

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2024.01.006

不同工艺条件对低锡量镀锡板耐蚀性的影响

陈艺敏*, 孙宇, 常树林, 张宝来, 莫志英

(首钢京唐钢铁联合有限责任公司镀锡板事业部, 河北唐山 063200)

摘要: 为了提高镀锡板的耐蚀性, 更好地满足客户的使用需求, 分别研究了助溶剂浓度、合金层厚度、钝化膜厚度和配辊工艺对 2.8 g/m² 锡层的镀锡板耐蚀性的影响。结果表明, 对于 2.8 g/m² 镀层的镀锡板, 助溶剂浓度越低, 镀锡板耐蚀性越好; 合金层和钝化膜厚度越厚, 镀锡板耐蚀性越好; 不同的配辊工艺造成基板粗糙度的差异, 粗糙度越大, 尖峰分布范围越广, 锡层分布越不均匀, 镀锡板的耐蚀性越差。

关键词: 镀锡板; 耐蚀性; 配辊方式

中图分类号: TQ153.1 文献标识码: A

Effect of different process conditions on the corrosion resistance of low tin content tinplate

Chen Yimin*, Sun Yu, Chang Shulin, Zhang Baolai, Mo Zhiying

(Shougang Jingtang United Iron and Steel Co., Ltd., Tinplate Division, Tangshan 063200, China)

Abstract: In order to improve the corrosion resistance of tinplate and better meet customer needs, the effects of cosolvent concentration, alloy layer thickness, passivation film thickness, and roller matching process on the corrosion resistance of tinplate with 2.8 g/m² tin layer were studied. The results show that the lower the concentration of cosolvent, the better the corrosion resistance of the tin plate with 2.8 g/m² plating layer. The thicker the alloy layer and passivation film, the better the corrosion resistance of the tinplate. Different roller matching processes can cause differences in substrate roughness. The larger the roughness, the wider the peak distribution range, the more uneven the tin layer distribution, and the poorer the corrosion resistance of the tinplate.

Keywords: tin plates; corrosion resistance; roller matching method

镀锡板因具有合适的强度、良好的焊接性、冲压性和美观性, 而广泛用于食品包装、化工、电子等领域^[1]。目前关于实验室模拟的软熔工艺、钝化工艺及电镀工艺等对镀锡板耐蚀性的影响较多。黄久贵等^[2-5]研究了软熔工艺对镀锡板耐蚀性的影响, 包信方等^[6-7]研究了基板形貌对镀锡板耐蚀性的影响, 指出低粗糙度的基板电镀后镀层分布更均匀, 耐蚀性更好。另外, 镀液中的添加剂和锡泥软熔工艺中镀锡

板表面的氧化物生长和涂漆烘烤工艺也对镀锡板的耐蚀性有一定影响^[8-10]。但目前关于镀锡板实际生产过程中各工艺对镀锡板耐蚀性的影响研究较少。本文从实际生产过程中配辊工艺、助溶剂浓度、合金层厚度以及钝化膜厚度等方面对 2.8 g/m² 锡层的镀锡板耐蚀性的影响进行了研究, 通过中性盐雾试验和电化学阻抗对镀锡板耐蚀性能进行了评价和验证。

收稿日期: 2022-08-08

修回日期: 2023-03-21

*通信作者: 陈艺敏(1991—), 女, 硕士, 中级工程师, email: chenymindx@163.com

1 试验

1.1 镀锡板制备流程

所有实验样板均为某钢厂镀锡板生产线自产钢板,镀锡量均为 2.8 g/m^2 ,尺寸 $9\text{ mm}\times 15\text{ mm}$ 。镀锡板工艺流程为:基板制备→前处理(碱洗、酸洗)→电镀锡→助熔→软熔→钝化。

(1)基板制备:选用首钢T4-CA、T4-BA板,通过使用不同的平整工艺得到表面形貌不同的基板。

(2)前处理工艺:先使用碱洗液在温度 $75\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、阴极电流密度 2.5 A/dm^2 的条件下碱洗 5 s ,再用 45 g/L 硫酸去除氧化铁皮,温度 $45\text{ }^{\circ}\text{C}$,时间 5 s 。

