预烘烤对镀锡板表面膜层和润湿性的影响

王志登[1,2]，王洺浩[3]，李宁[3]

（1.上海梅山钢铁公司，南京 210039；2.哈尔滨工程大学，哈尔滨 150001；
3.哈尔滨工业大学，哈尔滨 150001）

摘 要：目的 提高镀锡板与涂料匹配性，研究预烘烤消除缩孔对镀锡板表面膜层和润湿性能的影响。**方法** 采用计时电位曲线、X 光电子能谱仪、热重差热测试及表面接触角方法，分别评价烘烤处理前后的镀锡板表面钝化膜、氧化膜成分含量变化，并通过表面能对表面润湿性变化进行分析。**结果** 120 ℃烘烤不同时间下，钝化膜铬含量由 4.30 μg/cm^2 增至 5.16 μg/cm^2，膜层中的 $Cr(OH)_3/Cr_2O_3$ 含量比例显著下降，使 $Cr(OH)_3$ 脱水缩合生成电活性的 Cr_2O_3 被检出。氧化膜含量（库伦法计算）由 1.5 mC/cm^2 以上降至 0.6 mC/cm^2 左右，其组成进一步被氧化生成 SnO_2，无法被阴极还原，降低了可被检出的氧化膜含量。水接触角由 86°快速降至 65°左右稳定，表面能值由 37.5 mN/m 最高增至 50 mN/m，说明烘烤处理大幅提高了材料表面被水极性介质的润湿作用。**结论** 通过镀锡板涂膜前预烘烤处理，改变了镀锡板表面钝化膜和氧化膜组成以及含量比例，降低了水接触角，提高了表面能值，增强了材料对涂料表面张力适配范围，有利于漆膜稳定铺展，为涂料端配方优化，实现镀锡板缩孔控制提供了技术方向。

关键词：预烘烤；镀锡板；表面膜层；钝化膜；润湿性；接触角

中图分类号：TQ153 **文献标识码：**A **文章编号：**1001-3660(2020)12-0156-06

DOI：10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2020.12.017

Effect of Preheating Treatment on the Surface Film and Wettability of the Tinplate

WANG Zhi-deng[1,2], WANG Ming-hao[3], LI Ning[3]

(1.Shanghai Meishan Steel Company, Nanjing 210039, China;
2.Harbin Engineering University, Harbin 150001, China; 3.Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

ABSTRACT: The work aims to improve the adaptability performance between tinplate and lacquers and study the effect of preheating treatment for eliminating eye holes on the surface film and wettability of tinplate. Chronopotentiometric method, X-ray photoelectron spectroscopy, thermogravimetric differential thermal test and surface contact angle analysis were used to evaluate the changes in the passivation film and oxidation film on tinplate surface before and after preheating treatment and the wettability performance was analyzed by surface energy. After preheating treatment at 120 ℃ for different time, the chromium content in the passivation film increased from 4.30 μg/cm^2 to 5.16 μg/cm^2, and the ratio of $Cr(OH)_3/Cr_2O_3$ decreased significantly, leading to that the electroactive Cr_2O_3 produced by dehydration and condensation of $Cr(OH)_3$ was detected. The

收稿日期：2019-12-16；**修订日期：**2020-11-04

Received：2019-12-16；**Revised：**2020-11-04

作者简介：王志登（1985—），男，博士，高级工程师，主要研究方向为材料高速表面处理、腐蚀与防护。邮箱：761766@baosteel.com

Biography：WANG Zhi-deng (1985—), Male, Doctor, Senior engineer, Research focus: high-speed surface treatment of materials, corrosion and protection. E-mail: 761766@baosteel.com

引文格式：王志登，王洺浩，李宁. 预烘烤对镀锡板表面膜层和润湿性的影响[J]. 表面技术, 2020, 49(12): 156-161.

WANG Zhi-deng, WANG Ming-hao, LI Ning. Effect of preheating treatment on the surface film and wettability of the tinplate[J]. Surface technology, 2020, 49(12): 156-161.

oxide film content was reduced from above 1.5 mC/cm^2 to about 0.6 mC/cm^2, with composition further oxidized to SnO_2, which could not be reduced by cathode, thus reducing the content of oxidation film that could be detected. Meanwhile, the water contact angle quickly decreased from 86° to about 65°, and the surface energy value increased from 37.5 mN/m to 50 mN/m, which indicated that the surface wettability was greatly improved for water and other polar mediums by preheating treatment. The preheating treatment before tinplate coating changes the composition and content ratio of passivation film and oxidation film on tinplate surface, reduces the water contact angle, improves the surface energy and enhances adaptation range for lacquers, which is conductive to the stable spread of lacquers and provides a technical direction for controlling eye holes on tinplate.

