

不同除油工艺制备 K 板及性能研究

张红领 张旭明 黎羽广 郑秋文 龚李丽

百色学院 广西 百色 533000

【摘要】镀锡 K 板是镀锡板中的高质量产品,在酸性食品包装领域具有广阔的市场,市场对产品的要求越来越高,提高 K 板性能的研究就十分有意义。本文采用扫描电镜、Tafel 测试、盐雾测试、抗硫测试等,研究了 MRT-4CA 原板除油工艺中除油时间、除油电流密度、除油温度对 K 板性能的影响。结果表明,在除油时间为 70s、电流密度为 $3\text{A}/\text{dm}^2$ 、除油温度为 55°C 和 65°C 时除油效果最好,原板的表面性质更均一、耐腐蚀性最佳。

【关键词】除油工艺; 镀锡 K 板; 耐腐蚀性

镀锡板是两面镀有纯锡的冷轧薄钢板或钢带,主要应用于罐装食品和饮料的包装。在镀锡产品中, K 板是一种高档产品,指镀层厚度为 $5.6\text{g}/\text{m}^2$ 以上的镀锡板。电解除油,作为镀锡板生产过程中的第一道工艺,主要通过碱性溶液中对原板进行电解处理,待处理原板可为阴极或阳极,电化学除油除了具有化学除油的皂化与乳化作用外,还具有电化学作用。试验中采用的电解除油液为汉高 N300 浓缩除油液稀释后的溶液,采用单因素设计的方法来研究电解除油最佳工艺条件。

1 实验

本实验所采用的电镀锡原板首钢冷轧电镀锡机组所生产的一次冷轧连续退火 MR T-4 CA 低碳钢板,原尺寸 $70\text{mm} \times 100\text{mm}$,厚度为 0.17mm 。

电镀锡工艺采用弗洛斯坦体系,所用镀锡液药品 Ronastan TP-G7 Acid、Ronastan Tin、Ronastan TP-G7 Makeup、Ronastan TP-G7 Anti-oxidant 均取自某钢厂。

电化学阻抗谱测试

EIS 测试采用 SCE 为参比电极, Pt 电极为辅助电极,在 3.5% 的 NaCl 溶液中,于研究电极开路电位稳定后,在自腐蚀电位下进行测试,激励信号是幅值为 5mv 的正弦波,测量频率范围为 $10^6 \sim 10^{-2}\text{Hz}$ 。电化学工作站为 CHI760C,阻抗测试结果采用 ZsimpWin 软件进行拟合。

Tafel 曲线的测定

采用三电极体系,以饱和甘汞电极 (SCE) 为参比电极,以铂电极为辅助电极,采用电化学工作站 CHI760C

测定镀锡板的极化曲线。扫描速率为 $5\text{mV}/\text{s}$,扫描范围为 $-0.25 \sim +0.25\text{V}$,电解液为 3.5% 的 NaCl 溶液。

中性盐雾试验

对于每一种钝化液,取三片试片进行钝化处理,以保证试验的平行性,将处理过的试片放入盐雾箱中进行中性盐雾试验,以表征钝化膜的耐蚀性,本实验中采取的盐雾实验为符合国家标准的中性盐雾实验 (NSS 实验),根据钝化板不同的腐蚀程度,对钝化板的耐蚀性进行评级,并用扫描仪扫描记录,试片的腐蚀程度越低,则耐蚀性越好。通过对钝化膜的腐蚀程度的分析比较,确定较好的钝化工艺。

合金层 ATC 值测试

ATC 试验是一种电化学操作,它测定的是在无氧条件下纯锡电极和 FeSn_2 合金电极 (此合金电极是将镀锡板表面的纯锡层除去而制成的) 在天然果汁介质中流过的藕合电流的大小。获得结果可评价合金层对于基体覆盖的完整性情况,这种测试结果与食品罐的寿命关系密切,可用来推测罐的寿命,同时也能表征其耐蚀性情况。