(3)电镀锡工艺:采用甲基磺酸盐(MSA)体系,镀液组成和工艺条件为:甲基磺酸盐 50 mL/L ,抗氧化剂 20 mL/L ,添加剂 10 mL/L ,二价锡 15 g/L ,阴极电流密度 3.5 A/dm^2 ,温度 $45\text{ }^{\circ}\text{C}$,时间 5 s 。

(4)助熔:温度 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$,时间 1 s 。

(5)软熔:使用不同软熔温度软熔 1 s ,再置于 $85\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的去离子水中水淬 0.5 s 。

(6)钝化:重铬酸钠 25 g/L ,温度 $45\text{ }^{\circ}\text{C}$,时间 2 s 。

1.2 实验设备及测试方法

轮廓仪试验:采用布鲁克,GT-K光学轮廓仪测试镀锡板粗糙度,测试时干涉条纹垂直于轧制方向,粗糙度参数取3次平均值。

电化学阻抗谱测试:采用AutoLab电化学工作站测试,测试时采用三电极体系,其中工作电极为不同工艺处理的镀锡板,饱和甘汞电极(SCE)为参比电极,铂片为辅助电极。测试溶液为 3.5% 的NaCl溶液,振幅 10 mV ,频率范围 $100\text{ kHz}\sim 10\text{ mHz}$ 。

中性盐雾试验:盐雾腐蚀在YWX/F-150盐雾试验箱中进行,中性盐雾(pH 6~7): 5% 氯化钠盐水溶液、温度 $35\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

扫描电镜(SEM)测试:采用ZEISS EVO-18型扫描电镜的背散射模式,放大1000倍观察镀锡板镀层表面形貌。采用电镜附带的X-MAX能谱仪进行锡的质量分数测试,每个样品测试3~7个点。

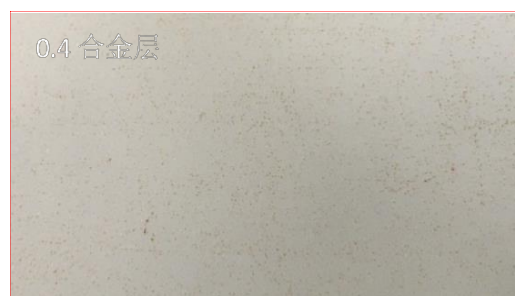
2 结果与讨论

2.1 不同合金层厚度的镀锡板中性盐雾腐蚀结果

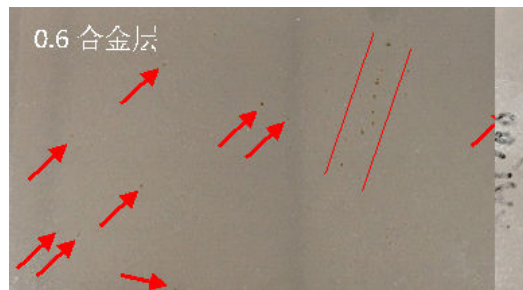
本文通过调整软熔温度(265 、 275 和 $285\text{ }^{\circ}\text{C}$)得到 0.4 、 0.6 和 1.1 g/m^2 三种合金层厚度的镀锡板,软熔时间一定,均为 1 s 。固化除合金层厚度以外所有

生产工艺条件,酸洗浓度 45 g/L ,钝化膜范围 $4.24\sim 4.46\text{ mg/m}^2$,粗糙度范围 $0.33\sim 0.35\text{ }\mu\text{m}$ 。