KEY WORDS: preheating treatment; tinplate; surface film; passivation film; wettability; contact angle

近年来，镀锡板用涂料产品发展迅速[1]，诸如铝膏、环氧改性氨基树脂[2]、Sol-gel 涂料[3-4]和紫外固化涂料[5-6]等都有广泛的应用实绩。镀锡板延续了传统的加工制程，钝化作为直接影响涂饰性能的工艺被深入研究[7-11]。Biermann[12]认为钝化膜中 $Cr(OH)_3$ 和 Cr_2O_3 含量差异，是影响漆膜性能的根本因素。Melvin[13]提出了镀锡板表面无序的氧化锡膜层，是导致漆膜结合力的失效机制，并排除了粗糙度对涂饰附着力的影响。Nabeta[14]通过 TEM 研究了镀锡板表面氧化膜的生长规律，并解释了镀锡板时效问题。李旭东[15]认为适当增大阴极电流密度，可增大钝化膜厚度，降低镀锡板对水的接触角，进而提高其涂饰性。由此可见，当前研究倾向于改善镀锡板表面漆膜附着力和抗硫缺陷[16-17]。

然而缩孔是除附着力外的另一类涂饰性问题，是镀锡板涂覆涂料后进烘房前短时间内（<5 s）局部漆膜收缩产生的孔状缺陷，其成因相对清晰，主要是板面灰尘、微油滴和水汽[18]等板面因素，以及涂料润湿性[19]、黏度以及涂膜量等匹配性因素导致[20]。实践表明，印铁厂采用 120~180 ℃预烘烤镀锡板，能够显著降低涂料缩孔发生率，提高涂料与镀锡板的适配性，但目前涂膜前预烘烤改变镀锡板表面膜层结构和性能的研究报道尚不多见。文中对烘烤前后镀锡板表面膜层含量和成分变化进行了分析，考察了表面润湿性变化，解析了预烘烤对镀锡板表面的影响，为印铁过程出现的缩孔问题提供了多角度解决方案，有利于镀锡板表面质量提升和涂饰性问题的良性化处理。

1　试验

试样选用厚度为 0.2 mm 的工业 T4 镀锡板，双面锡镀层质量为 2.8 g/m^2。采用阴极电解钝化工艺，电流密度为 1 A/dm^2，时间为 3 s，钝化液为 25 g/L Na_2CrO_4（45 ℃），pH 为 4.2。

采用上海辰华 CHI760E 电化学工作站进行钝化膜铬含量测试，体系为 pH=7.4 的混合磷酸盐溶液。试样与饱和甘汞电极和铂片电极组成三电极体系，采用计时电位法对镀锡板试样施加 25 μA/cm^2 的阳极电流，通过曲线得到钝化膜反应起点和终点，并根据 $Q=znF$（z=3）公式，计算得到钝化膜中铬含量。

镀锡板表面阴极还原试验采用广东三扬直流电源（STP-10A/12V-S），在 10 g/L 的 Na_2CO_3 溶液中，将镀锡板试样作为阴极，以 1.0 A/dm^2 的电流密度阴极电解 60 s，还原表面氧化物。

采用美国物理电子公司 PHI 5700 光电子能谱仪对镀锡板表面膜层成分进行 X-射线光电子能谱（X-ray photoelectron spectroscopy, XPS）分析。通过 XPS Peak 软件对窄幅扫描峰采用 Gauss/Lorentz 方程最小均方差 Shirley 消背底后，对 Cr2d 和 Sn3p 进行拟合，得到元素成分含量。

采用德国克吕士接触角测定仪 DSA25S 对镀锡板试样进行水和 CH_2I_2 两种标准介质的接触角测量，测试温度 20 ℃，得到接触角、表面能以及色散和极性部分值。

2　结果与讨论

2.1　烘烤对镀锡板钝化膜的影响

钝化膜成分作为镀锡板表面膜层的重要部分，其常用铬量表示，但因 Cr_2O_3 有电化学活性[21]，其 $Cr(OH)_3$ 无法检出，因此两种成分很难在统一方法下快速定量检测[22]，即无法通过工艺有效控制钝化膜组分。本文考察了 120 ℃条件下，镀锡板烘烤 10、20 min 的表面钝化膜的铬含量测量曲线，结果见图 1。如图

