur resistance of the triple neck protein beverage can was that the roughness should not be less than  $0.35\ \mu\text{m}$  and the pH of chromium solution and charge density should be controlled at 4 and  $1.0\ \text{As}/\text{dm}^2$ , respectively.

**Keywords:** sulfur corrosion resistance; curing process; adhesion; roughness; passivation process

高抗硫镀锡板是镀锡板中用量大且生产工艺复杂的一类产品, 由于蛋白类饮料、肉罐头、八宝粥等灌装内容物中含有胱氨酸、半胱氨酸等含硫氨基

酸, 高温杀菌过程易发生硫化腐蚀, 因此要求此类镀锡板具有一定的抗硫腐蚀性能, 目前钢厂在生产此类产品时主要通过提高镀锡板表面的铬含量来

收稿日期: 2018-11-27

修回日期: 2018-12-27

提高抗硫能力<sup>[1-2]</sup>。随着三缩颈罐型在蛋白饮料罐中的应用,原工艺生产的产品在使用过程中罐内壁三缩部位硫化腐蚀严重,针对此问题需要对镀锡板的抗硫性能的影响因素及相关工艺进行系统研究,因此本文通过研究在提高镀锡板与漆膜附着力的前提下增加镀层对抗硫性能的强化作用,对镀锡板生产工艺中的粗糙度控制、钝化工艺进行优化,解决了产品缺陷,对高抗硫镀锡板的生产具有重要的指导意义<sup>[3-4]</sup>。

## 1 实验

选取镀锡后粗糙度为0.15、0.25、0.35、0.45、0.55和0.65  $\mu\text{m}$ 且镀锡量为双面1.1  $\text{g}/\text{m}^2$ 、厚度为0.19 mm的T-5 CA,按相同的钝化工艺进行重铬酸钠阴极电解处理。

模拟下游客户涂印工艺,应用PPG公司涂料型号PPG120128,漆膜厚度为7.0  $\text{g}/\text{m}^2$ ,在200  $^{\circ}\text{C}$ 下烘烤处理20 min,对烘烤后的镀锡板脱膜后进行镀层检测。

采用重铬酸钠阴极电解钝化工艺进行镀锡板表面的钝化处理,带钢运行速度300  $\text{m}/\text{min}$ ,钝化电荷密度分别控制在0.5、1.0、3.0和4.0  $\text{As}/\text{dm}^2$ ,实验

过程钝化液pH通过NaOH或 $\text{CrO}_3$ 进行调节,pH分别调节为3.0、4.0和5.0。

钝化膜检测是在磷酸盐缓冲液中以试样为阳极,阳极电流密度为50  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ,测量电解曲线,利用校准系数计算铬含量。

镀层结构检测采用X射线光电子能谱仪,分别刻蚀0、10、20和30 s时采集谱图,刻蚀参数设置为离子能量2000 eV,束流10 mA,刻蚀速率对于 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 为0.2  $\text{nm}/\text{s}$ <sup>[5]</sup>。

附着力性能及抗硫性能测试方法参照《QB/T2763—2006涂覆镀锡(或铬)薄钢板》。

## 2 结果与讨论

### 2.1 粗糙度对抗硫性能的影响分析

如图1所示,镀锡板表面粗糙度对镀锡板的漆膜附着力和抗硫性能均有明显影响,镀锡板附着力随粗糙度的增加而增加,当粗糙度低于0.35  $\mu\text{m}$ 时附着力明显降低,同时粗糙度低于0.35  $\mu\text{m}$ 时,抗硫性能有明显恶化趋势。粗糙度会通过影响漆膜与镀锡板的附着力而影响抗硫性能,因此漆膜与镀锡板的附着力性能是保证涂覆镀锡板抗硫性能的基础。

