

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2023.12.002

表面膜层对镀锡板表面张力及印铁缩孔的影响

宋乙峰¹, 王悦鼎¹, 岳重祥^{1*}, 李建中², 俞炜³(1. 江苏省(沙钢)钢铁研究院, 江苏 张家港 215625; 2. 东北大学 冶金学院, 辽宁 沈阳 110819;
3. 张家港扬子江冷轧板有限公司, 江苏 张家港 215625)

摘要: 针对镀锡板与涂料的表面张力不匹配所导致的缩孔问题, 采用达因笔检测镀锡板表面张力, 并进行印铁测试, 以观察缩孔情况, 还通过热重分析与X射线光电子能谱研究了镀锡板表面油膜、钝化膜与氧化膜在印铁环境中的变化。结果表明: 油膜对镀锡板表面张力与印铁缩孔有一定影响, 当涂油量由2 mg/m²增加至6 mg/m²时, 表面张力由29 mN/m降低至27 mN/m, 出现印铁缩孔; 钝化膜在3~7 mg/m²范围内对镀锡板表面张力与印铁缩孔无直接影响; 氧化膜对镀锡板表面张力与印铁缩孔有明显影响, 当氧化膜量增加到1.99 mC/cm²时, 表面张力降至27 mN/m, 出现印铁缩孔。预烘烤可使表面DOS油提前挥发, 且能使氧化膜中不稳定的SnO转化为稳定的SnO₂, 有利于避免印铁缩孔问题。

关键词: 镀锡板; 缩孔; 钝化膜; 氧化膜; 表面张力

中图分类号: TQ153.13

文献标识码: A

Effect of surface films on surface tension of tinplate and shrinkage hole during printing

Song Yifeng¹, Wang Yueding¹, Yue Chongxiang^{1*}, Li Jianzhong², Yu Wei³

(1. Institute of Research of Iron and Steel, Jiangsu Province/Shan-Steel, Zhangjiagang 215625, China; 2. School of Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, China; 3. Zhangjiagang Yangtze River Cold Rolled Plate Co., Ltd., Zhangjiagang 215625, China)

Abstract: In order to solve shrinkage hole caused by surface tension mismatch between tinplate and coating, the surface tension of tinplate was tested by Dyne pen and the phenomena of shrinkage hole was observed by printing test. The changes of oil film, passivation film and oxide film on tinplate surface under printing environmental condition were studied by thermogravimetric analysis and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The results showed that the oil film had effect on the surface tension of the tinplate and shrinkage hole during printing. As the oil content increased from 2 mg/m² to 6 mg/m², the surface tension dropped from 29 mN/m to 27 mN/m and shrinkage hole appeared during printing. The passivation film with the content range between 3 mg/m² and 7 mg/m² has no direct impact on the surface tension and the shrinkage hole during printing. The oxide film has obvious influence on the surface tension and the shrinkage hole during printing. When the oxide film content reached 1.99 mC/cm², the surface tension reduced to 27 mN/m and the shrinkage hole appeared during printing. DOS oil on tinplate surface could be volatilized in advance and unstable SnO be converted into stable SnO₂ in oxide film by pre-baking, which is conducive to avoid shrinkage hole during printing.

收稿日期: 2023-10-07

修回日期: 2023-10-26

作者简介: 宋乙峰(1986—), 男, 硕士, 高级工程师, email: yifengsong@126.com

*通信作者: 岳重祥(1982—), 男, 博士, 正高级工程师, email: chongxiang39@163.com

Keywords: tinplate; shrinkage hole; passivation film; oxide film; surface tension

镀锡板又称马口铁,是食品包装领域最重要的金属材料之一^[1-3]。除了少数高锡量产品(K板)外,镀锡板都需要进行表面涂漆和烘烤固化处理,即印铁。印铁后镀锡板表面形成一层致密的有机涂层,提升了镀锡板抗酸、抗硫等耐腐蚀性能^[4-7]。近年来为降低金属锡的消耗,低锡量产品比例逐年上升,镀锡层对钢基体的保护作用减弱,下游用户更加关注印铁质量。