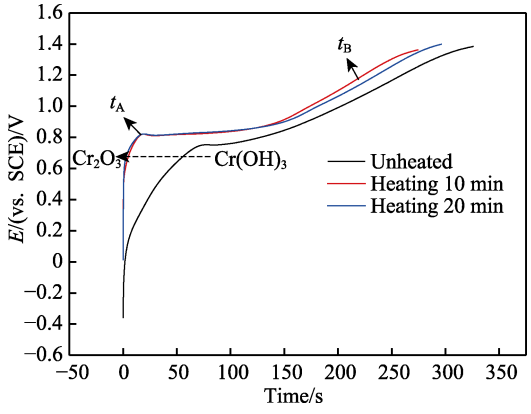


图 1　镀锡板烘烤前后表面铬含量计时电位曲线

Fig.1 Chronopotentiometric curve of Cr content analysis in tinplate before and after heating treatment

所示，在阳极氧化电流的作用下，烘烤后的镀锡板钝化膜氧化反应的起始拐点（t_A）前移，恒电位稳定时间延长，膜层反应的终点（t_B）曲线走向一致，说明钝化膜中部分物质经过烘烤发生了成分转变。

根据计算得到烘烤前试样镀锡板钝化膜铬含量为 4.30 μg/cm^2，120 ℃加热 10 min 后，其表面铬含量增加到 4.85 μg/cm^2，加热 20 min 时，其表面铬含量增加到 5.16 μg/cm^2，再进一步加热时，表面铬含量不再进一步增加。由此说明，镀锡板加热烘烤过程中，钝化膜中 $Cr(OH)_3$ 可能发生脱水缩合，转化生成 Cr_2O_3 被检出。

为进一步表征烘烤对钝化膜中铬含量变化行为的影响，采用 XPS 对镀锡板烘烤前后钝化膜组成进行分析。将两份不同铬含量的镀锡板在 120 ℃下烘烤 10 min，通过 XPS 测试得到钝化膜中 Cr2p 的 XPS 窄谱峰及其拟合曲线，结果见图 2。拟合峰面积显示，两组试样烘烤前后钝化膜化学成分均由 $Cr(OH)_3$ 与 Cr_2O_3 组成，但两份样品膜层成分含量存在差异，样品烘烤前后的钝化膜成分变化明显。

