

EDX 在钢帘线镀层分析中的应用

EDX-041

摘要：本文建立了使用能量色散 X 射线荧光法对钢帘线镀层成分和镀层附着量进行分析的方法，通过与化学分析结果进行比对，具有较好的吻合度。该方法消除了钢帘线形貌不规则对镀层分析准确度的影响。X 射线荧光法具有分析速度快、准确率高、操作方便等特点，适合对钢帘线镀层成分和镀层附着量进行检测。

关键词：能量色散 X 射线荧光 钢帘线 镀层成分 镀层附着量

钢帘线是用优质高碳钢制成的表面镀有黄铜、且具有特殊用途的细规格钢丝股或绳。主要用于轿车轮胎、轻型卡车轮胎、载重型卡车轮胎、工程机械车轮胎和飞机轮胎及其它橡胶制品骨架材料。采用钢帘线作为增强材料所制作的子午线轮胎具有使用寿命长、行驶速度快、耐穿刺、弹性好、安全舒适、节约燃料等优点。

钢帘线作为轮胎的骨架材料，其与橡胶粘合性能的优劣对子午线轮胎的产品质量起着至关重要的作用，而钢帘线的组分以及镀层附着量是影响其与橡胶粘合力的主要因素之一。为保证钢帘线与橡胶具有较好的

粘合力，准确测定钢帘线的镀层成分和镀层附着量对于监控钢帘线的镀层质量并指导钢帘线生产工艺改进具有重要意义。

目前，测定钢帘线中镀层成分和镀层附着量主要有容量法、原子吸收光谱法以及电感耦合等离子体发射光谱法。这些方法都需要将镀层进行溶解，然后对褪镀溶液进行测定，该方法操作繁琐、测试周期长。本文使用能量色散型 X 射线荧光光谱（EDX）对钢帘线镀层成分和镀层附着量进行了分析，该方法分析速度快、准确率高、操作方便无需制样，适合对钢帘线镀层成分和镀层附着量进行分析。

■ 实验部分

1.1 仪器

岛津 EDX-LE Plus 能量色散型 X 射线荧光光谱仪



1.2 样品制备



图 1 样品截取前后图

1.3 仪器参数

靶材：Rh

电压：50 kV

氛围：大气

滤光片：none

积分时间：40 s

定量类型：基本参数法 / 标准曲线法

■ 结果与讨论

2.1 方法有效性

首先使用 EDX 对钢帘线样品进行定性分析，主要检出 Fe、Cu、Zn 元素，确定基材主要成分是 Fe，镀层中主要成分为 Cu 和 Zn。以薄膜 FP 法对镀层中 Cu、Zn 含量进行定量测试，使用标准曲线法对镀层附着量 (g/kg) 进行测试。该校准曲线使用经化学法定值的钢帘线样品作为校准样品，考虑到钢帘线为单根细丝状或拧成股状，在校准曲线中引入了形状校正功能。使用 1# 样品，以其不同测试状态评估了方法的形状校正效果，结果和测试状态示意图见表 1 和图 1。

表 1 形状校正效果评估测试

样品名称	基材	镀层分析		
		镀层附着量 (g/kg)	Cu(%)	Zn(%)
1#-1 根	Fe	3.51	63.28	36.72
1#-3 根	Fe	3.51	63.13	36.87
1#-5 根	Fe	3.49	63.19	36.81
1#-7 根	Fe	3.46	63.25	36.75
1#-9 根	Fe	3.48	63.26	36.74
1#-1 股 (3 根)	Fe	3.50	63.70	36.30
1#-2 股 (6 根)	Fe	3.45	63.75	36.25
1#-3 股 (9 根)	Fe	3.48	63.50	36.50

注：表中 Cu 和 Zn 指镀层中的两种成分的比例，镀层附着量为镀层质量占钢帘线总质量的比例。

表 1 结果表明，使用形状校正和标准曲线法结合，同一钢帘线样品，在单根、多根或多股等各种测试状态下，对镀层附着量的测试一致性非常好，未受到样品形貌的影响。对镀层附着量的分析一般以薄膜 FP 法进行，但该方法对样品表面平整度要求较高，因此钢帘线类样品的附着量一直是 X 射线荧光分析的难点。表 1 中数据表明该方法很好地解决了这一难点问题，突破了 X 射线荧光分析在该领域的应用瓶颈。

