

文章编号: 1004-0609(2003)05-1292-05

合金层白点的产生及其对镀锡板耐蚀性的影响^①

黄久贵¹, 李 宁¹, 周德瑞¹, 黎德育¹, Kurachi Mitsuo²

(1. 哈尔滨工业大学 应用化学系, 哈尔滨 150001; 2. Faculty of Engineering, Kyoto University, Kyoto 606-8283, Japan)

摘 要: 脱去镀锡板的自由锡层后, 在锡铁合金层的表面目视发现了大量沿轧制方向伸展的白点, 并且合金层的耐蚀性随着白点数量与覆盖面积的增加而下降。采用扫描电镜(SEM)观察了合金层的形貌, 用能谱(EDS)分析了白点与非白点处的成分, 结果发现: 白点处的合金层存在空洞, 且铁的含量高于非白点处的含量。将表面带有大量白点的合金层进行 14 d 的湿热实验后发现, 在白点的边缘以及小白点处容易生锈, 采用原子力显微镜(AFM)观察了锈点处的形貌, 并解释了发生这一现象的原因。通过实验室模拟和现场数据的分析, 找出了合金层表面白点产生的原因。

关键词: 白点; Sn-Fe 合金层; SEM; AFM; 耐蚀性

中图分类号: TG 171

文献标识码: A

镀锡板用于制作食品罐不仅有着悠久的历史, 而且具有不可取代的地位^[1, 2]。人们早在 1810 年就开始使用热浸镀锡板制造食品储藏容器, 而电镀锡钢板的生产则始于 1917 年^[3]。随着金属锡价格的升高以及从节约金属资源的角度出发, 在保证镀锡板有充分耐蚀性的同时, 减薄镀锡层的厚度与锡铁合金层的厚度已经成为必然的趋势^[4]。但是, 镀锡层与锡铁合金层厚度减薄之后, 镀锡板就容易发生腐蚀, 从而使镀锡板的应用受到限制^[5]。为了解决镀层减薄与耐蚀性下降之间的矛盾, 同时考虑到镀锡板耐蚀性主要受合金层的影响这一实际情况, 人们对镀锡板锡铁合金层进行了大量的研究^[6-9], 取得了许多实际成果。

为了研究镀锡板耐蚀性与合金层结构的关系, 本文作者收集了国内外多个厂家生产的镀锡板, 结果发现, 某厂提供的部分镀锡板在脱去自由锡层后, 在合金层表面目视发现了大量沿轧制方向伸展的白点。进一步的研究发现, 合金层的耐蚀性随着白点数量与覆盖面积的增加而下降。通过 SEM, EDS 和 AFM 测试以及湿热实验等分析了合金层表面白点对镀锡钢板耐蚀性的影响, 找出了白点产生的原因, 从根本上解决了其对镀锡钢板耐蚀性的影响这一难题。

1 实验

镀锡板取自于某钢厂, 镀锡板已经过软熔处

理, 每个面的镀锡量为 11.2 g/m^2 ; 自由锡层的脱除和合金-锡电偶(ATC 值)电流值的测试参见文献[10]; 镀锡板的耐蚀性用 ATC 值来评价。

采用 S-570 型扫描电子显微镜观察合金层的形貌; 用 TN-5502 型电子能谱仪测定合金层表面白点与非白点的成分; 湿热实验在相对湿度为 77.4% 的湿热箱中进行, 试片经过 14 d 的湿热实验后, 用 AFM 观察白点处锈点的形貌。

本实验采用的镀液为酸性硫酸盐型镀液, 电镀电流密度为 2 A/dm^2 , 电镀时间为 105 s; 电镀锡之后的软熔工艺采用电阻加热方式, 软熔温度为 $(265 \pm 5)^\circ\text{C}$, 软熔时间为 28 s。

2 结果与讨论

2.1 白点对合金层耐蚀性的影响

脱去某钢厂同一生产线上生产的 5 块不同镀锡板的自由锡层, 露出合金层后, 采用清华紫光股份有限公司生产的 6696-UQM 型扫描仪进行扫描, 所得到的图片如图 1 所示。由图 1 可以发现, 有 2 块镀锡板合金层表面存在着大量的白点, 表 1 所示是镀锡板合金层的 ATC 值测试结果。