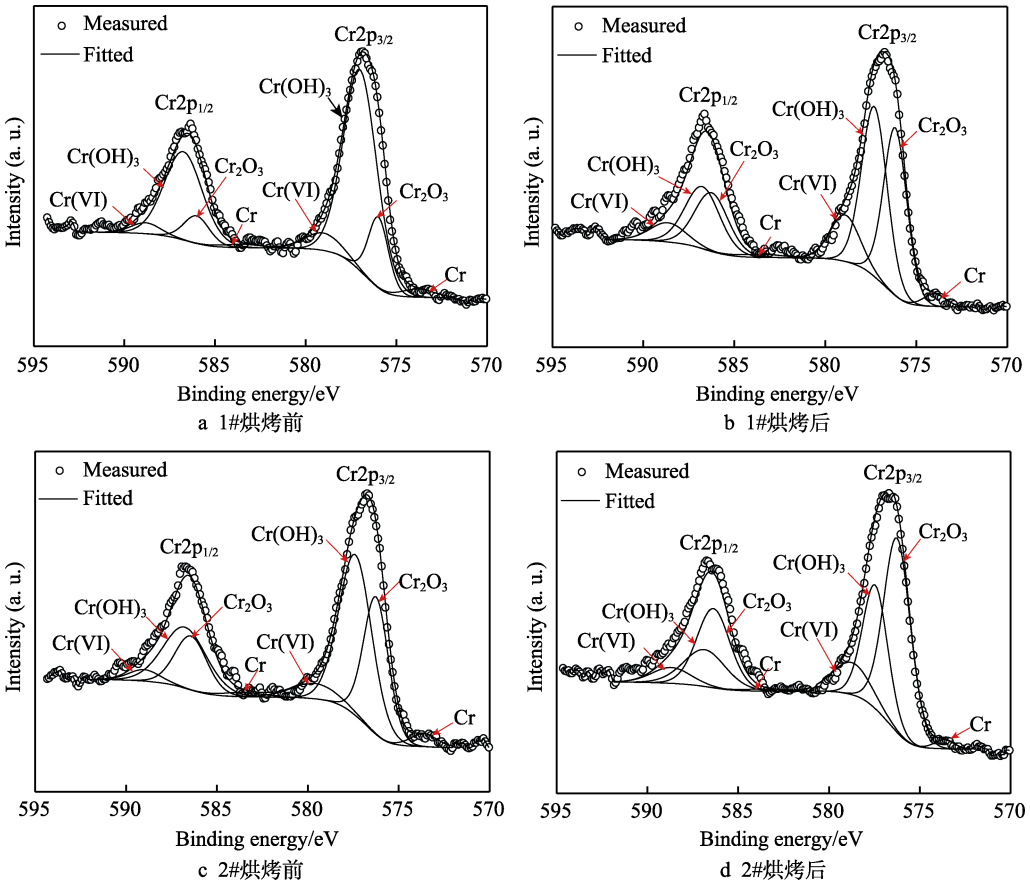


图 2　120 ℃烘烤 10 min 对钝化膜中 Cr2p 的 XPS 窄谱峰及其拟合结果的影响

Fig.2 Effect of preheating treatment for 10 min at 120 ℃ on Cr2p XPS curves and fitted results of passivation film: a) 1# before preheating treatment; b) 1# after preheating treatment; c) 2# before preheating treatment; d) 2# after preheating treatment

表 1 是根据拟合曲线计算得到的烘烤前后钝化膜组分含量数据。烘烤前，两份试样膜层中的 $Cr(OH)_3/Cr_2O_3$ 含量比例分别为 4.761 和 1.539；烘烤后，膜中 $Cr(OH)_3$ 发生了显著下降，Cr_2O_3 含量上升，$Cr(OH)_3/Cr_2O_3$ 含量比例显著下降，分别为 1.105 和 0.591。据此可以明确在烘烤过程中，镀锡板钝化膜中 $Cr(OH)_3$ 成分发生了脱水，生成具有电活性的 Cr_2O_3，印证了钝化膜中铬含量随烘烤而增加的事实，同时解释了钝化膜脱水引起成分转变。这会直接对后续镀锡板涂饰工序中漆膜附着力产生一定影响[12]。

表 1　120 ℃烘烤 10 min 前后钝化膜成分及原子百分比

Tab.1 Composition and atomic percentage of passivation films after preheating treatment for 10 min at 120 ℃

at.%

	Sample	$Cr(OH)_3$	Cr_2O_3	$Cr(OH)_3/Cr_2O_3$
1#	Unheated	74.41	15.63	4.761
	Heat treatment	43.73	39.59	1.105
2#	Unheated	54.06	35.12	1.539
	Heat treatment	31.77	53.79	0.591

2.2　烘烤对镀锡板氧化膜的影响

上述研究分析了镀锡板烘烤对钝化膜组分结构

的影响，氧化膜作为钝化膜相连膜层，其成分主要为 SnO_2 和 SnO。氧化膜含量检测是在不含氧的 HBr 溶液中，用小电流将氧化物还原，并根据库仑法计算。试验测试了 3 组镀锡板烘烤前后的表面氧化膜含量，结果发现，烘烤前镀锡板表面氧化膜值分别为 1.5、1.75、1.62 mC/cm^2，经过 20 min 的 120 ℃烘烤处理后，表面氧化膜值为 0.57、0.68、0.63 mC/cm^2。数据显示，烘烤后，镀锡板表面氧化膜含量发生了下降，且下降幅度近 70%，考虑到烘烤气氛为氧化性气氛，原有氧化膜不会被还原，即可能有新物种产生，但未能被检出。

通过 XPS 进一步分析了烘烤前后镀锡板表面氧化膜中 Sn3d 峰的变化行为，结果见图 3。数据显示，软熔后的镀锡板表面的锡氧化物非化学计量比为 $SnO_{1.55}$（图 3a），软熔后的镀锡板经表面阴极还原后，其表面氧化物非化学计量比为 $SnO_{1.15}$（图 3b），与电镀后未软熔的镀锡板表面氧化状态一致，说明软熔过程中产生的氧化物 $SnO_{1.55}$ 可被电解还原。将软熔后的镀锡板经过 120 ℃、30 min 的烘烤热处理后，其表面氧化物发生了进一步的氧化，锡的氧化数由 1.55 增至 2.0（图 3c）。对烘烤后的镀锡板表面再进行阴极还原处理后，其表面氧化物的非化学计量比仍为 $SnO_{2.0}$。由此说明，烘烤产生的 $SnO_{2.0}$ 在碳酸钠溶液中不可被电还原。