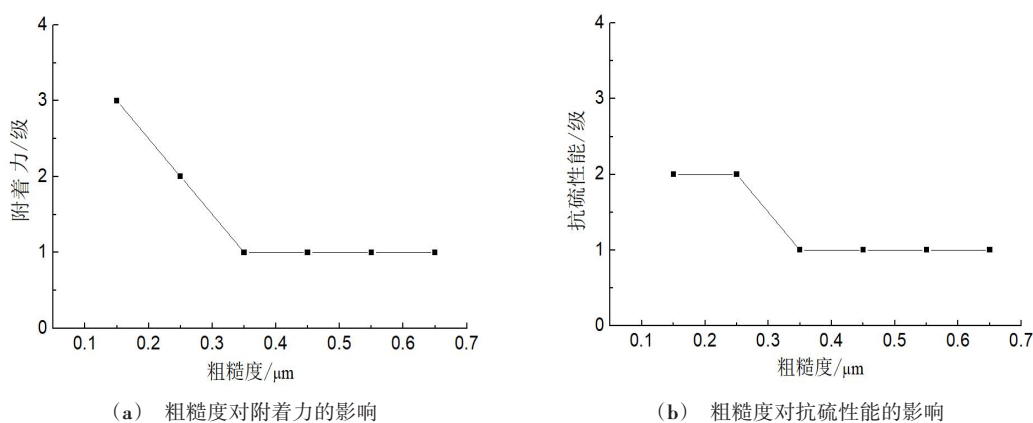


图1 粗糙度对附着力和抗硫性能的影响

### 2.2 烘烤固化对镀层的影响

下游客户对镀锡板涂印时会对漆膜进行高温烘烤固化,根据生产经验,超过规定固化时间后随烘烤时间的增加附着力呈现明显的下降趋势,因此对烘烤过程中镀锡板的镀层变化进行分析。由表1中XPS分析结果可以看出,烘烤会引起镀锡板表面

自由锡的氧化,烘烤过程中氧化锡和氧化亚锡含量均有所增加,且以氧化锡为主。氧化锡结构松散易从镀锡板表面脱落,对漆膜的附着力极为不利<sup>[6]</sup>。

由表2可知,镀锡板烘烤前后的钝化膜组成发生变化,烘烤前最表层钝化膜成分全部为 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ,随着深度的增加,钝化膜成分变为以 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 为主,同

时单质铬含量也有所增加,内层钝化膜的组成中无 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ;烘烤处理后最表层成分中 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 比例急剧减少, $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 含量上升,可看出烘烤会导致钝化膜表层 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 的失水, $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 的失水会降低漆膜与镀锡板的附着力<sup>[7-8]</sup>。

表1 烘烤对镀锡板表面锡层的影响

锡层	Sn/%	$\text{SnO}_2$ /%	SnO/%
烘烤前	81.24	16.02	2.74
烘烤后	67.36	28.90	3.74

表2 烘烤对钝化膜的影响

处理	深度/nm	$\text{Cr}(\text{OH})_3$ /%	$\text{Cr}_2\text{O}_3$ /%	Cr/%
烘烤前	0	100	0	0
	2	6.20	81.31	12.49
	4	7.82	75.85	16.33
	6	0	66.28	33.72
烘烤后	0	39.82	60.18	0
	2	3.20	85.33	11.47
	4	1.58	83.56	14.86
	6	0	71.54	28.46

综上所述下游客户的烘烤处理过程中会对镀锡板的镀层产生影响,锡的氧化和钝化膜的失水会降低漆膜与镀锡板的附着力,因此在镀锡量一定的前提下需要对钝化工艺进行优化改进。

### 2.3 钝化工艺对抗硫性能的影响

钝化反应是以镀锡板为阴极,在一定的电流密度下产生阴极极化,伴随着六价铬发生还原反应在镀锡板表面沉积。根据文献调研及生产规律发现,在重铬酸钠阴极电解钝化时钝化液浓度和钝化液温度对镀锡板表面钝化膜的铬含量、钝化膜成分及

耐蚀性影响不显著,钝化液pH及钝化电荷密度的会对钝化膜产生明显的影响,因此生产中钝化液浓度控制在 $25\pm 3\text{ g/L}$ ,钝化温度控制在 $42\pm 2\text{ }^\circ\text{C}$ 即可,主要通过调节钝化电荷密度及钝化液pH来调整钝化膜的含量及成分<sup>[9]</sup>。

