

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2022.11.009

镀锡板边部漆膜附着力影响因素研究

宋浩^{1,2*}, 方圆^{1,2}, 石云光^{1,2}, 王振文³, 王爱红³

(1. 首钢集团有限公司技术研究院, 北京 100043; 2. 绿色可循环钢铁流程北京市重点实验室, 北京 100043; 3. 首钢京唐钢铁联合有限公司, 河北 唐山 063200)

摘要: 针对镀锡板边部漆膜附着力性能不良的问题, 通过白光干涉仪、电化学工作站、附着力螺旋测试仪及 X 射线光电子能谱分析, 研究了镀锡板边部表面形貌、锡含量和钝化膜对镀锡板边部漆膜附着力的影响, 研究表明: 镀锡板边部的表面形貌、锡含量和钝化膜与中部存在明显差异。镀锡板边部 2 cm 处的锡含量是中部的 1.48 倍, 边部锡含量的增加导致了边部粗糙度的下降。镀锡板边部 2 cm 处钝化膜的铬含量是中部的 1.22 倍, 随钝化膜锡含量的增加, 镀锡板的漆膜附着力性能呈现明显的下降趋势。随钝化电量升高, 边部 2 cm 处附着力变差, 在钝化膜与锡层间发生断裂导致了漆膜脱落。

关键词: 镀锡板; 漆膜附着力; 钝化电量; 边缘效应

中图分类号: TG174

文献标识码: A

Study of Influence Factors on the Edge Lacquer Adhesion of Tinplate

SONG Hao^{1,2*}, FANG Yuan^{1,2}, SHI Yunguang^{1,2}, WANG Zhenwen³, WANG Aihong³

(1. Shougang Research Institute of Technology, Shougang Group, Beijing 100043, China; 2. Beijing key Laboratory of Green Recyclable Process for Iron & Steel Production Technology, Beijing 100043, China; 3. Shougang Jingtang United Iron & Steel Co. Ltd., Tangshan 063200, China)

Abstract: To the problem of poor lacquer adhesion on the edge of the tinplate, the effect of surface morphology, tin content and passivation film on the edge lacquer adhesion were studied by white light interferometer, electrochemical workstation, adhesion spiral tester and X-ray photoelectron spectroscopy analysis. The research results show that the surface morphology, tin content and passivation film on the edge of the tinplate are significantly different from those on the middle. The tin content at 2 cm of the edge is 1.48 times that of the middle. The increase of tin content in the edge part leads to a decrease in the roughness. The passivation film content at 2 cm of the edge part is 1.22 times that of the middle part. With the increase of passivation film content on the surface, the lacquer adhesion shows a significant downward trend. With the increase of the passivation charge, the proportion of metal chromium decreases, the bridging force of metal chromium decreases, and the fracture between the passivation film and the tin layer causes the lacquer film to fall off.

Keywords: tinplate; lacquer adhesion; passivation charge; edge effect

漆膜附着力是指有机涂层与镀锡板之间的结合力, 是镀锡板最重要的性能之一, 目前国内外对镀锡

板附着力方面的研究非常多, 主要集中在镀锡板生产过程中的软熔工艺和钝化工艺, 以及在涂印过程

收稿日期: 2022-02-28

修回日期: 2022-03-20

作者简介: 宋浩(1988—), 男, 硕士, 中级工程师, email: songhao19880405@163.com

中的烘烤固化工艺对附着力的影响^[1-8],边部附着力测试取样也是按照 GB/T 2520—2017《冷轧电镀锡钢板及钢带》要求的在距离边部 2.5 cm 处,但是随着灌装内容物腐蚀性的增强,距镀锡板边部 2.5 cm 内漆膜附着力不足导致的漆膜脱落和腐蚀问题不断凸显,由于电镀过程中边缘效应的影响,镀锡板边部特性与中部存在明显的不同,因此研究镀锡板边部 2.5 cm 内的附着力的影响因素及控制措施非常重要。因此本文针对生产过程中所遇到的镀锡板边部 2.0 cm 处附着力不良导致漆膜脱落等问题开展研究。