2 结果与讨论

2.1 不同电解除油电流密度对 K 板性能的影响

使用单因素法研究不同电解除油密度这一参数对镀锡 K 板性能的影响,其他因素,调节电解除油电流密度,对 MR T-4 CA 原板进行双面阴极电解除油,电镀完成后,对各条件下电镀锡板进行测试,确定最佳电解除油电流密度。

2.1.1 不同电解除油电流密度镀锡层的形貌

对不同电解除油电流密度下镀锡板的镀锡层进行电镜扫描测试,锡层微观放大 1000 倍的图像对比如图 1 所示。根据电镜扫描图像显示,在不同碱洗电流密度下

作者简介:张红领 (1984.10-) 女,汉族,河北衡水人,学士,助理工程师,研究方向:冶金化学分析。

张旭明 (1978.08-) 男,汉族,内蒙赤峰人,博士,工程师,研究方向:金属表面防护。

3A/dm² 的镀锡片镀层最平整均匀, 锡晶粒度较小, 结合致密, 此时镀锡板外观形态和耐蚀性能最好。

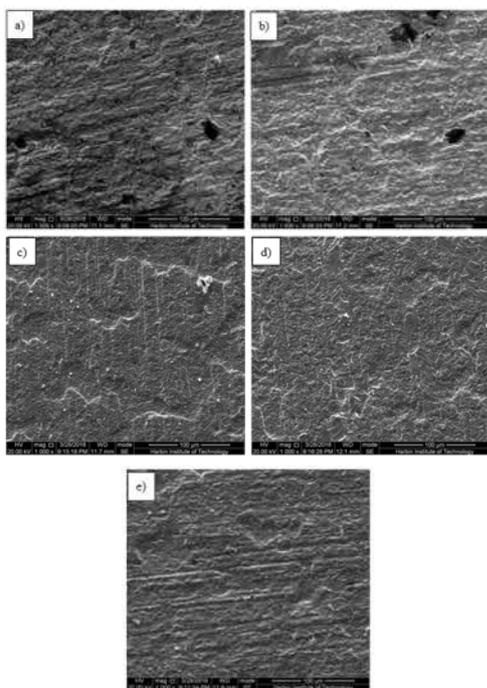


图 1 不同电解除油电流密度镀锡层的 SEM 形貌

a) 1 A/dm²; b) 2 A/dm²; c) 3 A/dm²; d) 4 A/dm²; e) 5 A/dm²

2.1.2 不同电解除油电流密度镀锡板性能检测 Tafel 曲线测试

对不同电解除油电流密度下镀出的镀锡板进行 Tafel 曲线的测试, 测试结果如图 2 所示。通过分析各曲线得到各电解除油电流密度下镀锡板腐蚀电流和腐蚀电位如表 1 所示。从热力学角度可对测试结果进行一定分析, 电流密度为 3A/dm² 时镀锡层腐蚀电流最小, 腐蚀电位最正, 具有最佳耐腐蚀性能。从理论出发, 电流密度的选择应使析出气泡的数目得到确保, 以使能机械撕裂油污、剥离电极表面的同时, 又能让碱洗也得到充分搅动。一定程度上提高电化学除油的电流密度能加快除油速度, 使生产效率得以提高, 但过高的电流密度, 会导致阴极除油出现渗氢作用, 这样增加了电能耗费。

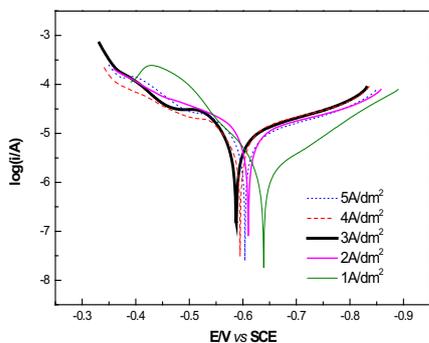


图 2 不同电解除油电流密度镀锡板的 Tafel 测试结果

表 1 不同电解除油电流密度镀锡板 Tafel 曲线分析结果

电解除油电流密度 (A/dm ²)	腐蚀电位 (V vs SCE)	腐蚀电流 (10 ⁻⁵ A)
1	-0.639	3.143
2	-0.610	2.604
3	-0.588	0.1951
4	-0.595	2.320
5	-0.604	2.164