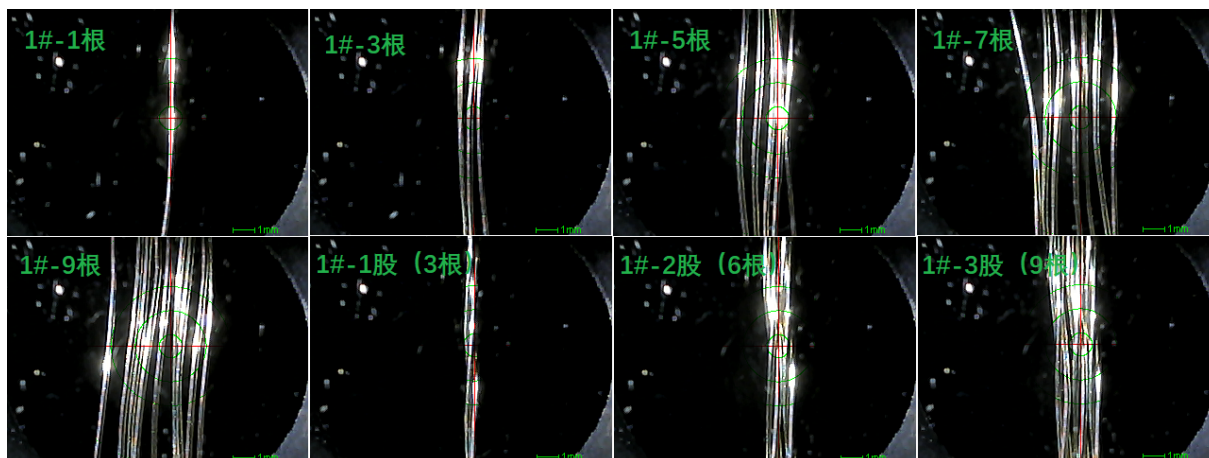


图 1 1# 样品测试状态示意图

2.2 方法准确性

使用 EDX 和电感耦合等离子体发射光谱法 (ICP-AES) 同时对钢帘线镀层成分和附着量进行测试, 结果见表 2。由于钢帘线在电镀生产工艺中先镀铜再镀锌, 然后通过适当的热处理使铜和锌相互扩散形成约 7: 3 的黄铜镀层, 因此镀层中 Cu 和 Zn 并非均匀分布, 在镀层深度方向上 Cu 的占比由里到外逐渐降低。根据这一结构特点, 结合 ICP 和 EDX 的测试方式的差异, 理论上 ICP 测试 Cu 的占比将略高于 EDX 的测试结果, 表中实际测试情况也反映出该结构特征, EDX 测试 Cu 在镀层中比例略低于 ICP。

表 2 校正后钢帘线分析结果

样品名称	基材	ICP 分析结果			EDX 分析结果		
		Cu(%)	Zn(%)	附着量 (g/kg)	Cu(%)	Zn(%)	附着量 (g/kg)
2#	Fe	63.89	36.11	3.86	63.87	36.13	3.88
3#	Fe	64.70	35.30	3.92	64.22	35.78	4.05

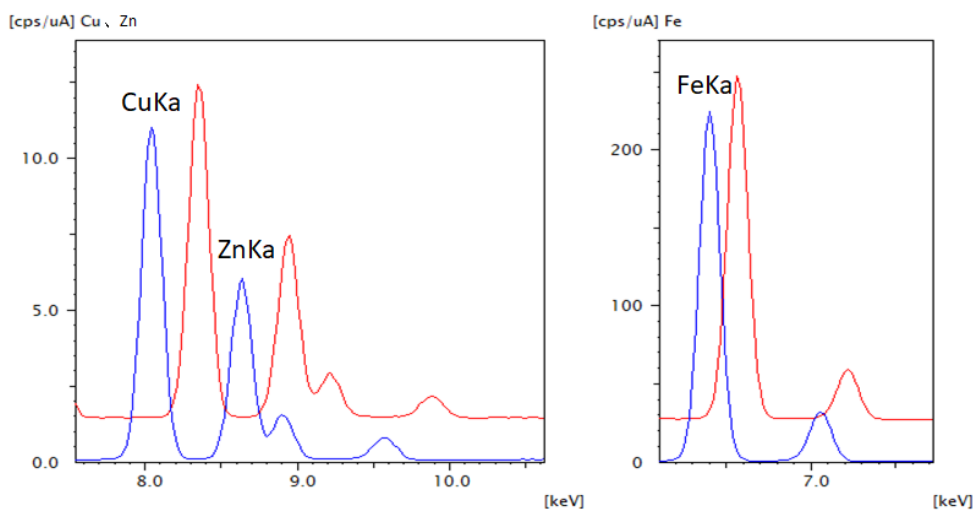


图 2 2# 和 3# 钢帘线中 Fe、Cu、Zn 测试谱图

2.3 重复性考察

将钢帘线截取成合适的长度后, 对单股、两股以及三股钢帘线重复测定 6 次, 结果如表 3、表 4。结果表明, 在不同股数测试状态下, 镀层成分和镀层附着量都有较好的一致性, 重复性好, RSD 值均小于 0.6%。

