

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2025.02.003

# 可溶性阳极高速镀锡机组锡层均匀性控制策略研究

王爱红<sup>1,2</sup>, 杨鸿建<sup>2</sup>, 闫建升<sup>1,3</sup>, 张朝磊<sup>1,3\*</sup>, 宋浩<sup>2</sup>

(1. 北京科技大学 碳中和研究院, 北京 100083; 2. 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; 3. 辽宁材料实验室钢铁再生技术研究所, 辽宁 沈阳 110167)

**摘要:** 锡层厚度均匀性控制技术对镀锡板的耐蚀性、阳极条纹、白边缺陷等均有明显影响, 在镀锡板生产工艺中具有重要意义。针对首钢京唐可溶性阳极高速电镀锡机组, 从宏观分散能力和微观分散能力两个方面进行实验研究。结果表明: 通过使用“阳极错位调节法”, 同时调节电镀电流密度为 25~27 A/dm<sup>2</sup>、锡离子浓度调节至 16~18 g/L, 在实现 ATC 值和孔隙率显著降低的同时, 锡层横向厚度极差降低至 10% 以内, 锡层均匀性得到显著提高。

**关键词:** 镀锡板; 镀层厚度均匀性; 分散能力; 可溶性阳极; 电镀参数

**中图分类号:** TQ153.2      **文献标识码:** A

## Research on tin layer uniformity control strategy of soluble anode high speed tinning unit

Wang Aihong<sup>1,2</sup>, Yang Hongjian<sup>2</sup>, Yan Jiansheng<sup>1,3</sup>, Zhang Chaolei<sup>1,3\*</sup>, Song Hao<sup>2</sup>

(1. Institute for Carbon Neutrality, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China; 2. Shougang Jingtang Iron and Steel Union Co., Ltd., Tin Plating Division, Tangshan 063200, China; 3. Liaoning Materials Laboratory Steel recycling technology Institute, Shenyang 110167, China)

**Abstract:** The control technology of thickness uniformity of tin layer is very important in the production process of tin plate, which has obvious influence on corrosion resistance, anode stripe and bright edge defect of tin plate. In this paper, Shougang's soluble anode high speed tin plating unit was studied from two aspects of macroscopic and microscopic dispersion ability. The results show that by using the "anode displacement adjustment method", adjusting the electroplating current density to 25-27 A/dm<sup>2</sup> and tin ion concentration to 16-18 g/L, the ATC value and porosity are significantly reduced, while the tin thickness range is reduced to less than 10%, and the tin layer uniformity is significantly improved.

**Keywords:** tinplate; thickness uniformity of plating layer; dispersion ability; soluble anode; electroplating parameter

镀锡板因其优异的耐蚀性、锡焊性, 且美观、无毒等特征, 被广泛地应用于食品、油漆、医药的

收稿日期: 2024-03-14

修回日期: 2024-07-06

作者简介: 王爱红(1987—), 男, 在职硕士研究生, 工程师, email: waihong1987@163.com

通信作者: 张朝磊(1984—), 男, 博士, 副教授, email: zhangchaolei@ustb.edu.cn

引用信息: 王爱红, 杨鸿建, 闫建升, 等. 可溶性阳极高速镀锡机组锡层均匀性控制策略研究[J]. 电镀与精饰, 2025, 47(2): 17-22.

Wang Aihong, Yang Hongjian, Yan Jiansheng, et al. Research on tin layer uniformity control strategy of soluble anode high speed tinning unit[J]. Plating and Finishing, 2025, 47(2): 17-22.

包装领域。随着电镀锡领域二次冷轧技术的开发,热镀锡技术逐渐被淘汰<sup>[1]</sup>。我国镀锡技术于20世纪90年代快速发展,研究人员相继开发出1.1~11.2 g/m<sup>2</sup>镀锡板。因锡层厚度难以均匀控制而引发的低锡量镀锡板的耐蚀性问题和高锡量镀锡板的白边缺陷,一直制约着高端镀锡板的发展。此外,锡作为一种价值较高的金属,近年来由于资源短缺且伴随价格攀升,因此改善锡层均匀性对节约锡的消耗有显著影响。为此,研究镀锡板锡层厚度均匀性对提高表面质量和降低生产成本均有重要意义。

