

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2023.04.007

## 基板表面形貌对镀锡板润湿能力影响的研究

万一群<sup>1</sup>, 齐 韦<sup>2\*</sup>, 沈鹏杰<sup>1</sup>, 杨鸿建<sup>1</sup>, 张文亮<sup>1</sup>, 潘红良<sup>2</sup>

(1. 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;

2. 上海务宝机电科技有限公司 化工环保部, 上海 200940)

**摘要:** 针对镀锡板在印铁涂布过程中出现的缩孔缺陷, 同时解决镀锡板表面润湿能力偏低的问题, 采用接触角和达因笔的测试方法, 研究了基板表面形貌影响镀锡板表面润湿能力的原因。结果表明: 基板表面形貌中峰谷的分布状况对镀锡板的表面能和润湿性存在重要的影响, 基板的比表面积越大, 镀锡板的表面能越大, 基板表面的峰谷直径比越小, 镀锡板与涂料的接触角越小。对不同表面形貌的镀锡板进行印铁试验, 表面能 $>32$  mN/m的镀锡板可避免缩孔, 通过改变基板的表面形貌可大幅提升镀锡板的表面润湿能力。

**关键词:** 镀锡板; 缩孔缺陷; 润湿性; 接触角; 表面能; 基板; 表面形貌

中图分类号: TQ153.2 文献标识码: A

## Study on blackplate surface morphology effect on wettability for tinplate

Wan Yiqun<sup>1</sup>, Qi Wei<sup>2\*</sup>, Shen Pengjie<sup>1</sup>, Yang Hongjian<sup>1</sup>, Zhang Wenliang<sup>1</sup>, Pan Hongliang<sup>2</sup>

(1. Tin Plating Division, Shougang Jingtang Iron and Steel Union Co., Ltd., Tangshan 063200, China; 2. Ministry of Chemical Industry and Environmental Protection, Shanghai Wubao Mechatronic Technology Co., Ltd., Shanghai 200940, China)

**Abstract:** In view of the shrinkage defects on the tinplate surface which often appear in the process of printing and coating, in order to solve the problem of tinplate's low wettability, the influence of blackplate surface morphology on the wettability of tinplate was studied by contact angle and Dyne pen. The results show that the distribution of peaks and valleys in the surface morphology of blackplate has an important influence on the surface energy and wettability of tinplate. The larger the specific surface area of tinplate is, the greater the surface energy is. The smaller the peak-to-valley diameter ratio of tinplate is, the smaller the contact angle between tinplate and coating is. On the different surface morphology of tinplate printing and coating test, the tinplate with surface energy  $> 32$  mN/m can avoid shrinkage defects, and the wettability of tinplate can be greatly improved by changing the surface morphology of blackplate.

**Keywords:** tinplate; shrinkage defects; wettability; contact angle; surface energy; blackplate; surface morphology

镀锡板因其无毒、易焊接等性能在食品包装行业应用广泛。在食品罐制罐之前通常对镀锡板进

收稿日期: 2022-09-01

修回日期: 2023-02-13

作者简介: 万一群(1984—), 男, 工程师, 本科, 主要从事冷轧电镀锡工艺生产技术研究, email: wanyiqun961@163.com

\*通信作者: 齐韦(1989—), 男, 工程师, 本科, 主要从事环境与化学工艺研究, email: qiwei@wubaotech.com

行涂饰和印刷,不仅能起到节约锡和装饰的目的,还可防止食品罐内外表面发生腐蚀、生锈或变色。食品包装用的镀锡板通常在印铁涂布工艺中需要“内涂外印”,而缩孔是印铁涂布中最常见的缺陷,严重的缩孔将导致涂印不合格甚至停产<sup>[1-3]</sup>。缩孔是镀锡板表面对涂料产生排斥的反润湿现象,局部的涂料无法正常黏附在镀锡板上,从物化原理上分析就是涂料的表面张力大于镀锡板的表面能,导致涂料收缩,形成缩孔<sup>[4-6]</sup>。

