

浅析食品接触用金属材料的表面处理技术

高媛媛 王琴 郭翰林

杭州九阳小家电有限公司

DOI: 10.12238/jpm.v5i12.7531

[摘要] 金属材料在食品接触用材料领域应用广泛，但不同的食品接触环境下其耐用性也受到了极大的挑战，相关食品安全国家标准中也对金属材料的合金元素迁移量做了明确的限值要求，尤其是在直接接触复杂食材的场景下，对金属材料的要求更加严苛，所以在直接接触及间接接触的金属配件表面的处理就显得尤为重要，甚至包括加工器具、磨具等均有较高的要求。文章浅析食品接触用金属材料及其配件加工过程中的几类表面处理技术及应用。

[关键词] 食品接触用；金属材料；表面处理

The surface treatment technology of metal materials for food contact

Gao Yuanyuan Wang Qin Guo Hanlin

Hangzhou Jiuyang Small Appliance Co., LTD

[Abstract] metal materials are widely used in the field of food contact with materials, but different food contact environment its durability also a great challenges, related food safety national standards in the alloy elements of metal materials migration made clear limit requirements, especially in the direct contact with complex ingredients, the requirement of metal materials more stringent, so in direct contact and indirect contact of metal accessories surface processing is particularly important, including processing equipment, tools have higher requirements. This paper analyzes several surface treatment techniques and applications in the processing of metal materials and accessories for food contact.

[Key words] metal materials for food contact, surface treatment

1 引言

目前，现行有效的《食品安全国家标准 食品接触用金属材料及制品》(GB 4806.9)中对食品接触用金属材料及制品的定义为“在正常使用条件下，预期或已经与食品接触的各类金属(包括各种金属镀层及合金)材料及制品。”其中，不锈钢材料因有优异的耐腐蚀性能使其在食品接触领域得到广泛应用，如食品生产加工机械、家用及类似用途电器产品、炊饮具等，而且随着不锈钢材料表面处理技术的不断发展，其应用前景也越来越广阔【1】。在日常暴露的环境中，不锈钢材料可自发生成一层稳定、致密的氧化物薄膜，使不锈钢具有良好的耐腐蚀能力【2】。铝及铝合金材料也以其良好的加工性能，在食品接触领域也有广泛的应用，但在复杂的食材接触环境中，其铝元素的迁移量非常不稳定，尤其是在接触酸性食品时，其铝元素的迁移量有超过相关食品安全标准的可能，所以目前

铝及铝合金材料大多是作为基材使用，例如涂层制品等，表面附着一层类似阻隔材料，以降低铝元素的迁移。铁基类材料则多用于炊具类产品的生产加工中，由于材质的特性，耐腐蚀能力较差，一般表面均要做相应的处理后才能做到有效的保护，例如渗氮处理。但在日常食品接触用的过程中，高温、高盐的环境对金属材料的性能仍旧是一个巨大的挑战，所以表面处理会在一定程度上提高表面性能，提升耐腐蚀、减少风险元素迁移等。目前食品接触用金属材料表面处理技术手段主要有表面的处理、改性、转化膜、覆膜等，以达到强化表面和阻隔作用，使其更能适应复杂的食品接触环境及场景，例如，喷丸、氮化、氧化、抛光、热喷涂、钝化、电镀、气相沉积等。

文章通过参考不同金属表面处理的技术相关文献，探究食品接触用金属表面处理技术、方法，并对不同场景下表面处理的应用展开讨论。

2 常用金属材料类型及应用

参照《食品安全国家标准 食品接触用金属材料及制品》(GB 4806.9)中的定义,目前在食品接触领域使用的金属材料主要有不锈钢、薄钢板、铝及铝合金和除前面三种外的金属基材和金属镀层等其他类,但对于这些材料要求不得使用铅、镉、砷、汞、锑、铍和锂作为合金元素,其对于杂质元素和合金元素的迁移均有明确的限量要求。

在金属材料的应用方面,不同的材料根据特性有着不同的应用范围。如,不锈钢因其良好的防锈性能,制成的器皿美观耐用、易清洁等特点,常被用来制造水处理设备、餐具、厨具、容器等相关产品【8】。薄钢板类材料良好的耐用性常被用作基材,例如搪瓷制品、涂层制品等,此外也用于食品加工、包装容器等行业。铝及铝合金材料具有良好的加工成型性能,又相对轻便,常作为容器类产品使用,但目前由于新的食品安全标准的要求,该类材料的使用也受到了一定的限制,如铝元素迁移的超标问题,所以铝及铝合金材料更适宜用于涂层制品的基材材料。此外,我们也看到铁、铜等其他金属材料在食品制造、加工以及传统炊具产品上也有广泛的应用。

3 表面处理技术

随着金属材料及制品在食品接触方面的应用越来越多,其与食品接触的环境也越来越复杂,为保障食品接触的安全性和更久的使用寿命,针对食品接触用金属制品的表面处理工艺就显得尤为必要。

