

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2023.12.016

气雾阀用镀锡板表面黑点缺陷分析

孙宇^{1*}, 陈艺敏¹, 石云光², 常树林¹, 方圆¹, 刘伟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: 采用电子显微镜配合能谱分析、镀锡板模拟气雾阀酒精浸泡实验和电化学实验, 对气雾阀经过酒精浸泡后出现黑点缺陷的发生原因进行分析。实验结果表明, 气雾阀在酒精中产生黑点缺陷的原因为气雾阀表面锡层会受到破坏而暴露出合金层。合金层与纯锡层同时暴露于酒精中组成电偶, 发生了电化学腐蚀。

关键词: 镀锡板; 气雾阀; 黑点; 锡层; 合金层

中图分类号: TG174

文献标识码: A

Black point defect analysis of tinplate for aerosol valve

Sun Yu^{1*}, Chen Yimin¹, Shi Yunguang², Chang Shulin¹, Fang Yuan¹, Liu Wei¹

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

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

Abstract: The causes of black spot defects after alcohol immersion in aerosol valve were analyzed by means of electron microscope combined with energy spectrum analysis, tinplate simulated aerosol valve alcohol immersion experiment and electrochemical experiment. The experimental results show that the reason for the black spot defect of the aerosol valve in alcohol is that the tin layer on the surface of the aerosol valve will be damaged and the alloy layer will be exposed. The alloy layer and the pure tin layer were exposed to alcohol at the same time to form a galvanic couple, and electrochemical corrosion occurred.

Keywords: tinplate; mist valve; black spot; tin layer; alloy layer

镀锡板是双面镀有纯锡的冷轧低碳钢薄板带钢, 因其将低碳钢优良的成形性和锡良好的耐蚀性、易焊性以及漂亮的表面结合于一身, 而广泛应用于食品罐头包装材料、饮料包装材料和化工包装材料^[1-6]。除此之外, 还应用于喷雾剂产品的喷雾罐罐身和喷雾罐气雾阀体^[7]。喷雾剂气雾罐内容物中含有比例较高的酒精类溶剂, 气雾阀用镀锡板镀层通常为 8.4 g/m², 防止气雾阀发生腐蚀破罐。镀锡板下游用户通常会采用恒温酒精浸泡 7 d 或 1 Mon, 测试镀锡板气雾阀是否具有合格的耐蚀性。

在给客户提供气雾阀镀锡板时, 生产厂在电镀和包装过程中板面正常, 客户在分条和冲压制盖过程中表面质量检查正常。但在进行酒精浸泡 7 d 后, 气雾阀表面在变形较大位置往往出现直径约 2~4 mm 的黑色斑点宏观缺陷, 如图 1 所示, 表现为耐蚀不合格。本文通过对缺陷位置腐蚀产物分析和模拟缺陷发生过程, 结合电化学实验分析镀锡板表面锡层、合金锡层和基板的腐蚀电流、电位, 对气雾阀用镀锡板酒精浸泡出现黑点的原因进行分析。

收稿日期: 2022-08-22

修回日期: 2023-09-11

*通信作者: 孙宇(1987—), 硕士研究生, 工程师, email: sunyusuper@126.com



图1 气雾阀表面黑点缺陷宏观形貌

Fig.1 Macroscopic morphology of black spot defect on the surface of aerosol valve

1 实验材料及方法

1.1 实验材料

黑点缺陷形貌检测实验材料为某气雾阀生产厂镀锡板气雾阀成品。酒精浸泡实验所用实验材料为镀锡板,钢种为MR T-2BA,厚度 0.27 mm,镀层厚为 8.4 g/m^2 。

1.2 酒精浸泡实验

酒精浸泡实验采用含量为 $\geq 99.8\%$ 的无水乙醇,将试样恒温 $50 \pm 1^\circ\text{C}$ 浸泡于无水乙醇中。实验恒温设备为上海精学科学仪器 JK-WBN-150B 型电热恒温水槽。为了分析产生黑点缺陷的发生条件,采用 4 种不同测试条件进行酒精浸泡。