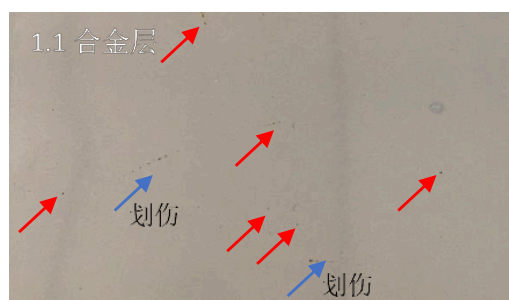
结合中性盐雾实验来分析不同合金层厚度镀锡板的腐蚀情况,如图1所示。



(a) $265\text{ }^{\circ}\text{C}$, 0.4 g/m^2



(b) $275\text{ }^{\circ}\text{C}$, 0.6 g/m^2



(c) $285\text{ }^{\circ}\text{C}$, 1.1 g/m^2

图1 不同合金层的镀锡板中性盐雾3.5 h后锈蚀情况
Fig.1 Rust condition of tinplates with different alloy layers after 3.5 h neutral salt spray

可以看出, 0.4 g/m^2 合金层的样板整板面深浅不一的锈点可见, 0.6 g/m^2 合金层样板可观察到较少的锈点,轻微锈点用放大镜才可观察到, 1.1 g/m^2 合金层的样板锈蚀程度最轻,有个别清晰可见的锈点。结果表明,对于 2.8 g/m^2 锡层的镀锡板,随着合金层厚度的增加,镀锡板的耐腐蚀性增强。主要软熔时

间一定,随着软熔温度的提高,合金层增厚的同时,所得镀锡板合金层的稳定电位也随之升高,从而镀锡板不易发生腐蚀,其耐蚀性也越好^[2]。

2.2 不同钝化膜厚度的镀锡板中性盐雾腐蚀结果

选取钝化电流密度梯度分别为0.5、1.0、2.0和3.0 As/dm²,进行镀锡工艺在线实验,以获得不同钝化膜厚度的镀锡板。同时固定除钝化电流以外所有生产工艺条件,合金层厚度0.8~1.1 g/m²,酸洗浓度45 g/L,粗糙度范围0.62~0.68 μm。从表1可以看出,随着电流密度的增加,钝化膜厚度增加,当钝化电流达到3.0 As/dm²时,钝化膜厚度增加减缓。而当电流密度继续增大时,钝化膜厚度会先增大后减

小^[11]。图2和表1列出了中性盐雾3.5 h后样板锈蚀情况,可以看出,钝化电流密度为0.5 As/dm²和1.0 As/dm²的样板锈蚀情况基本相同,且锈点最大,锈点数量分别为90和83个;钝化电流密度为2.0 As/dm²和3.0 As/dm²的样板锈蚀情况较轻,侧光下轻微可见,数量较少,分别为60和46个。

本次实验结果表明,对于2.8 g/m²锡层的镀锡板,钝化电流密度越大,镀锡板表面的钝化膜越厚,耐蚀性越强,这是因为钝化膜中的铬含量对膜的表面张力影响很大,铬含量越高,镀锡层的耐蚀性越好^[12]。