李旭东<sup>[7]</sup>研究了钝化工艺对镀锡板表面润湿性和涂饰性的影响,通过增大钝化膜厚度,降低镀锡板对水的接触角,从而提高其涂饰性;王志登等<sup>[8]</sup>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,使漆膜稳定铺展;兰剑等<sup>[9-10]</sup>研究了癸二酸二辛酯(DOS)油膜种类、涂覆量、镀锡板含水量和油膜含水量对镀锡板表面润湿性和涂饰性的影响。上述研究主要针对镀锡板表面膜层物质的成分、含量进行分析,然而对镀锡板表面形貌所引起的表面能的变化研究较少。

笔者使用表面轮廓仪和粗糙度仪测试分析了基板的表面形貌,通过表面接触角测试、达因笔测试、印铁涂布后验证缩孔等方法,研究了基板的表面形貌对镀锡板表面能和润湿性的影响。从表面热力学的角度讨论了印铁涂布中底油对镀锡板的表面润湿现象,并生产验证了不同峰谷分布的镀锡板表面的缩孔问题。

## 1 实验研究

### 1.1 实验条件

使用双机架平整机采用湿平整工艺生产镀锡基板。第 1 机架参数:毛化辊粗糙度  $R_a=1.6\ \mu\text{m}$ 、延伸率为 1.05%。第 2 机架参数:磨削辊粗糙度  $R_a=0.9\ \mu\text{m}$ 、延伸率为 0.6%。平整液浓度为 2%~5%、平整液温度为 45~50 °C,生产粗糙度  $R_a=0.6\ \mu\text{m}$  的镀锡基板 A、镀锡基板 B 和镀锡基板 C。3 种基板的区别在于:基板 A 表面以尖峰为特征,基板 B 表面峰谷均匀,基板 C 表面以深谷为特征。

使用弗洛斯坦镀锡机组采用 MSA 电镀锡工艺生产镀锡板,甲基磺酸(MSA)浓度为 40~70 mL/L,添加剂浓度为 9~15 mL/L,抗氧化剂浓度为 15~21 mL/L,二价锡浓度 12~18 g/L,硫酸 2~4 g/L,生

产镀锡量为 2.8 g/m<sup>2</sup> 的镀锡板。

使用感应软熔装置对镀锡板做合金化处理,使用脱盐水助熔,软熔高度为 4500~7500 mm,软熔温度为 250~280 °C,水淬温度为 85~95 °C,生产合金层的量为 0.4~0.6 g/m<sup>2</sup> 的镀锡板。

使用 311 钝化工艺对镀锡板做六价铬钝化处理,重铬酸钠浓度为 25±3 g/L,pH 值为 4.4±0.4,电流密度为 1~3 A/dm<sup>2</sup>,生产钝化膜的量为 5~6 mg/m<sup>2</sup> 的镀锡板。静电涂油量为 3~6 mg/m<sup>2</sup>。

使用辊涂机采用印铁工艺对镀锡板印涂底油,底油成分为环氧-酚醛涂料,涂膜量为 3.5~4.0 g/m<sup>2</sup>,烘烤条件为 160~180 °C、12~15 min,用于奶粉罐内涂。

### 1.2 实验方法

使用便携式粗糙度仪 TIME-3202 测试镀锡板的粗糙度。设定取样长度  $l=0.8\ \text{mm}$ ,评定长度  $l_n=5\times l$ ,量程为  $-40\ \mu\text{m}\sim+40\ \mu\text{m}$ ,滤波器采用 RC 滤波,C 值设置为 0.25  $\mu\text{m}$ ,分别测试粗糙度  $R_a$ 、 $R_{sk}$  和  $R_{pc}$ 。

使用 Contour GT-K 表面轮廓仪测试镀锡板的表面形貌。采用 VSI/VXI 模式,5 倍物镜,0.55 倍目镜,测试面积 476  $\mu\text{m}\times 357\ \mu\text{m}$ ,测试三维轮廓图、垂直于轧制方向的轮廓线和偏斜度分布图。

使用笔号为 30~36# 达因笔测试镀锡板的表面能<sup>[11-12]</sup>。将达因笔垂直于镀锡板表面,加上适当的压力,在镀锡板表面上画 1 条 10 cm 的直线,观察 2.5 s 内笔迹的收缩情况,通过笔迹不收缩所对应的笔号确定镀锡板的表面能。

使用接触角测试仪测试底油对镀锡板的表面润湿强度<sup>[13]</sup>。使用底油作为测试介质,针管直径为 500  $\mu\text{L}$ ,滴液量为 6  $\mu\text{L}$ ,滴速为 1  $\mu\text{L/s}$ ,静置时间为 1 min,环境温度为 23±2 °C,环境湿度为 50%±5 %RH,测试底油与镀锡板的接触角。