印铁过程中镀锡板与涂料表面张力不匹配导致的点状漏涂缺陷被称为缩孔^[8]。印铁缩孔不仅影响产品美观,还会带来食品安全风险。晏人芸^[9]总结了造成镀锡板表面漏涂的原因,主要包括镀锡板表面露铁、软熔烧点、油层不均、涂料均匀性差以及有机物污染;万一群等^[10]研究发现,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;李旭东^[11]认为适当增大钝化的阴极电流密度可以改善镀锡板的润湿性;Ginés 等^[12]认为通过涂料溶剂调整或镀锡板预烘烤,使镀锡板表面张力高于涂料表面张力,从而提升镀锡板表面润湿性能;Chris Melvin 等^[13]认为镀锡板表面涂料的粘附失效与表面粗糙度无关,但受到表面无序氧化膜影响。

近年来镀锡板印铁缩孔相关研究较多,但众说纷纭,工业生产镀锡板印铁缩孔问题仍时有发生,有待进一步研究工作。本文通过达因笔测试与印铁测试,结合热重分析与X射线光电子能谱,研究了工业生产镀锡板的表面膜层(包括油膜、钝化膜和氧化

膜)对表面张力和印铁缩孔的影响,并探讨了在印铁环境下镀锡板表面膜层变化,对预防镀锡板印铁缩孔起到一定的指导作用。

1 试验

1.1 样品制备

试样选用某钢厂生产的镀锡板 MR T5-CA,厚度 0.19 mm,表面粗糙度 R_a 为 0.5 μm 。电镀锡工艺流程为:基板→碱洗→酸洗→电镀→漂洗→助熔→软熔→钝化→涂油→镀锡板,主要工艺参数为:

1)电镀:采用甲基磺酸(MSA)镀液,双面镀锡,镀锡量均为 2.0 g/m^2 。

2)钝化:采用阴极电解钝化工艺,钝化液为 25 g/L $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (42 $^\circ\text{C}$), pH 值为 4.2,调整钝化电量密度 0.5~1.5 A/dm^2 和钝化时间 1~3 s,获得钝化膜量为 3.0 mg/m^2 、5.0 mg/m^2 和 7.0 mg/m^2 的镀锡板。

3)涂油:采用静电涂油在镀锡板表面涂覆 DOS 油(癸二酸二辛酯),涂油量分别为 2.0 mg/m^2 、4.0 mg/m^2 和 6.0 mg/m^2 。

1.2 表面张力测试

使用 26 号至 34 号美国 Shine A 达因笔测试镀锡板的表面张力,沿垂直于轧制纹路的方向匀速划出 10 cm 长的笔迹,以 2.5 s 内笔迹不收缩的最大笔号作为镀锡板的表面张力。试验所用的达因笔及它们在同一块镀锡板表面的笔迹收缩情况如图 1 所示,该镀锡板表面张力(达因值)即为 31 mN/m 。



(a) 达因笔

(b) 测试方法

图 1 达因笔及表面张力测试方法

Fig.1 Dyne pen and test method of surface tension

1.3 印铁测试

在工业生产线进行印铁测试,工艺流程为:镀锡板→辊涂→烘烤→印铁成品,如图2所示。采用PPG 2004-337 环氧酚醛涂料(涂料表面张力为

34 mN/m),镀锡板表面涂膜量 7 g/m^2 ,烘烤温度 190°C ,烘烤时间 15 min。将印铁后的镀锡板平放在光线良好的检查平台上,观察缩孔情况。预烘烤是在印铁前将镀锡板先进行一次烘烤的处理。

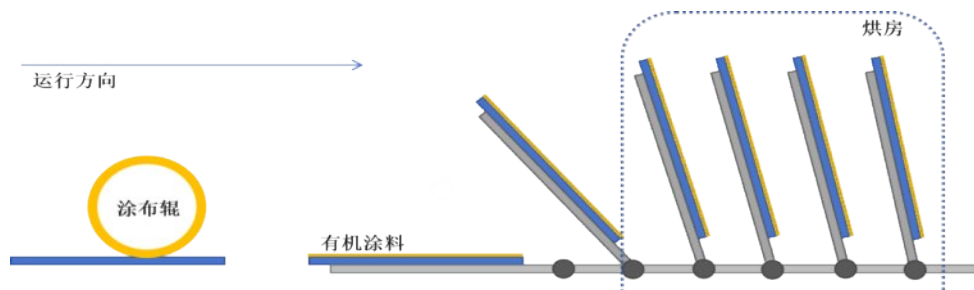


图2 镀锡板印铁工序示意图

Fig.2 Schematic diagram of tinplate printing process

1.4 表面膜层分析

镀锡板结构示意图如图3所示,印铁时与涂料直接接触的表面膜层为油膜、钝化膜和氧化膜。膜层分析方法如下:

1)油膜:为模拟镀锡板在印铁过程中的变化情况,采用德国 NETZSCH 公司 STA449C 同步热分析仪(TG)分析 DOS 油的加热失重情况,由室温加热至 190°C ,保温 15 min,加热速率为 5.8°C/min 。

2)钝化膜和氧化膜:采用美国 Thermo Scientific K-Alpha 光电子能谱仪进行 X 射线光电子能谱(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)分析,窄谱扫描,通能为 50 eV,步长 0.1 eV,以 C 1s 结合能 284.80 eV 为能量标准进行荷电校正,通过 XPS Peak 软件对 Cr 2d 和 Sn 3p 进行拟合,得到钝化膜和氧化膜的 XPS 拟合结果。

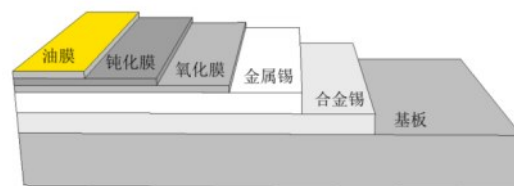


图3 镀锡板结构示意图

Fig.3 Schematic diagram of tin plate structure

果表明:涂油量从 2.0 mg/m^2 提升至 4.0 mg/m^2 ,镀锡板表面张力均为 29 mN/m ,印铁无缩孔;涂油量继续增大至 6.0 mg/m^2 ,表面张力下降至 27 mN/m ,印铁发生少量缩孔;而不同涂油量镀锡板经预烘烤后,印铁均未出现缩孔。兰剑等^[14]研究表明,随着涂油量增大,镀锡板的水接触角增大,当涂油量大于 5 mg/m^2 时,水接触角增大至 90° 以上,润湿性变差,不利于镀锡板的表面涂饰。本研究也证实涂油量过大会导致表面张力下降,引起涂料浸润性不良,最终产生缩孔。因此,在镀锡板实际生产过程中需要严格控制涂油量,同时避免局部涂油量的不均匀,降低缩孔风险;而针对涂油量过大的镀锡板,可以采用预烘烤来避免缩孔的发生。

2 结果与讨论

2.1 油膜对表面张力及印铁缩孔的影响

不同涂油量的镀锡板表面张力与印铁测试结果如表1所示,所用镀锡板的钝化量为 5.0 mg/m^2 。结

表1 不同涂油量镀锡板的表面张力和印铁测试结果

Tab.1 Surface tension of the tin plate with different oil content and printing test results

涂油量/($\text{mg}\cdot\text{m}^{-2}$)	表面张力/($\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$)	印铁测试结果	预烘烤后印铁测试结果
2.0	29	无缩孔	无缩孔
4.0	29	无缩孔	无缩孔
6.0	27	少量缩孔	无缩孔

DOS 油在加热和保温阶段的失重变化分别如图 4(a)和 4(b)所示。结果表明:DOS 油经加热至 115 °C 开始出现重量损失,且失重速率随温度升高而增大,说明温度高于 115 °C, DOS 油开始挥发,且温度越高,挥发作用越强;当温度升至 190 °C 并保温 15 min(对应印铁的烘烤工艺),DOS 油仅剩余 90.9%,共挥发总量的 9.1%(挥发量少可能与测试过

程 DOS 油表面积小有关)。可以推测,在印铁烘烤过程中镀锡板表面过量的 DOS 油(未完全溶入涂料)将从涂料底部挥发,在涂料与镀锡板之间形成空隙,增大了缩孔风险;而通过预烘烤处理,镀锡板表面 DOS 油以及可能吸附的水汽将提前挥发,从而降低缩孔风险。

