

毛主席语录

对于外国文化,排外主义的方针是错误的,应当尽量吸收进步的外国文化,以为发展中国新文化的借镜;盲目搬用的方针也是错误的,应当以中国人民的实际需要为基础,批判地吸收外国文化。

目 录

一、发展过程.....	1
二、生产与应用.....	2
三、原板的成分及性能.....	3
四、镀锡量规格及镀锡钢板性能.....	4
五、各种镀锡方法.....	8
六、热镀锡法.....	10
七、硫酸盐电镀法.....	11
八、硫酸盐电镀法得到A级(或K级)镀锡钢板的一些实验结果.....	19
附录: 1. 美国1970~1971年各种罐头所用镀锡钢板的分布.....	22
2. 关于镀锡用的原板洛氏硬度试验值的换算.....	22
3. Erichsen 试验值的试验法.....	24
4. Jenkins 抗弯值试验法.....	24
5. 镀锡量测定方法.....	24
6. 酸浸时滞值试验法.....	27
7. 铁溶出值试验法.....	28
8. 锡层晶粒度的评定.....	28
9. 合金-锡电偶(ATC)值试验法.....	29
10. 钝化膜测定方法.....	30
11. 油膜测定方法.....	32
12. 涂漆层试验方法.....	32
13. 电镀锡量计算公式的推算.....	32
14. 硫酸盐电镀法镀锡工艺.....	33
参考文献.....	38

国外镀锡钢板

一、发展过程

镀锡钢板又称马口铁，它有一些独特的综合性能：一定的强度、易加工成形、可锡焊、耐腐蚀、可涂漆、有能装饰的光泽，从而使得它大量地用作食品罐头以及机械、电子、电器、化工、军工等方面的包装材料。

据载，1240年在捷克的波希米亚制成了热镀锡钢板^[2]，但在很多考证中认为在1340~1400年德国的巴伐利亚是镀锡钢板工业的发源地^[3]，后来英国于1670年、法国于1720年也开始了生产，最早是用焦炭或木炭将矿石炼出生铁，然后在反射炉中搅炼成熟铁^[24, P. 11]，再压力加工成板材去热镀锡而成焦炼或炭炼镀锡钢板，自1856年用贝氏转炉、1875年用平炉、1952年用纯氧顶吹转炉能生产镀锡钢板以来，焦炼或炭炼镀锡钢板仅代表热镀锡的厚度级别，已无原来的意义了。

本世纪以前生产镀锡钢板的国家还有美国(1858年)，其他国家都是在本世纪二十年代以后才开始生产，目前已有三十多个国家生产^[1, 3]。

为了便于控制镀锡层厚度及减少锡的消耗，在上世纪就开始了电镀锡钢板的研究，但在生产中应用是在本世纪三十年代才开始。电镀锡钢板1934年在德国已有小规模生产，但应用最广的硫酸盐电镀锡生产线是1937年在美国钢铁公司建成的，此法通称弗罗斯坦(Ferrostan)法^[3]，电解液主要是用了二价锡的硫酸亚锡及硫酸，因其电解槽较深，钢板大部分系在槽中绕成立式，故又称立式酸性电镀法。

碱性锡酸盐电镀法在1920年即已有研究，至1941年才在美国建成第一条生产线。1946年在美国开始生产的卤素电镀锡生产线，又称卧式酸性电镀法，这是为了使钢板高速运动，钢板在电解槽中基本上是水平运动而得名^[3]，此外还有硼氟酸电镀法，它在1943年就已研究出来^[4]。

由以下资料可以看出，目前国外大都采用电镀法以节省锡的消耗，其性能又过之而无不及，因而电镀锡钢板占镀锡钢板的90%以上。所用原板除薄板外，已有用箔材来生产镀锡钢板，使它的用途在逐渐扩大。

在电镀法中，碱性电镀法的特点是电镀槽没有附加剂，溶液基本上没有腐蚀性，操作简单，容易控制，在早期有所发展，但其电流效率太低，仅约75%，又需加热操作，因此新采用的极少。硼氟酸法的电流效率虽可达100%，但因电解液腐蚀性太强，在生产上采用的还极少。硫酸盐法的电解液成分不同于碱性法中用四价锡的锡酸盐，而是采用二价锡的硫酸亚锡，因而其电镀本能比碱性法的低得多，硫酸盐法的电流效率一般都在95%以上^[3, 33]，操作温度大都为室温，电镀液的腐蚀性还不太严重，所以得到最广泛的采用。卤素法的电流效率与硫酸盐法是接近的，由于其电流密度较高，适合于薄的镀锡层钢板用作高速电镀生产线，但由于基建投资大，操作温度又高(65℃)，因此用得远不如硫酸盐法广泛。

1961年开始采用的合金-锡电偶(Alloy-Tin Couple, 常简为ATC)试验，对镀锡钢板的性能测试是一个很大的进展，原来衡量食品罐头储藏寿命需时间约两年左右，而ATC试验则缩短为20小时，作为试验

结果的ATC值与储藏寿命的关系有经验公式可循,此后对电镀锡工艺的研究报告大量出现,如对预镀层、碱洗、酸洗、固相生核、退火、烘烤等工艺都作过研究,大都能达到A级镀锡钢板的性能,它对镀锡钢板制造工艺的改进必会起更大的作用。

二、生产与应用

1812年在英国伦敦一工厂中由 Donkin

及 Hall 首次用镀锡钢板制成食品罐头后,才引起了人们较大的兴趣,其生产也就随着炼钢方法的发展而发展起来,至1900年全世界生产镀锡钢板已达90万吨,英国占了一半以上,为50万吨,美国为30万吨,其他国家(德国及法国)为10万吨,1912年起美国的产量即一直居世界首位^[3],1950年全世界总产量为558万吨,1960年为937万吨^[1],近几年来几个主要生产国家的生产情况见表1。

表1 几个国家镀锡钢板生产量(万吨,但保留前三位数)及所占比例

年份	国家	美国	日本	英国	法国	西德	苏联	世界总计
1967 ^[5]	电镀	531		107	59.2	49.7		
	热镀	3.45		13.2	8.43	9.19		
	合计	534	104	121	67.6	58.9	48.3	1,163
	电镀的%	99.4		89	88	85		
	钢产量占钢的%	11,802	6,215	2,427	1,965	3,674	10,223	49,890
1969 ^[5]	电镀			121	70.7	63.7		
	热镀			10.2	5.2	6.95		
	合计	475	126	131	76	70.6	50.5	1,202
	电镀的%			92.5	93	90		
	钢产量占钢的%	13,117	8,216	2,684	2,250	4,531	11,031	57,620
1971 ^[6]	电镀				82.1	74.5		
	热镀				2.89	3.44		
	合计	464	166	125	85	77.9		1,237
	电镀的%				96.8	95		
	钢产量占钢的%	11,163	8,855	2,417	2,284	4,031	[17]	58,240
		4.2	1.88	5.17	3.73	1.93		2.15