从图 1 和表 1 可以看出: 图(a)和(b)所示表面无白点, 图(c)中表面的白点较少, ATC 值较低; 图(d)和(e)中表面有大量的白点分布, ATC 值很高且不合格。另外, 合金层的 ATC 值随着白点数量

① 收稿日期: 2002-09-28; 修订日期: 2003-01-02 作者简介: 黄久贵(1973-), 男, 博士研究生。
通讯联系人: 黄久贵, 博士研究生; 电话: 0451-86413721; E-mail: huangjg@hit.edu.cn

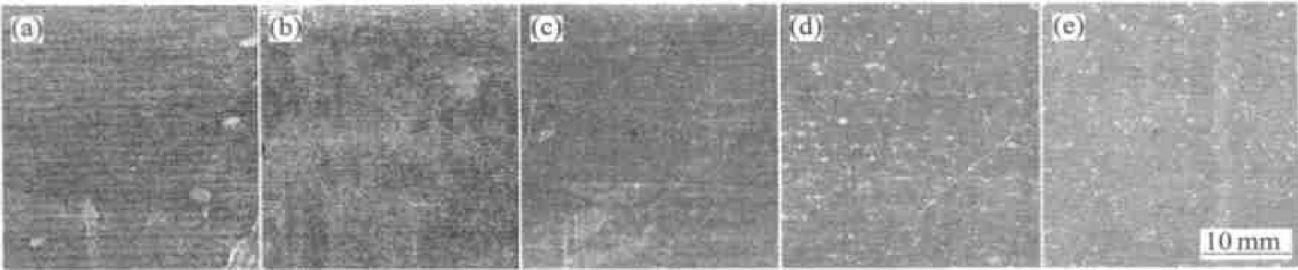


图 1 镀锡板合金层的扫描图像

Fig. 1 Scanning images of alloy layer surface with different ATC values
(a) -0.05 ; (b) -0.07 ; (c) -0.11 ; (d) -0.21 ; (e) -0.28

表 1 镀锡板合金层的 ATC 值

Table 1 ATC value of alloy layer

No.	a	b	c	d	e
$J/(10^{-6} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2})$	0.05	0.07	0.11	0.21	0.28

与覆盖面积的增加而增大, 这说明合金层表面白点很可能是影响镀锡钢板耐蚀性的一个重要因素。

2.2 白点对合金层组成及形貌的影响

为了验证合金层表面白点是否是影响镀锡钢板耐蚀性的一个重要因素, 在同一块镀锡板合金层表面有白点和没有白点处分别选取了 10 个点, 用 EDS 分析了这些点的成分, 然后计算它们的平均值, 测试结果如表 2 所示。

表 2 EDS 测试结果

Table 2 EDS testing results(mass fraction, %)

Spot	Fe	Sn
Alloy	78.41	21.59
White	82.74	17.26

从表 2 中可以看出, 白点处的合金层铁含量比非白点处铁含量高 4% 左右, 这说明白点处的合金层的铁基体露出较多。

为了验证白点处的合金层铁基体露出较多, 在扫描电镜下观察了合金层白点以及非白点处的形貌, 如图 2 所示。从图 2 可以看出, 白点处的合金层不连续, 出现空洞, 铁基体露出较多。而没有白点的地方, 合金层连续且没有出现空洞。这也证实了合金层表面白点的出现的的确降低了镀锡钢板的耐蚀性, 与 EDS 测试结果一致。