使用硫酸铜的硫酸溶液验证印铁涂布后镀锡板表面的缩孔现象。溶液配制为 5 g 硫酸铜结晶、1.5 mL 浓硫酸溶于 1 L 水中,涂抹于印铁涂布后的镀锡板表面,通过铜的沉积显现涂膜的损伤或缩孔。

## 2 结果与讨论

### 2.1 基板表面形貌的分析

镀锡基板的表面形貌通过湿平整工艺中毛化辊表面形貌的复制转移、轧制力、延伸率等参数控制,通常使用便携式粗糙度仪测试基板的粗糙度。轮廓

算术平均偏差  $R_a$  是在取样长度内轮廓偏距绝对值的算术平均值, 偏斜度  $R_{sk}$  是轮廓高度曲线上相对基线的不对称的计量,  $C=0.25\text{ }\mu\text{m}$  时的有效峰个数  $R_{pc}$  是单位长度内连续穿过规定的上轮廓截止线  $C_1$  和下轮廓截止线  $C_2$  的粗糙度轮廓元素的数量。对于不同表面形貌的基板 A、基板 B 和基板 C, 其便携式粗糙度仪的测试结果如表 1 所示, 其表面轮廓仪

的测试结果如图 1~4 所示。

表 1 基板的粗糙度

Tab.1 Roughness of different blackplates

样品名	$R_a/\mu\text{m}$	$R_{sk}$	$R_{pc}$
基板 A	0.563	0.970	108
基板 B	0.598	-0.050	120
基板 C	0.587	-0.865	92