为了研究镀锡板边部附着力,对镀锡板沿宽度方向在表面形貌、锡层含量、钝化膜含量与组分等方面应用白光干涉仪、电化学工作站、X 射线光子能谱仪等进行分析,从而获得镀锡板边部附着力变差的根本原因。

1 实验材料 with 处理

采用一次冷轧连退基板 MR T-4 CA,规格为 0.20 mm × 858 mm,冷轧板退火后进行双机架湿平整,将钢板表面粗糙度控制在 0.35 ~ 0.55 μm。电镀锡工艺流程按照化学碱洗、电解碱洗、化学酸洗、电镀锡、钝化处理、涂油的顺序进行处理。

电镀锡段使用 MSA 电镀液,阳极为锡条,电流密度采用 15 A · dm⁻²,获得 0.5 g · m⁻²、1.1 g · m⁻²、2.0 g · m⁻²、5.6 g · m⁻² 锡层。

软熔工艺段采用感应加热方式,软熔温度为 250 °C、感应线圈高度设置为 5.0 m。

钝化处理采用重铬酸钠阴极电解钝化,钝化液采用 25 g · L⁻¹ 重铬酸钠,pH 为 4.4,pH 采用 NaOH 或 CrO₃ 自动调节,钝化液温度 42 °C,对钝化电量进行调整分别为 0.1 As · dm⁻²、0.3 As · dm⁻²、0.5 As · dm⁻²、1.0 As · dm⁻²。

2 测试方法

2.1 表面形貌测试

表面轮廓分析采用布鲁克公司的白光干涉仪 Contour GT-K1,该设备为自动样品台,样品加工时保证样品平整。

2.2 镀层测试

镀层检测采用瑞士万通 PGSTART 128N 电化学工作站,检测样品尺寸为 1 cm × 1 cm,钝化膜检

测是在磷酸盐缓冲液中试样为阳极,电流密度 25 μA · cm⁻²,测量电解曲线利用校准系数计算钝化膜含量;锡层、合金层的测量是在盐酸电解液,电流密度 25 μA · cm⁻²,根据纯锡层、合金锡、钢基体相对于参比电极的电位不同,记录溶解过程试样电位随时间变化求得纯锡、合金锡^[9-12]。

2.3 附着力测试

涂料采用阿克苏涂料 MC6266-801/A,烘烤温度 190 °C,烘烤时间 10 min,通过附着力螺旋测试仪进行测试,附着力性能测试及评级方法参照 QB/T 2763—2006《涂覆镀锡(或铬)薄钢板》,评级标准如下表 1 所示,其中附着力 1 级最优,附着力 4 级最差。

表 1 附着力评级标准

Tab. 1 Adhesion rating criteria

附着力等级	涂膜撕下面积/%
1	0
2	0 ~ 10
3	10 ~ 25
4	25 ~ 50

2.4 X 射线光电子能谱检测

采用 ESCALAB 250XI 多功能光电子能谱仪对钝化膜结构进行检测,能谱扫描范围 0 ~ 1200 eV,宽幅扫描间距 1 eV,窄幅扫描间距 0.1 eV,能谱采用 C1s 进行校正,分峰拟合采用高斯/伦斯特斯方程。

3 结果与讨论

3.1 表面形貌分析

为分析电镀锡后引起钢板表面轮廓在宽度方向上的变化,通过白光干涉仪测试 2.0 g · m⁻² 锡含量的镀锡板边部 2 cm、3 cm、4 cm 和中部位置的形貌,结果如图 1 所示。距带钢 2 cm 处表面形貌较为平坦,锡将钢板表面的轧制纹理覆盖,距带钢边部 3 cm 处基板轮廓渐变清晰,锡的覆盖度有所下降,镀锡板表面出现明显的轧制纹理,距带钢边部 4 cm 处与带钢中部形貌已无明显差异。

