

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2023.05.011

镀锡板耐黑变性能影响因素研究

吴明辉¹, 王振文¹, 石云光², 齐智远¹

(1. 首钢京唐钢铁联合有限责任公司, 河北 唐山 063200;

2. 首钢集团有限公司技术研究院, 北京 100043)

摘要: 利用扫描电镜、光学轮廓仪等设备研究了基板形貌、锡层厚度、合金层厚度对镀锡板耐黑变性能的影响。结果表明, 基板形貌对镀锡板耐黑变性能影响最大, 而基板形貌主要受钢板的轧制工艺影响, 当平整机采用 3.5+3.5 μm 配辊, 1.1% 延伸率轧制后所制得的镀锡板, 拥有较好的耐黑变性能, 黑变发生率由常规配辊的 45% 降低到 6%; 当镀锡量由 5.0 $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$ 提升至 6.1 $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$ 时, 耐黑变性能没有明显变化; 合金层厚度对于镀锡板耐黑变性能有一定影响, 其由 0.41 $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$ 提升至 1.23 $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$ 时, 黑变发生率由 6.7% 降低至 1.2%。

关键词: 镀锡板; 耐黑变; 合金层

中图分类号: TG174

文献标识码: A

Study on influencing factors of blackening resistance of tinplate

Wu Minghui¹, Wang Zhenwen¹, Shi Yunguang², Qi Zhiyuan¹

(1. Shougang Jingtang Iron & Steel United Co. Ltd., Tangshan 063200, China;

2. Shougang Research Institute of Technology, Beijing 100043, China)

Abstract: The effects of substrate morphology, tin layer thickness and alloy layer thickness on the blackening resistance of tinplate were studied by scanning electron microscope, optical profiler and other equipment. The results show that the substrate morphology of tinplate has the greatest influence on the black stain resistance of tinplate, while morphology of tinplate is mainly affected by the rolling process of steel plat. When the tinplate is made of 3.5+3.5 μm roll matching and 1.1% elongation, the tinplate has good blackening resistance, the occurrence rate of black stain resistance of tinplate is reduced from 45% of conventional roll matching to 6%. When the tin plating amount increased from 5.0 $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$ to 6.1 $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$, the black stain resistance has no obvious change. The thickness of alloy layer has certain influence on the blackening resistance of tinplate, when it increased from 0.41 $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$ to 1.23 $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$, the occurrence rate of black stain resistance of tinplate decreased from 6.7% to 1.2%.

Keywords: tinplate; blackening resistance; alloy layer

镀锡板作为一种双面镀锡的冷轧低碳钢板被广泛应用于食品包装、容器冲压等领域。其基板成形性好、强度高, 镀层焊接性强、外观光亮, 可印刷着色, 且对人体无毒无害^[1-3]。易撕盖作为高端的镀锡板包装产品, 具有美观、安全、便捷的特点, 是奶粉罐

通用的封装形式, 其主要加工过程包括: 达盖、冲孔、卷边、封箔、压花以及包装。因此对于材料的成形性能以及表面抗性具有较高的要求^[4]。

镀锡板黑变主要是由于达盖工序需要对已成形基础盖进行圆边和注胶, 镀锡板表面摩擦而发生锡

收稿日期: 2022-08-23

修回日期: 2023-02-15

作者简介: 吴明辉(1989—), 男, 硕士研究生, 工程师, email: wuminghui0429@163.com

层氧化,随着烘箱烘烤以及制盖速度的提升,黑变现象也更加严重,对下游用户使用造成影响,虽然不少制盖线对于圆边模具、注胶落料高度进行了相应的改进,但仍然无法彻底消除缺陷。国内对于镀锡板耐黑变性能的研究较少,尤其是对于镀锡板形貌及镀层结构对于耐黑变性能的研究仍处于空白。本文基于镀锡板黑变成因分析,系统研究了基板形貌、锡层厚度和合金层厚度对镀锡板耐黑变性能的影响规律。