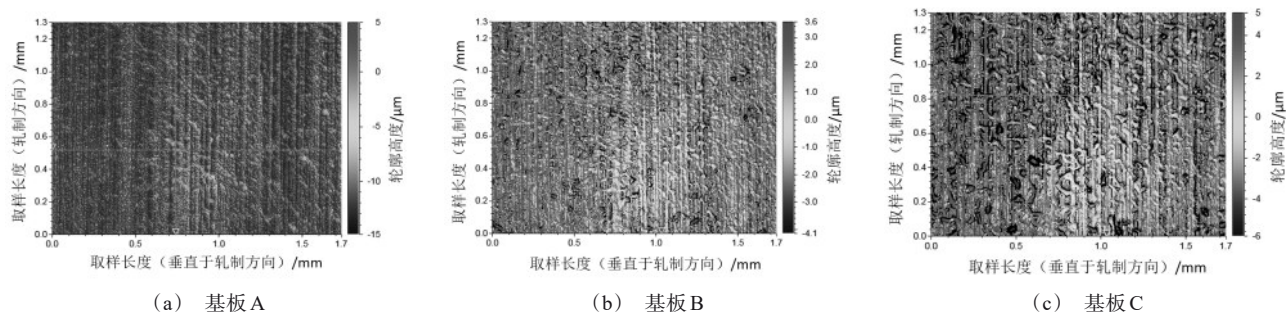


图 1 表面形貌对比

Fig.1 Comparison of surface morphology

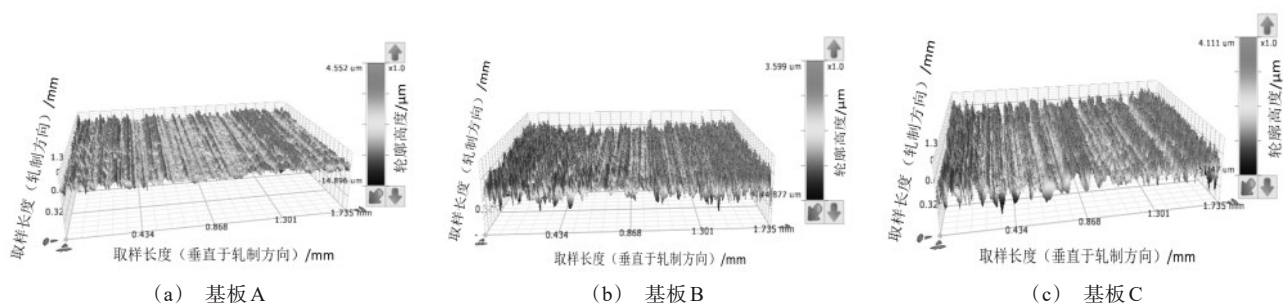


图 2 三维形貌对比

Fig.2 Comparison of 3D morphology

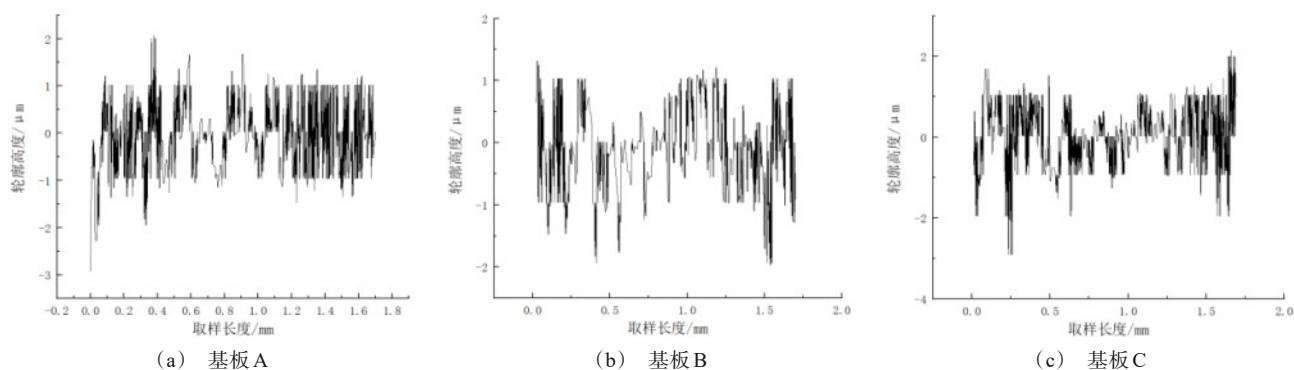


图 3 轮廓线对比

Fig.3 Comparison of contour line

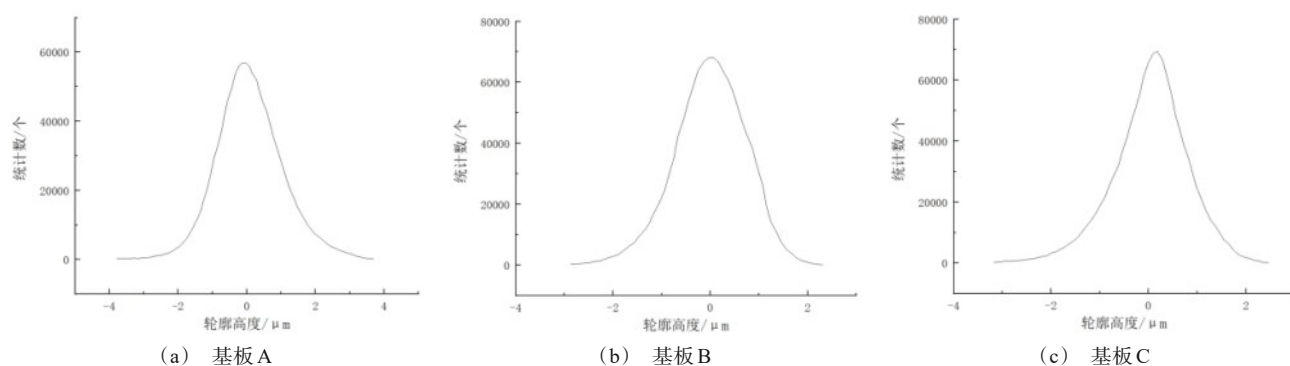


图 4 偏斜度对比

Fig.4 Comparison of skewness

表 1 中基板 A、B、C 虽然都符合  $R_a=0.6 \mu\text{m}$  的粗糙度要求,但基板 A 的  $R_{sk}$  为正,基板 B 的  $R_{sk}$  趋近于 0,基板 C 的  $R_{sk}$  为负,  $R_{pc}$  顺序:基板 B>基板 A>基板 C,说明相同  $R_a$  水平的基板,其表面形貌仍存在差异。