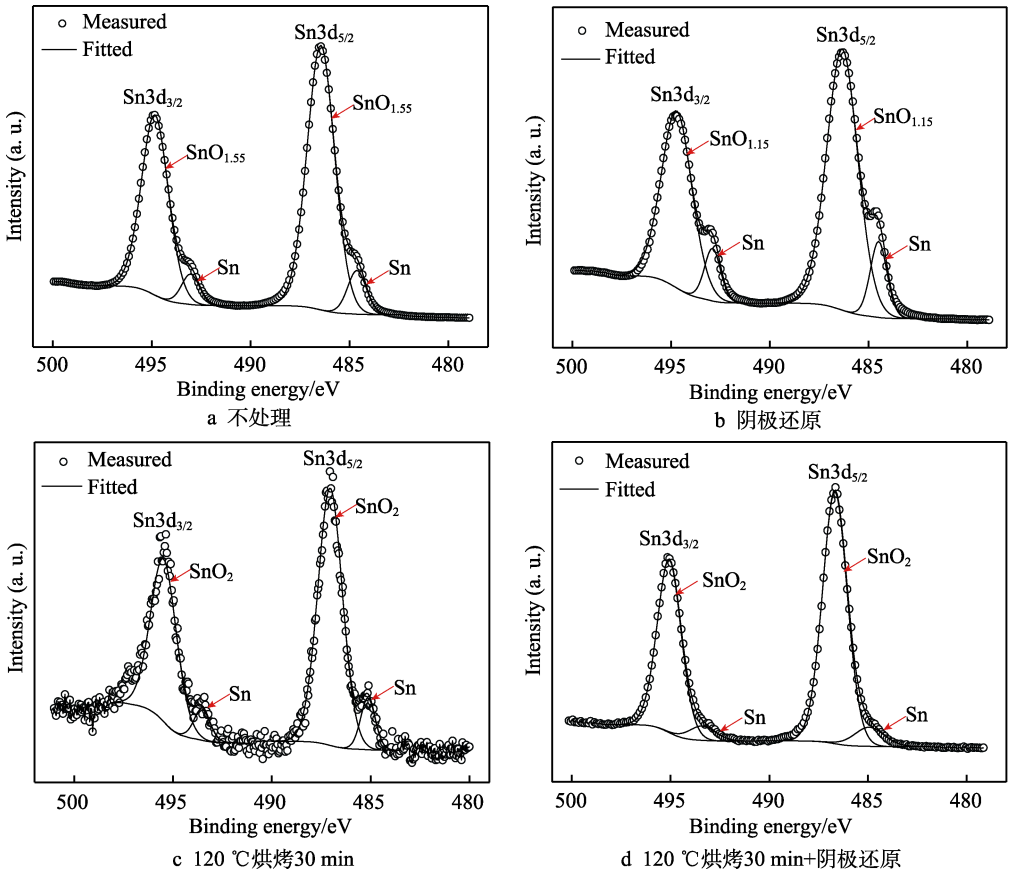


图 3　软熔后不同处理方式对镀锡板氧化膜中 Sn3d XPS 窄谱峰及其拟合结果的影响

Fig.3 Effect of different treatment modes on Sn3d peaks XPS curves and fitted results of oxidation film after reflowing: a) untreated; b) cathodic reduction; c) preheating treatment for 30 min at 120 ℃; d) preheating treatment for 30 min at 120 ℃+cathodic reduction

表 2 是根据拟合曲线计算得到的烘烤前后表面锡氧化膜的成分相对含量。数据显示，软熔产生被电解还原的 $SnO_{1.55}$ 表面氧化物占比 89.95%。软熔后的镀锡板经表面阴极还原后，$SnO_{1.55}$ 全部转化 $SnO_{1.15}$，占比 86.47%。软熔后的镀锡板再经 120 ℃烘烤后，表面氧化物组成由 $SnO_{1.55}$ 转化为 $SnO_{2.0}$，且无法被阴极还原[23]。该结果解释了烘烤后镀锡板表面由低价态氧化物转变为高价态氧化物，且产物在氧化膜测试过程中不能够被还原，导致所测烘烤镀锡板氧化膜含量降低的事实。同时，明确了镀锡板氧化膜测试方法中氧化物为锡的中间价态氧化物，与 Takano 的研究结果相符[24]。