根据表面处理的方式以及处理后获得的产品性能,可以大体分为四大类,一是通过相关的预处理手段获得金属制品表面的优化和净化;二是通过热处理的方式使金属制品获得淬硬层;三是通过化学或者电化学的手段,使金属制品表面形成一层稳定、致密的化合物膜层;四是通过涂覆、镀覆、沉积等技术在金属制品表面覆盖一层阻隔膜层。相比前三类,第四类处理方式稍有不同的是,其金属工件表面的覆盖层有可能为非金属成分,例如聚四氟乙烯涂层、有机硅涂层等。

3.1 表面预处理

表面预处理更多的是为了得到更清洁和强化的接触面,常用的工艺有喷丸、滚压、拉丝、抛光等。

国内喷丸技术早在20世纪50年代开始引入和研发,并应用于铸造落砂、钢结构涂装和表面强化等领域【3】。喷丸工艺还可辅助化学方法去除不锈钢材料表面氧化层,减少有害气体排放,一定程度上避免了环境污染,同时提升化学法去除表面氧化层效率。滚压是一类通过表面变形、硬化等方式获得表面强化的加工方法,通常表面滚压强化技术包括机械式滚压、激光脉冲滚压、温滚压、超声滚压和震动滚压等多种技术,该

技术具有简单、高效、底层本等特点【4】,根据陈新建、隋荣娟等人的研究表明,特定超声滚压工艺下,经过处理后的304不锈钢材料表面,粗糙度 R_a 由 $0.60\mu m$ 降低到 $0.28\mu m$,表面晶粒尺寸从 $23.13\mu m$ 降低到 $20.80nm$,表面残余应力由 $20MPa$ 转变为 $-329MPa$,提高了材料的耐腐蚀性【5】。拉丝工艺是通过外力使工件通过拉丝磨具,获得所要的表面形变,该工艺是提高工件表面光洁度的一种方法,可以提高工件的表面质量,比如均匀的纹路等,同时掩盖一些表面的轻微划痕和表面缺陷,以及加工过程中产生的机械纹和合膜缺陷【6】。当前常用的抛光工艺有机械、化学、电解、超声波、流体、磁研磨和化学机械等方式,其中化学机械抛光是较为常用的方法,相比单纯的化学抛光和机械抛光,化学机械抛有效避免了表面损伤、抛光效率低、表面平整度低和一致性差的缺点【7】。当前抛光处理在炊饮具类产品中应用广泛,尤其是杯壶类和不锈钢厨具中,既能达到良好的表面清理效果还能有很好的美观效果,同时抛光工艺也不断地改进,例如纳米抛光工艺,抛光均匀、效率高、精度高,在保温杯内胆产品中应用广泛。

3.2 表面改性处理

表面改性处理更多的是通过热处理方式,使金属材料达到相应的临界点,再通过快速的降温处理,使表面得到进一步的强化,常用的表面改性技术有表面热处理和化学热处理,表面热处理又有淬火,包括感应淬火、火焰淬火、激光淬火、接触电阻加热淬火、电解液加热淬火等方式,例如如感应淬火、火焰淬火和激光淬火常用于工件磨具表面处理,感应淬火与火焰淬火引起的模具变形比较大,而激光淬火引起的模具变形比较小【9】。化学热处理的工艺方法的基本原理大体是比较一致的,都是金属工件在特定的活性介质中,经过热处理,促使相关的元素渗透进入金属工件的表层,并通过该类工艺改变金属工件表面的成分,同时强化表面性能,例如增加表面硬度和耐磨性能、增强耐腐蚀能力以及表面防锈等。化学热处理的工艺根据不同的元素或者热处理后的形成的化合物可分为很多类,例如渗碳、渗氮、渗铬、碳氮共渗、氧化、氮化等。在传统铁质锅具使用过程中易生锈的问题解决方面,化学热处理提供了很好的解决方案,如锅具渗氮处理,可有效提升产品的防腐、耐磨、耐疲劳性能。

3.3 表面转化膜处理

表面转化膜处理技术也是金属工件表面的常用的处理方式,主要是通过化学或者电化学处理环境,使金属工件与特定的溶液进行充分接触,特定成分与金属工件基材发生反应并在表面形成一层致密的化合物膜层,该类处理技术可以有效提升

金属工件的表面强度,强化耐腐、耐用性,例如钢铁材料的“发兰”【11】处理(以四氧化三铁为主要成分)、磷化处理、铬酸盐钝化、阳极氧化和硬质阳极氧化等。有研究表明,电化学的处理技术,可以有效降低金属工件在含有腐蚀性介质的环境中的腐蚀速率【10】。目前,家庭常用的电烤箱、空气炸锅的不锈钢发热管为了防爆管、耐腐蚀和提升寿命,也会采取表面转化膜处理,例如在亚硝酸钠和硝酸钠的熔融盐中或在高温的过热蒸汽中,使加热管表面形成蓝色或者黑色氧化膜,以保护发热管。阳极氧化工艺在铝及铝合金材料的食品接触用工件中应用广泛,包括硬质阳极氧化,可以有效保护食品接触面,同时对于接触复杂食材的情况时,有效提升铝及铝合金材料配件的表面强度和耐用性,例如电饭煲铝制上盖等配件均会在表面进行阳极氧化处理。