沿宽度方向不同位置表面形貌参数如表 2 所示,从镀锡板中部到边部 2 cm 表面轮廓中最大峰高 R_p 和最大谷深 R_v 同时变小,从而使轮廓最大高度 R_z 明显降低,导致 2 ~ 3 cm 处粗糙度 R_a 较中部下降明显,2 cm 处粗糙度 R_a 较中部下降了 64%。根据文献

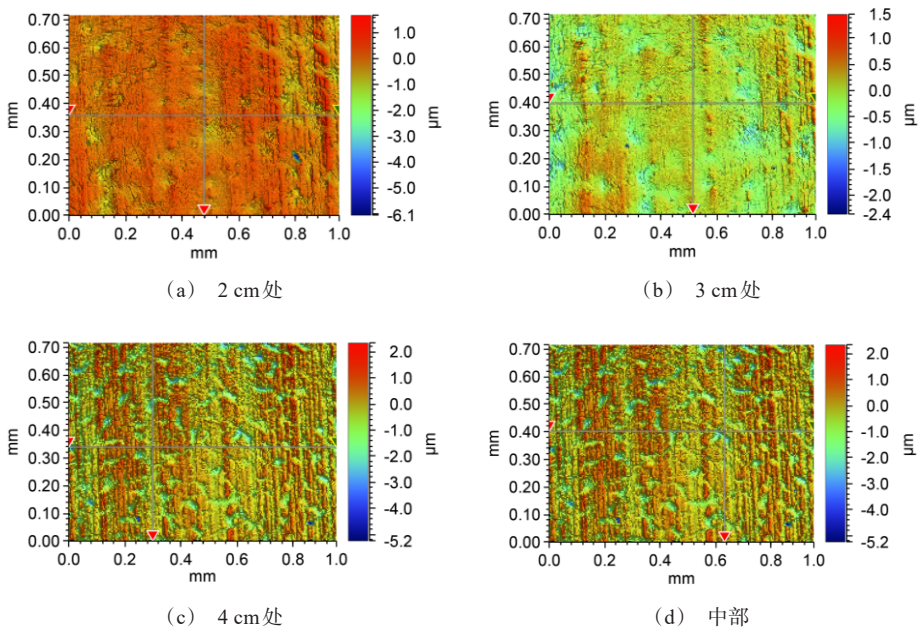


图 1 沿宽度方向不同位置的表面形貌

Fig.1 Surface topography at different positions along the width direction

和经验可知,边部粗糙度的降低可能会导致镀锡板-漆膜附着力的下降^[13-15]。

3.2 边部镀层分析

2.0 g·m⁻²镀锡板边部镀层检测结果如图 2 所示,电镀边缘效应导致边部锡含量和钝化膜含量均有明显的增加现象,表面锡含量增加的范围在距带钢边部 0~3 cm,钝化膜含量增加的范围在距带钢边部 0~4 cm,带钢边部 2 cm 处的表面锡含量是中

表 2 沿宽度方向不同位置粗糙度参数

Tab. 2 Roughness parameters at different positions along the width direction

位置	$R_a/\mu\text{m}$	$R_p/\mu\text{m}$	$R_v/\mu\text{m}$	$R_r/\mu\text{m}$
2 cm	0.123	1.278	-1.324	2.602
3 cm	0.191	1.459	-2.369	3.828
4 cm	0.321	2.377	-4.982	7.359
中部	0.337	2.317	-4.877	7.194