2.3 合金层表面白点处的腐蚀特性

将上面两组合金层表面带有大量白点的镀锡板放入湿热箱进行 14 d 的湿热实验后发现, 在白点的边缘以及小白点处有许多锈点生成, 而其他地方生

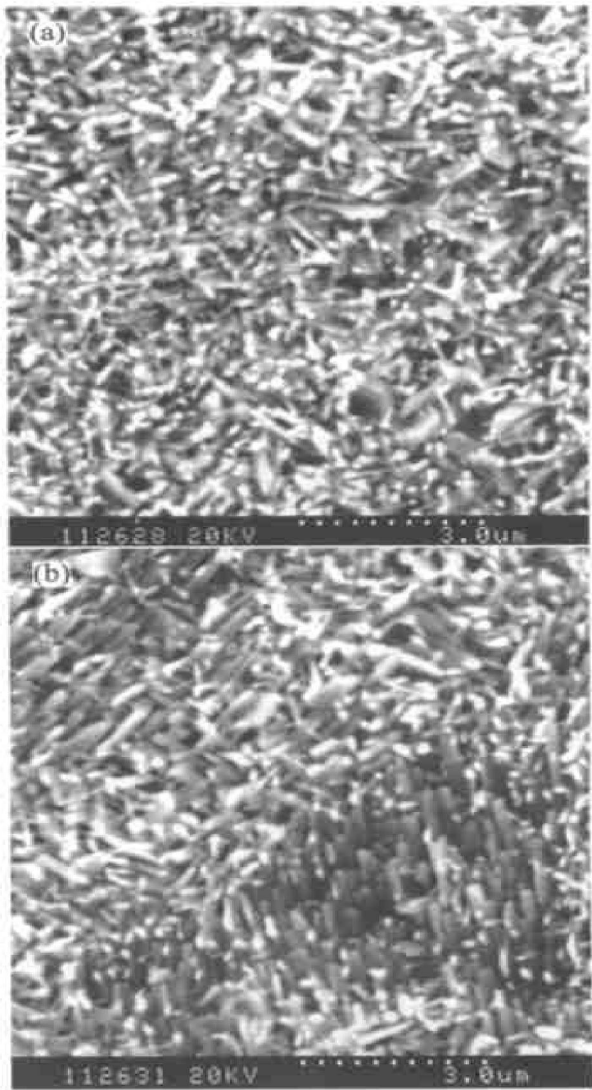


图 2 同一试片上非白点及白点处的 SEM 图像

Fig. 2 SEM morphologies of normal alloy layer(a) and white point (b)

锈很少, 这说明在白点的边缘以及小白点处容易发生腐蚀。

针对合金层表面白点生锈的地方, 实验中用 AFM 观察了该处的形貌, 图 3 所示是锈点处的平面图和立体图。

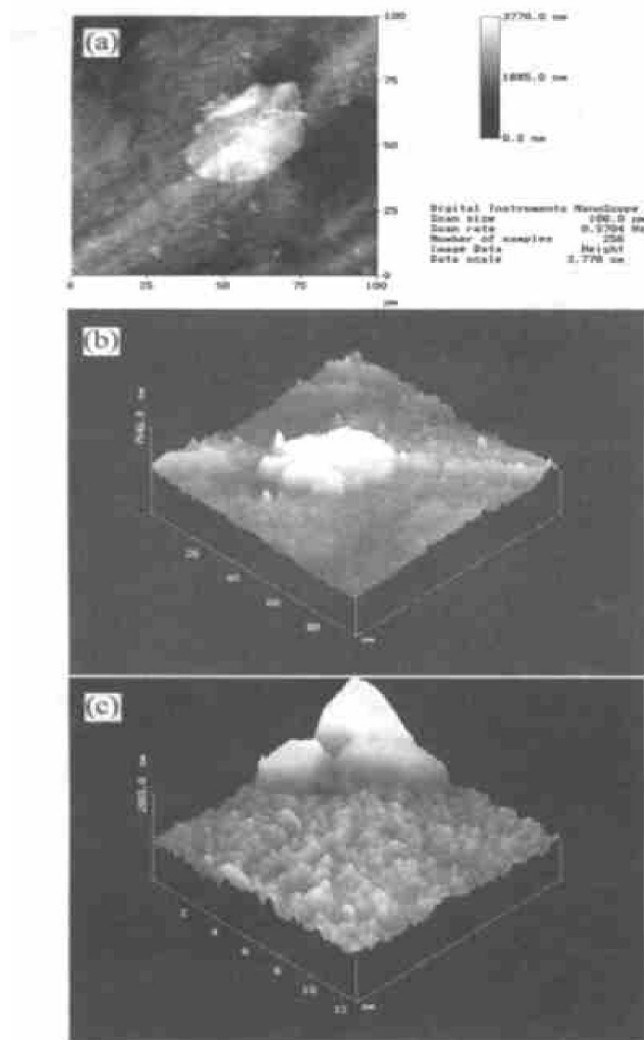


图 3 合金层表面锈斑的 AFM 图像

Fig. 3 AFM images of rust points on surface of alloy layer

- (a) —Plane figure of rust point in small white point;
 (b) —Stereogram of rust point in small white point;
 (c) —Stereogram of rust point in edge of white point