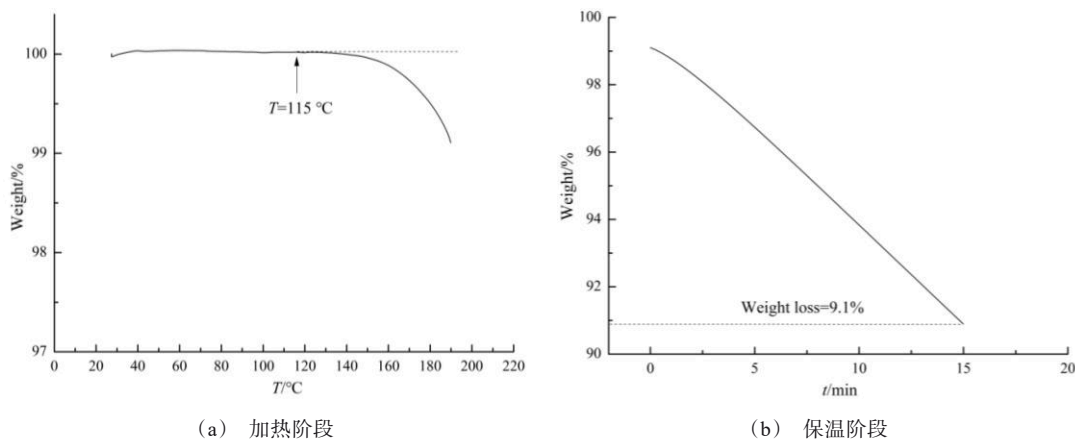


图 4 DOS 油的 TG 测试结果
Fig.4 TG test results of DOS oil

2.2 钝化膜对表面张力及印铁缩孔的影响

不同钝化量的镀锡板表面张力与印铁测试结果见表 2 所示,所用镀锡板的涂油量均为 2.0 mg/m²。结果表明:钝化量由 3.0 mg/m²增加至 7.0 mg/m²,镀锡板的表面张力未出现明显变化,表面张力均不低

于 28 mN/m,印铁均未出现缩孔,说明在试验条件下钝化量对镀锡板表面张力与印铁缩孔影响不大。而高钝化量的镀锡板表面钝化膜覆盖率较高,对镀锡层的保护作用强,但未对镀锡板表面张力的产生明显影响。

表 2 不同钝化量镀锡板的表面张力和印铁测试结果

Tab.2 Surface tension of the tin plate with different passivation content and printing test results			
钝化量/(mg·m ⁻²)	表面张力/(mN·m ⁻¹)	印铁测试结果	预烘烤后印铁测试结果
3.0	28	无缩孔	无缩孔
5.0	29	无缩孔	无缩孔
7.0	28	无缩孔	无缩孔

由图 5 所示 XPS 图及其拟合结果(表 3)可以看出,未烘烤镀锡板钝化膜由 Cr₂O₃和 Cr(OH)₃组成,烘烤后钝化膜中检测出少量单质 Cr,可能是由于烘烤后钝化膜整体致密度下降,使得深处的单质 Cr 更易被检出。由图 5(a)、5(b)和 5(c)所示 XPS 拟合结果可知,高钝化量的镀锡板表面钝化膜中 Cr(OH)₃比例明显少于低钝化量的镀锡板;根据 XPS 拟合曲线的峰面积计算得到钝化膜各组分的原子百分比,由表 3 可以看出随着钝化量增加,钝化膜中 Cr₂O₃含

量增加,Cr(OH)₃含量减少,说明通过调整钝化电流密度可以改变钝化膜含量和组成,钝化膜中 Cr(OH)₃含量由 59.9%减少至 49.2%,表面张力未发生明显改变;而由图 5(d)、5(e)和 5(f)所示 XPS 拟合结果也可以看出,烘烤后钝化膜组分进一步变化,钝化膜中 Cr(OH)₃比例均显著下降,可能是由于在烘烤过程中钝化膜中部分 Cr(OH)₃发生了脱水缩合转化为 Cr₂O₃^[11],但未对镀锡板的表面张力和印铁产生明显影响。

