

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2022.12.008

镀锡板硫化斑分析及控制工艺研究

宋 浩¹, 杨鸿建², 吴明辉^{2*}, 胡 娜², 王振文³, 石云光¹

- (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公司镀锡板事业部, 河北 唐山 063200;
3. 首钢京唐钢铁联合有限公司技术中心, 河北 唐山 063200)

摘要: 针对镀锡板罐抗硫性能检测时在罐身与罐盖接缝位置出现硫化斑问题, 通过扫描电子显微镜、白光干涉仪、电化学工作站、附着力测试仪, 研究了硫化斑形成的原因及钝化膜、表面形貌、漆膜附着力与抗硫性能的关系。研究表明: 镀锡板钝化电荷密度、钝化膜含量、漆膜附着力和表面形貌是影响镀锡板抗硫性能的关键因素。钝化电荷密度 $0.3 \text{ As} \cdot \text{dm}^{-2}$ 时镀锡板边部与中部的附着力和抗硫性能均能达到 1 级, 平整机工作辊为 $1.3 \mu\text{m} + 0.4 \mu\text{m}$ 时, 镀锡板表面最大轮廓高度小于漆膜厚度 $3 \mu\text{m}$, 压力变形不会导致漆膜破损引发硫化腐蚀, 成品罐抗硫性能合格率达到 100%。

关键词: 镀锡板; 漆膜附着力; 钝化电荷密度; 硫化斑; 表面轮廓

中图分类号: TG174

文献标识码: A

Analysis and Control Technology of Sulfide Staining on Tinplate

SONG Hao¹, YANG Hongjian², WU Minghui^{2*}, HU Na², WANG Zhenwen³, SHI Yun-guang¹

- (1. Research Institute of Technology, Shougang Group Co., Ltd., Beijing 100043, China; 2. Tinplate Department, Shougang Jingtang United Iron & Steel Co., Ltd., Tangshan 063200, China;
3. Technology Center, Shougang Jingtang United Iron & Steel Co., Ltd., Tangshan 063200, China)

Abstract: To the problem of sulfide staining at the joint position between can body and lid during the sulfide staining resistance test of tinplate cans, the causes of sulfide staining and the relationship between the passivation film, surface morphology, lacquer adhesion and sulfide staining resistance were studied by the scanning electron microscope, white light interferometer, electrochemical workstation and adhesion tester. The results show that the passivation charge density, content of passivation film, lacquer adhesion and surface morphology are the key factors affecting the sulfide staining resistance of tinplate. When the passivation charge density is $0.3 \text{ As} \cdot \text{dm}^{-2}$, the adhesion and sulfide staining resistance of the edge and the middle position can reach grade 1. When the working roll of the leveling machine is $1.3 \mu\text{m} + 0.4 \mu\text{m}$, the maximum contour height of the tinplate surface is less than $3 \mu\text{m}$ of the lacquer film thickness, the pressure change will not cause the lacquer film to be damaged and sulfide staining occurs, and the qualified rate of sulfide staining resistance of the tinplate cans is up to 100%.

Keywords: tinplate; lacquer adhesion; passivation charge density; sulfide staining; surface morphology

收稿日期: 2022-06-05

修回日期: 2022-10-09

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

*通信作者: 吴明辉(1989—), 男, 研究生(硕士), 工程师, email: wuminghui0429@163.com

镀锡板是一种两面镀有纯锡的低碳薄钢板,具有良好的耐蚀性能、涂饰性能和焊接性能,国内镀锡板产量的 60% 以用于食品饮料的包装。镀锡板具有复杂的镀层结构和多样的表面轮廓,在生产制造过程中会根据包装内容物和成形的要求进行产品结构和工艺设计。蛋白饮料用镀锡板是一种特殊的镀锡板产品,蛋白饮料中具有含硫氨基酸,在高温杀菌过程中会产生 H_2S , 极易在镀锡板表面反应发生硫化腐蚀,产生 SnS 和 FeS 腐蚀物,在外观上表现为紫褐色或黑色的硫化斑^[1]。电镀锡厂在镀锡板生产过程中一般通过钝化处理提高表面钝化膜含量来增强抗硫腐蚀的能力,但在研究与实践中发现并非提高了钝化膜含量就能获得优异的抗硫性能^[2-3],同时国内镀锡板厂大部分采用重铬酸钠阴极电解钝化,钝