从图 3 可以看到, 在合金层空洞处和空洞边缘有锈生成, 这进一步说明有白点处的合金层更容易发生腐蚀。

2.4 合金层表面白点的边缘以及小白点处容易生锈的机理

从合金层表面的腐蚀产物来看, 这是一种典型的点蚀, 是由小阳极大阴极腐蚀电池引起的阳极区高度集中的局部腐蚀形式。相对于铁基体而言, 合金层是阴极性镀层^[11]。由金属腐蚀原理可知, 小阳极大阴极构成的电偶腐蚀产生的危害性最大, 并且增加阳极面积可以降低腐蚀速率, 这就是小白点处更易发生腐蚀的原因。此外, 由于在白点的边缘, 腐蚀电流较大以, 边缘的不均匀, 从而导致某一处易发生腐蚀, 一旦有腐蚀产物生成就会由于自催化

作用加速该处的腐蚀, 因此白点的边缘也极易发生腐蚀。

2.5 白点产生的原因

通过对先后生产出来的镀锡板合金层进行进一步的目视及显微镜观察后发现, 合金层表面白点的出现是有规律、周期性的, 其周期为 3 h 左右。在这一周期内, 白点的数目总是从无到有, 由少到多, 最后大量地在合金层表面出现, 这可能是某一工艺参数的变动引起的。实验证实合金层表面的白点是由于消泡剂的不连续添加引起的。

2.5.1 消泡剂对镀锡板合金层形貌的影响

实验中将消泡剂溶入水中配成一定浓度的溶液, 人为地将这种溶液用喷嘴以雾状形式喷在部分原板表面上, 然后进行一定程度的碱洗酸洗以及清洗后, 进行电镀、软熔, 脱去自由锡层后在扫描电镜下观察, 结果如图 4 所示。

由图 4 可以看出, 合金层并没有出现像图 2 那样的空洞, 镀锡原板表面有消泡剂与没有消泡剂时合金层的形貌也没有很大区别。另外, 合金层的表面也没有肉眼能看到的白点出现。因此, 认为合金层表面白点的出现并不是消泡剂本身造成的, 而很可能是泡沫中的油污粘附在镀锡原板表面所引起的。

2.5.2 原板轧制油对镀锡板合金层形貌的影响

实验中考察了轧制油污对合金层结构的影响, 实验方法同 2.5.1。图 5 所示为无油污和有油污时合金层的 SEM 图片。由图 5 可以看出, 油污的确能导致镀锡板合金层出现空洞。对比图 2(b) 与图 5(b) 也可以发现, 实验室进行的油污实验所得到的镀锡板合金层与现场提供的镀锡板合金层的空洞非常相似。

综上所述, 合金层表面白点是由于在电解碱洗过程中消泡剂的使用不当引起的。由于消泡剂是分批加入的, 当碱洗槽中的消泡剂消耗殆尽时, 液面的泡沫就会增加, 当镀锡原板从液面穿出时, 一部分泡沫就会粘附在原板表面, 破裂后在钢板上形成大量的雾点, 在经过导电辊时就被压成沿轧制方向伸展的椭圆形污点, 电镀锡之后这些污点被夹在锡层与原板之间。由于污点中含有一些原板轧制油污, 从而使得带钢在软熔过程中锡原子与铁原子之间的扩散受到阻滞, 最终导致在合金层表面出现沿轧制方向伸展的白点和空洞。