表 2　不同处理工艺下表面锡及其氧化物的成分及原子百分比含量

Tab.2 Composition and atomic percentage of tinplate surface and oxidization film under different treatments

at.%

Treatment condition after reflowing	Sn	$SnO_{1.15}$	$SnO_{1.55}$	$SnO_{2.0}$
Untreated	10.05	—	89.95	—
Cathodic reduction	13.53	86.47	—	—
120 ℃ heating 30 min	8.37	—	—	91.63
120 ℃ heating 30 min+ cathodic reduction	7.52	—	—	92.48

2.3　烘烤对镀锡板表面 DOS 油膜的影响

油膜是镀锡板表面膜层的重要组成之一，起着镀锡板表面腐蚀防护和润滑的作用，使用量在 2~10 mg/m^2，多为癸二酸二辛酯（DOS 油）。预烘烤对板面油膜有何种影响对解析缩孔成因非常重要。试验直接对 DOS 油采用热重分析，测试结果见图 4。图中差示扫描量热曲线（differential scanning calorimetry, DSC）显示，30~180 ℃升温过程中，DOS 油有明显的吸热现象，但对应热重曲线（thermo gravimetric, TG）未发现油品的失重现象，同时可以排除油品中微量的含水量影响（含水率<100 mg/L），其热量变化可能涉及 DOS 油分子结构的调整。180 ℃保温 40 min 后，仍未发现 DOS 油失重。180~650 ℃升温过程中，试样持续吸热，并出现热分解转变点。通过反推拟合，DOS 油的质量损失起始点为 185 ℃，高于沸点 27 ℃，即该温度以上 DOS 油出现蒸发。由此可知，烘烤对镀锡板 DOS 油膜的影响取决于烘烤温度。当温度高于 185 ℃时，油膜发生物理蒸发，低温烘烤不会引发镀锡板表面油膜质量损失。

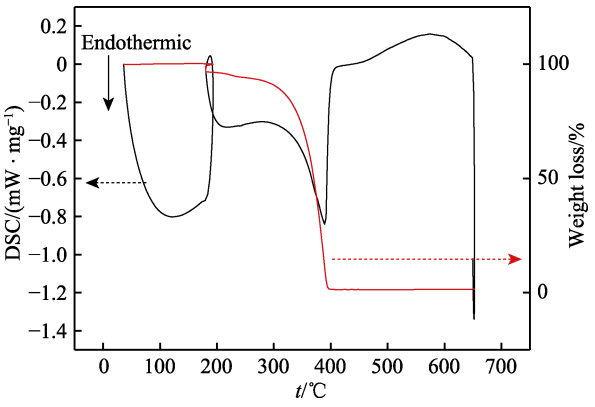


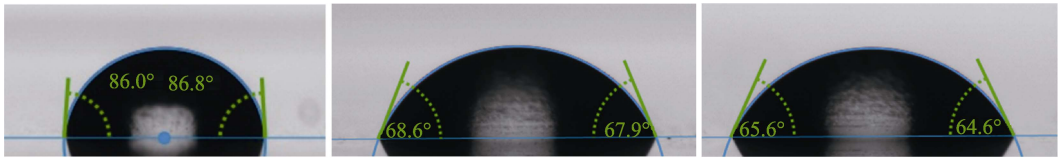
图 4　DOS 油的加热失重曲线

Fig.4 Heating weight loss curve of DOS oil

2.4　烘烤对镀锡板表面润湿性的影响

缩孔本质上是涂料湿膜在镀锡板表面稳定铺展的能力，润湿是涂料与板面适配性的关键[25]。上述研究考察了烘烤对镀锡板表面膜层变化的影响，但这种变化是否直接对表面润湿性有影响尚且不知，故通过接触角测试分析了烘烤对镀锡板表面润湿性的影响。

图 5 是水介质在不同条件下的接触角测定结果。结果显示，烘烤热处理前，水在镀锡板表面接触角为 86°左右，120 ℃加热 20 min 后，水在镀锡板表面的接触角降为 68°左右，说明烘烤大幅度降低了水在镀锡板表面的接触角，提高了镀锡板表面润湿性。镀锡板经 120 ℃加热 40 min 后，接触角稳定在 65°左右，说明烘烤改变表面膜层达到一定程度后，润湿性趋于稳定。测试结果直观反映了烘烤对镀锡板的影响。



a 未烘烤　　b 120 ℃烘烤20 min　　c 120 ℃烘烤40 min

图 5　烘烤处理对镀锡板表面水接触角的影响

Fig.5 Effect of preheating treatment on contact angle of the tinplate surface: a) unheated; b) preheating treatment for 20 min at 120 ℃; c) preheating treatment for 40 min at 120 ℃