化的边缘效应也导致了镀锡板边部钝化膜含量高于中部钝化膜含量,因此也需要通过工艺优化实现边部与中部抗硫性能的协同控制^[4-8]。

镀锡板制罐时要形成二重卷封以提高密封性,如下图 1(a)所示罐身与罐盖形成二重卷封压合时在罐身与罐盖接缝位置会有一圈压痕,称为压力痕^[9-10],成品罐进行抗硫性能测试时在压力痕上会出现如下图 1(b)所示的圆形黑色硫化斑,直径 0.5~1.5 mm。这是困扰行业的一个难题。因此本文通过扫描电镜、白光干涉仪、电化学工作站、附着力测试仪等对硫化斑、镀锡板表面轮廓、钝化膜及漆膜附着力等进行分析,从而获得镀锡板抗硫性能的关键影响因素和解决压力痕硫化斑缺陷的控制工艺。



图 1 二重卷封的压力痕及硫化黑斑

Fig.1 Indentation of double-seam and sulfide staining

1 实验材料与处理

实验采用 MR T-4 CA, 厚度 0.2 mm, 冷轧板退火后进行双机架平整获得镀锡基板, 然后进行表面处理, 表面处理工艺流程为化学碱洗→电解碱洗→化学酸洗→电镀锡→软熔处理→钝化处理→涂油; 涂覆镀锡板加工流程为涂漆→烘烤固化→彩印→裁剪→制罐。

1.1 平整处理

MR T-4 CA 双机架平整为延伸率控制, 平整延伸率 1.6%, 其中一机架平整延伸率 0.8%, 二机架平整延伸率 0.8%。配辊工艺 1: 一机架工作辊为毛化辊, 粗糙度 1.3 μm , 二机架工作辊为磨削辊, 粗糙度 0.4 μm 。配辊工艺 2: 一机架工作辊为毛化辊, 粗糙度 1.6 μm , 二机架工作辊为磨削辊, 粗糙度 0.9 μm 。

1.2 镀锡工艺

镀锡溶液采用 MSA 电镀液, 电流密度为 15 $\text{A} \cdot \text{dm}^{-2}$, 镀锡量为 2.8 $\text{g} \cdot \text{m}^{-2}$, 经感应加热至 270 $^{\circ}\text{C}$ 形成 0.5 $\text{g} \cdot \text{m}^{-2}$ 的 Sn_2Fe 合金层。

1.3 钝化处理

钝化处理采用重铬酸钠阴极电解钝化, 钝化液采用 25 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 重铬酸钠, pH 为 4.4, 钝化液温度 42 $^{\circ}\text{C}$, 采用恒电荷密度控制模式, 钝化电荷密度分别为 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 $\text{As} \cdot \text{dm}^{-2}$ 。

1.4 涂漆工艺

采用扬瑞蛋白饮料专用涂料 MC6935-307, 罐内壁涂漆两次, 每次漆膜重量为 5.0 $\text{g} \cdot \text{m}^{-2}$, 烘烤温度 190 $^{\circ}\text{C}$, 烘烤时间 10 min, 成品干膜厚度约 0.3 μm 。

2 测试方法

2.1 缺陷分析

缺陷形貌分析采用德国卡尔蔡司公司的钨灯丝扫描电镜,并分析采用扫描电镜配备的EDX进行能谱分析。

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 $1\text{ cm} \times 1\text{ cm}$,钝化膜检测是在磷酸盐缓冲液中试样为阳极,电流密度 $25\text{ }\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$,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 $25\text{ }\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$,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^[11-12]。

2.3 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。

2.4 漆膜附着力测试

通过附着力测试仪进划圈测试附着力性能,评级方法参照 GB/T 1720—2020《漆膜划圈试验》,评级标准如下图2所示,划痕上侧依次标出1、2、3、4、5、6、7七个部位,相应分为七个等级,如部位1漆膜完好,定为1级,部位1漆膜破损而部位2完好,定为2级,以此类推,其中附着力1级最优,附着力7级最差,划痕下侧1~8八个部位不需要考察。