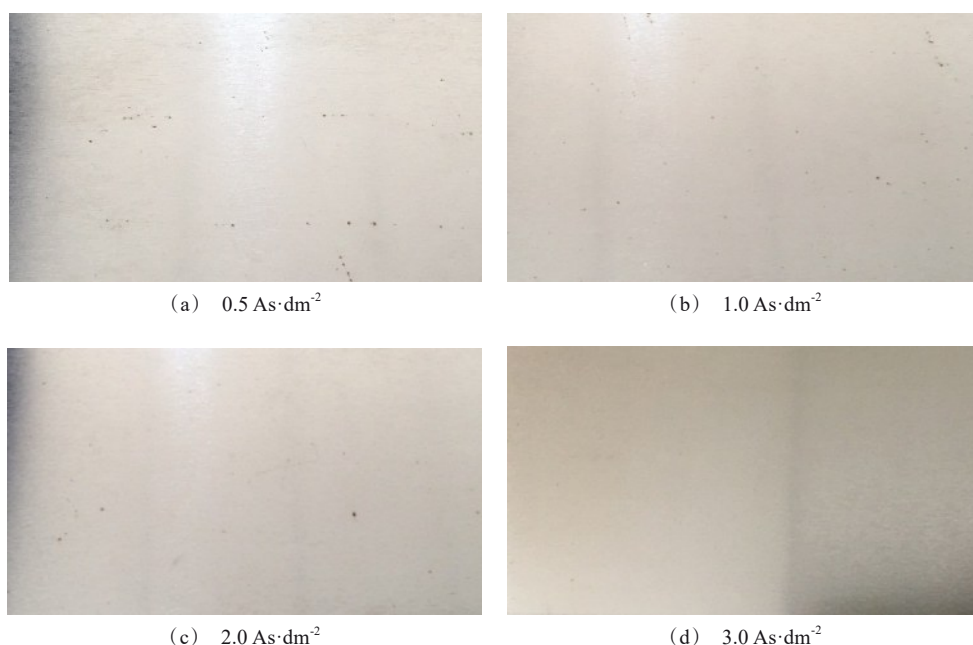


图2 不同钝化膜厚度的镀锡板中性盐雾3.5 h后锈蚀情况

Fig.2 Rust condition of tinplates with different thickness of passivation film after 3.5 h neutral salt spray

表1 不同钝化膜厚度的镀锡板中性盐雾3.5 h后样品锈点统计

Tab.1 Rust point statistics of tinplates with different thickness of passivation film after 3.5 h neutral salt spray

钝化电流密度/ (As·dm ⁻²)	上钝化膜厚度/ (mg·m ⁻²)	下钝化膜厚度/ (mg·m ⁻²)	肉眼可见锈点 数量/个	锈点大小
0.5	3.08	3.07	90	较大
1.0	3.98	4.05	83	较大
2.0	4.88	4.68	60	小
3.0	5.01	4.98	46	微小
4.0	5.05	5.00	—	—
5.0	5.03	5.01	—	—

2.3 不同助溶剂浓度对镀锡板表面锡层分布影响

固化除助溶剂浓度以外的所有生产工艺条件。图 3 为使用 0 mL/L(水助熔)、5 mL/L 和 15 mL/L 助溶剂浓度的放大 1000 倍的 SEM 图。从表面锡层的形貌可以直观地看出,随着助溶剂浓度的增加,锡层在基板上的连续性降低,水助熔镀锡板最小锡含量 20.53%,对基板的覆盖面连续且相对均匀,使用助

溶剂 5 mL/L 的镀锡板最小锡含量 3.87%,基板的峰值处锡层连续性明显降低,使用 15 mL/L 助溶剂的镀锡板最小锡含量 1.02%,基板峰值处锡层有断层。由 SEM 图对比可以看出,对于 2.8 g/m²低锡层镀锡板使用水做助熔剂时降低了软熔过程中峰值处锡的流平性,提高了峰值处锡层含量,减少了漏铁概率,从而提高了镀锡板的耐蚀性。

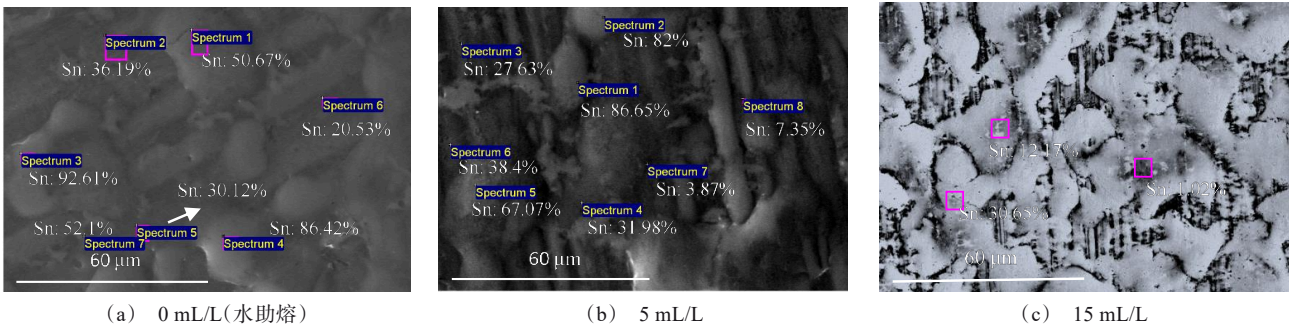


图 3 不同助溶剂浓度下锡层分布情况
Fig.3 Distribution of tin layer under different cosolvent concentrations