图 1 为基板的表面形貌图,灰色点位为峰位、白色点位为基线位、黑色点位为谷位,基板 A 的峰位偏多、基板 B 的峰谷均匀、基板 C 的谷位偏多。图 2 为基板的三维形貌图,基板 A 平台之上尖峰较多、基板 B 平台上下峰谷均匀、基板 C 平台之下深谷较多。图 3 为垂直轧向的轮廓线,轮廓高度  $0 \mu\text{m}$  为基线位置,基板 A 的大部分轮廓位于基线之下,基板 B 的轮廓分布于基线的上下两侧,基板 C 的大部分轮廓位于基线之上。图 4 为基板的偏斜度,偏斜度曲线统

计了轮廓高度的分布概率,基板 A 轮廓的众数位于基线之下( $R_{sk}>0$ ),基板 B 轮廓的众数位于基线位置( $R_{sk}=0$ ),基板 C 轮廓的众数位于基线之上( $R_{sk}<0$ )。轮廓的众数表现为表面形貌中的平台,平台位于基线之下则以峰为特征,平台位于基线之上则以谷为特征。由此判断基板 A 表面多尖峰、基板 B 表面峰谷均匀、基板 C 表面多深谷。

## 2.2 镀锡板表面能的分析

实验使用基板 A 生产镀锡板 A、使用基板 B 生产镀锡板 B、使用基板 C 生产镀锡板 C,其镀锡、软熔、钝化、涂油工艺参数均相同,仅验证基板表面形貌对镀锡板表面能的影响。达因笔测试镀锡板表面能的结果如图 5 所示。

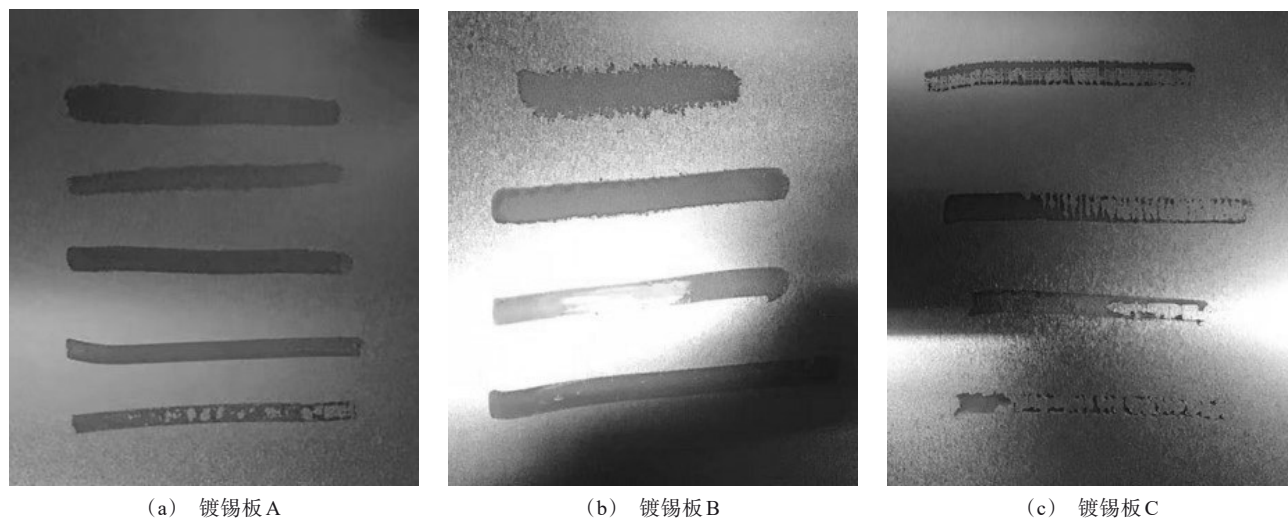


图 5 镀锡板的表面能

Fig.5 Surface energy of tinplate



图5中镀锡板A自上而下的笔迹的表面张力分别为30 mN/m、32 mN/m、34 mN/m、36 mN/m、38 mN/m,当表面张力为38 mN/m时,笔迹收缩,镀锡板A的表面能约在36 mN/m。镀锡板B自上而下的笔迹的表面张力分别为30 mN/m、32 mN/m、34 mN/m、36 mN/m,当表面张力为36 mN/m时,笔迹略微收缩,镀锡板A的表面能约在35 mN/m。镀锡板B自上而下的笔迹的表面张力分别为30 mN/m、32 mN/m、34 mN/m、36 mN/m,当表面张力为30 mN/m时,笔迹收缩,镀锡板A的表面能小于30 mN/m。