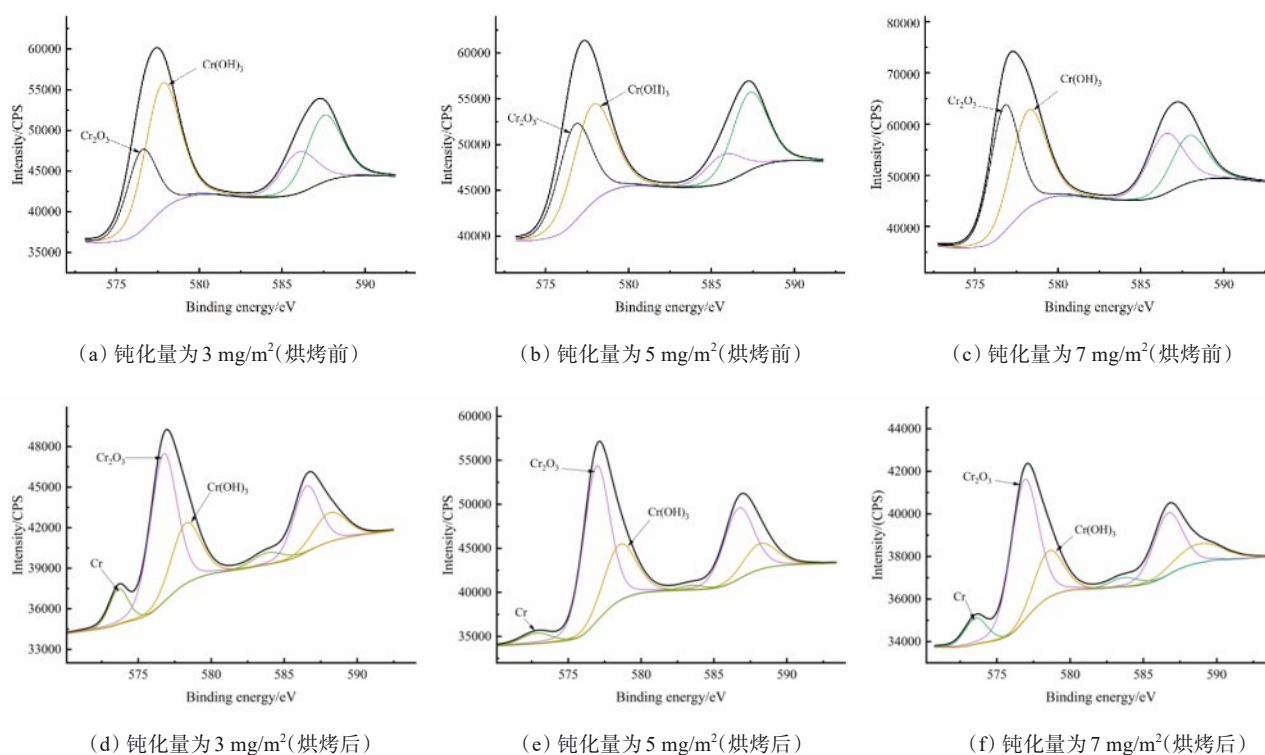


图5 烘烤前后镀锡板钝化膜的XPS拟合结果

Fig.5 XPS fitted results of passivation film of tinplate before and after baking

表3 烘烤前镀锡板钝化膜组分

Tab.3 Composition of passivation films before baking

钝化量/(mg·m ⁻²)	Cr ₂ O ₃ /wt. %	Cr(OH) ₃ /wt. %
3.0	40.1	59.9
5.0	46.9	53.1
7.0	50.8	49.2

2.3 氧化膜对表面张力及印铁缩孔的影响

镀锡板表面氧化膜随存放时间逐渐增多,从存

表4 不同氧化膜量镀锡板的表面张力和印铁测试结果

Tab.4 Surface tension of the tinplate with different oxide film content and printing test results

氧化膜检出量/(mC·m ⁻²)	表面张力/(mN·m ⁻¹)	印铁测试结果	预烘烤后印铁测试结果
1.01	29	无缩孔	无缩孔
1.52	28	无缩孔	无缩孔
1.99	27	缩孔	无缩孔