由上表可见,英、美、法等国镀锡钢板占钢的百分比在3%以上,比世界镀锡钢板占钢的比例(2%强)要大,还可以看出一点的是,已按镀锡方法分开产量的四个国家的电

镀锡钢板占镀锡钢板的百分比都在90%以上。

90%以上的镀锡钢板系用于食品、饮料、油类、漆、粉料、油脂、化妆品、香烟等容器,

此外还有厨房用具、玩具、器皿盘、瓶盖、珍贵陈列品等^[3]，在汽车工业中可用作垫片、油及空气的过滤器、液压系统、浸油螺管、镜、灰盘、反光镜、丁烷点火器等。电子工业中可用作框架、电容器屏蔽罩、继电器零件、镜、电话及电讯零件，电气工业中可用作闪光灯壳、密封电池等，此外还可用作家用燃油炉及煤气炉、窗帘、煤气流量表、气体营业控制台、艺术品等。军工方面如用作爆炸物容器、野营用具等^[11]。

美国1970~1971年所用的镀锡钢板的分布见附录1^[8]。

三、 原板的成分及性能

镀锡所用的原板成分最先都是美国研究出来的^[3, P. 383]，只有四种低碳钢，现已广泛用于其他国家。由于硅对某些用途的耐蚀性有害处，故硅含量比其他不算加硅的普通钢低得多。磷本为有害杂质，但为了某些高压罐头及啤酒罐头，有的钢加了少量的磷以提高强度，少量的氮也能提高强度而不影响耐蚀性，现据美国1971年材料试验学会(ASTM) A623-68标准所列四种镀锡原板的成分如下：

表 2 镀锡原板的钢种规格

元 素	铸 态 成 分，最 大 含 量，%			
	D 型	L型 [a, b]	MC型 [b]	MR 型 [c, b]
碳	0.12	0.13	0.13	0.13
锰	0.6	0.6 [c]	0.7	0.6 [c]
磷	0.02	0.015	0.15	0.02 [a]
硫	0.05	0.05	0.05	0.05
硅	0.02	0.01	0.01	0.01
铜	0.2	0.06	0.2	0.2
镍		0.04		
铬		0.06		
钼		0.05		
其他任一种元素		0.02 [c]		

注：[a] 只有L型及MR型用作二次冷轧的镀锡钢板。

[b] N型（含氮钢，至少含氮0.007%）适用于L、MC或MR型，可作啤酒及含碳酸气的饮料罐头底用的二次冷轧的DR-10等钢板。

[c] 根据生产者与购买者的协议可选用其他数值。

据该标准规定，这些钢可用平炉、电弧炉或纯氧顶吹转炉冶炼，在这里不准备叙述与镀锡无直接关系的冶炼问题，也不叙述钢锭加热、开坯、热轧、冷轧、退火等工艺过程，只说明镀锡前的最后加工工艺。最后加工工艺有两种，一种是经一次冷轧、退火（为了

要求一定的强度，其温度一般都低于最低的相变温度）后还要进行二次冷轧（压下量35~50%）^[3, P. 116, 138]，再送去镀锡，另一种是经一次冷轧、退火、平整后再行镀锡，各种硬度级别所适用钢种、平整前的退火与平整压下量的关系如表3所示。

表 3 各种硬度级别所适用钢种、退火与平整压下量的关系

硬度级别	适用钢种	退火温度, °C	保温时间, 小时 ^[3]	平整压用量, % ^[4]
T-1	L, MR ^[1]	640~665	10	1
T-2	L, MR ^[1]	630~650	7	1.5
T-3E	L, MR ^[1]	630~650	7	1.8
T-3B		630~650	7	2
T-4	L, MR, MC ^[1, 2]	610~630	7	2.5
T-5	MR, MC ^[1, 2]	610~630	5	2.5
T-6	MC ^[1, 2]	610~630	5	

注: [1]日本东洋钢板 (Toyo Kohan) 有限公司镀锡钢板样本。

[2]见 [3, P. 384]。

[3]见 [3, P. 143]。

[4]见 [3, P. 101]。

这些钢板的性能及用途见表 4。

元件等。

镀锡原板的厚度一般在 0.1~1.25 毫米 (0.004~0.05 吋) 之间, 但大部分在 0.125~0.3 毫米之间^[3, P. 385]。此外, 美国还有 0.025 毫米及 0.05 毫米的箔材生产^[1], 主要用作玩具、盒及盘、电视管屏蔽罩、屋顶耐腐蚀挡板、硬纸板增强夹层、汽车密封垫及加热

四、镀锡量规格及镀锡钢板性能

美国及英国所用锡的规格如表 5。镀锡量规格如表 6。

表 5 美国及英国所用纯锡的规格

元素含量, %	美国 ASTM B339-67	英国 BS 3252-T2 ^[3, P. 43]
锡	≥99.8	≥99.75
锑	≤0.05	≤0.08
砷	≤0.04	≤0.05
铋	≤0.015	≤0.08
铜	≤0.04	≤0.05
铁	≤0.015	≤0.01
铅	≤0.05	≤0.08
镍及钴	≤0.010	—
硫	≤0.01	—
锌	≤0.005	—
铅+锑+铋+铜+砷+铁	—	≤0.2
其他总含量	—	≤0.05

镀锡钢板最重要的性能是耐蚀性, 据文献资料看来一般约有下列几种。

要得到良好的镀锡钢板, 钢板退火后不能形成氧化膜, 它会降低与钢板的附着性及耐蚀性, 1956年A.R. Willey等提出, 当未抛光的钢板(或去锡后的钢板)浸在6N的盐酸溶液(须为90℃)中时, 氧化膜会妨碍铁的溶解, 因此会延长铁的酸溶滞后时间, 其结果称酸浸时滞值, 其试验法见附录6^[11]。有资料表明^[14], 连续退火的钢板的成品的ATC值要比成卷罩式炉退火的好, 而用含氢5%的氮气(HNX气)退火后, 这两种方法退火的钢板的成品的ATC值都相应比原来的方法要好。这说明酸浸时滞试验是必要的。