$$\gamma_{sg} = \gamma_{sl} + \gamma_{lg} \cos \theta \quad (1)$$

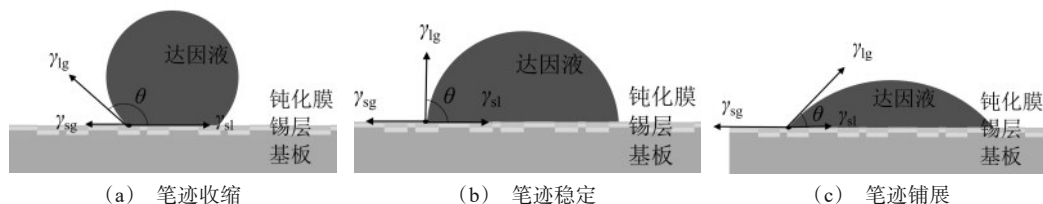


图6 达因笔的测试原理

Fig.6 Test principle of Dyne pen

### 2.3 镀锡板润湿性的分析

使用座滴法测试介质(表面张力为36 mN/m的底油)与镀锡板接触角,镀锡板A的接触角约为21°、

式中: $\gamma_{sg}$ 为固气界面张力; $\gamma_{sl}$ 为固液界面张力; $\gamma_{lg}$ 为液气界面张力; $\theta$ 为接触角。

式(1)为杨氏方程<sup>[14-15]</sup>,当 $\theta > 90^\circ$ 时, $\cos \theta < 0$ ,固气界面张力 $\gamma_{sg} <$ 固液界面张力 $\gamma_{sl}$ ,合力指向液滴中部,导致达因液在镀锡板表面收缩;当 $\theta = 90^\circ$ 时, $\cos \theta = 0$ ,固气界面张力 $\gamma_{sg} =$ 固液界面张力 $\gamma_{sl}$ ,受力平衡,达因液在镀锡板表面保持稳定。当 $\theta < 90^\circ$ 时, $\cos \theta > 0$ ,固气界面张力 $\gamma_{sg} >$ 固液界面张力 $\gamma_{sl}$ ,合力背向液滴中部,导致达因液在镀锡板表面铺展。达因液的表面张力和镀锡板的表面能存在竞争关系,达因液的表面张力越大,则越易收缩,镀锡板的表面能越大,则越易铺展。其原理如图6所示。

镀锡板B的接触角约为23°、镀锡板C的接触角约为30°,其结果如图7所示。

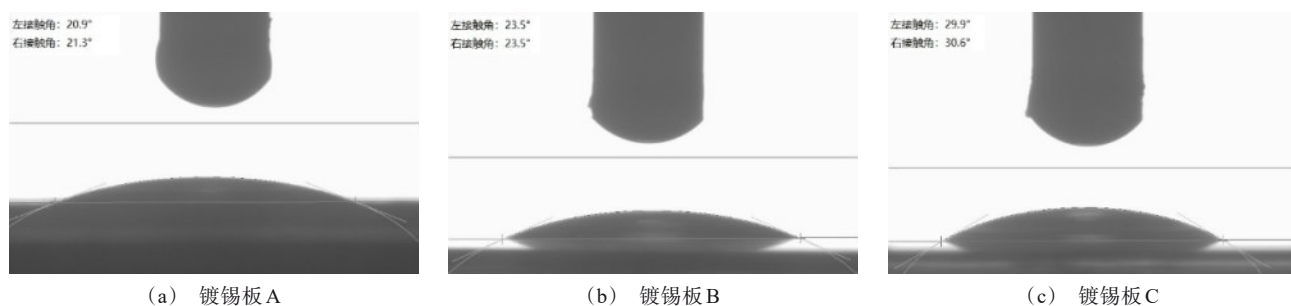


图7 介质与镀锡板的接触角

Fig.7 Contact angle between medium and tinplate

图7中接触角与镀锡板的表面能相对应,镀锡板表面能越大,其与底油的接触角越小。根据表面热力学中表面能与比表面积的关系<sup>[16]</sup>(比表面积为实际表面积与几何表面积的比值),可知镀锡板的比表面积越大,其表面能越大。镀锡板表面的 $R_s$ 越