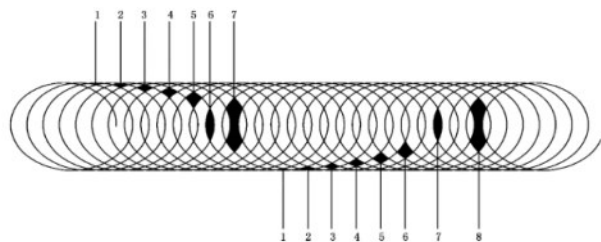


图2 附着力示意图

Fig.2 Schematic diagram of adhesion

2.5 抗硫性能测试

抗硫性能测试以0.05%的 Na_2S 溶液为模拟液,将弯折的测试样浸泡在装有 Na_2S 溶液的试剂瓶内, $121\text{ }^\circ\text{C}$ 加热30 min,根据下表1进行抗硫性能评级^[13]。

表1 抗硫性能判定标准

Tab. 1 Criteria of sulfide staining resistance

抗硫等级	缺陷描述
1	平面及折叠处无硫化斑
2	平面处无硫化斑,弯折处有轻微紫褐色硫化斑,硫化斑面积小于弯折面积的50%
3	平面处无硫化斑,弯折处有严重紫褐色硫化斑,硫化斑面积大于弯折面积的50%
4	平面及弯折处均有轻微硫化斑,硫化斑面积小于总面积的50%
5	平面及弯折处均有严重硫化斑,硫化斑面积大于总面积的50%

罐体的抗硫性能是将0.05%的 Na_2S 溶液装满整罐,封盖后 $121\text{ }^\circ\text{C}$ 加热30 min,实验完成后观察罐壁抗硫性能,同时将罐盖去除检查压力痕位置是否有硫化斑,有硫化斑即判为抗硫性能不合格。

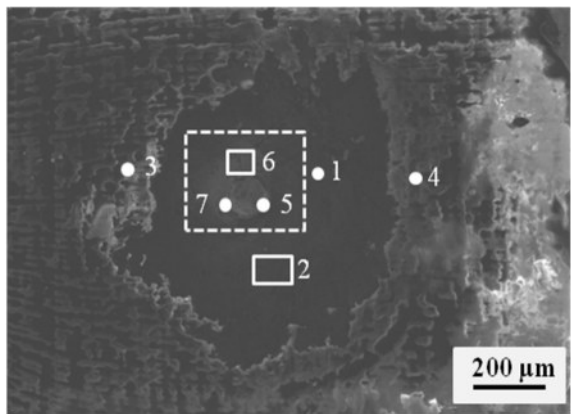
3 结果与讨论

3.1 硫化斑缺陷分析

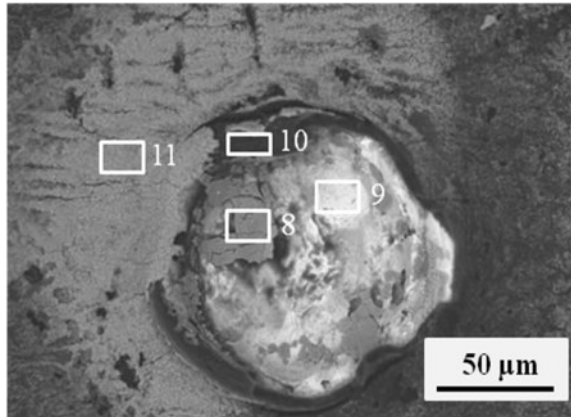
如图3和表2所示,通过扫描电镜对缺陷位置进行分析,位置3和位置4仅含有C和O元素,可以判断为漆膜位置,位置1和位置2中C元素含量高,同时含有S元素和Fe元素,可知该位置为漆膜上覆盖了一层腐蚀产物 FeS ,位置6和位置7仅含S元素和Fe元素,可知该位置为硫化腐蚀发生的位置,位置5仅含Sn元素和Fe元素,可知该位置为镀锡板表面漆膜破损位置,但未发生腐蚀。