盐雾测试结果与讨论

对不同电解除油电流密度下的镀锡板进行时长 96H 的中性盐雾试验, 试验时间需要能够足够保持长度, 以使得耐蚀性能较好的镀锡 K 板在实验过程中不同工艺条件的镀锡板出现不同程度的腐蚀情况, 以此可能辨别和比较出在这些不同的工艺条件下的优越区别。

在盐雾试验后洗净吹干后扫描试验镀片, 得到结果如图 3 所示。由盐雾试验结果可以看出, 11.2g/m² 镀锡量的镀锡板进行长时间耐盐雾试验, 腐蚀效果仍不明显。但可以看出随着电解除油电流密度过小时 (1A/dm²), 镀锡板耐蚀性最差, 受到腐蚀情况最为严重。

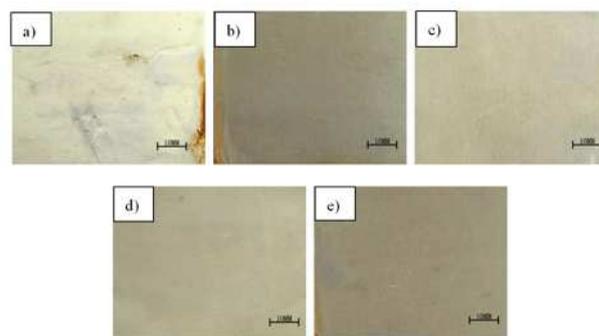


图 3 不同电解除油电流密度下镀锡板耐盐雾试验图

a) 1 A/dm²; b) 2 A/dm²; c) 3 A/dm²; d) 4 A/dm²; e) 5 A/dm²

镀锡板 ATC 值 ISV 值和抗硫与漆膜附着力的测试

对 11.2g/m² 和 15.1g/m² 的不同除油电流密度的镀锡板进行 ATC 值的测试, 结果见表 2。

表 2 不同除油电流密度下镀锡板的 ATC 值

镀锡量	未除油	3A/m ²	5A/m ²
11.2g/m ²	0.15 μ A/cm ²	0.08 μ A/cm ²	0.05 μ A/cm ²
15.1g/m ²	0.08 μ A/cm ²	0.08 μ A/cm ²	0.07 μ A/cm ²

从结果分析可知, 未除油镀锡板 ATC 值明显高于除油后的, 主要是由于基板表面残留在软熔过程中影响合金层的形成, 影响合金层的质量和致密性导致其 ATC 值偏高, 耐蚀性差。随着除油电流密度的增加, 镀锡板的 ATC 值减小, 说明除油电流密度的增加会对基板表面产生影响, 从而使合金层更加致密。

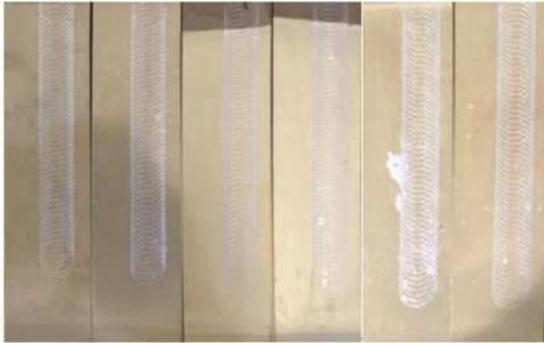


图 4 不同除油电流密度下镀锡板的漆膜附着力照片

图 4 从左到右分别为未除油, 除油 $3\text{A}/\text{m}^2$, 除油 $5\text{A}/\text{m}^2$ 的 $11.2\text{g}/\text{m}^2$ 的镀锡板和未除油, 除油 $3\text{A}/\text{m}^2$, 除油 $5\text{A}/\text{m}^2$ 的 $15.1\text{g}/\text{m}^2$ 的镀锡板的漆膜附着力照片, 从图中可以看出各种工艺下的漆膜附着力都比较好。