部的 1.48 倍,表面铬含量是中部的 1.22 倍。

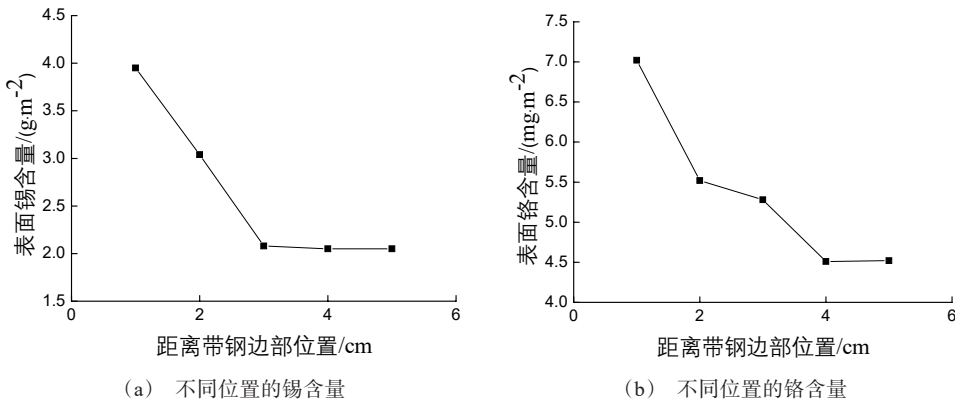


图 2 沿宽度方向不同位置的镀层组成

Fig.2 Coating content at different positions along the width direction

综上所述,边部附着力变差的原因可能是锡量增厚或钝化膜增厚引起的,因此针对这两方面因素开展测试分析。

3.3 漆膜附着力测试

镀锡量分别为 $0.5 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$ 、 $1.1 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$ 、 $2.0 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$ 、 $5.6 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$ 的镀锡板钝化电量全部设为 $0.5 \text{ As} \cdot \text{dm}^{-2}$, 测试漆膜附着力评级结果如下表3所示。结果表明随着锡量的增加,镀锡板边部和中部的附着力无明显变化,边部2 cm处的附着力均为3级,中部的附着力均为1级。

表3 不同镀锡量镀锡板附着力评级结果

Tab. 3 The adhesion rating of the tinplate with different tin content

编号	镀锡量/ $(\text{g} \cdot \text{m}^{-2})$	边部2 cm附着力等级	中部附着力等级
1	0.5	3	1
2	1.1	3	1
3	2.0	3	1
4	5.6	3	1

将镀锡量为 $2.0 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$ 的镀锡板分别设置钝化电量为 $0.1 \text{ As} \cdot \text{dm}^{-2}$ 、 $0.3 \text{ As} \cdot \text{dm}^{-2}$ 、 $0.5 \text{ As} \cdot \text{dm}^{-2}$ 、 $1.0 \text{ As} \cdot \text{dm}^{-2}$ 、 $1.5 \text{ As} \cdot \text{dm}^{-2}$ 时附着力测试评级结果如下表4所示。结果表明随钝化电量的增加,边部2

cm处附着力变差的程度要大于中部,当钝化电量在 $0.1 \sim 0.3 \text{ As} \cdot \text{dm}^{-2}$ 时边部2 cm与中部的附着力均能达到最优,附着力为1级,当钝化电量为 $1.5 \text{ As} \cdot \text{dm}^{-2}$ 时边部2 cm与中部的附着力均达到最差,附着力为4级。

表4 不同钝化电量制得镀锡板附着力评级结果

Tab. 4 The adhesion rating of the tinplate prepared under different passivation charge

编号	钝化电量/ $(\text{As} \cdot \text{dm}^{-2})$	边部2 cm附着力等级	中部附着力等级
1	1.5	4	4
2	1.0	3	2
3	0.5	2	1
4	0.3	1	1
5	0.1	1	1

3.4 验证分析

通过漆膜附着力测试,在镀锡板上出现明显的漆膜脱落,由于铬含量低,无法通过EDS检测,漆膜脱落现象如下图3中脱膜位置电镜图所示,元素检测位置如图3中XPS检测图所示,通过X射线光电子能谱进行分析,由图4和表5全谱元素分析结果可以看出,在漆膜脱落位置只有C、O、Sn元素,没有Cr元素,因此可以判定是由于钝化膜与锡层之间的剥落导致漆膜脱落。