背散射电子成像下对腐蚀发生位置放大500倍观察,腐蚀发生位置直径约 $100\text{ }\mu\text{m}$,腐蚀产物由该位置向四周扩散,可以判断为在漆膜破损位置发生了硫化腐蚀,腐蚀产物向周围扩散并覆盖了周边漆膜,扩散直径约 $500\text{ }\mu\text{m}$ 。

综上所述可推断,在制罐过程中卷封位置在压力的作用镀锡板表面异常凸点扎破漆膜产生了约 $100\text{ }\mu\text{m}$ 直径的破损,进行抗硫性能测试时在漆膜破损位置发生了硫化腐蚀,生成的腐蚀产物 FeS 向周围扩散产生了约 $500\text{ }\mu\text{m}$ 的硫化斑。



(a) 硫化斑位置



(b) 图(a)中标注位置放大图

图 3 缺陷位置扫描电镜图

Fig.3 SEM picture of defect location

表 2 缺陷位置元素分析

Tab.2 Elemental analysis of defect location

位置	C/%	O/%	S/%	Fe/%	Sn/%
1	83.65	1.63	4.54	11.80	—
2	59.99	9.25	9.14	21.62	—
3	96.13	3.87	—	—	—
4	96.76	3.23	—	—	—
5	—	—	—	84.64	15.36
6	—	—	31.57	68.43	—
7	—	—	31.57	68.43	—
8	—	—	9.86	90.14	—
9	—	4.69	0.54	21.55	73.22
10	97.43	—	1.88	7.36	—
11	—	—	34.17	65.83	—

3.2 表面轮廓分析

该产品漆膜厚度 3~4 μm,若轮廓中存在大于漆膜厚度的凸点,二重卷封压合时就有可能导致漆膜的破损,为了验证镀锡板表面凸点对漆膜的影响,在平整段采用两种配辊工艺^[14-16]。

如下表 3 所示,配辊工艺 1 时获得的镀锡基板粗糙度 R_a 为 0.40 μm,轮廓峰密度值 R_{pc} 为 105.00 个·cm⁻¹,轮廓最大峰高 R_p 为 1.45 μm,轮廓最大谷深 R_v 为 1.16 μm,轮廓最大高度粗糙度 R_z 为 2.61 μm;配辊工艺 2 时获得的镀锡基板粗糙度 R_a 为 0.70 μm,轮廓峰密度值 R_{pc} 为 84.00 个·cm⁻¹,轮廓最大峰高 R_p 为 2.34 μm,轮廓最大谷深 R_v 为 1.86 μm,轮廓最大高度粗糙度 R_z 为 4.20 μm。

表 3 表面轮廓检测信息

Tab.3 Surface profile detection information

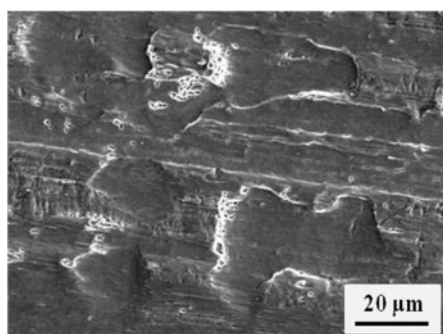
配辊工艺	$R_a/\mu\text{m}$	$R_{pc}/(\text{个}\cdot\text{cm}^{-1})$	$R_p/\mu\text{m}$	$R_v/\mu\text{m}$	$R_z/\mu\text{m}$
1	0.40	105.00	1.45	1.16	2.61
2	0.70	84.00	2.34	1.86	4.20

由下表 4 中编号 1~4 为配辊工艺 1 下电镀锡 2.0 g·m⁻²后表面轮廓参数,编号 5~8 为配辊工艺 2 下电镀锡 2.0 g·m⁻²后表面轮廓参数,图 4 显示软熔处理后锡主要回流到毛化坑和轧制条纹里,其填充作用导致表面粗糙度 R_a 等参数均减小^[17-18],其中镀锡量 2.0 g·m⁻²时导致 1#粗糙度 R_a 降低至 0.30~0.34 μm,轮廓最大高度 R_z 降低至 1.89~1.96 μm,2#粗糙度 R_a 降低至 0.54~0.60 μm,轮廓最大高度 R_z 降低至 3.06~3.22 μm。