要耐蚀性好的镀锡钢板自然希望镀锡层的孔隙或不连续性要尽量少, 测定方法就是铁溶出试验法, 约19.35厘米²(3平方吋)的镀锡钢板表面在50毫升含硫(代)氰酸氨等的溶液在26.7℃的温度下2小时后铁的溶解量, 称为铁溶出值, 其试验方法见附录7^[11]。

1959年R.D. Mckirahan等报告过^[10], 用葡萄柚汁等罐头试验3~4月后, 锡晶粒细的罐头内的这些食品都已变质, 而晶粒度粗于ASTM 9号的罐头却没有变质, 可见锡晶粒粗的镀锡钢板的耐蚀性就要好一些, 它可能反映出镀锡层有一定的连续性^[3, P. 316]。其评定方法见附录8。

过去食品罐头最重要的储藏寿命试验是用37.8℃的葡萄柚(又名朱栾, 一种文旦柑属水果, 学名是Citrus paradisi)汁进行的, 历时约在两年以上, 由其结果将镀锡钢板分成A级(此级在欧洲称K级)^[12~15]及B级。B级镀锡钢板制的罐头储藏寿命一般在14~22个月之间, 这相当于普通焦炼级(1.1磅/基箱)镀锡钢板的储藏寿命; A级指系1磅/基箱镀锡钢板在上述试验条件下罐头储藏寿命至少高于B级三分之一, 即至少在22个月以上^[3, P. 277], 有的可超过30个月^[7]。1961年美国罐头公司研究和发展部发表了ATC

试验法以后, 已可将判定A级或B级镀锡钢板的试验时间缩短到20小时, 使镀锡钢板制造工艺与耐蚀性的研究报告遂大为增加(一些试验结果见第八部分)。

很多试验表明, 镀锡钢板的耐蚀性主要是由于有锡铁合金(FeSn₂)层所致, 电镀后软熔就是为了得到合金层而采取的工艺, 钢板表面的锡层易在工艺过程中因孔隙或开裂而露出合金层, 此处的耐蚀性则取决于合金层的连续性, A级镀锡钢板的合金层是连续的, B级是不连续的, 其示意图见图1^[7]。

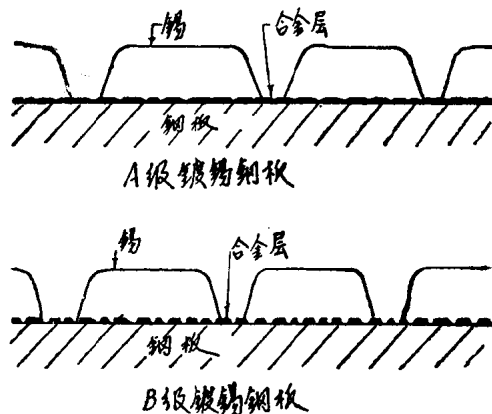


图1 A级及B级耐蚀性镀锡钢板的示意图

测定合金层的连续性是基于锡、锡铁合金层及钢的电化学性质来测定的。这三种不同的物质在一定电介质下就会形成电池, 并产生不同的极性。在干空气中, 镀锡钢板能长期保持不锈, 在湿的大气中就容易生锈, 此时铁为阳极, 锡为阴极, 罐头外表面就有这种电化学现象。当介质为葡萄柚汁等食品时, 其电化学行为则是, 锡对锡铁合金层及所露出的钢板是阳极, 后二者是阴极。合金层的电化学脱锡作用是很小的, 对钢板与锡的偶合导电是一种障碍。在镀锡钢板镀层有孔隙或不连续的地方, 就会有偶合电流产生, 造成锡的阳极溶解, 其大小值与盛葡萄柚汁罐头的腐蚀速度是相似的^[3, P. 334]。但ATC值所用的葡萄柚汁中加入0.19克/升的SnCl₂·2H₂O, 这相当于汁中有二价锡离子

100ppm (ppm 为百万分之一)。试验时是在无空气的试验瓶内于26℃的温度下保持20小时后测出脱锡后的镀锡钢板对锡电极的偶合电流,除以所试验的镀锡钢板的面积,就可算出ATC值,具体试验方法见附录9。美国罐头公司统计了十三个镀锡钢板生产厂的450个试样,曾得到ATC值与37.8℃的葡萄柚汁罐头储藏寿命的关系(用1磅/基箱的镀锡钢板)有下列经验公式^[7]:

$$\text{罐头储藏寿命(月)} = 8.94 - 11.91 \log(\text{ATC值})$$

足见它是一个很重要的试验方法。低于37.8℃时,其储藏寿命会长一些,其关系式如下:

$$i_2 = i_1 e^{-0.043(T_1 - T_2)}$$

其中 i_1 及 i_2 分别相当于 T_1 及 T_2 [°F 值,在64~100°F(18~37.8℃)之间]温度下的合金-锡电偶值。

A级及B级镀锡钢板虽然一般在产品规格或标准中没有列出其性能,但据很多文献所载约如表7所示^[3, P. 338, 9, 14]:

表 7 镀锡钢板的性能要求

级 别	锡 晶 粒 度	酸 浸 时 滞 值	铁 溶 出 值, 微克/50毫升	ATC 值, 微安/厘米 ²
A 级	粗于ASTM NO. 9	≤10秒	≤20	≤0.12
B 级	同 上	同 上	同上	0.13~0.7



图 2 光亮如镜可见人像的镀锡钢板^[44]

上表中A级的ATC值最近在法国人的一篇研究报告中看来已提高了要求,其平均值须为0.05微安/厘米²^[14],除B级的ATC值外,文献中均已有固定要求,B级的ATC值是这样选定的:美国一专利的绪言中称B级的ATC值在0.15~0.65微安/厘米²之间^[15],英国一期刊统计了各种镀锡钢板(其中包括电镀后未软熔的镀锡钢板)的ATC值与合金层覆盖百分数的关系,当合金覆盖量为零时,其ATC值为1微安/厘米²^[16],此值看来系未软熔制品的数值,B级的ATC值应低于此值,法国一作者列出正常生产的B级镀锡钢板的ATC值在0.2~0.7微安/厘米²之间^[14],故B级取上表中的值。