1 实验

1.1 实验材料及试样制备

试样为某工厂成品镀锡板和自制镀锡板。自制镀锡板采用 0.21 mm 冷轧板为镀锡基板,具体化学成分见表 1。冷硬钢板经罩式退火后,在离线平整产线进行离线平整,平整采用 3.5+3.5 μm 和 2.0+0.9 μm 两套配辊,恒延伸率模式生产,延伸率分别为 1.1% 和 2.0%,将平整后钢板在电镀锡产线进行电镀锡,镀锡工艺流程为:冷轧板—碱洗—酸洗—电镀锡—软熔—钝化—烘干—涂油。其中电镀段使用 MSA 电镀液,阳极为锡条,电流密度为 18~30 $\text{A}\cdot\text{dm}^{-2}$,以获得 2.8~6.1 $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$ 锡层。软熔工艺段采用感应加热方式,软熔温度为 260~290 $^{\circ}\text{C}$,感应线圈高度为 5.0 m。钝化处理采用阴极电解钝化,钝化液浓度为 25 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,pH 为 4.4,钝化液温度 42 $^{\circ}\text{C}$,钝化电量为 1.0 $\text{As}\cdot\text{dm}^{-2}$ 。

表 1 低碳冷硬钢板的化学成分

Tab.1 Chemical composition of low carbon cold-rolled steel plate

元素	C	Si	Mn	P	S	Cr+Mo	Nb+Ti
含量/%	0.05~0.1	0.3~0.5	1.1	0.02	0.002	≤ 0.05	0.03~0.06

1.2 测试方法

采用蔡司 EVO18 扫描电子显微镜观察镀锡板的表面形貌,加速电压为 25 kV。

利用轮廓仪对试样表面轮廓进行分析(BRUKER 型号 Contour Elite K),其中 S_a 是以 R_a (线的算术平均高度)为面进行扩展的参数,表示相对于表面的平均面各点高度差的绝对值的平均值。 S_{ku} 是用来判断粗糙度形状尖锐度的参数,其数值越大,波峰位置越尖锐,通常以 $S_{ku}=3$ 为分界点,当 $S_{ku}>3$ 时,波峰呈现高度分布针状般尖锐。 S_m 代表的是切面面积

10% 高度以上的材料体积分布, $S_m=(\text{切面积 } 0\sim 10\% \text{ 以内的材料体积})/\text{测试区域横截面积}$ 。

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,钝化膜含量检测是在磷酸盐缓冲液中试样为阳极,电流密度为 25 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$,测量电解曲线利用校准系数计算钝化膜含量;锡层、合金层含量的测量是在盐酸电解液中,电流密度为 25 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$,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、合金锡的含量。

黑变发生率表征镀锡板黑变发生概率,其数值为发生黑变缺陷的易撕盖数量/抽取易撕盖总数量,盖子抽取数量通常为 1000 个。

2 结果与讨论

2.1 镀锡板黑变形貌分析

对某工厂所取成品镀锡板进行观察,发现镀锡板圆边位置存在沿轧制纹路的短线状黑点,短线状黑点直光正视可见,取制盖过程中不同工序样盖对比,发现黑点主要出现在圆边注胶工序,注胶工序的镀锡板靠钢板之间的摩擦力旋转注胶,受力点集中在盖子圆边位置,导致缺陷主要发生在圆边位置。

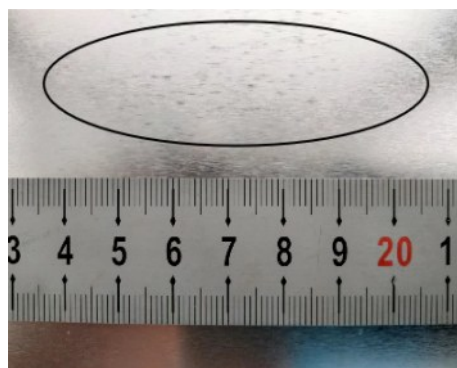


图 1 成品镀锡板黑变缺陷

Fig.1 Melanosis defect on the tinplate product

图 2 为黑变缺陷微观形貌图,可以看出与正常位置 2 相比,黑变位置 1、3 处存在不同程度磨损。黑变位置能谱结果如表 2 所示,主要元素为 Fe、O、Sn,且 Sn 元素的含量明显低于正常位置,位置 1 处仅有 9.53%,同时富集过量的 Fe、O 元素,由此说明黑变主要是镀锡板沿轧制纹路的高点锡层发生摩擦氧化,同时底层的钢板裸露导致带钢表面产生黑变。