镀锡板氧化膜由 SnO 和 SnO₂ 组成。根据图 6(a)、6(b)和 6(c)所示未烘烤镀锡板氧化膜 XPS 拟合结果可知,随着氧化膜检出量增大,氧化膜中 SnO 含量逐步增加,与镀锡板表面张力降低趋势相对应,可以推测氧化膜中 SnO 含量增加导致了镀锡板表面张力下降;同时由于 SnO 性质不稳定,容易

放的镀锡板试样中挑选三种不同氧化膜检出量的试样。表 4 为不同氧化膜量的镀锡板表面张力与印铁测试结果,所用镀锡板的钝化量为 5.0 mg/m²,涂油量为 2.0 mg/m²。可以看出,镀锡板表面张力随氧化膜量增大呈明显下降趋势,当氧化膜检出量为 1.99 mC/cm²,镀锡板表面张力低至 27 mN/m,印铁出现缩孔;而经预烘烤后印铁,均未发生缩孔。

被氧化转变为 SnO₂^[15],在印铁过程中氧化膜层结构变化,可能进一步影响镀锡板与涂料的界面结合。由图 6(d)、6(e)和 6(f)所示氧化膜 XPS 拟合结果可知,预烘烤后镀锡板表面氧化膜中只有 SnO₂,未检出 SnO,这是由于预烘烤时镀锡板表面未涂覆涂料,直接暴露在氧化气氛中^[16],氧化膜中不稳定的 SnO