良好的镀锡钢板光亮如镜,约摸可见人的相貌,如图2所示。

这对需用作装饰包装用的容器及罐头材料是非常重要的。

光亮度的评定有两种方法：一种是根据光洁度，最好的镀锡钢板的光洁度能达到平均中心线 (cla) 4~5 (单位为 10^{-6} 吋) [3, P. 396]；另一种是根据反光率，即反射光与总光量 (反射光与散射光之和) 之比一般能达 0.9 以上，但镀锡钢板表面的反光率也要达到 0.4~0.5 [3, P. 295]。

焊锡可因毛细管作用在两块镀锡钢板之间上升，如相距 0.006 吋的 0.75 磅/基箱的镀锡钢板当用 2% Sn-98% Pb 的焊锡 (早先是用 40% Sn-60% Pb 的焊锡，因要节省锡，有的改用 5~10% Sn 的焊锡，或 2% Sn 的焊锡) 来锡焊时，因毛细管作用上升高度可达 $1\frac{3}{8}$ 吋。焊锡的毛细管上升高度可衡量锡焊性，罐头一般的锡焊结构如下 [20]。

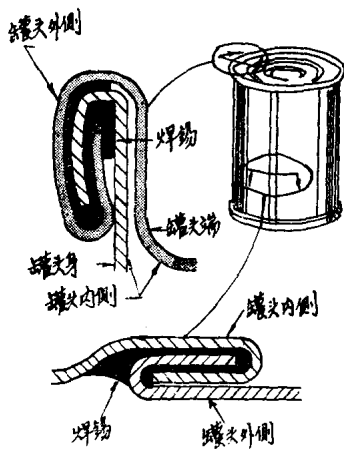


图 3 罐头的锡焊结构

锡表面的钝化膜是为了抑制氧化锡的生成，防止变色，主要成分是 Cr_2O_3 ，厚约 10^{-7} 吋 [21, 33]，化学钝化处理有下述四种：

1. 阴极重铬酸钠处理 (通称 CDC 处理) [48] 这种处理的钝化效果最高，生成的氧化锡最小，涂漆烘烤时很少退色，锡焊后退色也少，对含硫食品可防止硫化斑的生成，处理溶液是 30 克/升的重铬酸钠溶液，温度 $75\sim 80^\circ\text{C}$ ，溶液的 pH 值约为 4.2，但在正常操

作时会增至 pH 值 6.5，酸度须定期用铬酸加以调节，电流密度为 40 库伦/呎² [3, P. 231]，所用软钢阳极稍宽于镀锡钢板，附加的工艺有一种是阳极处理，所用电流密度为 2.43 库伦/呎²，这样处理后会氧化成 Cr_2O_3 保护膜，其耐蚀性相当好 [48]。据 ASTM A624-68 的规定，此法处理后的目标是 500 微克/呎² 的铬。

2. 铬酸处理 有着中等的钝化效果，对一些永久性的用途不宜采用，此法是用 0.5~1% 的稀铬酸在 80°C 以上的温度下浸涂之 [3, P. 231]，据 ASTM A624-68 的规定，此法处理后的铬不大于 250 微克/呎²，特殊规格可不超过 150 微克/呎²。

3. 阴极阳极铬酸盐磷酸盐处理 [48] 这种处理的钝化效果较差，只能用于牛奶罐头的瓶子塞盖，据 ASTM A624-68 的规定，此法目标是得到不超过 150 微克/呎² 的铬及不超过 250 微克/呎² 的磷酸盐。

4. 阴极碳酸钠处理 [48] 因表面无铬，钝化效果最小，一般只用于蒸发过的牛奶罐头。

钝化膜的测定方法见附录 10。

锡表面涂油是为了避免在堆垛时相互擦伤，使镀锡钢板以后使用时便于分开，其测定方法见附录 11。

对某些高硫蛋白质食品 (如肉、鱼及某些蔬菜) 须防止因硫而变黑，这须涂用抗硫的耐腐蚀的漆，使用的漆有油基的及合成的两种，油基漆含有天然的化石胶、干透了的油及白色酒精，合成漆包括苯酚树脂、环氧树脂、乙烯基树脂，抗硫化斑的漆须含氧化锌 [3, P. 320]，涂漆层试验方法见附录 12。

美国一般将食品的腐蚀性分成四类，如表 8 所示 [3, P. 314]。

表 8 所述食品罐头所选用的镀锡厚度如表 9，一般说来，表 2 中 L 型钢纯度最高，用于强腐蚀性的食品罐头，MR 型钢用于中等腐蚀性食品罐头，MC 型钢用于低腐蚀性的食品罐头 [3, P. 312]。

表 8 美国食品腐蚀性的分类

第 一 类	第 二 类	第 三 类	第 四 类
强 腐 蚀 性	中 等 腐 蚀 性	柔 和 腐 蚀 性	强 烈 脱 锡 者
苹 果 汁 红 樱 桃 浆 果(berry) 洋 李(prunes)	苹 果 桃 子 梨 子 柑属水果 蕃 茄 汁	豌 豆 类 谷 类 肉 类 鱼 类	绿 豆 菠 菜 龙须菜 (asparagus)

表 9 美国某些食品罐头所用的镀锡量 [3, P. 315]

类 别	食 品	罐 头 身	罐 头 两 端
强 腐 蚀 性	苹 果 汁	1.5磅, 涂漆 ^[a] NO.100, 涂漆	1.5磅, 涂漆 NO.100, 涂漆
	红 樱 桃	1.5磅, 涂漆	1.5磅, 涂漆
	浆 果	同 上	同 上
	洋 李	1.5磅, 不涂漆	1.5磅, 涂或不涂漆
中等腐蚀性	苹 果	NO.100, 不涂漆 ^[b]	NO.25, 涂漆
	桃 及 梨	同 上	同 上
	柑属水果	同 上	NO.100, 不涂漆
	蕃 茄 汁	同 上	NO.25, 涂漆
柔和腐蚀性	豌豆类及谷类	NO.25, 涂漆	NO.25, 涂漆
	肉 类	同 上 ^[c]	同 上
	鱼 类	同 上 ^[c]	同 上
强烈脱锡者	绿 豆	1.25磅, 不涂漆	NO.25, 涂漆
	菠 菜	同 上	同 上
	龙 须 菜	同 上	1.25磅, 不涂漆
		同 上	NO.25, 涂漆