2.4 不同的配辊工艺对镀锡板耐蚀性的影响

选取三种镀锡板常用的配辊工艺生产的镀锡板,来研究配辊工艺对镀锡板耐蚀性的影响。除配

辊工艺条件外,固化其它实验条件,结果如表 2 所示。

表 2 不同配辊工艺镀锡板生产条件

Tab.2 Production conditions of tinplate with different roll matching process

编号	平整机配辊	酸洗浓度/ (g·L ⁻¹)	助熔剂浓度/ (mL·L ⁻¹)	上粗糙度/ μm	上锡层厚度/ (g·m ⁻²)	上合金层厚度/ (g·m ⁻²)	上钝化膜/ (mg·m ⁻²)
样品 1	3.50/3.70	45	0	0.71	2.63	0.8	4.49
样品 2	3.50/3.50	45	0	0.67	2.58	0.8	4.58
样品 3	1.66/0.95	45	0	0.60	2.84	0.8	4.94

2.4.1 镀锡板表面粗糙度轮廓

针对三种不同的配辊工艺进行轮廓检测,结果如表 3 和图 4 所示。

表 3 粗糙度参数

Tab.3 Roughness parameter

样品编号	$R_a/\mu\text{m}$	$R_p/\mu\text{m}$	$R_v/\mu\text{m}$	$(R_p-R_v)/\mu\text{m}$	R_{sk}
样品 1	0.95	3.98	-4.49	8.47	-0.07
样品 2	0.88	3.60	-4.84	8.44	-0.07
样品 3	0.71	3.09	-3.47	6.57	-0.02

粗糙度指标区别较大的为表面粗糙度算数平均值 R_a 、轮廓最大峰值 R_p 、最大轮廓谷值 R_v 。样品 1 表面粗糙度 R_a 的平均值比样品 2 大 70 nm,样品 2 的粗

糙度 R_a 比样品 3 大 170 nm。前两者的轮廓偏斜度 R_{sk} 较小-0.07,表明高度分布相对于平均面偏上。从结果对比来看,3.50/3.70 和 3.50/3.50 两种配辊工艺的镀锡板最大峰值 R_p 大且最大峰高最小谷深差值较大说明表面尖峰高度大且分布广,同时最大峰高最小谷深差值小说明 1.66/0.95 配辊镀锡板粗糙度更均匀,带钢锡层分布相对也更均匀。