1.3 镀锡板无水乙醇电化学实验

电化学实验采用 AutoLab 电化学工作站测试,测试时采用三电极体系,其中工作电极为镀锡板的各层(钝化板、镀锡层、合金层、铁基体),饱和甘汞电极(SCE)作为参比电极,铂片为辅助电极。测试溶液为分析纯无水乙醇实验过程如下:

(1)通过恒电流极化法、控制极化时间剥离出镀锡板各层(钝化板、镀锡层、合金层、铁基体),极化电流 1 mA ,溶液为稀盐酸溶液^[8-9];

(2)通过开路电位法测试镀锡板各层在乙醇分析纯溶液中开路电位,通过开路电位判断各层在分析纯无水乙醇溶液中的腐蚀倾向;

(3)通过动电位极化曲线分析得到镀锡板各层在乙醇分析纯溶液中耐腐蚀性能,电位扫描范围为 $-250 \text{ mV} \sim +250 \text{ mV}$ (相对 E_{ocp}),扫描速率为 1 mV/s ;

(4)通过交流阻抗分析锡板各层在乙醇分析纯溶液中腐蚀行为,振幅 10 mV ,频率范围 $100 \text{ kHz} \sim 10 \text{ MHz}$ 。

2 结果及分析

2.1 气雾阀黑点缺陷 SEM 分析

图 2 是气雾阀黑点缺陷部位 SEM 图像,根据黑点缺陷周边形貌可以分为 3 个部分,第 I 部分位置为黑点区域正常部位,第 II 部分位置为过渡部位,第 III 部分位置为黑点缺陷部位。

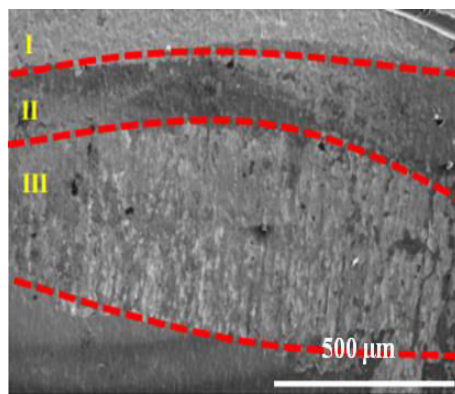


图2 气雾阀黑点缺陷部位 SEM 图像

Fig.2 SEM image of black spot defect of aerosol valve

针对缺陷部位第 II 部分位进行成分分析,如图 3 所示,位置 1 和位置 2 为存在残留胶泥状腐蚀产物。成分分析结果如表 1 所示,由表 1 可知,腐蚀产物的组成元素为 C、O、Fe、Sn 等元素,为镀锡板酒精腐蚀产物。

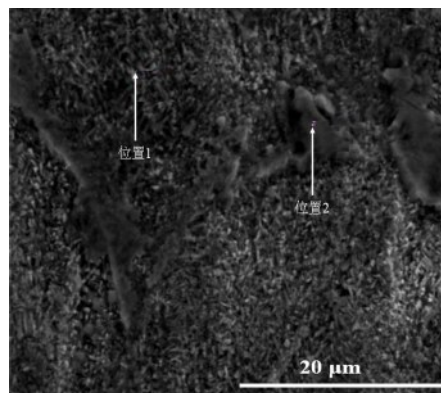


图3 气雾阀黑点缺陷部位第 II 区域 SEM 图像

Fig.3 SEM image of the area II of the black spot defect of aerosol valve

表1 气雾阀黑点缺陷腐蚀产物成分

Tab.1 Corrosion product composition of black spot defect of aerosol valve

位置	C/ wt. %	O/ wt. %	Fe/ wt. %	Sn/ wt. %
位置1	6.66	13.16	31.59	48.59
位置2	6.92	24.03	6.48	62.57