大、 $R_{pe}$ 越多,则镀锡板的比表面积越大,对应的表面能越大,越易使底油在其表面铺展。

$$F = \sum_i \gamma A_i \quad (2)$$

式中: $F$ 为表面功,单位为J; $\gamma$ 为比表面自由能,单位

为  $J/\text{cm}^2$ ;  $A_i$  为第  $i$  个小颗粒的表面积, 单位为  $\text{cm}^2$ 。

考虑 Wenzel 模型和 Cassie 模型<sup>[17-19]</sup>的中间状态, 即底油在镀锡板  $h$  中浸润一定深度  $x$ , 得到的 Cassie-Baxter 模型如式(3), 示意图如图 8 所示。

$$\cos\theta^* = \left(f_s + \frac{\pi ax}{(a+b)^2}\right) \cos\theta_e + f_s - 1 \quad (3)$$

式中:  $\theta^*$  是表观接触角;  $\theta_e$  是本征接触角;  $f_s$  为复合接触面中突起固体面积与表观接触面积之比;  $x$  为液

体在凹坑中的浸润深度;  $a$  为凹坑直径;  $b$  为凹坑间距。

有研究表明<sup>[20]</sup>,  $a/b$  越大, 表观接触角  $\theta^*$  越小;  $a/b$  越小, 表观接触角  $\theta^*$  越大。图 8(b) 中镀锡板的凹坑直径  $a >$  凹坑间距  $b$ , 其表面形貌以峰为特征,  $R_{sk} > 0$ , 镀锡板与底油的接触角较小。图 8(c) 中镀锡板的凹坑直径  $a <$  凹坑间距  $b$ , 其表面形貌以谷为特征,  $R_{sk} < 0$ , 镀锡板与底油的接触角较大。