#### 2.3.1 钝化电荷密度对抗硫性能的影响

钝化液重铬酸钠浓度 $25\text{ g/L}$ ,温度 $42\text{ }^\circ\text{C}$ ,钝化液pH为4.0,应用不同的钝化电荷密度对镀锡板进行重铬酸钠阴极电解处理时,如图2所示,随钝化电荷密度的增加表面铬含量增加,采用0.5、1.0、2.0、3.0以及 $4.0\text{ As/dm}^2$ 5个不同的电荷密度钝化后,镀锡板表面的铬含量分别为4.25、5.05、5.72、6.39和 $6.63\text{ mg/m}^2$ 。

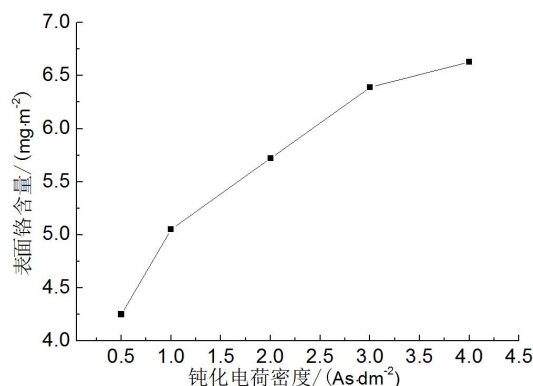


图2 总铬含量-钝化电荷密度的关系

图3为经过电荷密度0.5、2.0和 $4.0\text{ As/dm}^2$ 处理后镀锡板表面钝化膜成分的分析结果,可以看出经过钝化后镀锡板表面形成了最外层为氧化铬水合物,内层主要为氧化铬和单质铬的钝化膜结构,且钝化电荷密度对氧化铬水合物、氧化铬和单质铬在钝化膜中所占的比例影响规律不明显。

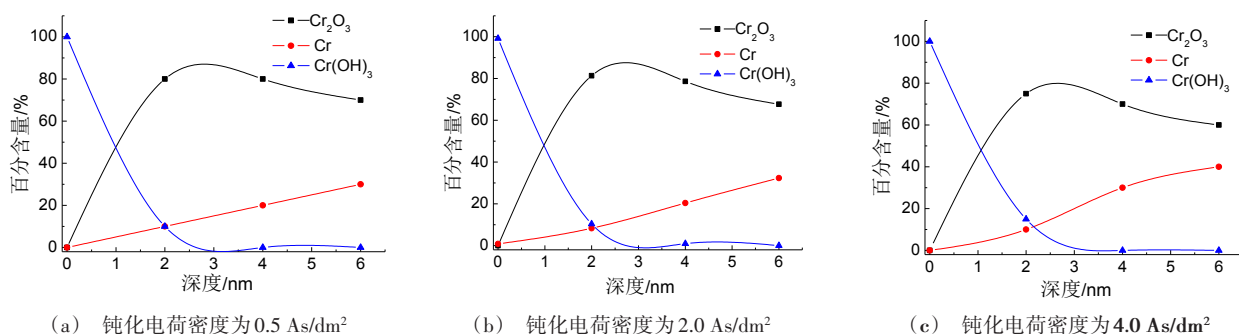


图3 不同钝化电荷密度下钝化膜的XPS分析

图4为钝化电荷密度对漆膜铁抗硫性能的影响,由图4可以看出,实验室平板的抗硫测试和制罐缩颈后的抗硫测试结果不同,平板弯折抗硫测试结果显示随着钝化电荷密度的增加镀锡板抗硫性能呈先上升后下降趋势,说明适当提高钝化电荷密度有利于提高镀锡板的抗硫性能,但超过临界值3 As/dm<sup>2</sup>后抗硫性能下降。制罐缩颈后抗硫性能测试结果显示仅在钝化电荷密度为1 As/dm<sup>2</sup>时符合抗硫性能一级的要求,因此钝化处理时将钝化电荷密度设置为1 As/dm<sup>2</sup>。