黑点缺陷均发生在变形量较大的位置,上下表面均出现,推测应该是冲压过程造成了镀层局部位置的损伤,损伤处加速了腐蚀过程,胶泥状物质推测为变形镀锡板在无水乙醇中的腐蚀产物,腐蚀严重

处腐蚀产物发生了脱落,漏出合金层,合金层上残余胶泥状腐蚀产物。

2.2 酒精浸泡实验结果及分析

图4为不同镀锡板试样形貌(a)和酒精浸泡实验7 d后镀锡板表面特征(b),各镀锡板试样状况及实验结果汇总见表2。发现1#镀锡平板试样在无水乙醇+30%脱盐水浸泡后无黑点,有黄锈;2#镀锡平板试样在无水乙醇浸泡后没有黑点和黄锈;脱锡处理的3#镀锡平板试样和折弯处理的4#试样出现了黑点,其中3#试样在边部出现多处黑点,4#试样上有3个较小黑点出现。

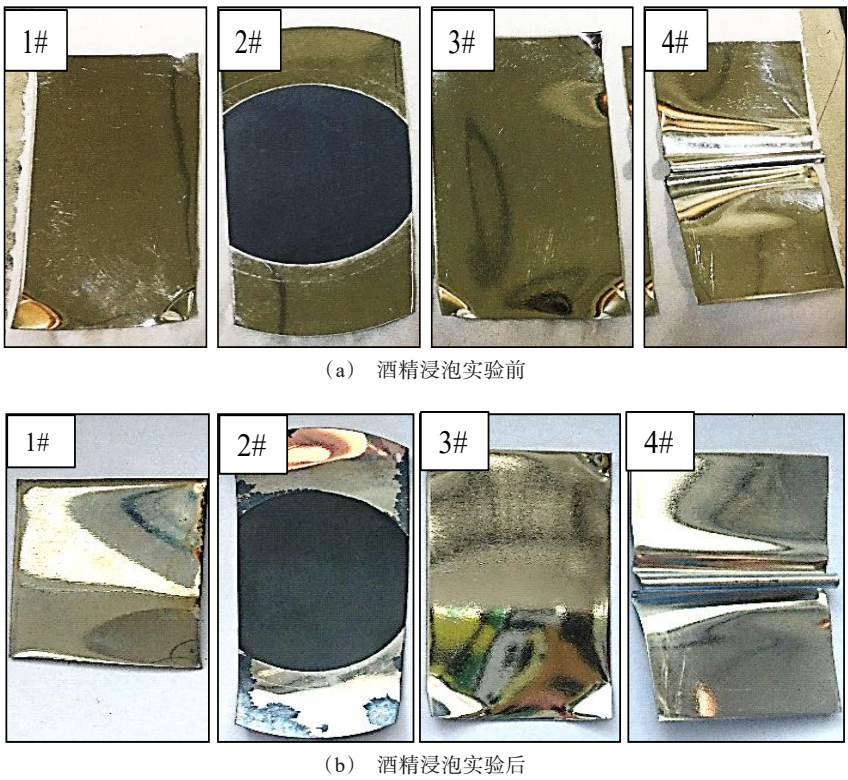


图4 4个镀锡板试样酒精浸泡实验7 d前后形貌

Fig.4 The morphology of four tinplate samples before and after 7 days of alcohol immersion test

表2 不同镀锡板试样酒精浸泡实验结果汇总表

Tab.2 Summary of alcohol immersion test results of different tinplate samples

试样	镀锡板状况	实验介质(50±1 °C)	实验结果
1#	镀锡平板	无水乙醇+30%脱盐水	无黑点、边部锈蚀
2#	镀锡平板	无水乙醇	无黑点、无锈蚀、白色粉末
3#	部分区域除去纯锡层保留合金层的镀锡平板	无水乙醇	有黑点、无锈蚀、白色粉末
4#	折弯镀锡板	无水乙醇	有黑点、无锈蚀、白色粉末