图 5 从左到右分别为除油 $1\text{A}/\text{m}^2$, 除油 $3\text{A}/\text{m}^2$, 除油 $5\text{A}/\text{m}^2$ 的 $11.2\text{g}/\text{m}^2$ 的镀锡板进行抗硫测试后的照片。从图中可以看出对于不同除油电流密度来说镀锡板均未产生硫化斑点, 说明除油电流密度对于镀锡板抗硫性能无影响。

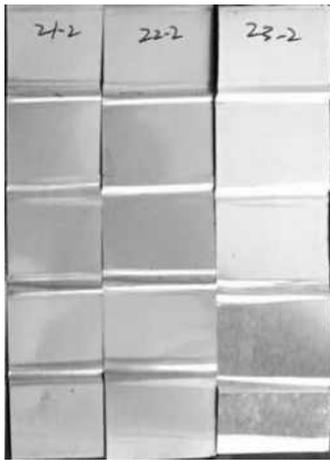


图 5 不同除油电流密度下镀锡板的抗硫照片

对 $11.2\text{g}/\text{m}^2$ 的不同除油电流密度的镀锡板进行 ISV 值的测试, 结果见表 3 所示, 从结果发现, 未除油的镀锡板的 ISV 值明显高于除油后的, 而除油电流密度为 $3\text{A}/\text{m}^2$ 与 $5\text{A}/\text{m}^2$ 的镀锡板的 ISV 值相差不大, 这是由于, 油污会导致锡层的漏镀或镀层减薄, 导致铁溶出值增加, 油污除净后随着电流密度的增加, ISV 值无明显变化。

表 3 不同除油电流密度下镀锡板的 ISV 值

除油电流密度 (A/m^2)	铁溶出值 ($\mu\text{g}/\text{in}^2$)
0	5.17
3	1.44
5	1.38

2.2 不同电解除油温度对 K 板性能的影响

使用单因素法研究不同电解除油温度这一参数对镀锡 K 板性能的影响, 控制其他参数, 调节电解除油温度, 对 MR T-4 CA 原板进行双面阴极电解除油, 电镀完成后, 对各条件下电镀锡板进行性能测试, 以确定最佳电解除油温度。

2.2.1 不同电解除油温度下镀锡层的形貌

对镀锡层进行电镜扫描, 锡层微观放大 1000 倍的图像对比如图 6 所示。由图看出, 温度为 55°C 、 65°C 时, 镀层表面形貌较 35°C 、 45°C 更加平整均一, 具有更少的伤痕和坑迹, 且表面均一性更好。

不同温度这一工艺条件下的电镀锡板在微观形貌上的差别一方面原因来自于, 因为随着溶液温度升高时, 电极反应活化能降低, 反应速度加快, 乳化作用增强, 从而提高除油温度, 在同样时间下除油效果更好。另一方面, 温度的升高, 使得原板表面活性增强, 对于进一步的电解酸洗和电镀过程中的反应具有较大的促进作用。