用二碘甲烷作为非极性标准物，对烘烤前后镀锡板进一步进行分析，得到试样表面能、色散部分和极性部分值的变化，结果见表 3。数据显示，随着烘烤时间的延长，镀锡板表面能逐步增加，其色散部分值降低，非极性部分值上升显著。由此说明涂覆前的预烘烤本质上提高了板面的表面能，增加了涂料与板面的张力差值，单方面提升了镀锡板对涂料的适应性，增强了涂料在镀锡板表面铺展形成稳定湿膜的能力[26]。

表 3　120 ℃烘烤处理对镀锡板表面能的影响

Tab.3 Effect of preheating treatment at 120 ℃ on surface energy value of tinplate

mN/m

Program	0 min	5 min	20 min	40 min
Surface free energy	37.5	38.0	44.0	50.0
Dispersive part	34.3	33.5	38.0	40
Polar part	3.2	4.5	6.0	9.8

根据表面自由能的色散和极性部分值，通过 OWRK 方程进行计算[27]发现，烘烤后的镀锡板表面能增加，直接体现在对涂料表面张力及涂料中极性组分的包络能力增强，提高了镀锡板对涂料的适应能力。对此，印铁厂可以评估镀锡板的表面能范围，从涂料角度出发，控制合适的张力等参数，提高涂料与镀锡板的适配性，降低预烘烤解决缩孔问题的成本。

3　结论

1）烘烤加热过程中，镀锡板表面钝化膜和氧化膜发生显著变化，钝化膜中 $Cr(OH)_3$ 成分发生脱水，缩合生成 Cr_2O_3，氧化膜中 SnO 进一步氧化生成 SnO_2。

2）烘烤热处理降低了水的表面接触角，提高了镀锡板表面能值，其中极性部分增加明显，减弱了对

涂料成分中极性部分的依赖程度。

3）涂饰前的镀锡板预烘烤处理改变了镀锡板整体膜层成分比例，增强了镀锡板对涂料表面张力适配范围，有利于涂料湿膜稳定铺展，为镀锡板涂料配方优化提供了技术方向。

参考文献：

[1] NINČEVIĆ A, PEZZANI A, SQUITIERI G. Characterisation of different types of lacquers used in food packaging: Lacquer adhesion tests[J]. Acta alimentaria, 2007, 36(1): 27-37.

[2] 贾彩霞, 梁禄忠, 王琦, 等. 环境升温过程对常温固化环氧树脂热力学性能的影响[J]. 装备环境工程, 2018, 15(2): 19-23.
JIA Cai-xia, LIANG Lu-zhong, WANG Qi, et al. Effects of environment temperature rising process on thermodynamic performance of normal temperature curing epoxy resin[J]. Equipment environmental engineering, 2018, 15(2): 19-23.

[3] ALVAREZ D, COLLAZO A, PEREZ C. Characterization of hybrid sol-gel coatings applied over tinplate[J]. Portugaliae electrochimica acta, 2013, 31(5): 265-276.

[4] GERVASI C A, PALACIOS P A, ALVAREZ P E, et al. Electronic structure of tin passive films and its influence on the corrosion of the base metal[J]. Industrial and engineering chemistry research, 2013, 52(26): 9115-9120.

[5] KUNST S R, BELTRAMI L V R, CARDOSO H R P, et al. UV curing paint on hybrid films modified with plasticizer diisodecyl adipate applied on tinplate: The effects of curing temperature and the double layer[J]. Industrial and engineering chemistry research, 2014, 53(49): 19216-19227.

[6] FRAGNI R, ZURLINI C, MONTANARI A, et al. Adhesion improvement of the UV lacquers for food cans by applying a post-curing current treatment[J]. Progress in organic coatings, 2006, 55(3): 254-261.

[7] 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.
ZENG Lin, LI Ning, LI De-yu, et al. Effect of passivation film of tinplates on adhesion of lacquer studied by X-ray photoelectron spectroscopy[J]. Materials protection, 2011, 44(2): 64-66.