2.3 试样SEM分析

2.3.1 1#试样腐蚀区域SEM分析

1#试样边部锈蚀位置,SEM形貌特征如图5所示,表面没有出现胶泥状腐蚀产物,为典型铁锈形貌。对锈蚀部分进行成分分析,如表3所示,位置1-5成分分析,所有位置均含元素O、Fe、Sn,无其他异常元素,说明在无水乙醇+脱盐水条件下浸泡7 d的镀锡板中Fe元素优先与O元素结合形成氧化物,主要发生锈蚀反应形成铁锈。

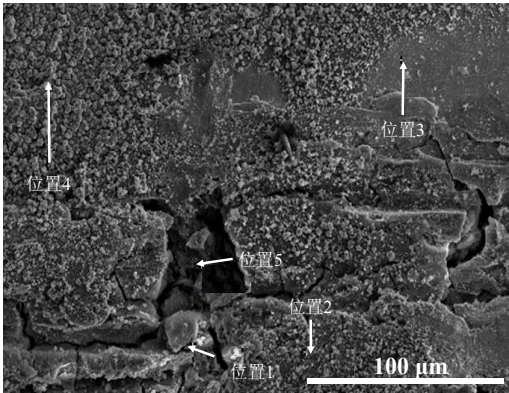


图5 1#样品腐蚀区域SEM图像
Fig.5 SEM image of corrosion area of 1# sample

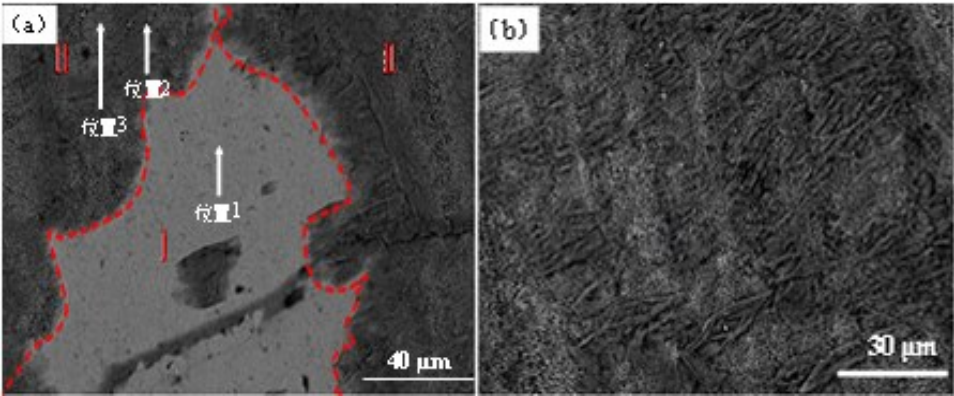
表3 1#试样腐蚀区域成分

Tab.3 Corrosion area spectrum elements of 1# sample

位置	O/ wt. %	Fe/ wt. %	Sn/ wt. %
位置1	42.61	29.91	27.48
位置2	33.35	60.81	5.84
位置3	22.49	5.85	71.66
位置4	32.24	64.81	2.95
位置5	23.55	68.64	7.81

2.3.2 2#试样黑点区域SEM分析

2#试样边部出现与气雾阀厂反馈黑点相似的腐蚀缺陷,见图6所示。黑点腐蚀区域SEM图像,同时有锡层、合金层、胶状腐蚀产物3种状态。如图6(a)所示将黑点腐蚀区域分为I和II两个区域。图6(b)显示II号区域形貌为胶泥状产物。如表4所示黑点腐蚀区域能谱分析,I区正常位置,锡层未被完全腐蚀,能谱分析Sn元素含量为主87.15%,少量的O元素含量11.49%和Fe元素含量1.36%,说明I区已开始氧化。II区黑色缺陷位置,锡层被完全腐蚀,形貌为典型的镀锡板合金层针状形貌,表面残留胶泥状产物,成分分析结果显示含有C元素5.53%,O元素21.69%,Fe元素18.04%,Sn元素54.74%。