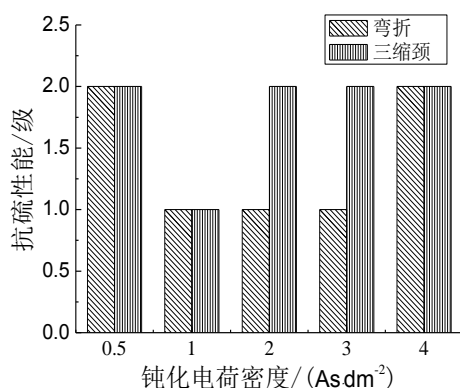


图4 钝化电荷密度对漆膜铁抗硫性能的影响

由图5可以看出,钝化电荷密度的提高导致镀锡板与漆膜附着力的下降是引起抗硫性能下降的原因,此外钝化膜为脆性结构,推测表面铬含量的增加也会导致在镀锡板加工变形时钝化膜产生裂纹,因而导致抗硫性能的下降。

### 2.3.2 钝化液 pH 对抗硫性能的影响

在其它钝化工艺条件不变的前提下,调整钝化液 pH 分别为 3.0, 4.0 和 5.0, 分析钝化液 pH 对钝化效果的影响。如图6所示, pH 越低镀锡板表面的总铬含量越低,说明钝化电荷密度相同的前提下降低

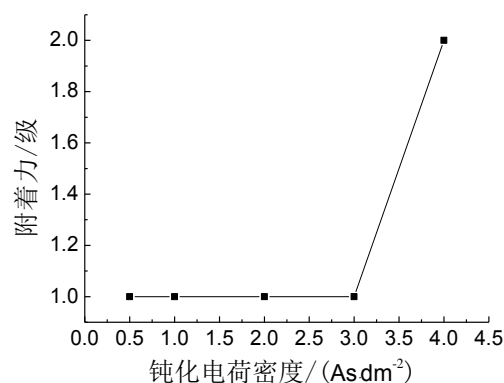


图5 钝化电荷密度对附着力性能的影响

pH 会导致阴极电解效率的下降,同时钝化液中出现大量气泡,说明由于析氢反应的加快降低了阴极电解效率。

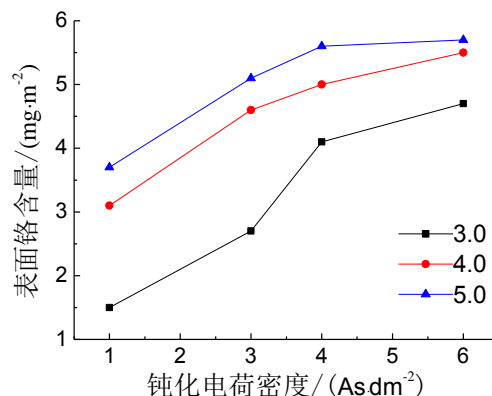


图6 钝化液 pH 对表面铬含量的影响

通过 XPS 分析不同钝化液 pH 下钝化膜中各成分比例,由图7可看出钝化液 pH 对钝化膜的组成有明显的影响, pH 越低钝化膜表层 Cr(OH)<sub>3</sub> 的沉积量越低,因此降低钝化液 pH 有利于提高漆膜与镀锡板的附着力。因此综合阴极电解效率和 Cr(OH)<sub>3</sub> 的沉积量应将钝化液 pH 调整为 4.0。