2.4.2 不同配辊工艺条件下的镀锡板中性盐雾腐蚀结果

结合中性盐雾实验来观察镀锡板耐蚀性,结果如图 5、图 6 所示。可以看出,3.5 h 后三个样品均开始出现锈点。其中,样品 1 锈点最明显,样品 2 锈点

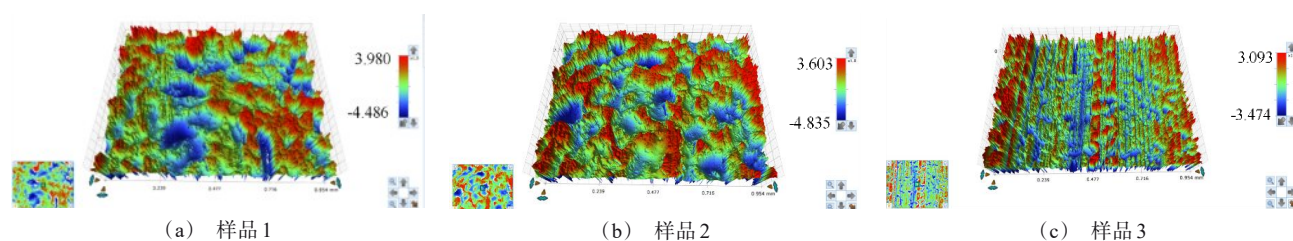


图4 不同配辊工艺轮廓仪实验结果

Fig.4 Results of different roller profile

明显但相对样品1少,而样品3锈点数量较少且不明显。中性盐雾箱保存12 h后,仍然是样品1锈蚀最严重,锈点最大,样品3最少。

中性盐雾结果表明,不同的配辊工艺造成基板粗糙度的差异,粗糙度越大,镀层经软熔后不能完全

致密的覆盖基板^[1],粗糙度越大,尖峰分布范围越广,局部基板表面锡层较薄,当锡量较低时,锡集中在轧制谷底沉积,导致锡层覆盖不均匀,从而影响了合金层的致密性,进而影响了镀锡板的耐蚀性。

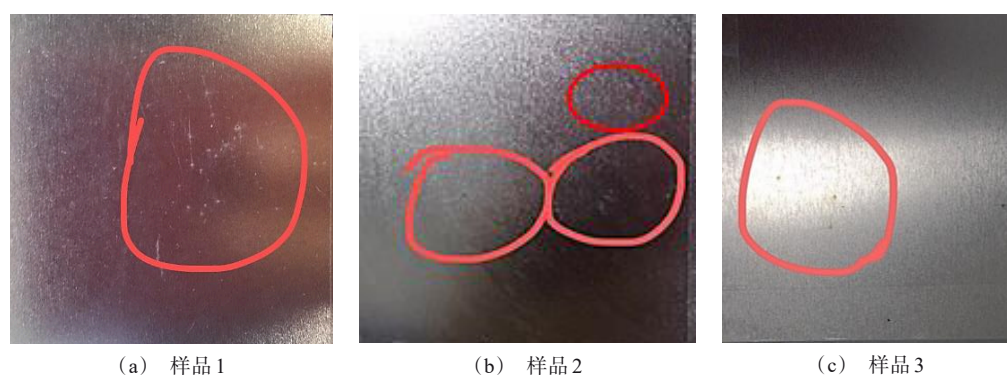


图5 中性盐雾箱保存3.5 h样板锈蚀情况

Fig.5 Rust condition of the sample plates after 3.5 h storage in neutral salt spray tank

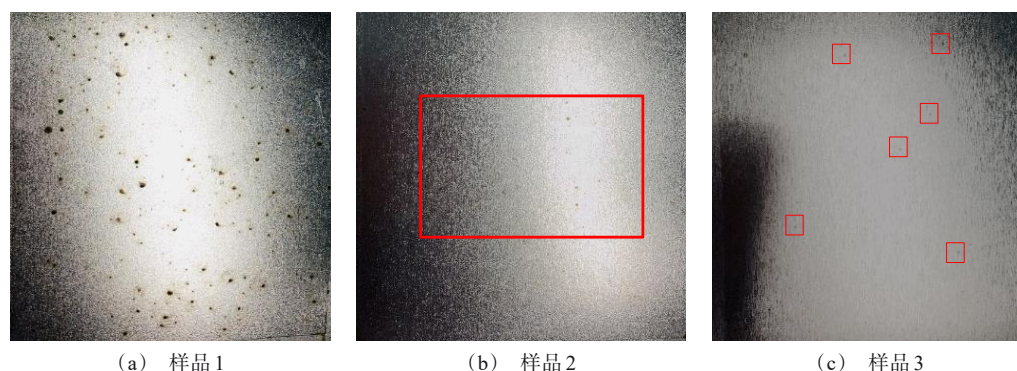


图6 中性盐雾箱保存12 h后样板锈蚀情况

Fig.6 Rust condition of the sample plates after 12 h storage in neutral salt spray tank