(a)整体黑色腐蚀区域SEM图像 (b) II号区域胶泥状产物SEM图像

图6 2#试样黑色腐蚀区域SEM图像

Fig.6 SEM images of black corrosion area of 2# specimen

表4 2#试样腐蚀区域成分

Tab.4 Corrosion area spectrum elements of 2# sample

位置	C/ wt. %	O/ wt. %	Fe/ wt. %	Sn/ wt. %
位置1	0	11.49	1.36	87.15
位置2	5.53	21.69	18.04	54.74
位置3	0	12.66	35.65	51.69

2.3.3 4#试样黑点区域SEM分析

如图7所示,弯折处黑点SEM图像表明弯折处黑点缺陷与气雾阀厂反馈的黑点相似,存在胶泥状腐蚀产物。

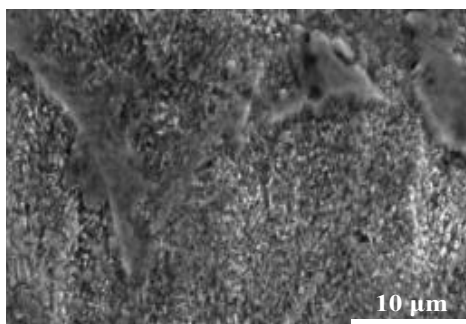


图7 4#试样黑点SEM图像

Fig.7 SEM image of black point at bending of 4# sample

2.4 镀锡板无水乙醇电化学测试

图8为镀锡板镀层各层在乙醇分析纯溶液中自腐蚀电位图,可知合金层为 -0.3V ,铁基体为 -0.37V ,钝化镀锡板为 -0.45V ,锡层为 -0.48V 。所以对于自腐蚀电位来说,合金层 $>$ 铁基体 $>$ 钝化镀锡板 $>$ 锡层。

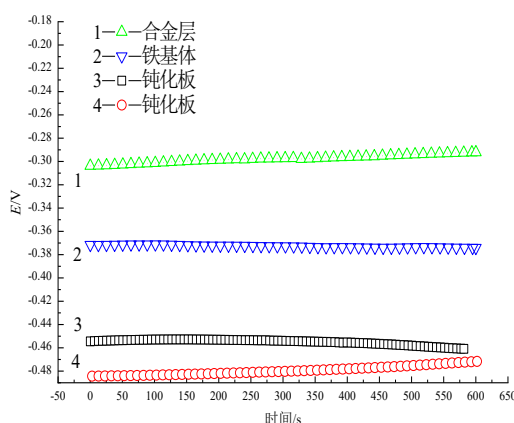


图8 镀锡板各层在乙醇溶液中的开路电位

Fig.8 Open circuit potential of tinplate layers in ethanol solution

图9为镀锡板镀层各层在乙醇分析纯溶液中极化曲线图。极化曲线向左上角移动,腐蚀速率越小。在乙醇分析纯溶液中,对于腐蚀速率来说,锡层 $>$ 钝化镀锡板 $>$ 铁基体 $>$ 合金层,测试结果与开路电位测试结果反映的腐蚀倾向结果是一致的。

图10为镀锡板镀层各层在乙醇分析纯溶液中交流阻抗图,可以看出,阻抗呈现高频感抗、中低频容抗两个时间常数,高频感抗表征溶液在工作电极表面的吸附行为,从容抗弧的模值方面分析,合金层 $>$ 铁基体 $>$ 钝化镀锡板 $>$ 锡层,说明镀锡板镀层各层在乙醇分析纯溶液中耐蚀性为合金层 $>$ 铁基