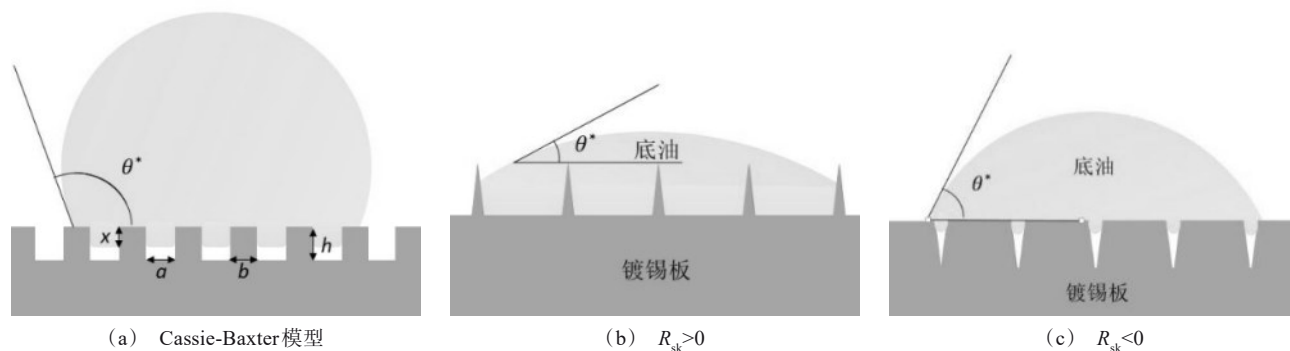


图 8 基板  $R_{sk}$  与接触角的关系

Fig.8 Relationship between blackplate  $R_{sk}$  and contact angle

## 2.4 缩孔验证结果

对镀锡板 A、B、C 进行印铁涂布, 为确保镀锡板的易焊性采用带凹槽的印涂辊涂布底油, 涂抹酸化

的硫酸铜溶液测试锡层的裸露情况, 观察留空附近缩孔的形貌如图 9 所示。

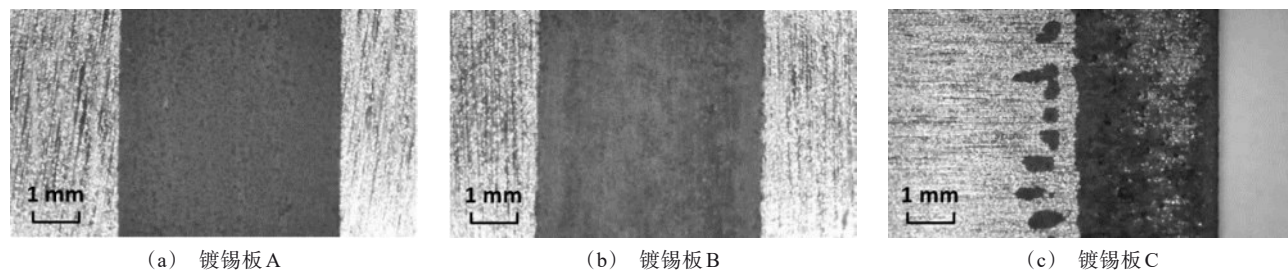


图 9 镀锡板的缩孔缺陷

Fig.9 Shrinkage defects of tinplate

图 9 中亮色区域为底油覆盖的镀锡板, 深色区域为裸露的锡层与硫酸铜反应还原出的铜单质, 镀锡板 C 出现留空处缩孔。实验证明, 在相同镀锡工艺条件下, 通过改变基板的表面形貌, 可影响镀锡板的表面能, 并影响其与底油的接触角。随着基板  $R_{pe}$  的个数增加, 比表面积增大, 镀锡板表面能增加。随着基板  $R_{sk}$  变正, 表面以尖峰为特征, 镀锡板与底油

的接触角变小。通过提高镀锡板的表面能, 增加镀锡板的表面润湿能力, 可避免印铁涂布过程中出现缩孔缺陷。

## 4 结论

(1) 基板表面的  $R_{pe}$  越大, 有效峰谷个数越多, 基板的比表面积越大, 对应镀锡板的表面能越高。

(2)基板表面的 $R_{sk}$ 为正时,表面轮廓居于基线以下的部分更多,表面形貌以尖峰为特征,对应镀锡板与底油的接触角更小。

(3)达因液与镀锡板产生的接触角决定了达因笔笔迹的收缩与铺展,可用于测试镀锡板的表面能。

(4)镀锡板的表面能与底油的表面张力呈竞争关系,镀锡板表面能越大,其与底油的接触角越小,镀锡板印铁涂布后越不易产生缩孔。

## 参考文献

- [1] 李建中,厉英.冷轧薄钢板表面镀锡/镀铬技术[M].北京:科学出版社,2016:194-197.
- [2] 周海涛.印铁工艺的现状与发展[J].印刷杂志,2018(9):44-47.
- [3] 潘伯诚.印铁内涂料的性能及涂布工艺[J].印刷技术,2011(11):41-42.
- [4] 王庆锋.印铁涂布中的涂料缩孔问题分析[J].印刷杂志,2021(1):62-63.
- [5] 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.
- [6] 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.
- [7] 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.
- [8] 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.
- [9] 兰剑,李建中.DOS油对镀锡板表面涂饰性的影响[J].电镀与涂饰,2020,39(21):1491-1494.
- [10] 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.
- [11] 王庆国.达因笔测试表面张力的方法[J].塑料包装,2008,18(5):49-50.
- [12] 王庆国.达因笔与达因液[J].中国包装报,2008(7):1-2.
- [13] 何国山,王万卷,郭永翔,等.GB/T 30693—2014塑料薄膜与水接触角的测量[S].北京:中国国家标准化管理委员会,2015.
- [14] 傅献彩,沈文霞,姚天扬,等.物理化学[M].北京:高等教育出版社,2009:343-344.
- [15] 罗晓斌,朱定一,石丽敏.基于接触角法计算固体表面张力的研究进展[J].科学技术与工程,2007,7(19):4998-5004.
- [16] 朱履冰.表面与界面物理[M].天津:天津大学出版社,1992:139-142.
- [17] 孙艳红,杨晓东,杨卓娟,等.典型状态下荷叶润湿性差异及其机理分析[J].农业工程学报,2014,30(13):263-267.
- [18] 栗常红,陈庆民.仿荷叶表面研究进展[J].化学通报,2008(1):24-31.
- [19] 李小兵,刘莹.类似荷叶表面分形结构的润湿研究[J].润滑与密封,2016,37(6):6-14.
- [20] 李小兵,刘莹.微观结构表面接触角模型及其润湿性[J].材料导报,2009,23(12):101-103.