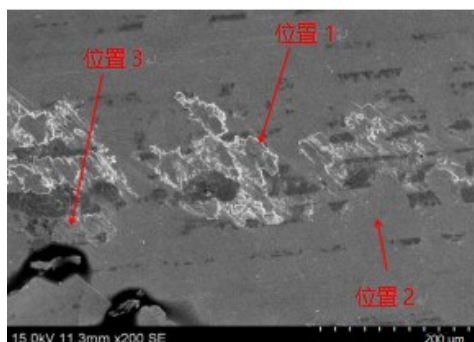


图2 缺陷位置扫描电镜图

Fig.2 SEM picture of defect location

表2 图2中各位置元素分析

Tab.2 Elemental analysis at each location in figure 2

位置	O/%	Fe/%	Sn/%
位置1	10.2	80.27	9.53
位置2	0	1.59	98.41
位置3	2.4	9.74	87.86

2.2 基板形貌对镀锡板黑变影响规律分析

为研究不同基板形貌对于镀锡板耐黑变性能的影响,通过平整机1#和2#机架采用不同的工作辊配辊方案,在恒延伸率模式作用下,通过“复制”作用获得不同表面形貌的镀锡基板,再在相同的电镀工艺下进行电镀锡,镀层厚度 $5.6 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$,合金层 $0.5 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$,钝化膜 $4.2 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2}$ 。具体平整机配辊方案及参数如表3所示。

表3 基板轧制工艺配辊参数及延伸率

Tab.3 Roll matching parameters and elongation of substrate rolling process

工艺	平整机配辊/ μm	延伸率/%
1	3.5+3.5	1.1
2	2.0+0.9	2.0

不同轧制工艺下制备的镀锡板微观表面形貌如图3所示,可以看出采用3.5+3.5 μm 配辊、延伸率为1.1%时制备的镀锡板表面呈现“深坑型”轧制纹路,存在不均匀的尖峰与凹坑;采用2.0+0.9 μm 配辊、延伸率为2.0%时制备的镀锡板现“深沟型”轧制纹路,沿带钢轧制方向存在高低不等的纵向纹路,两种轧制工艺下制备基板表面形貌存在明显差别。

对不同轧制工艺下基板制备的镀锡板进行遮盖,采用3.5+3.5 μm 配辊,延伸率为1.1%制备的镀锡板表面黑变发生率为6%;采用2.0+0.9 μm 配辊,延伸率为2.0%时制备的镀锡板黑变发生率为45%。

不同轧制工艺下基板制备的镀锡板表面轮廓数值如表4所示,可以看出,两种轧制工艺对镀锡板表面 S_a 和 S_{ku} 值影响不大,镀锡板的面粗糙度及峰的尖锐度相当。采用3.5+3.5 μm 配辊、延伸率为1.1%制备的镀锡板表面 S_m 为 $38 \text{ nm}^3 \cdot \text{nm}^{-2}$;采用2.0+0.9 μm 配辊、延伸率为2.0%时制备的镀锡板 S_m 为 $27 \text{ nm}^3 \cdot \text{nm}^{-2}$,采用3.5+3.5 μm 配辊、延伸率为1.1%时制备的镀锡板表面 S_m 更大,摩擦过程中磨损面积相对更小,更耐黑变^[5-7]。