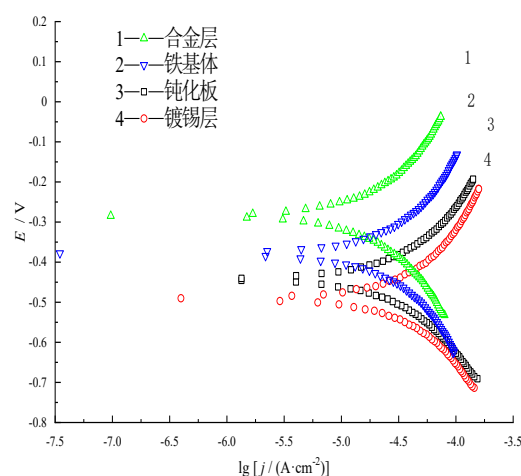


图9 镀锡板各层在乙醇分析纯溶液中极化曲线图

Fig.9 Polarization curves of each layer of tinplate coating in ethanol analysis pure solution

体 $>$ 钝化镀锡板 $>$ 锡层。锡层在乙醇分析纯溶液中交流阻抗图低频出现韦伯阻抗特征,说明腐蚀过程由传输过程控制,腐蚀速度较快。

2.5 酒精浸泡气雾阀产生黑点缺陷的过程分析

首先通过SEM形貌分析发现,酒精浸泡气雾阀黑点缺陷位置存在胶泥状腐蚀产物,并且腐蚀深度仅进行到合金层。其次通过不同条件的镀锡板酒精浸泡模拟实验发现,未变形处理的镀锡板不会产生黑点缺陷,而除去纯锡层后漏出合金层的镀锡板会出现类似气雾阀的黑点缺陷,且经SEM和能谱分析确定,这两者为同种缺陷。由此说明,镀锡板在发生较大变形量后锡层受到破坏,漏出合金层,造成合金层与锡层同时暴露于酒精中。

通过镀锡板表面钝化膜、纯锡层、合金层和钢基体在酒精中电化学实验结果表明,各层的自腐蚀电位排序为:合金层 $>$ 铁基体 $>$ 钝化镀锡板 $>$ 锡层,说明合金层与纯锡层在酒精中可以组成原电池,发生电化学腐蚀反应。这与Xia等人^[10]研究镀锡板在NaCl溶液中发生腐蚀时锡层不参与反应不同,此时镀锡板在酒精中发生腐蚀时锡层首先被腐蚀。

综上,酒精浸泡气雾阀产生黑点缺陷的机制应该是,镀锡板在冲压成型过程中锡层受到破坏,露出合金层。将纯锡层受到破坏的气雾阀置于分析纯酒精中浸泡时,合金层与锡层发生电化学反应,造成镀锡板表面的纯锡逐渐被腐蚀,露出大面积的合金层,最后形成黑点缺陷。