[8] PARAMONOV V, FILATOVA N. Passivation of electrolytical tin-plate in trivalent chromium solutions[J]. Protection of metals, 2004, 40(3): 271-274.

[9] CASTRILLO L, GARCÍA M, VALDÉS P, et al. Lacquer adhesion on tinplate: passivation treatment and foodstuffs influence[C]// Proceedings of the 15th International Corrosion Congress. Granada: Spain, 2002: 22-27.

[10] BASTIDAS J, CABAÑES J, CATALÁ R. Effect of passivation treatment and storing on adhesion and protective properties of lacquered tinplate cans[J]. Journal of coatings technology, 1997, 69(7): 67-71.

[11] 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.

[12] BIERMANN M, SANDENBERGH R, MOLTKE T V. Characteristics and lacquer adhesion on dip and CDC chromium passivated tinplate[J]. Corrosion science, 2006, 48(10): 2925-2936.

[13] MELVIN C, JEWELL E, MIEDEMA J, et al. Identifying interlayer surface adhesion failure mechanisms in tinplate packaging steels[J]. Packaging technology and science, 2019, 32(7): 345-355.

[14] NABETA Y, SAITOH Y, SAWADA S, et al. Growth law of the oxide film formed on the tin plated contact surface and its contact resistance characteristic[C]// Proceedings of the 55th IEEE Holm Conference on Electrical Contacts. Canada: [s. l.], 2009: 176-181.

[15] 李旭东. 钝化工艺对镀锡板表面润湿性的影响[J]. 电镀与涂饰, 2019, 38(1): 29-31.
LI Xu-dong. Effect of passivation process on surface wettability of tinplate[J]. Electroplating and finishing, 2019, 38(1): 29-31.

[16] BARILLI F, FRAGNI R, GELATI S, et al. Study on the adhesion of different types of lacquers used in food packaging[J]. Progress in organic coatings, 2003, 46(2): 91-96.

[17] 兰剑, 唐超, 陈成增. 镀锡板表面黑灰缺陷成因分析及对涂饰性的影响[J]. 上海金属, 2014, 36(6): 45-48.
LAN Jian, TANG Chao, CHEN Cheng-zeng. Analysis on the causes of the smudge defect for tinplate surface and their effect on the fishing properties[J]. Shanghai metals, 2014, 36(6): 45-48.

[18] 谢志刚. 梅钢镀锡产品涂饰缩孔缺陷分析[J]. 梅山科技, 2016(2): 30-32.
XIE Zhi-gang. Analysis on coating shrinkage cavity defects of tinplate products at meigang[J]. Baosteel Meishan, 2016(2): 30-32.

[19] 吴磊, 陈海飞. 镀锡板缩孔缺陷原因分析及控制[J]. 梅山科技, 2014(5): 47-49.
WU Lei, CHEN Hai-fei. Cause and control of shrinkage defect of tinplate[J]. Baosteel Meishan, 2014(5): 47-49.

[20] 国际锡研究所. 镀锡板指南[M]. 周其良译. 北京: 冶金出版社, 1989: 93-95.
International tin research Institute. Guide to tinplate[M]. ZHOU Qi-liang translated. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1989: 93-95.

[21] BIERMANN M C. A critical assessment of the current understanding of chromium passivation treatments in tinplate[D]. Pretoria: University of Pretoria, 2007.

[22] NAKAKOJI H. Development of the Sn-Cr double coated steel sheet for welded cans[J]. Iron steel inst Japan keidanren kaikan, 1986, 72(5): S444.

[23] NAKAYAMA S, SUGIHARA T, MATSUMOTO J, et al. Chemical state analysis of tin oxide films by voltammetric reduction[J]. Journal of the electrochemical society, 2011, 158(10): C341-C345.

[24] TAKANO H, WATANABE T. Effect of passivation treatment on lacquer adhesion of tinplate[C]// Second International Tinplate Conference. London: [s. n.], 1980: 422-433.

[25] GINÉS M, BENÍTEZ G, EGLI W, et al. Tinplate wettability by organic coatings[C]// 15th IAS Rolling Conference. San Nicolás Buenos: [s. n.], 2004: 411-415.

[26] SCHOFF C K. Wettability phenomena and coatings[M]. US: Modern approaches to wettability, 1992: 375-395.

[27] ZHU Y Q, YU C X, LI Y, et al. Research on the changes in wettability of rice (Oryza sativa.) leaf surfaces at different development stages using the OWRK method[J]. Pest management science, 2014, 70(3): 462-469.