注: [a] 1.5及1.25磅为热镀锡量(每基箱)。

[b] No.100及No.25 为 1 磅/基箱及 0.25 磅/基箱电镀锡钢板的记号。

[c] 这类食品中的某些品种如需要时可用较厚镀锡层。

五、各种镀锡方法

在计算生产量及比较各种镀锡方法

的时候, 需有镀锡量与工艺条件的计算式。

热镀锡钢板每小时内所镀的基箱数 N 可根据钢板表面线速度 V (呎/分钟) 与钢板宽

度B(吋)算出 [3, P. 168] ;

各种电解镀锡法的计算式如下

[3, P. 228] ;

$$N = \frac{VBK}{43.5}$$

$$t = \frac{CJ\eta L}{S}$$

式中K为间隙损失系数, 一般约为0.94。

式中符号的意义及单位如下:

符 号	含 义	英 制 单 位	米 制 单 位
t	每面镀锡厚度	磅/基箱	克/米 ²
J	电流密度	安/呎 ²	安/公寸 ²
η	阴极电流效率	%	%
L	电镀路程长度	呎	米
S	钢板表面线速度	呎/分钟	米/分钟
C	常 数	0.035	7.38

上式中米制单位常数原为72.54, 但用
同一条件所算得结果与英制常数的结果不能
互换, 系误所致, 据其他文献应为7.38 [18],

我们的推算也是与后者相符(见附录13)。
各种镀锡方法现汇总于表10中。

表 10 各种镀锡方法

镀 锡 方 法	热镀锡法	碱性电镀法	硫酸盐电镀法	卤素电镀法	硼氟酸电镀法
镀锡槽成分 (克/升)	全部为纯锡	亚锡酸钾105, 亚锡酸钠中的 锡40, 游离的氢氧化 钾15 [19]	硫酸亚锡中的 锡30~50, 游 离 硫 酸 40~70, 苯酚磺酸 30~60,明胶2, β萘酚1 [19]	氯化亚锡75, 氟化钠25, 二氟化钾50, 氯化钠45, 二价锡离子36 蛋白胨5 四价锡离子1, 附加剂1~2, pH值=2.7	硼氟酸亚锡200, 二价锡81, 游离的硼氟酸 100~200, 蛋白胨5 β萘酚1 [19]
温 度	300~350℃	65~88℃	21℃	65℃	21~50℃
电压, 伏		4~6	0.4~0.8		1~3
阴极电流密度, 安/呎 ²		30~100	10(静止时) 100或更高 (搅动)	450~600	21℃ < 250 37.8℃时 < 425 实用上为25~125
阴极电流效率		约75%	近于100%	>97%	100%
钢板移动速度, 呎/分钟	8~45 (4.8~ 13.5米/分) [3, P. 168]	< 600 (180米/分) [21]	500~1500 (150~ 450米/分) [7]	1750~2500 (525~ 750米/分) [3, P. 239]	(阳极对阴极的面 积比为2:1)
使用所占百分比		约15% [3, P. 245]	65% [3, P. 239]	20~25% [3, P. 239]	
镀锡厚, 磅/基箱	1~3.8 [3]	0.1~1	0.1~1	0.1~1	0.1~1
性 能 级 别	B、A级 [16]	B级、A级 [3, P. 278]	B级、A级	B级、A级 [注]	

[注]: 见美国专利3,428,534(1969)

要选择最适当的方法,首先,这个方法所制镀锡钢板的性能须能达到A级耐蚀性的要求,不能仅达到B级就算满足,其次,要经济性好的电镀法,其电流效率需高,电镀槽操作温度最好是不高于室温,电流密度要大。

从上表所列方法的性能来看,只有热镀锡法、碱性电镀法、硫酸盐电镀法、卤素电镀法是能达到A级的。

热镀锡法是最老的方法,由于钢板移动速度慢,生产率低,每条生产线一般约为年产一万吨^[3, P. 176],耗用锡较多,但由于对某些强脱锡食品的罐头来说,仍然是需要的,只不过生产量较少而已,故对此法还是略加叙述。

碱性电镀法由于电镀液不用附加剂,溶液中基本上没有腐蚀软钢的化合物,加之操作简单,容易控制,在早期有所发展,但其电流效率太低,仅约75%,又需加热操作,因此新近采用的极少。

硫酸盐法由于电镀液成分不同于碱性电镀法中用四价锡的锡酸盐,而是采用二价锡的硫酸亚锡,因而其电镀本能比碱性法的低得多,故此法的电流效率高达95%以上^[3, 33],可接近100%^[19, 29]。电解槽操作温度仅为室温,故经济性较好,电镀液腐蚀性还不太严重,所以得到最广泛的采用,工艺成熟,其生产线年产量在3万至10万吨(21万~250万基箱)以上^[3, P. 253],故电镀法选择此法略为详加叙述。电镀条件的选定见第七部分。

卤素电镀法的电流效率与硫酸盐电镀法接近,由于其电流密度较高,适合于薄镀锡层的钢板的高速电镀,其年产量在4~25万吨(100万~625万基箱)之间^[3, P. 253],但其电镀液还有一定的腐蚀性(需用内衬橡胶的电镀槽),高速操作设备的基建投资大,电镀槽操作温度又高(65℃),因此用得远不如硫酸盐电镀法多。

硼氟酸电镀法的电流效率虽可高达

100%,但因电镀液中有强腐蚀性的硼氟酸,需要一些劳动保护措施与特殊的耐腐蚀的聚氯乙烯、橡胶、聚丙烯等材料,在生产上采用的还极少。

六、热镀锡法

绝大部分热镀锡生产线都是先剪切成单张钢板(其大小约为基箱中每张钢板的一倍或两倍宽)^[3, P. 163]连续热镀的,以成卷钢板连续热镀的只限于175~450毫米(7~18吋)宽的带钢,热镀锡线的主要工艺过程如下^[3, P. 163~212]:

1. 钢板喂料装置。
 2. 酸洗(0.25~3%的盐酸,8~12伏,10~14安/呎²,先经过阴极酸洗,再作阳极酸洗)^[3, P. 173]。
 3. 喷水漂洗。
 4. 通过熔剂(氯化锌加以约10%氯化氨,厚3~6吋,在熔锡锅上部进口端,作用是去水)。
 5. 熔锡锅(300~350℃,亦有再用一个235~285℃的熔锡锅),若用内热或外热的电热器,则需电4.5瓩/基箱,还有用埋入式或外热式的气体燃烧器,若用外热的烧油器,则需油0.25英国加仑/基箱,很少用固体燃料,所镀锡厚约15磅/基箱。
 6. 棕榈油锅(232~245℃,在与熔剂隔开的熔锡锅出口端锡液表面上约40吋厚,在这里用三对轧辊控制所需的锡厚)。
 7. 吹风冷却。
 8. 碱洗槽(主要是用氢氧化钠或碳酸钠0.25~0.75%的溶液除去棕榈油,溶液需近于沸腾)。
 9. 干式洗净机(用有棉绒布盘的心轴辊)。
 10. 涂油。
 11. 分级、堆垛、包装。
- 一些特殊设备在下节中一并列出,热镀