3.4 表面覆膜处理

表面覆膜处理前面所描述的处理方式有比较大的区别,表面改性主要是针对金属工件的基体进行处理,基体参与了整个表面结构的形成过程,如表面氧化皮杂质的去处、渗氮工艺形成的氮化层、“发兰”处理在表面形成的四氧化三铁膜层等。但是,表面覆膜处理工艺中,金属的基体基本不参与表面覆盖层的形成。最为常见的就是我们常用的不粘锅、电饭煲的不粘内胆,表面涂覆一层聚四氟乙烯不粘涂层。目前在食品接触用金属工件处理中,表面覆膜技术主要有热喷涂、电镀、真空镀膜等技术。

热喷涂主要是将金属或者是非金属材料加热熔化后喷涂到工件表面,在通过一定的固化工艺形成于基体结合牢固的涂层,例如聚四氟乙烯涂层、有机硅涂层等,通过这类涂层来达到不粘等产品特性。热喷涂的材料相对广泛,但在食品接触材料的使用中,使用的材料及制品的安全要求要符合《食品安全国家标准 食品接触用涂料及涂层》(GB 4806.10)的要求。

电镀技术是比较常用的表面保护技术,主要通过电解的方式,是金属及合金材料沉积在工件表面,获得良好保护层的技术,例如常用的镀锌板、镀锡板等。

真空镀膜技术是一种在真空条件下利用各种气体放电过程,在零件的表面沉积一层新的具有特殊功能薄膜材料的表面沉积技术【12】。真空镀膜技术在不断的发展,应用领域也逐步扩大,根据膜层离子的来源可以将其分为两大类,来源于固体的技术叫物理气相沉积,简称 PVD,来源于气体的技术叫化学气相沉积,简称 CVD【12】,该技术在食品接触材料领域的应用逐渐增多,主要作用还是在于提升金属表面硬度、防腐防锈防氧化等性能,同时也能够大大提升金属工件的整体使用寿命,是传统热喷涂工艺的良好替代工艺。此外,相对于

热喷涂工艺的涂层制品,也具有材质稳定的特点,且在使用过程中不会引入复杂的风险物质,在食品接触领域有较好的应用前景。

4 结语

本文综述的几类表面处理工艺均是当前成熟的、且应用广泛,是能够显著提升食品接触用金属材料工件表面性能的工艺。随着技术的不断进步和使用场景的日益复杂、多样,当前食品接触用金属工件在使用过程中必将遇到越来越多的挑战。传统的表面处理技术主要解决耐磨、耐腐问题,但新的技术革新和应用更是会赋予材料新的功能【13】,例如王福贞【13】等人对金属“热处理技术”和“真空镀膜技术”的融合应用进行了详细的研究和介绍,并提出“真空镀膜技术方面的知识应该是“材料专业”、“热处理专业”学生的“技术基础课”,应该加强这个基础知识的学习”这一观点,首先肯定了各类表面处理技术带给金属工件优秀的表面性能,更多的是表达各类表面处理技术的组合创新也是未来发展的趋势之一。杨少敏、黄灿等人【14】在“渗氮/物理气相沉积”复合涂层的研究进展中也表明在恶劣工况下,常规的 TiN 系的应用受到挑战,可以通过渗氮强化基体硬度并结合离子镀的方式提升工件耐用性。基于以上内容,针对于食品接触用金属材料领域,表面处理技术的应用除强化表面特性之外,还应考虑处理后金属材料食品接触面的安全、合规性,同时能够扩展不同金属材料的使用范围,来应对当前越来越复杂的使用场景。

【参考文献】

- [1] 不锈钢表面处理技术应用及发展, 郝云
- [2] 增强不锈钢表面耐蚀性的研究进展, 藤琳琳等
- [3] 抛丸工艺在钢铁线材表面处理上的应用, 崔万飞、赵波
- [4] 表面滚压强化 304 不锈钢组织与性能的研究 焦传继
- [5] 超声表面滚压工艺对 304 不锈钢耐腐蚀性的影响 陈新建、隋荣娟等
- [6] 拉丝工艺规程及其制定 伍建中
- [7] 化学机械抛光技术研究现状及发展趋势 燕禾 吴春雷等
- [8] 浅析与食品接触的不锈钢产品的安全风险 师响
- [9] 激光淬火、感应淬火和火焰淬火对模具变形的影响 刘洪斌 沈喜堂
- [10] 金属材料表面处理技术在冶金工程中的应用研究 衡马俊 刘妮娜
- [11] 钢铁表面处理技术的一些进展 张安富
- [12] “热处理技术”和“真空镀膜技术”在走向融合 王福贞
- [13] 材料表面处理技术的应用与发展 程建国
- [14] “渗氮/物理气相沉积”复合涂层研究的新进展