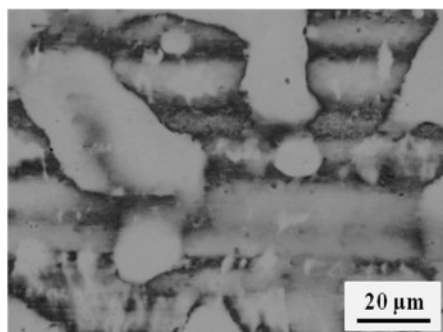
表 4 表面轮廓检测信息

Tab.4 Surface profile detection information

编号	$R_a/\mu\text{m}$	$R_{pc}/(\text{个}\cdot\text{cm}^{-1})$	$R_p/\mu\text{m}$	$R_v/\mu\text{m}$	$R_z/\mu\text{m}$
1	0.30	68.33	1.05	0.87	1.92
2	0.30	71.67	1.03	0.86	1.89
3	0.34	74.00	1.06	0.90	1.96
4	0.32	75.67	1.08	0.88	1.96
5	0.58	46.33	1.61	1.52	3.13
6	0.60	56.33	1.67	1.55	3.22
7	0.56	44.00	1.61	1.52	3.13
8	0.54	50.00	1.67	1.39	3.06



(a) 镀锡前



(b) 镀锡后

图4 镀锡前后表面SEM

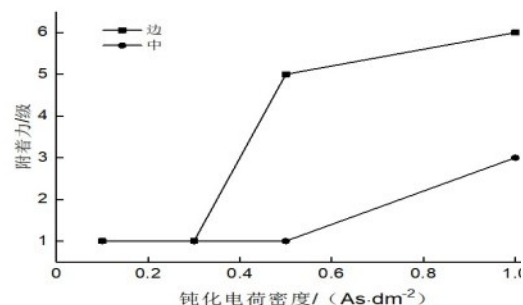
Fig.4 SEM before and after tin plating

3.3 漆膜附着力

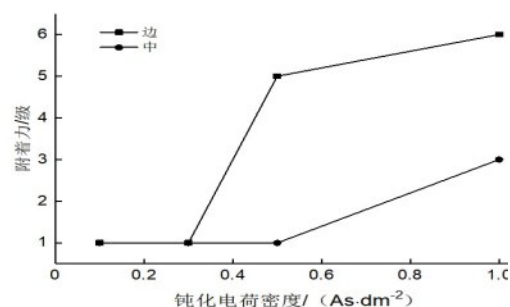
为了实现镀锡板漆膜附着力和抗硫性能的协同控制,实验不同的钝化电荷密度对附着力及抗硫性能的影响。由下图5漆膜附着力测试结果可以看出,钝化工艺是影响镀锡板漆膜附着力的主导因素,随钝化电荷密度上升漆膜附着力呈下降趋势,配辊工艺对漆膜附着力没有明显影响,证明了对于镀锡板来说提高粗糙度 R_a 和轮廓峰密度值 R_{pe} 对漆膜附着力没有明显影响^[19]。

对比分析镀锡板边部2 cm与中部的漆膜附着力发现钝化电荷密度 $1 \text{ As} \cdot \text{dm}^{-2}$ 时,边部附着力6级,中部附着力3级,钝化电荷密度 $0.5 \text{ As} \cdot \text{dm}^{-2}$ 时边部附着力为5级,中部附着力1级,钝化电荷密度 $0.3 \text{ As} \cdot \text{dm}^{-2}$ 和 $0.1 \text{ As} \cdot \text{dm}^{-2}$ 时边部附着力为1级,中部附着力1级,说明镀锡板边部漆膜附着力与中部漆膜附着力的差异是由钝化引起的。

由下图6可以看出,阴极电解钝化存在边缘效应,钝化电荷密度越大或者说钝化电流越大,边缘效应越明显,边部钝化膜含量增加越大,钝化膜含量的增加导致了边部漆膜附着力下降。