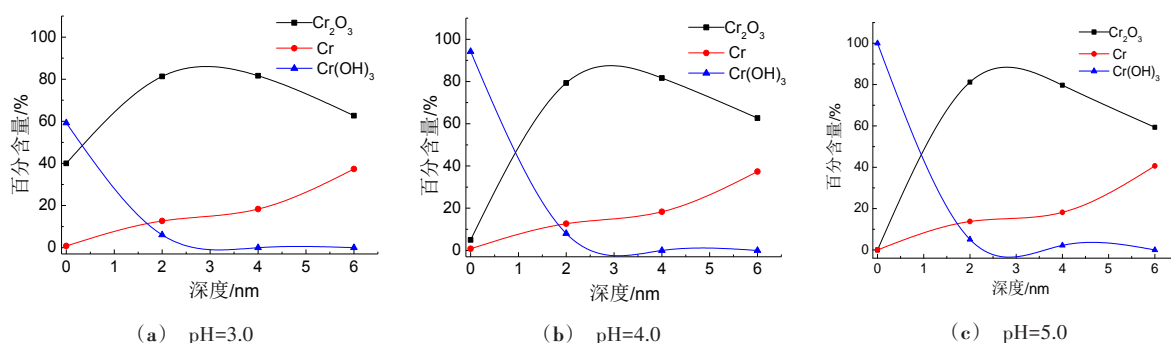


图7 不同钝化液 pH 下钝化膜 XPS 分析



2.4 工业应用及测试

工业生产中三缩颈高抗硫镀锡板的粗糙度控制在0.35~0.59 μm,钝化处理时钝化液浓度25 g/L,钝化液温度42 ℃,钝化液pH设定为4.0,钝化电荷密度设定为1.0 As/dm<sup>2</sup>,生产工程控制及测试结果如表3所示,镀锡板生产过程控制较为稳定,符合设计要求,制罐后抽取四卷钢进行抗硫性能测试结果均为一级,满足客户需求,解决了抗硫性能不合格的问题。

表3 工业生产测试结果

卷号	粗糙度/μm	钝化液浓度/(g·L <sup>-1</sup> )	钝化液温度/℃	钝化电荷密度/(As·dm <sup>-2</sup> )	钝化液pH	表面铬含量/(mg·m <sup>-2</sup> )	三缩颈抗硫/级
17052	0.421	25.5	40	1.0	4.02	4.85	1
80640	0.405	25.1	40	1.0	4.14	5.10	1
65300	0.425	25.5	40	1.0	4.03	4.92	1
01988	0.416	25.8	40	1.0	4.08	5.08	1

3 结论

- (1)粗糙度会通过影响漆膜与镀锡板的结合力而影响涂膜镀锡板的抗硫性能。
- (2)烘烤导致锡氧化和钝化膜中Cr(OH)<sub>3</sub>失水,会降低漆膜与镀锡板的附着力。
- (3)提高钝化电荷密度会导致镀锡板与漆膜附着力下降,从而引起抗硫性能下降。
- (4)降低钝化液pH可减少钝化膜表层Cr(OH)<sub>3</sub>的沉积量,有利于提高漆膜与镀锡板的附着力,但过低的pH会影响钝化效率。
- (5)在生产三缩颈蛋白饮料罐用镀锡板时粗糙度不能低于0.35 μm,钝化液浓度控制在25±3 g/L,钝化温度控制在42±2 ℃,主要控制点为钝化液pH=4.0,钝化电荷密度为1.0 As/dm<sup>2</sup>。

参考文献

[1] 李虎,张鹏,龚志强,陈远洪.钝化电流电量对镀锡板抗硫性能的影响[J].河北冶金,2018(2):18-20.

[2] 王洺浩,陆永亮,翟运飞,王志登,王紫玉,李宁.钝化方式对镀锡板钝化膜组成与性能的影响[J].电镀与涂饰,2015,34(16):903-908.

[3] 刘连喜,李静,张鹏.镀锡基板表面粗糙度对涂印附着力的影响及工艺优化研究[J].河北冶金,2018(10):63-65+62.

[4] 魏烈省,李秀军,韦晓.镀锡板表面特性对涂饰性的影响研究[J].有色矿冶,2014,30(6):36-39.

[5] 孙杰,安成强,谭勇.钝化方式对镀锡钢板耐蚀性及铬含量的影响[J].材料工程,2010(3):25-28.

[6] 王勃.镀锡/铬板表面氧含量对其涂饰性影响的研究[D].东北大学,2014.

[7] 陆永亮,王洺浩,曹美霞,陆伟星,王志登,李宁.钝化工艺对甲磺酸盐镀锡板表面钝化膜性能的影响[J].电镀与涂饰,2015,34(5):251-256.

[8] Biermann M C, Sandenbergh R F, Moltke T V. Characteristics and lacquer adhesion on dip and CDC chromium passivated tinplate [J]. Corrosion Science: The Journal on Environmental Degradation of Materials and its Control, 2006, 48(10): 2925-2936.

[9] 谢龙,黄久贵,翟运飞,陈红星,黎德育,王志登,王洺浩,郑振,李宁.镀锡钢板表面钝化膜的形成机制[J].材料保护,2013,46(7):1-5.