被氧化为 SnO_2 , 形成稳定的钝化膜结构, 与钝化膜共同形成了致密、稳定的保护膜, 抑制了镀锡板在印铁烘烤时膜层的结构变化, 有利于涂料在镀锡板表

面的润湿性稳定。因此, 预烘烤后印铁测试, 均无缩孔现象发生。

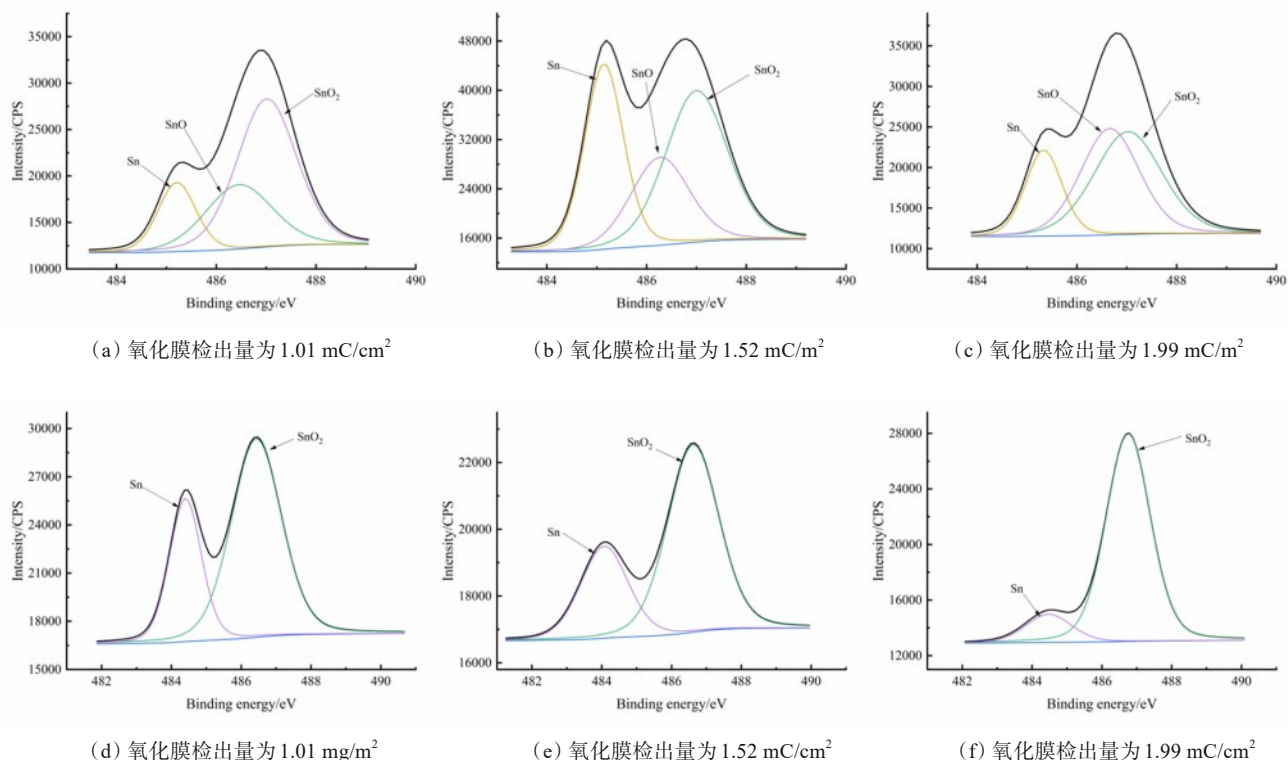


图 6 烘烤前后镀锡板氧化膜的 XPS 拟合结果

Fig.6 XPS fitted results of oxide film of tin plate before and after baking

2.4 缩孔机理分析

润湿性是材料表面的重要特征, 缩孔与涂料在镀锡板表面的润湿性密切相关^[17-18]。图 7 为润湿性示意图, 式(1)为杨氏方程^[19]。

$$\sigma_{\text{sg}} = \sigma_{\text{sl}} + \sigma_{\text{lg}} \cdot \cos\theta \quad (1)$$

式中: σ_{sg} 为固-气界面张力(即固体表面张力); σ_{lg} 为液-气表面张力(即液体表面张力); σ_{sl} 为固-液界面张力; θ 为接触角。当 $\theta < 90^\circ$, 液体在固体表面呈铺展趋势, 称为润湿, θ 值越小, 说明液体对固体的润湿性越好; 当 $\theta > 90^\circ$, 液体在固体表面呈收缩趋势, 称为不润湿。可见, 在涂料接触到镀锡板表面时, 涂料表面张力(σ_{lg})和镀锡板表面张力(σ_{sg})存在竞争关系, 由于同一种涂料表面张力为固定值, 镀锡板表面张力越小, 则涂料越难浸润和铺展, 更容易发生缩孔。

研究表明涂料表面张力是镀锡板表面张力

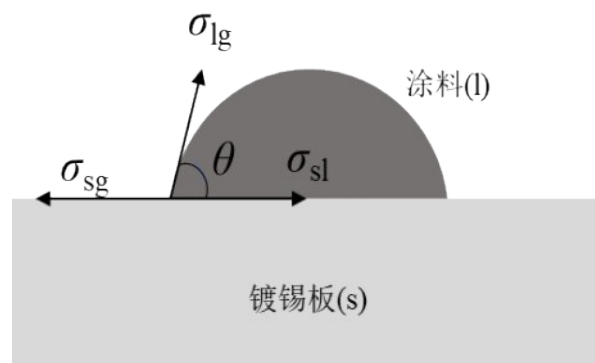


图 7 润湿性示意图

Fig.7 Schematic diagram of wettability

1.2~1.3 倍时容易产生缩孔^[20], 当镀锡板表面张力过低, σ_{lg} 与 σ_{sg} 比值超过 1.3, 还会导致涂料在镀锡板表面呈不润湿状态, 无法进行印铁。本研究使用表面张力为 34 mN/m 的环氧酚醛涂料, 当镀锡板表面张

力为 27 mN/m, σ_{ig} 与 σ_{sg} 比值为 1.26, 虽然涂料在镀锡板表面呈润湿状态, 但印铁后出现缩孔, 因此需要控制镀锡板表面张力达到 28 mN/m 以上, 以降低缩孔风险。

镀锡板表面膜层成分、含量或结构的变化可能引起镀锡板表面张力变化, 导致涂料与镀锡板之间的润湿性发生变化, 进而影响镀锡板印铁结果。DOS 油为镀锡板最表层的膜层, 当涂油量增大时, 镀锡板表面吸附了更多 DOS 油分子, 镀锡板表面张力下降, 涂料与镀锡板之间的润湿性变差, 容易发生缩孔; 当镀锡板表面钝化膜层组成变化时, 没有检测到表面张力的变化, 涂料与镀锡板之间的润湿性仍保持稳定, 未发生印铁缩孔; 镀锡板表面张力随氧化膜量增大呈明显下降趋势, 其中, 氧化膜中 SnO 对润湿性不利, 氧化膜量过高容易导致印铁缩孔。