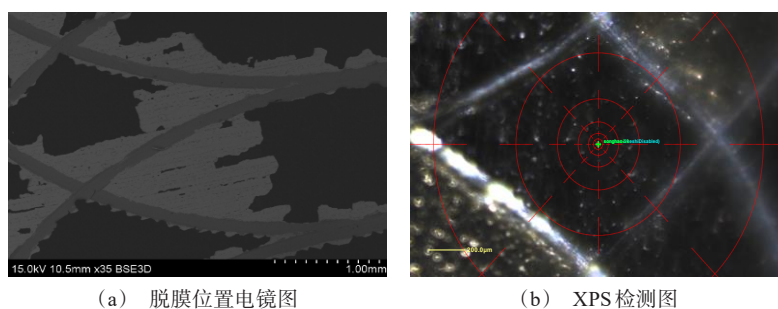


图3 漆膜脱落位置元素分析

Fig.3 Elemental analysis of lacquer peeling position

由下表6可以看出,阴极重铬酸钠钝化得到的钝化膜以 Cr_2O_3 和 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 为主,含有少量金属Cr,随钝化电量升高金属铬占比下降,其中 Cr_2O_3 和 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 与锡层的结合力不强,金属Cr在 Cr_2O_3 、 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 与金属锡之间起桥接作用, Cr_2O_3 和 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 与漆膜之间以共价键结合,结合力强,因此

可知由于钝化膜厚度的增加,同时金属铬占比下降,金属铬桥接的作用力无法承受测试附着力的剪切力而发生钝化膜与锡层间的断裂^[16-20]。

上述研究结果表明电镀边缘效应使镀锡板边部钝化膜锡含量增加,进而导致漆膜附着力下降,降低钝化电量对镀锡板的耐蚀性不利,因此解决该问题

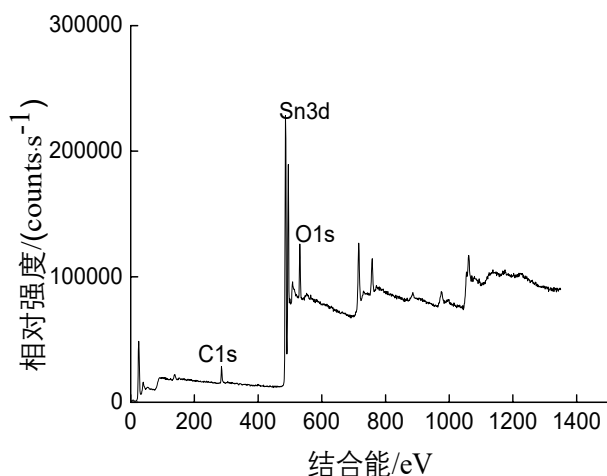


图 4 脱膜位置 XPS 全谱扫描

Fig.4 Full spectrum scan of XPS at the lacquer peeling position

表 5 全谱元素含量计算结果

Tab. 5 Calculation results of full spectrum element content

名称	峰位/eV	峰高	半峰宽/eV	面积	组分含量/%
Sn3d	486.61	198378.37	2.24	1155260.01	67.90
O1s	531.26	52431.26	3.32	190250.03	20.14
C1s	285.35	15705.46	3.03	61553.47	11.96

表 6 不同钝化电量镀锡板 XPS 分析

Tab. 6 XPS analysis of tinplate with different passivation charge

钝化电量/(As·dm ²)	名称	峰位/eV	峰面积	组分含量/%
0.3	Cr ₂ O ₃	576	4231	68
	Cr(OH) ₃	577	1142	18
	Cr	574	847	14
0.5	Cr ₂ O ₃	576	4294	51
	Cr(OH) ₃	577	3357	40
	Cr	574	775	9
1.0	Cr ₂ O ₃	576	3474	55
	Cr(OH) ₃	577	2360	37
	Cr	574	512	8

可从两方面入手,一方面是降低钝化的边缘效应,目前镀锡板钝化极板宽度大多数在 1300 ~ 1500 mm,比带钢宽度要大很多,可通过缩窄钝化极板或者加阴极保护罩的方式实现,另一方面是增加钝化膜中金属铬的比例,可通过降低钝化液 pH 或者由铬酐钝化液代替重铬酸钠钝化液。