2.4.3 镀锡板电化学实验

通过交流阻抗实验验证2.4.2中三种镀锡板的

耐蚀性,交流阻抗谱如图7所示。三种镀锡板的耐蚀性曲线在低、高频区均存在明显差异,镀锡板电化

学阻抗半径样品 3 > 样品 2 > 样品 1, 说明耐蚀性强弱顺序为样品 3 > 样品 2 > 样品 1, 与上述盐雾试验结果一致。1.66/0.95 配辊的镀锡板粗糙度小且更均匀, 带钢锡层覆盖率好, 分布相对更均匀。

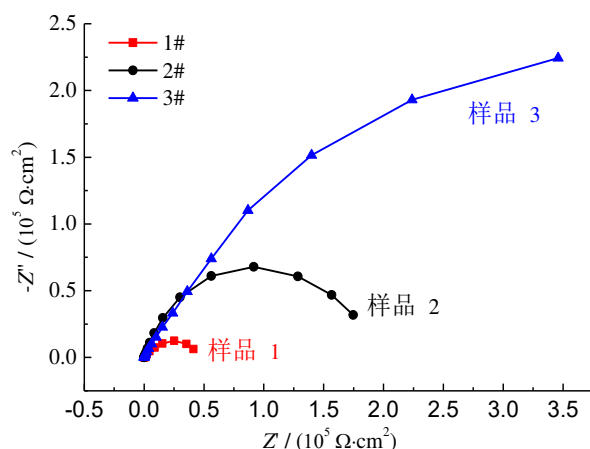


图 7 三种镀锡板的交流阻抗图
Fig.7 AC impedance diagrams of three tinplates

3 结论

(1) 对于 2.8 g/m² 锡层的镀锡板, 随着合金层厚度的增加, 镀锡板的耐腐蚀性增强。

(2) 对于 2.8 g/m² 锡层的镀锡板, 钝化电流密度越大, 镀锡板表面的钝化膜越厚, 耐蚀性越强。

(3) 对于 2.8 g/m² 镀层的镀锡板, 不同的配辊工艺造成基板粗糙度的差异, 粗糙度越大, 镀层经软熔后不能完全致密的覆盖基板, 尖峰分布范围更广, 局部基板表面锡层较薄, 当锡量较低时, 锡集中在轧制谷底沉积, 导致锡层覆盖不均匀, 从而影响了合金层

的致密性, 进而影响了镀锡板的耐蚀性。

参考文献

- [1] 李俊. 生产镀锡原板的冶金工艺控制原理[J]. 宝钢技术, 1998(4): 40-44.
- [2] 黄久贵, 李宁, 蒋丽敏, 等. 软熔条件对镀锡板合金层组织及其耐蚀性的影响[J]. 上海金属, 2004, 26(3): 19-22.
- [3] 陈春海, 薛昊. 软熔处理工艺对镀锡板耐蚀性的影响[J]. 辽宁化工, 2020, 49(9): 1066-1068, 1135.
- [4] Gines M J L, Benitez G J, Egli W, 等. 镀锡后软熔过程中 Fe - Sn 合金层的形成[J]. 世界钢铁, 2006, 6(1): 15-20.
- [5] 王熙禹, 黎德育, 李宁, 等. 软熔参数和基板对镀锡板锡铁合金层性能的影响[J]. 电镀与涂饰, 2019, 38(24): 1349-1356.
- [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] 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): 5-8.
- [8] 齐国超, 于晓中, 安成强, 等. 感应软熔工艺对镀锡板耐蚀性的影响[J]. 材料与冶金学报, 2005, 4(3): 233-236, 252.
- [9] 郑振, 黄久贵, 李兵虎, 等. 软熔工艺对镀锡板孔隙率的影响[J]. 材料保护, 2012, 45(9): 35-38.
- [10] 曾林, 李宁, 黎德育, 等. 镀锡板钝化膜影响涂漆附着力的 XPS 分析[J]. 材料保护, 2011, 44(2): 64-66.
- [11] 单雪飞. 低锡量镀锡板耐蚀性影响因素研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2019.
- [12] 黄久贵, 李宁, 蒋丽敏, 等. 镀锡板耐蚀性研究及进展[J]. 电镀与环保, 2003, 23(6): 5-9.