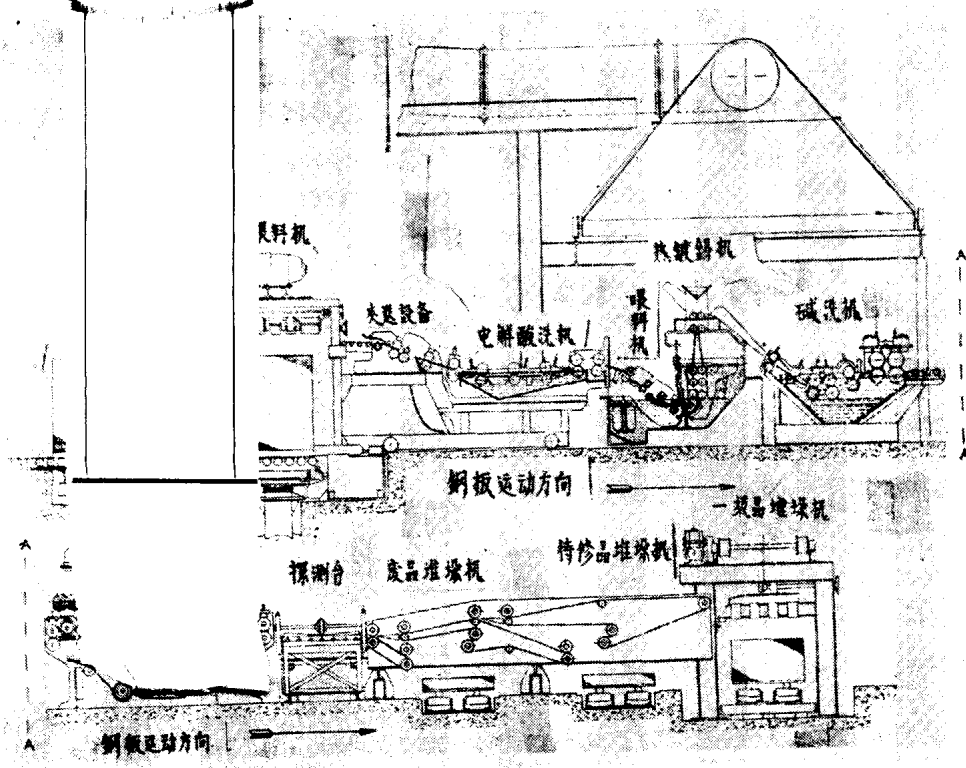


图 4 热镀锌生产线的一例

七、硫酸盐电镀法

为了选择电镀液成分及操作条件，现将一些硫酸盐电镀锡方法列入表11中。

硫酸盐电镀法自开始使用以来，经过了很研究^[22~32]，但在生产中应用的并不多^[19]，要选择这种方法，首先需确定它是否已在生产中使用，这要看是否能达到A级镀锡钢板的性能来证实，其次还要考虑其经济性：阴极电流密度应能接近100%，电镀槽温度应不超过室温，以便于控制和免去加热所需的能量消耗，电流密度应尽可能大。

美国的金属表面保护(Metal finishing)杂志每年的规范年鉴(Guidebook & Directory)^[19]可以看作是美国生产中所用的电镀条件。英国生产用的电镀方法在其“产品表面保护”杂志的手册年鉴中^[29]，其

他一些研究过的结果较好的电镀方法(见本文第八部分)也列在表11中。由表中这些方法看来，第1及第6个方法能得到A级镀锡钢板，第6个方法温度(50℃)高出室温甚多，又无电流效率数据，其电流密度虽比第1个方法大，由前面的计算公式看来可节省电解槽及相应的厂房长度，但与积年累月为升高温度所消耗的能量相比，经济性比第1个方法要差一些，第2个方法中称苯酚磺酸可用甲酚磺酸代替，所以第1及第2个方法实际上是一样的，就是说第2个方法也能得到A级镀锡钢板，其工艺见附录14。所以在表10中硫酸盐电镀法以表11中第2个方法为代表。

文献中有很多硫酸盐电镀锡生产线^[2, 3, 21, 33]，现综合这些生产线的一些主要过程如下：

1. 开卷。

表 11 一些硫酸盐电镀锡方法

次 序	1	2	3	4	5	6	
来 源	英国期刊 J.I.S.I 1967年 [12]	美国期刊 规范年鉴 1967~ 1973年 [19]	美国期刊 规范年鉴 1966年以前 [19]	英国期刊 1973年手册 年鉴(普通的) [29]	英国期刊 1973年手册 年鉴(光亮的) [29]	英国期刊 C.I.M.F. 1966及1971年 [9, 13]	
电 镀 溶 液 成 分, 克/升	硫酸亚锡, 或	55		100	30~90	100	64
	硫酸亚锡中的锡		30~50				
	硫 酸	60	40~70	30	30~160	130	(15)
	苯酚磺酸		30~60				80
	甲酚磺酸	100			10~100		
	明胶(gelatin)	2	2	动物胶3~6	胶0.5~10		
	β 萘 酚	1	1	1	0.5~1		
其 他			酒石酸30, 甲酚6	硫酸钠 50~300, 间苯二酚 20, 甲 酚 0.5~10	水焦油(磺 酸化的)8, 辛醇(硫酸 化的)1.6	二羟基二 苯 酚 砒 (dihydro- diphenyl- sulphone) 6,	
电镀温度	20℃	室 温 (约21℃)	室 温	室 温		50℃	
电 流 密 度	安/呎 ²	10 (溶液静止)	10(静) 100或 更高(动)	10~30(静) <400(动)	(9~36)	(9~58.5)	200
	安/公寸 ²	(1.1)	(1.1或11)	(1.1~3.3 及44)	1~4	1~6.5	(22)
阴极电流效率		近于100%	近于100%	近于100%			
性能备注	能达到A级					能达到A级	