4 结论

(1) 电镀边缘效应导致镀锡板边部锡含量增加,边部 2 cm 处锡含量是中部的 1.48 倍,钝化膜中铬含量是中部的 1.22 倍。

(2) 边部锡含量增加导致镀锡板边部粗糙度的降低,对漆膜附着不利。

(3) 对于附着力的影响,钝化膜含量的影响要大于锡含量的影响,边部钝化膜含量的增加导致了边部漆膜附着力的下降。

参考文献

- [1] 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.
- [2] 王章薇,游波. 食品包装涂层用树脂对镀锡板基材附着性能的影响[J]. 涂料工业, 2021, 51(12): 7-13.
- [3] 许姣姣. 镀锡板铬酸钝化工艺研究[J]. 电镀与精饰, 2021, 43(7): 56-59.
- [4] 宋浩,方圆,李海旭,王雅晴,石云光,孙宇. 大变形量镀锡板抗硫性能影响因素研究[J]. 电镀与精饰, 2019, 41(5): 38-42.
- [5] 张鹏,龚志强,孙力,陈远洪,刘连喜,李虎,张诚. 钝化工艺对镀锡板钝化膜附着力的影响[J]. 电镀与精饰, 2018, 40(9): 10-13.
- [6] 周保欣,徐海卫,方圆,等. 基板形貌对 0.5 g/m² 镀层电镀锡板耐蚀性的影响[J]. 材料保护, 2021, 54(12): 137-140, 144.
- [7] Ninčević A, Pezzani A, Squitieri G. Characterisation of different types of lacquers used in food packaging: lacquer adhesion tests[J]. Acta Alimentaria, 2007, 36(1): 27-37.
- [8] Biermann M C, Sandenbergh R F, Moltke T V S. Characteristics and lacquer adhesion on dip and CDC chromium passivated tinplate[J]. Corrosion Science, 2005, 48(10): 2925-2936.
- [9] 曾林,李宁,黎德育. 电镀锡薄钢板氧化膜和钝化膜的分析检测方法[J]. 电镀与涂饰, 2010, 29(11): 41-45.
- [10] 凌国伟,李光,邱光明,等. 镀锡板和镀铬板表面处理检测系统[J]. 电镀与涂饰, 2015, 34(5): 284-289.
- [11] 孙学亮,黄勇军,梅华兴. 镀锡板钝化处理方式及反应机理综述[J]. 电镀与涂饰, 2014, 33(3): 128-130.
- [12] 张翔,欧阳鑫,周其良. 电镀锡板重铬酸盐阴极钝化处理机理的研究[J]. 钢铁研究学报, 1989, 9(S1): 47-54.
- [13] 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.
- [14] 兰剑, 唐超, 陈成增. 基板粗糙度对镀锡产品性能的影响研究[J]. 有色矿冶, 2014, 30(4): 48-50, 36.
- [15] Jin X H, Scantlebury J D, Thompson G E. Lacquer adhesion to mechanically treated and conversion coated aluminium surfaces[J]. Transactions of the IMF, 2017, 68 (2): 65-68.
- [16] Melvin C, Jewell E, Vooy A, et al. Surface and adhesion characteristics of current and next generation steel packaging materials[J]. Journal of Packaging Technology and Research, 2018, 2(2): 93-103.
- [17] Melvin C, Jewell E, Miedema J, et al. Identifying inter-layer surface adhesion failure mechanisms in tinplate packaging steels[J]. Packaging Technology and Science, 2019, 32(7): 345-355.
- [18] Bastidas J M, Cabanes J M, Catala R. Effect of passivation treatment and storing on adhesion and protective properties of lacquered tinplate cans[J]. Journal of Coatings Technology, 1997, 69(7): 67-71.
- [19] 冯叶琳, 丁运虎, 毛祖国, 等. 电气铜排镀锡层的防护性能研究[J]. 材料保护, 2021, 54(6): 112-116.
- [20] Aubrun P, Rocquet P. The mechanism of metallic chromium electrodeposition in the cathodic dichromate treatment of tinplate[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2019, 122(7): 861-861.