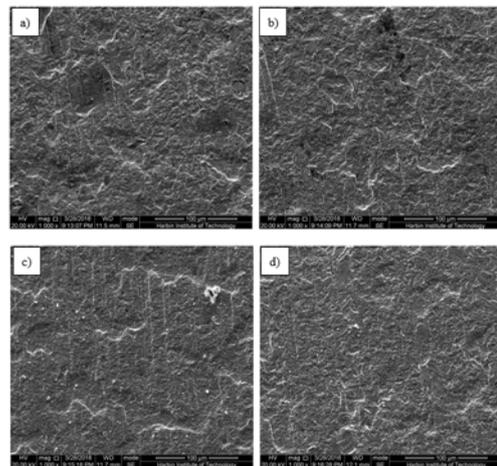


图 6 不同电解除油温度镀锡层的 SEM 形貌

a) 35°C ; b) 45°C ; c) 55°C ; d) 65°C

2.2.2 不同电解除油温度下镀锡板性能检测

Tafel 曲线测试

对不同电解除油温度下镀出的镀锡板进行 Tafel 曲线的测试, 测试结果如图 7 所示。通过分析得到各电解除油温度下镀锡板腐蚀电流和腐蚀电位如表 4 所示。

表 4 不同电解除油温度镀锡板 Tafel 曲线分析结果

电解除油温度 ($^\circ\text{C}$)	腐蚀电位 (Vvs SCE)	腐蚀电流 (10^{-5}A)
35	-0.652	3.004
45	-0.623	1.051
55	-0.599	0.2449
65	-0.616	0.5571

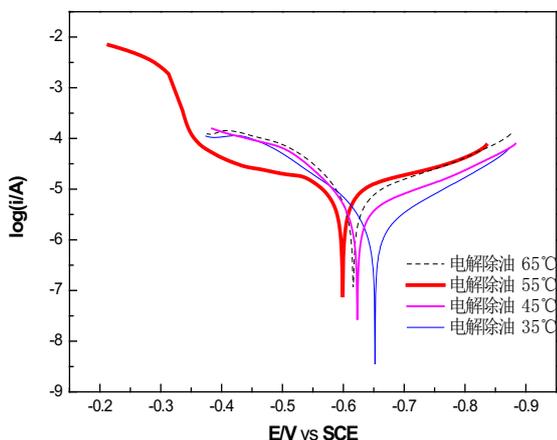


图 7 不同电解除油温度镀锡板的 Tafel 测试结果

由测试曲线和曲线分析数据可以得到，55℃的电解除油温度所镀出的锡板锡层腐蚀电位最正，腐蚀电流最低，从热力学角度，最具耐腐蚀性。

盐雾测试结果与讨论

对不同电解除油温度下的镀锡板进行中性盐雾试验，洗净吹干后扫描试验镀片，得到结果如图 8 所示。从盐雾试验结果可以看出，不同电解除油温度下，35℃、45℃、55℃、65℃腐蚀情况都不严重，其中 55℃、65℃条件下的镀片腐蚀情况最弱，耐腐蚀性最好。

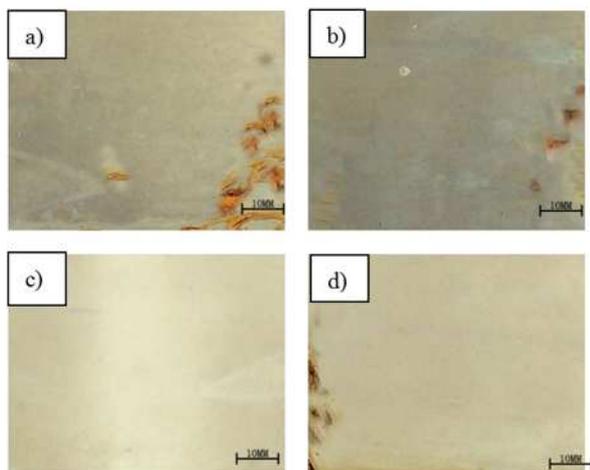


图 8 不同电解除油温度下镀锡板耐盐雾试验图

a) 35℃; b) 45℃; c) 55℃; d) 65℃

ATC 值, ISV 值和抗硫, 漆膜附着力的测试

对 11.2g/m² 和 15.1g/m² 的不同除油温度下的镀锡板进行测试，结果见表 5 所示。

表 5 不同除油温度下镀锡板的 ATC 值

镀锡量	35℃	55℃	70℃
11.2g/m ²	0.08 μ A/cm ²	0.06 μ A/cm ²	0.05 μ A/cm ²
15.1g/m ²	0.10 μ A/cm ²	0.05 μ A/cm ²	0.05 μ A/cm ²