(a) 配辊工艺1



(b) 配辊工艺2

图5 不同工艺下镀锡板附着力结果

Fig.5 Results of adhesion under different processes

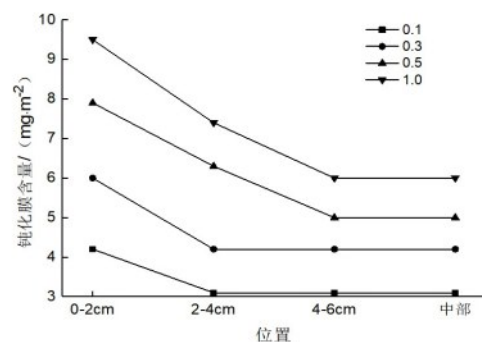


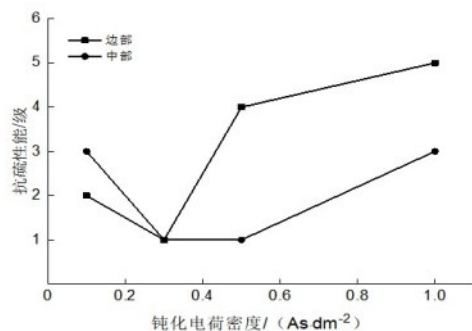
图6 不同位置的钝化膜含量

Fig.6 Passivation film content at different positions

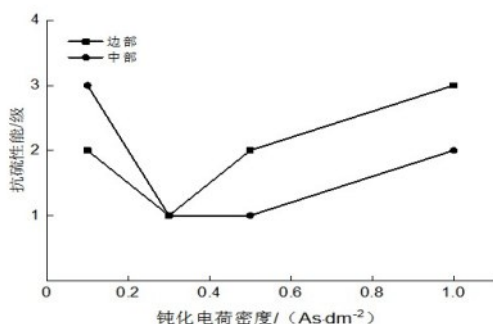
3.4 抗硫性能分析

如下图7平板弯折抗硫测试结果显示,钝化电流和表面轮廓对抗硫性能都有影响,随着钝化电荷密度的升高,抗硫性能先上升后下降,漆膜是阻止镀锡板与腐蚀介质接触的第一道防线,钝化膜为第二道防线,因此在保证漆膜附着力前提下提高钝化膜含量有利于提高抗硫性能^[21]。

在较高钝化膜条件下,提高镀锡板粗糙度有利于提高抗硫性能,是因为粗糙度影响钝化膜和漆膜的分布,钝化膜由于尖端效应在表面轮廓峰处集中,而漆膜在轮廓谷中分布,这就形成了钝化膜和漆膜抗硫的协同作用,当钝化电流为 $0.3 \text{ As} \cdot \text{dm}^{-2}$ 时,两种配辊工艺下边部和中部的抗硫性能均能达到 1 级。



(a) 配辊工艺 1



(b) 配辊工艺 2

图 7 不同工艺下镀锡板的抗硫性能结果

Fig.7 Results of tinplate sulfur resistance under different processes

对成品罐进行抗硫性能检测,罐身二重卷封压力痕位置抗硫测试结果如下表 5 所示,采用配辊工艺 1,钝化电荷密度 $0.3 \text{ As} \cdot \text{dm}^{-2}$ 时最佳,抗硫合格率达到 100%。

其中位置 1、2、3、4 均没有出现图 1(b) 所示的漆膜破损导致的硫化斑,位置 5、6、7、8 均出现了漆膜破损导致的硫化斑,说明低粗糙度时轮廓最大高度 R_z 小于漆膜厚度,压力变形时不易导致漆膜破损。

钝化电荷密度 $0.1 \text{ As} \cdot \text{dm}^{-2}$ 时由于钝化膜偏低,

在卷封变形位置出现整圈硫化斑;钝化电流 $0.5 \text{ As} \cdot \text{dm}^{-2}$ 和 $1.0 \text{ As} \cdot \text{dm}^{-2}$ 时由于边部漆膜附着力的下降,导致当边部在罐口时出现整圈硫化斑。

表 5 抗硫性能测试结果

Tab.5 The results of sulfide staining resistance test

编号	配辊工艺	钝化电荷密度 / ($\text{As} \cdot \text{dm}^{-2}$)	圆形硫化斑发生率 / %	整圈硫化斑发生率 / %	合格率 / %
1	1	0.1	0	7	83
2	1	0.3	0	0	100
3	1	0.5	0	14	86
4	1	1.0	0	17	83
5	2	0.1	33	14	53
6	2	0.3	33	0	67
7	2	0.5	36	8	56
8	2	1.0	36	11	53