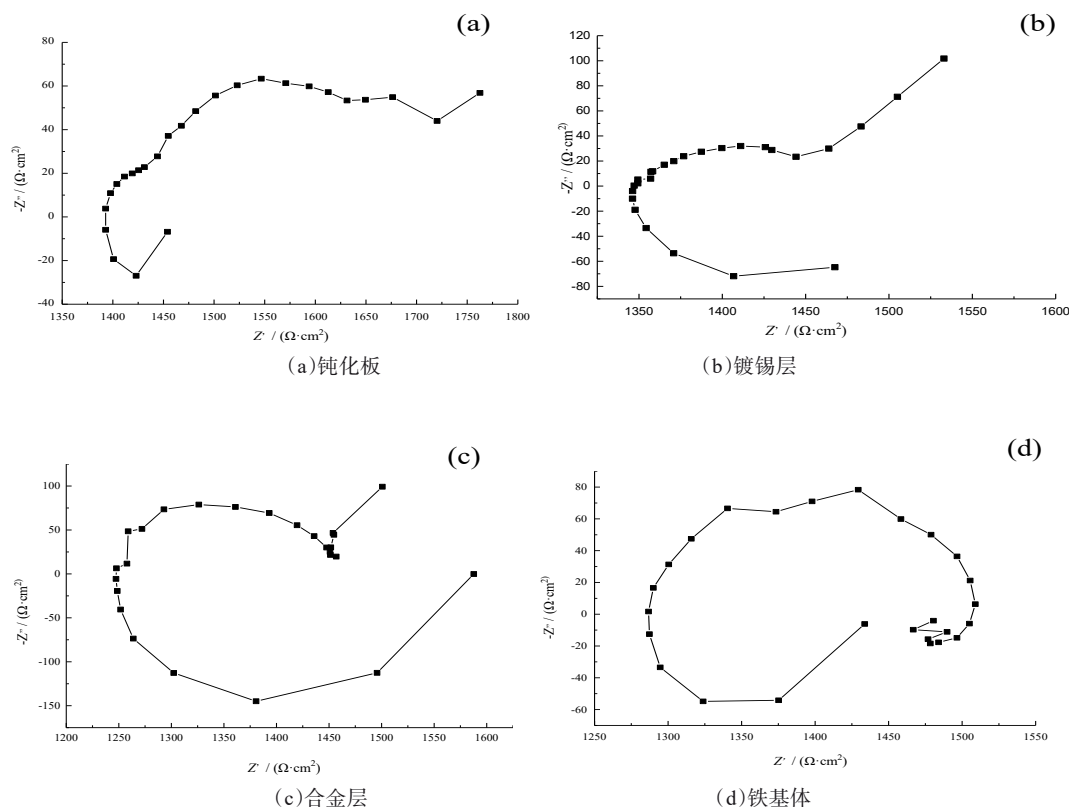


图 10 镀锡板各层在乙醇分析纯溶液中极化曲线图

Fig.10 Polarization curves of each layer of tinplate coating in ethanol analysis pure solution

3 结论

- (1) 气雾阀黑点缺陷位置存在腐蚀产物；
- (2) 在模拟酒精浸泡实验中人工弯折样品出现类似黑点说明, 在镀锡板发生较大变形过程中锡层会受到破坏造成合金层暴露；
- (3) 镀锡板各层的酒精电化学实验说明, 酒精中镀锡板表面各层耐蚀性排序为合金层>铁基体>钝化镀锡板>锡层；
- (4) 黑点缺陷的产生机理为电化学腐蚀, 合金层与纯锡层同时暴露于酒精中组成电偶, 发生电化学腐蚀。

参考文献

- [1] 王晓东, 黄久贵, 李建中, 等. 国内外镀锡板生产发展状况[J]. 上海金属, 2008, 30(4): 45-48.
- [2] 徐瑞东, 王军丽, 薛方勤, 等. 锡合金镀层工艺的研究现状及展望[J]. 电镀与涂饰, 2003, 22(3): 44-50.

- [3] Catalá R, Cabacñs J M, Bastidas J M. An impedance study on the corrosion properties of lacquered tinplate cans in contact with tuna and mussels in pickled sauce [J]. Corrosion Science, 1998, 40(9): 1455-1467.
- [4] 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.
- [5] Chen S, Xie L, Xue F. X-ray photoelectron spectroscopy investigation of commercial passivated tinplate surface layer[J]. Applied Surface Science, 2013, 276: 454-457.
- [6] 周其良译. 镀锡薄钢板[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1977.
- [7] 全国包装标准化技术委员会. GB/T 17447—2012[S]. 北京: 中国标准出版社, 2013.
- [8] 黄久贵. 冷轧板表面氧化膜对镀锡板性能的影响[J]. 电镀与涂饰, 2021, 40(23): 1798-1802.
- [9] 石云光, 方圆, 宋浩, 等. 镀锡板在氯化钠溶液中的腐蚀行为研究[J]. 材料保护, 2019, 52(8): 69-73.
- [10] Xia D H, Song S Z, Wang J H, et al. Corrosion behavior of tinplate in NaCl solution[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2012, 22(3): 717-724.