表 3 2# 钢帘线分析结果

测定次数	单股测试			两股测试			三股测试		
	Cu (%)	Zn (%)	附着量 (g/kg)	Cu (%)	Zn (%)	附着量 (g/kg)	Cu (%)	Zn (%)	附着量 (g/kg)
1	63.871	36.129	3.84	63.868	36.132	3.93	63.974	36.026	3.95
2	63.866	36.134	3.89	63.884	36.116	3.93	63.919	36.081	3.96
3	63.908	36.092	3.89	63.927	36.073	3.93	63.850	36.150	3.96
4	63.868	36.132	3.89	63.901	36.099	3.91	63.969	36.031	3.96
5	63.831	36.169	3.89	63.974	36.026	3.92	63.862	36.138	3.96
6	63.900	36.100	3.89	63.978	36.022	3.91	63.901	36.099	3.96
平均值	63.87	36.13	3.88	63.92	36.08	3.92	63.91	36.09	3.96
RSD%	0.04	0.08	0.52	0.07	0.13	0.25	0.08	0.14	0.10

表 4 3# 钢帘线分析结果

测定次数	单股测试			两股测试			三股测试		
	Cu (%)	Zn (%)	附着量 (g/kg)	Cu (%)	Zn (%)	附着量 (g/kg)	Cu (%)	Zn (%)	附着量 (g/kg)
1	64.168	35.832	4.05	64.206	35.794	4.02	64.244	35.756	4.05
2	64.256	35.744	4.06	64.178	35.822	4.01	64.169	35.831	4.03
3	64.198	35.802	4.06	64.307	35.693	4.03	64.157	35.843	4.04
4	64.212	35.788	4.05	64.228	35.772	4.02	64.163	35.837	4.03
5	64.228	35.772	4.05	64.24	35.76	4.04	64.23	35.77	4.05
6	64.277	35.723	4.05	64.267	35.733	4.02	64.316	35.684	4.03
平均值	64.22	35.78	4.05	64.24	35.76	4.02	64.21	35.79	4.04
RSD%	0.06	0.11	0.13	0.07	0.13	0.26	0.10	0.17	0.24

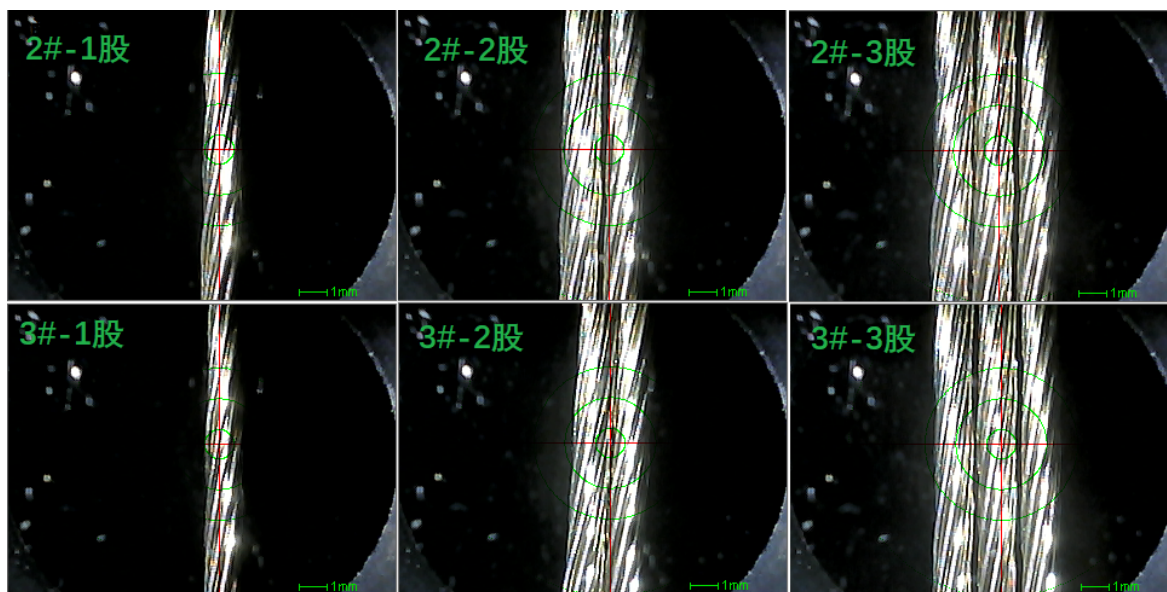


图 3 2# 和 3# 样品测试状态示意图

■ 结论

使用岛津 EDX-LE Plus 对钢帘线镀层成分进行分析，通过引入形状校正功能解决了 X 射线荧光在钢帘线附着量分析中的难点问题，结合校准曲线法可以对镀层附着量进行测定，与化学结果基本吻合。该方法准确度高，稳定性好，测试速度快，非常适合钢帘线样品镀层成分和附着量分析。

岛津应用云