4 结论

(1) 镀锡板表面轮廓最大高度 R_z 大于漆膜厚度时,压力变形时易导致漆膜破损发生硫化腐蚀;

(2) 镀锡板漆膜附着力主要受钝化膜的影响,钝化膜含量越高漆膜附着力越差,表面粗糙度对漆膜附着力作用不明显;

(3) 镀锡板抗硫性能受到漆膜附着力、钝化膜和表面轮廓的共同作用;

(4) 阴极电解钝化存在边缘效应,会导致边部钝化膜含量高于中部,导致镀锡板边部与中部的漆膜附着力和抗硫性能存在差异;

(5) 最大轮廓高度 R_z 小于 $3 \mu\text{m}$ 时压力痕位置圆形硫化斑消失;

(6) 配辊工艺 $1.3 \mu\text{m} + 0.4 \mu\text{m}$, 钝化电流 $0.3 \text{ As} \cdot \text{dm}^{-2}$ 时,边部和中部抗硫性能均达到 1 级,卷封位置抗硫性能合格率达到 100%。

参考文献

- [1] Inui T, Nemoto T, Saijo K, et al. Mechanism of the formation of sulfide stains on tinplate[J]. Tetsu-to-Hagane, 1982, 68(7): 850-857.
- [2] 宋浩, 方圆, 李海旭, 等. 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.
- [3] 陆永亮. 钝化电量对镀锡板表面性能时效性的影响[J]. 电镀与涂饰, 2020, 39(19): 1337-1339.
- [4] Biermann M C, Sandenbergh R F, Von Moltke T V S.

- Characteristics and lacquer adhesion on dip and CDC chromium passivated tinplate[J]. Corrosion Science, 2005, 48(10): 2925-2936.
- [5] Melvin C, Jewell E, De 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.
- [6] 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.
- [7] 许姣姣, 王洺浩, 李宁. 镀锡板钝化膜组成及钝化工艺优化研究[J]. 电镀与精饰, 2018, 40(11): 10-16.
- [8] 王雅晴, 方圆, 朱防修, 等. 无铬钝化技术在镀锡板表面处理中的应用研究[J]. 材料保护, 2019, 52(6): 98-101.
- [9] 郭松, 纪进忠. DR薄板三片罐二重卷封的研究[J]. 中国包装, 2009, 29(3): 94-98.
- [10] 解玉岭, 王学伟. 二重卷封质量的主要影响因素分析[J]. 包装与食品机械, 1999(4): 20-22.
- [11] 董秀文, 李岩, 陈少猛, 等. 智能型镀锡量测量仪的研制[J]. 材料保护, 2003(5): 42-43.
- [12] 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.
- [13] 王伟, 刘洋. 影响镀锡板抗硫性能检验准确性的因素及建议[J]. 物理测试, 2018, 36(2): 5-9.
- [14] 张清东, 张勃洋, 李瑞, 等. 镀锡钢板表面光泽度轧制转印控制[J]. 机械工程学报, 2016, 52(14): 48-57.
- [15] 于孟, 张清东, 李瑞, 等. R2级表面镀锡基板平整轧制过程表面粗糙度控制[J]. 钢铁, 2010, 45(12): 44-49.
- [16] 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.
- [17] 沈鹏杰, 万一群, 齐韦, 等. 基板表面形貌对镀锡板点锈的影响[J]. 电镀与涂饰, 2021, 40(23): 1793-1797.
- [18] 刘伟, 万一群, 齐韦, 等. 软熔工艺对低锡量镀锡板耐蚀性的影响[J]. 电镀与涂饰, 2021, 40(21): 1622-1626.
- [19] 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.
- [20] 夏大海, 王吉会, 蒋雨轩, 等. 环氧酚醛/镀锡薄钢板体系在功能饮料中的腐蚀行为[J]. 天津大学学报(自然科学与工程技术版), 2013, 46(6): 503-509.