从结果分析可知，随着除油温度的升高，镀锡板的 ATC 值明显下降，说明温度对清洗效果都很明显，但是

碱洗液温度的提高会增加能耗，所以需要选择一个合理的碱洗温度。

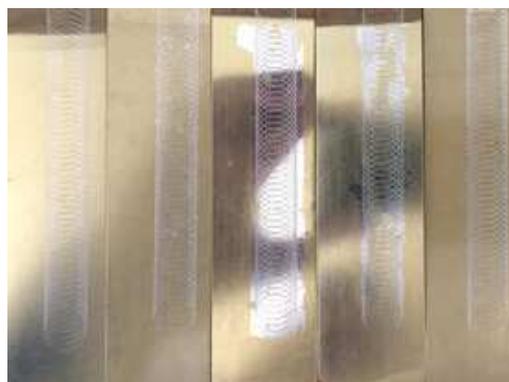


图 9 不同除油温度下镀锡板的漆膜附着力照片

图 9 从左到右分别为除油温度 55℃，70℃的 11.2g/m² 的镀锡板和除油温度 35℃，55℃，70℃的 15.1g/m² 的镀锡板的漆膜附着力照片，从图中可以看出漆膜附着力最差的是除油温度 35℃下的 15.1g/m² 的镀锡板为 4 级，说明除油液温度过低时，除油效果不佳，严重影响镀锡板的漆膜结合力。

图 10 从左到右分别为除油温度 35℃，55℃，70℃的 11.2g/m² 的镀锡板抗硫测试后的照片，从图中可以看出不同碱洗温度下的镀锡板均未产生硫化斑点，说明碱洗温度对镀锡板抗硫性能无影响。

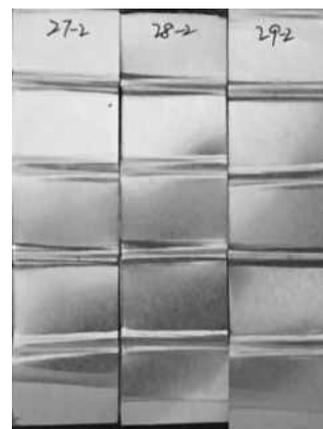


图 10 不同除油温度下镀锡板的抗硫照片

对 11.2g/m² 的不同除油温度下的镀锡板进行 ISV 值的测试，结果见表 6 所示，从结果发现，除油温度为 35℃时其 ISV 值高于除油温度为 55℃和 70℃，这是由于，温度过低导致除油效果较差，引起铁溶出值升高，而随着温度的升高除油剂的效率提高，表面更加洁净，铁溶出值逐渐降低。

表 6 不同除油温度下镀锡板的 ISV 值

除油温度 (℃)	铁溶出值 (μg/in ²)
35	3.17
55	1.39
70	1.02

3 结论

(1) 除油电流密度为 $3\text{A}/\text{dm}^2$ 时镀锡层腐蚀电流最小, 腐蚀电位最正, 具有最佳耐腐蚀性能。除油电流密度对漆膜附着力, ATC 值, ISV 值和抗硫性能影响不大。

(2) 除油温度在 55°C 和 65°C 时除油效果较好, K 板的耐蚀性较好, 除油温度低会使漆膜附着力下降, ISV 值增加, 对 ATC 值和抗硫性能影响不大。

【参考文献】

- [1] 孙学亮, 黄勇军, 梅华兴, 赵亚伟. 镀锡板生产中电镀工艺发展综述 [J]. 电镀与涂饰. 2015(07).
- [2] IE Long, CHEN Hongxing, XIE Yingxiu. Influence of reflow

processing conditions on the uniformity of the chromium passivation film on tinplate[J]. X Baosteel Technical Research. 2014(02).

- [3] 王帅, 郭忠诚, 陈步明, 周松兵, 赖耀斌. 镀锡的研究进展 [J]. 材料保护. 2014(05).

基金项目:

科研启动经费 081102015

2019 年地方高校国家级大学生创新创业训练计划项目 (项目编号: 201910609013)

2019 年地方高校国家级大学生创新创业训练计划项目 (项目编号: 201910609093)