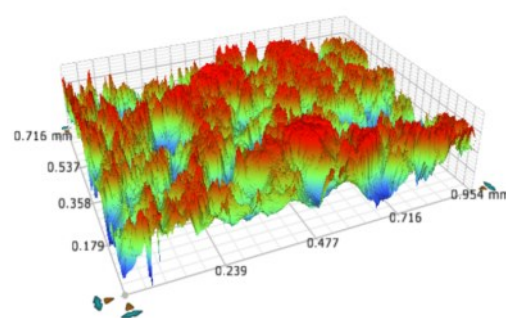
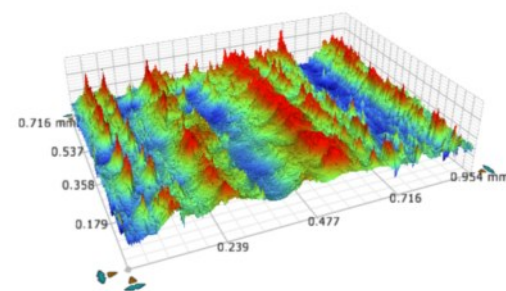
(a) 3.5+3.5 μm 配辊(b) 2.0+0.9 μm 配辊

图3 不同轧制工艺的镀锡板形貌

Fig.3 Morphology of tinplate with different rolling processes

表4 不同轧制工艺制得的镀锡板粗糙度

Tab.4 Roughness of tinplate with different rolling processes

工艺	$S_a/\mu\text{m}$	$S_m/(\text{nm}^3 \cdot \text{nm}^{-2})$	S_{ku}
1	0.513	38	2.29
2	0.493	27	2.67

2.3 镀锡量对镀锡板黑变影响规律分析

在保证镀锡量满足客户验收标准的前提下,研

究了 5.01~6.11 g·m⁻² 范围内镀锡量对于镀锡板耐黑变性能的影响。基板采用 3.5+3.5 μm 配辊、1.1% 延伸率的轧制工艺,电镀电流密度 25~30 A·dm⁻²,软熔温度 260 °C,软熔高度 5.0 m,钝化电量 1.0 As·dm⁻²。

不同镀锡量的镀锡板性能结果如表 5 所示,当镀锡量由 5.01 g·m⁻² 提升到 6.11 g·m⁻² 时,黑变率未发生明显变化。这表明随着锡层厚度的提升,镀锡板的耐摩擦性能也没有得到明显改变。

表 5 不同镀锡量的镀锡板摩擦性能
Tab.5 Friction properties of tinplate with different tin content

镀锡板编号	镀锡层/(g·m ⁻²)	合金层/(g·m ⁻²)	钝化膜/(mg·m ⁻²)	黑变发生率/%
1	5.01	0.50	4.7	6.3
2	5.51	0.48	4.9	6.6
3	5.79	0.48	5.0	6.5
4	6.11	0.47	4.8	6.4

2.4 合金层厚度对镀锡板黑变影响规律分析

合金层是在钢板表面镀锡后经 232 °C 以上软熔处理后在锡与铁之间由于热扩散生成的金属间化合物。实验使用相同基板,即采用 3.5+3.5 μm 配辊,1.1% 延伸率平整工艺,电镀电流密度 25 A·dm⁻²,软

熔温度 270~300 °C,软熔高度 5.0 m,钝化电量 1.0 As·dm⁻²,镀锡板具体性能如表 6 所示。跟踪不同合金层厚度镀锡板黑变发生率可以看出,合金层厚度由 0.41 g·m⁻² 提升至 1.23 g·m⁻²,黑变发生率由 6.7% 降低至 1.2%。

表 6 不同合金层厚度的镀锡板摩擦性能
Tab.6 Friction properties of tinplate with different alloy layer content

镀锡板编号	镀锡量/(g·m ⁻²)	合金层/(g·m ⁻²)	钝化膜/(mg·m ⁻²)	黑变发生率/%
5	5.20	0.41	4.8	6.7
6	5.01	0.58	5.1	5.8
7	5.32	0.73	4.9	2.6
8	5.21	1.23	4.7	1.2