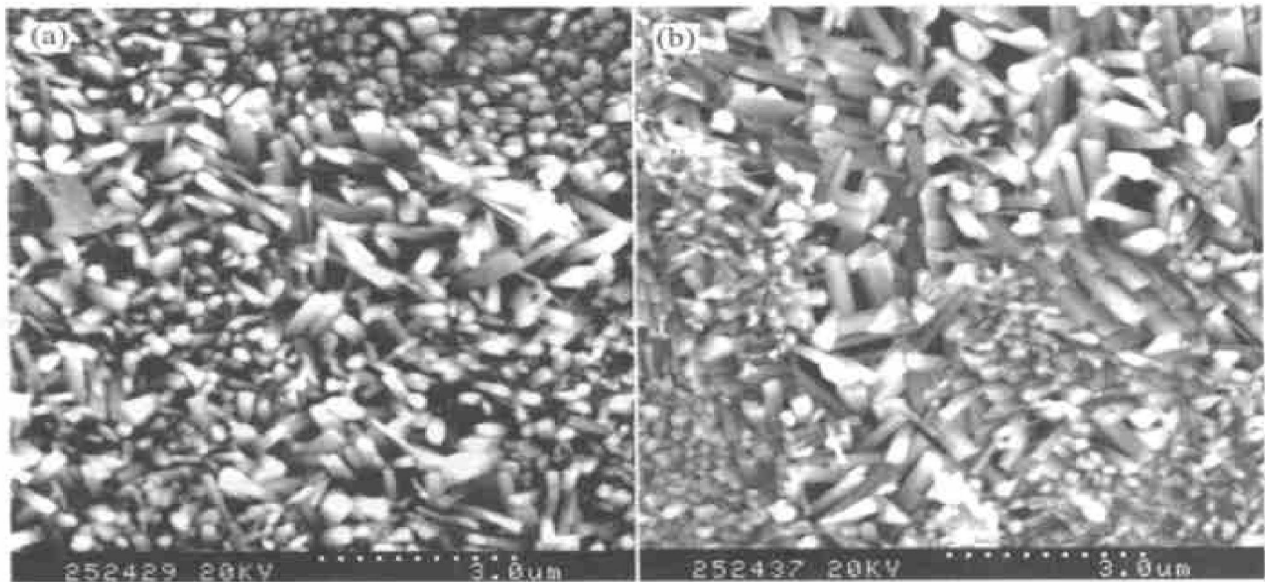


图 4 同一试片上有消泡剂及无消泡剂处的 SEM 图像

Fig. 4 SEM morphologies of alloy layer not contaminated by antifoaming agent(a) and contaminated by antifoaming agent(b)

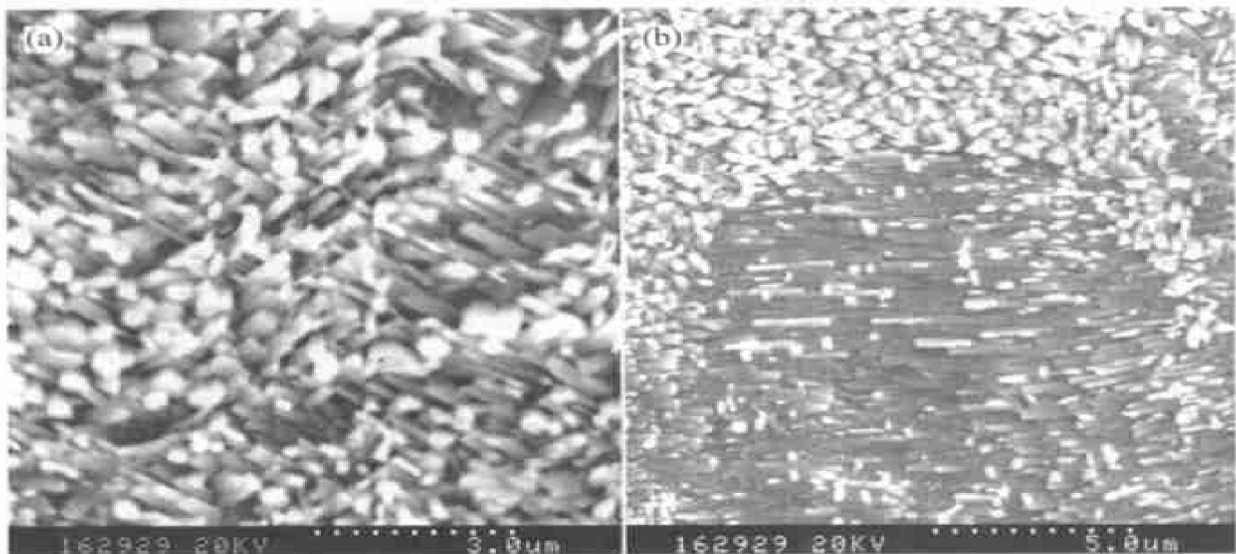


图 5 同一试片上有油污及无油污处的 SEM 图像

Fig. 5 SEM morphologies of alloy layer
(a) —Not contaminated by rolling oil; (b) —Contaminated by rolling oil