2. 剪切。

3. 焊接。

4. 脱脂(碱性溶液槽, 电流密度100~300安/呎², 80℃以上, 目的是去油脂)。

5. 水清洗。

6. 电解酸洗(槽内衬铅或橡胶, 硫酸5~10%, 电流密度100~300安/呎², 不加热, 但一般为25~40℃, 除去氧化膜等)。

7. 电镀槽(每个槽一般2.9米深, 锡阳

极与钢板距离为25~51毫米, 槽底用包橡胶的沉底辊, 上面是用镀铬的铜导电辊, 至少8个槽, 槽内衬橡胶, 锡阳极由很多51×76毫米的扁棒组成)。

8. 喷水漂洗。

9. 软熔(电阻加热^[34]、感应加热^[3, 15], 电阻及感应联合加热^[3, 35]等方法),

10. 淬火水槽(保持在52~66℃以

内)^[3, P. 230]。

11. 化学钝化处理。

12. 涂油(一般用食用级棉子油 { 比重 0.918, 闪点 320℃ } 及 二辛基 癸二酸酯 { Di-Octyl Sepacate 比重 0.912, 闪点 213℃^[3, P. 234] }, 据 ASTM A623-68 的规定, 每基箱在 0.1~0.4 克之间, 一般用乳化浸涂及静电涂油等方法, 油膜厚约 10^{-7} 吋)。

13. 针孔、表面缺陷、厚度(用X射线或β射线)探测器。

14. 卷取(镀锡钢板有时以成卷形式出售)。

15. 矫直。

16. 剪切。

17. 分级(一级品, 有少量表面缺陷或尺寸不符的次级品, 可用热镀锡法修好的待修品, 废品等)。

18. 堆垛。

19. 称重、包装。

硫酸盐电镀锡生产线的一个实例如图 5^[21]。

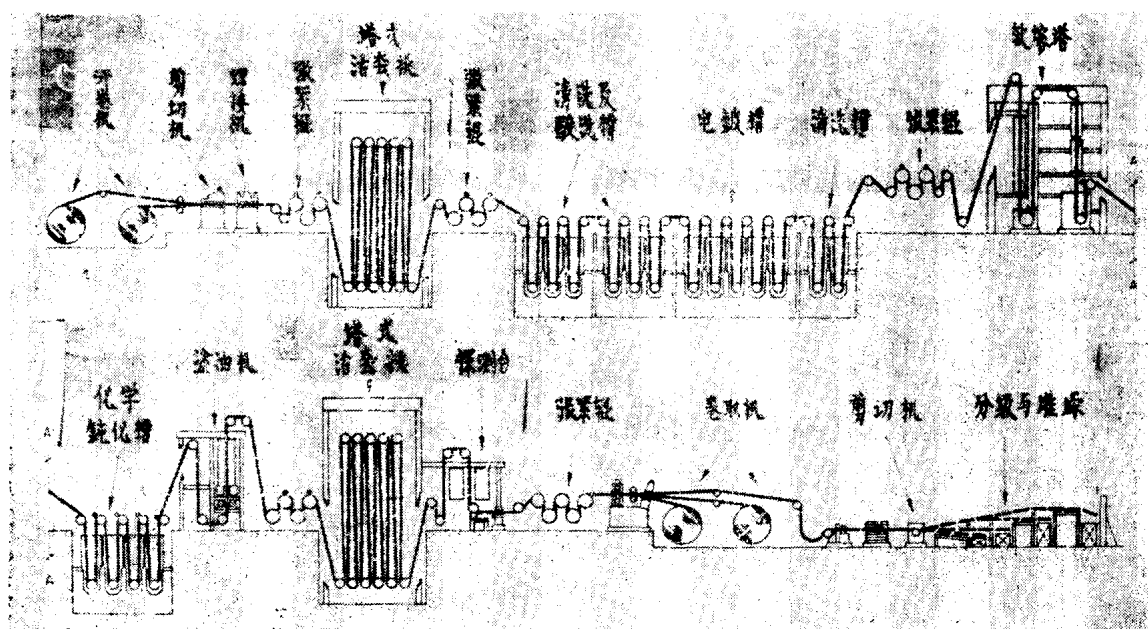


图 5 硫酸盐电镀锡生产线的一例

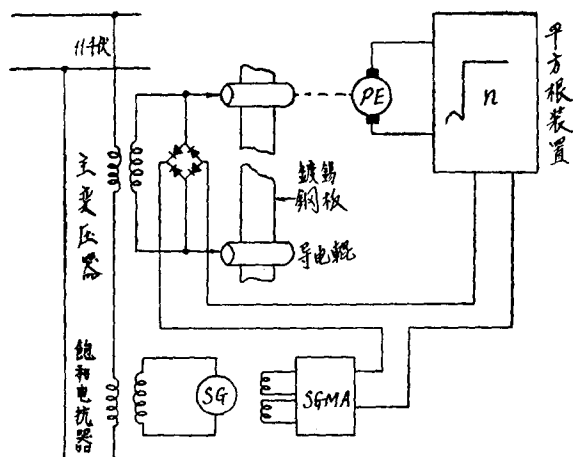
现将一些关于特殊设备的资料分别列出于后, 以供参考。

软熔设备——软熔是将镀锡钢板加热到锡熔点(232℃)以上的温度, 使之生成易锡焊而耐腐蚀的锡铁合金层^[3, P. 229], 加热方法有电阻加热^[3, P. 229, 41], 感应加热^[3, P. 242], 电阻与感应联合加热^[3, 35]等三种。

目前电阻加热法在国外应用最为广泛, 具有经济性好, 维修方便, 电效率高等优点。

电阻加热软熔的保温炉塔可高达 9 米, 系在二导电辊之间使镀锡钢板通电加热, 进入塔的钢板的一根导电辊在塔的下端, 另一导电辊在塔下的淬火槽中, 其电路方块图如下^[3, P. 229]。

在这套设备中, 加热电流来自主变压器的次级线路, 再通过导电辊送到镀锡钢板, 加热所需功率与所用电压的平方成比例, 当已知钢板截面积时, 它与钢板速度成比例, 根据这些情况就可导出, 所需电压与钢板移动速度的平方根成比例, 因此需要一个与钢板移