3 结论

(1) 油膜对镀锡板表面张力和印铁缩孔有一定影响。涂油量过大, 容易造成镀锡板表面张力下降, 导致印铁缩孔; 通过预烘烤使 DOS 油提前挥发, 可以避免涂油量过大引起的印铁缩孔。

(2) 在钝化量 3~7 mg/m² 范围内, 钝化膜对镀锡板表面张力和印铁缩孔无直接影响, 高钝化量的镀锡板表面钝化膜中 Cr(OH)₃ 比例明显少于低钝化量的镀锡板, 表面张力无明显变化。

(3) 氧化膜对镀锡板表面张力与印铁缩孔有明显影响。镀锡板表面张力随氧化膜量增大呈明显下降趋势, 氧化膜量过高会导致印铁缩孔; 预烘烤可以将氧化膜中 SnO 全部转化为 SnO₂, 避免印铁过程中膜层变化引起的缩孔问题。

参考文献

- [1] 孙学亮, 黄勇军, 梅华兴, 等. 镀锡板生产中电镀工艺发展综述[J]. 电镀与涂饰, 2015, 34(7): 409-411.
- [2] 金旭芳, 赵鹏飞, 吴小兵, 等. 我国电镀锡板生产工艺技术现状及发展趋势[J]. 轧钢, 2013, 30(3): 41-42.
- [3] 黄久贵, 李宁, 蒋丽敏, 等. 镀锡板耐腐蚀性研究及进展[J]. 电镀与环保, 2003, 23(6): 5-9.
- [4] 宋浩, 王刚, 方圆, 等. 不同因素对涂覆镀锡板耐腐蚀性的影响[J]. 电镀与涂饰, 2023, 42(5): 69-73.
- [5] 张力. 不同拉伸变形量下镀锡板/涂层体系的腐蚀行为研究[D]. 天津: 天津大学材料科学与工程学院, 2018.
- [6] 王洺浩. 镀锡板表面钝化膜的厚度分布及其组成与性能的研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学化学与化工学院, 2018.
- [7] 宋浩, 杨鸿建, 吴明辉, 等. 镀锡板硫化斑分析及控制工艺研究[J]. 电镀与精饰, 2022, 44(12): 54-59.
- [8] 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.
- [9] 晏人芸. 镀锡板涂饰缺陷原因分析及对策[J]. 宝钢技术, 2014 (2): 48-56.
- [10] 万一群, 齐韦, 沈鹏杰, 等. 基板表面形貌对镀锡板润湿能力影响的研究[J]. 电镀与精饰, 2023, 45(4): 38-44.
- [11] 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.
- [12] Ginés M, Benítez G, Egli W, et al. Tinsplate wettability by organic coatings [C]//15th IAS Rolling Conference. San Nicolas: [s.n.], 2004: 411-419.
- [13] Melvin C, Jewell E, Miedema J, et al. Identifying inter-layer surface adhesion failure mechanisms in tinsplate packaging steels[J]. Packaging Technology and Science, 2019, 32(7): 345-355.
- [14] 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.
- [15] 兰剑, 李建中. 钝化膜结构对镀锡板表面润湿性的影响[J]. 电镀与涂饰, 2020, 39(23): 1648-1653.
- [16] 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.
- [17] 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.
- [18] 王章薇, 宋鹏宇, 游波. 改性聚酯涂层的制备及在食品包装材料中的应用[J]. 包装工程, 2022, 43(9): 1-9.
- [19] 赵亚溥. 表面与界面物理力学[M]. 北京: 科学出版社, 2012.
- [20] 万一群, 齐韦, 吴明辉, 等. 软熔和钝化工艺参数对镀锡板印铁涂布缩孔的影响[J]. 电镀与涂饰, 2023, 42(11): 58-65.