不同厚度合金层的微观形貌如图 4 所示。从图 4 看出,随着合金层厚度由 0.41 g·m⁻² 提升至 1.23 g·m⁻²,合金层晶粒结构变得粗大而致密,这种结构的产生在一定程度上提高了镀锡板的摩擦性能,从而减小了镀锡板在制盖过程中发生的滑动摩擦,导致

锡层磨损氧化的概率降低,这主要是由于相比于纯锡层,锡铁合金层呈现“硬脆性”,致密的合金层提高摩擦性能的同时对铁基体进行“封孔”,减轻了锡层破损对铁基体的损伤,降低了铁基体的锈蚀氧化黑变的风险^[8-10]。

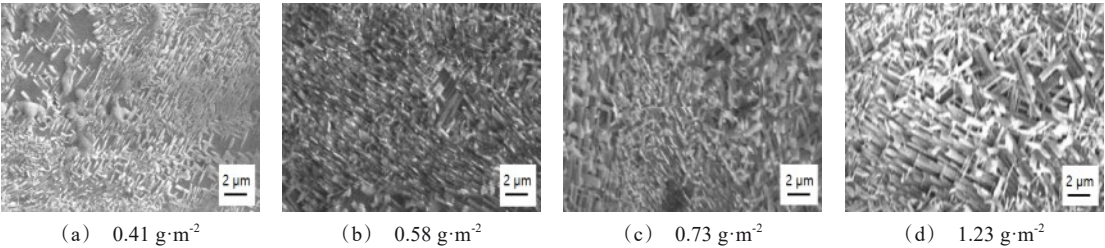


图 4 不同厚度合金层形貌
Fig.4 Morphology of alloy layers with different thickness

3 结 论

(1)镀锡板黑变主要发生在镀锡板制盖圆边注胶工序,产生的主要原因是镀锡板表面锡层发生摩

擦氧化,同时底层的钢板裸露而发生锈蚀,最终导致镀锡板产生黑变现象。

(2)镀锡板表面形貌对镀锡板表面耐黑变性能影响显著,而基板形貌主要受钢板的轧制工艺影响,

当平整机采用 $3.5+3.5\ \mu\text{m}$ 配辊, 1.1% 延伸率轧制后所制得的镀锡板, 拥有较好的耐黑变性能, 表面 S_m 更大, 摩擦过程中磨损面积相对更小, 更耐黑变。黑变发生率由常规配辊的 45% 降低到低 6%。

(3) 镀锡量对镀锡板耐黑变性能没有明显影响, 合金层厚度有一定影响。当合金层厚度在 $0.41\sim 1.23\ \text{g}\cdot\text{m}^{-2}$, 随合金层厚度的提高, 镀锡板耐黑变性能提升, 黑变发生率由 6.7% 降低至 1.2%。

参考文献

- [1] 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.
- [2] 李宁, 黎德育. 罐用镀锡板的发展[J]. 材料保护, 2000, 33(5): 16-18.
- [3] 柳长福. 镀锡板在食品饮料包装中的竞争优势[J]. 钢铁研究, 2007, 5(4): 48-50.
- [4] 彭俊, 李兵虎. 奶粉罐用镀锡板花架烫伤缺陷研究[J]. 宝钢技术, 2016(2): 43-47.
- [5] 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.
- [6] 阳燕林. 镀锡基板表面形貌控制技术以及对镀层孔隙率影响的研究[D]. 上海: 华东理工大学机械与动力工程学院, 2016.
- [7] 包信方. 原板粗糙度对镀锡板耐蚀性的影响[J]. 材料保护, 2014, 47(2): 5-7..
- [8] 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.
- [9] 宋浩, 方圆, 吴志国, 等. 感应软熔工艺参数对K板ATC的影响研究[J]. 电镀与精饰, 2020, 42(6): 34-37.
- [10] 齐国超, 于晓中, 安成强, 等. 感应软熔工艺参数对镀锡板耐蚀性的影响[J]. 材料与冶金学报, 2005, 4(3): 233-236.