3 结论

1) 合金层表面白点是在电解碱洗过程中消泡剂的不连续添加所引起的。

2) 合金层表面白点的存在降低了镀锡钢板的耐蚀性, 表面白点越多, 合金层 ATC 值越高, 耐蚀性也越弱。

3) SEM, EDS 和 AFM 以及湿热实验的结果表明: 有白点的地方, 合金层不连续, Fe 基体露出较多, 且易于腐蚀; 而没有白点的地方, 合金层连续且没有出现空洞, 耐蚀性也较强。

REFERENCES

[1] Michael Carano. Tin plate[J] . Plating and Surface Finishing, 1998, 85(11): 66 - 67.

[2] Yfantis D, Yfantis A, Tzalas B, et al. A new chrome-free passivation method of tinplate used in the canning industry[J] . Corrosion, 2000, 56(7): 700 - 708.

[3] Education Committee. Technical History of Surface Treatment Steel Plate for Cans[M] . Tokyo: Iron & Steel Institute of Japan, 1998. 10. (in Japanese)

[4] Aoki F, Himeno M. Development of manufacturing process of tinplate with passivation film containing metallic

- chromium[J]. Metal Finishing, 1998, 96(1): 127 - 135.
- [5] Lu S F, Mount G R, McIntyre N S, et al. Use of image depth profiling SIMS for study of tinplate corrosion[J]. Surface and Interface Analysis, 1994, 21: 177 - 183.
- [6] Murphy T P. Research on tin-based coatings for steel [J]. Steel Times, 1994(11): 444 - 445.
- [7] Ohga T, Miyazaki H. Development of nonchromate-treated tinplate having excellent resistance to yellow staining and smudging [J]. Corrosion Engineering, 1997, 46(12): 771 - 776.
- [8] Aoki F, Himeno M, Kosumi F, et al. Tin, lead, tin-lead alloy plating[J]. Metal Finishing, 1998, 96(1): 310 - 319.
- [9] Ramamurthy S, Walzak T L, Lu S F, et al. Study of tinplate structure using imaging secondary ion mass spectrometry[J]. Surface and Interface Analysis, 1991, 17: 834 - 841.
- [10] 贡雪南, 王 林, 黄邦霖. 镀锡板 ATC 值与合金层之间的关系[J]. 宝钢技术, 1999(2): 30 - 32.
GONG Xue-nan, WANG Lin, HUANG Bang-lin. Relationship between tinplate ATC value and Sn-Fe alloy layer[J]. Baosteel Technique, 1999(2): 30 - 32.
- [11] Bastidas J M, Damborenea J J. An electrochemical study on the influence of oxygen in tinplate corrosion and inhibition[J]. Corrosion Science, 1990, 30(2/3): 171 - 182.

Effect of white point of alloy layer on corrosion resistance of tinplate and its generation

HUANG Jiur-gui¹, LI Ning¹, ZHOU Der-ri¹, LI De-yu¹, Kurachi Mitsuo²

(1. Department of Applied Chemistry, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China;

2. Faculty of Engineering, Kyoto University, Kyoto 606 - 8283, Japan)

Abstract: Massive white points outspreading along rolling direction on the surface of Sn-Fe alloy layer was discovered after removing tin coating of tinplates offered by some steel works. Corrosion resistance of alloy layer declines with the increase of amount of white points. Morphologies of alloy layer were observed by SEM, and composition of normal alloy layer and white points were analyzed by EDS. It is found that there are many cavities in the white point and the content of Fe in the white point is more than that in the normal alloy layer. In addition, hot-humidity testing was carried out for some plates whose surface has many white points. After 14 days, there are many rust points occurring at the edge of white points and in the small white points. Morphologies of rust points were observed by AFM. The reason why rust points generates at the edge of white points and in the small white points is discussed. Finally, the reason of generating white point on the surface of alloy layer is found out.

Key words: white point; Sn-Fe alloy layer; SEM; AFM; corrosion resistance

(编辑 龙怀中)