PE = 领示激励器
SG = 饱和发电机

SGMA = 饱和发电机磁放大器
n = 钢板速度

图 6 电阻加热软熔电路

动速度的平方根成比例的基准讯号，利用这个讯号就可控制主变压器的功率输出，这种控制作用是将饱和电抗器串联到主变压器的初级线路中去得到的，改变饱和线圈中的直流电，电抗器中的阻抗也会改变，这样就依次改变了加在变压器初级线路中的电压，与钢板线速度成比例的一个基准讯号是由一个领示激励器发生的，这个领示激励器耦合到一根导电辊，并通过一个平方根电子装置将讯号送到饱和发电机以控制饱和线圈中的直流电。在有些生产线中是采用光电池探测装置来使软熔有精确的调节 [3, P. 229~230]。

高频感应加热软熔方法主要是用于很高速度镀锡生产线中，其优点是没有导电辊接触被加热的镀锡钢板，因而没有象电阻法加热那样可能产生锡堆等表面缺陷，且加热速度快，能维持一个稳定的温度，缺点是投资成本高，电热效率低，高频元件易损，生产费用高 [3, P. 243]。

在某些生产线中为了得到最大的好处，同时采用了电阻加热与感应加热的方法，即加热主要是用电阻法，最后是用感应加热控制最后的软熔温度，图 7 是电阻与感应加热同时使用时的一种方块图 [3, P. 244]。

高频发生器的输出及导电加热用的变压器的输出是各不相同的，它们共同维持软熔以恒定的温度，采用了两个控制电路，第一个电路是控制线速度的两个电源的功率输出，第二个电路是监视软熔线的温度，并纠正其漂移量。

高频发生器的输出是用交流电源电抗器改变振荡电子管的电压来控制的，导电加热用变压器的输出是电抗器的交流电源用相似方式控制的，电抗器受 npnp 可控硅 (tristor) 放大器的控制，每个 npnp 可控硅放大器都是以磁放大器作输入级，馈入放大器的讯号还包括用一个领示激励器发出由钢板线速度产生所要求的功率讯号，由电源电压而来的功率输出讯号，及由监视设备而来的微调讯号，经适当的反馈后讯号达到了平衡，放大器的输出控制了它们各自的电抗器，因而影响到与钢板线速度密切相应的功率，监视设备包括两个光电池，它们直接观察进入淬火槽之前的钢板，光电池的输出随镀锡层的反光率而定。

美国钢铁公司的一种联合加热设备在镀锡生产线中的布置见图 8 [35]。

图 8 中 5 号及 9 号辊之间用交流电加热，

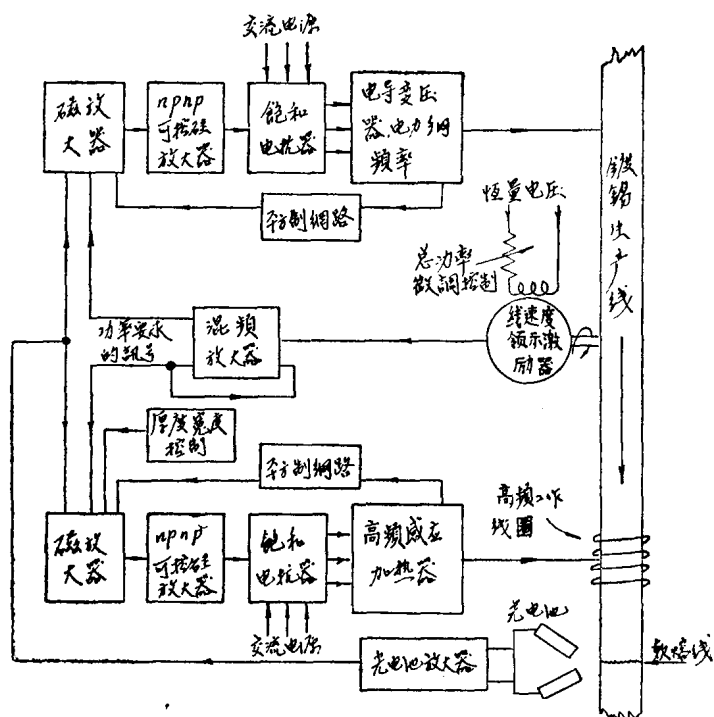


图 7 高频及电阻联合加热软熔电路

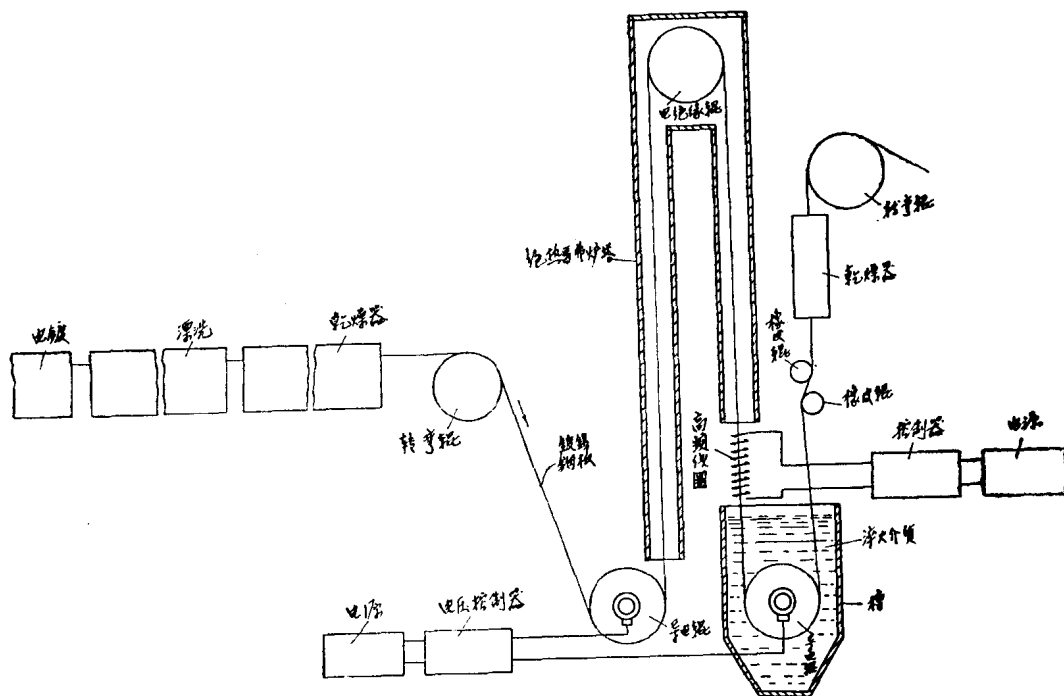


图 8 电阻与感应联合加热软熔设备示意图