锡层厚度均匀性的管控标准一般为:每面单点试验值应不小于相应面的最小平均镀锡量的80%<sup>[2]</sup>。张大宝<sup>[3]</sup>在食品级镀锡板表面质量控制的研究中分析了可溶性阳极镀锡生产线,由于阳极间距不均匀会造成带钢在宽度方向镀层不均匀,而边缘效应会导致带钢边缘镀锡量增加2~3倍。杨建明等<sup>[4]</sup>在电沉积技术中使用象形阳极改善了镀层厚度均匀性,认为简单象形阳极并不能在阴极上得到理想的电流密度分布,而通过人工干预、ANSYS有限元软件优化设计象形阳极形状的方法,可较好地改善镀层厚度均匀性。

首钢镀锡产线具备可溶阳极镀锡工艺,机组速度达到500 m/min,为国内最高速度。受装备条件限制,人工在线调整阳极难度较大<sup>[5]</sup>。本文将从阳极锡条的宽度和摆放位置的角度讨论其对镀液宏观分散能力的影响,进而通过提高锡层宏观分散能力,避免锡层偏厚导致的白边等缺陷<sup>[6]</sup>;从电镀液浓度、电流密度、温度的角度,讨论其对镀液微观分散能力的影响,即从锡在基板微观形貌沉淀位置角度进行微观分散能力分析<sup>[7]</sup>。结合表面形貌、耐蚀性、光泽度等测试指标,共同分析其对镀锡板镀层厚度均匀性的改善效果,以形成锡层厚度均匀性的最佳控制技术。

## 1 实验

### 1.1 工艺流程

镀锡基板使用双机架平整机采用湿平整工艺生产<sup>[8]</sup>,一机架为毛化辊、二机架为磨削辊,平整后的基板粗糙度 $R_a=0.3\sim0.6\mu\text{m}$ 、厚度为0.12~0.55 mm、宽度为700~1 250 mm的冷轧薄钢板<sup>[9]</sup>。基板进入弗洛斯坦镀锡机组经碱洗、酸洗后,采用MSA电镀锡工艺生产镀锡板<sup>[10]</sup>。镀液使用甲基磺酸、添加剂、抗氧化剂、二价锡12~25 g/L和硫酸配制,阳极使用可溶性锡阳极条<sup>[11]</sup>。镀锡后浸入助熔剂槽,再使用

感应软熔装置对镀锡板做合金化处理,经淬水进入重铬酸钠钝化槽,最终通过静电涂油装置<sup>[12]</sup>,卷取包装。

### 1.2 技术方法

#### 1.2.1 改变阳极宽度与阳极排布

保持锡条的使用数量不变,将各锡条间隙由35 mm变窄为20 mm,使阳极宽度比基板宽度窄0 mm变为60 mm,测试其对镀锡板白边的改善效果;将第一道次与第二道次相对应的阳极排布方式改为错位排布方式,测试其对镀层均匀性的改善效果。

#### 1.2.2 改变电镀液浓度、电流密度与温度

保持甲基磺酸、添加剂、抗氧化剂等物质的浓度不变,仅调节二价锡浓度,测试其对镀锡板耐蚀性的改善效果<sup>[13]</sup>;调节电镀液温度,使用瑞士万通的电化学综合测试系统测定阴极极化曲线,分析其对电镀液极化率的影响规律<sup>[14]</sup>;调节电流密度,使用瑞士万通的电化学综合测试系统测定Tafel曲线,分析其对耐蚀性的影响规律。

### 1.3 测试方法

#### 1.3.1 镀锡板表面检测

使用镀锡板表面质量全自动多功能测量系统,检测镀锡板的镀锡量。依据GB/T 1838—2008《电镀锡钢板镀锡量试验方法》,以被测试样为阳极,在1.8 mol/L HCl溶液中通过恒定电流使一定面积的镀锡层溶解,通过溶解锡层消耗的电量计算镀锡量<sup>[15]</sup>。

使用Thermo Fisher RM310EC X射线测厚仪测量镀锡板的厚度均匀性。该设备使用X射线荧光光谱分析法对镀锡板整幅宽的镀锡量进行测量,设定电压为9.5 kV、电流为0.15 mA。X射线由镀膜、基材及中间膜层产生,检测系统将其转换为成比例的电信号,且由仪器记录下来,通过测量X射线的强度可得到镀层的厚度。

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 $l=0.8\text{ mm}$ ,量程为 $\pm 40\mu\text{m}$ ,滤波器采用传统二阶RC滤波,评定长度 $C$ 值设置为0.25  $\mu\text{m}$ ,分别测试粗糙度 $R_a$ 和偏斜度 $R_{sk}$ 。

#### 1.3.2 耐蚀性检测

使用CHI660C电化学工作站测试镀锡液的极化曲线,以铜丝为研究电极、铂片为辅助电极、饱和甘汞电极为参比电极建立三电极体系,在H电解槽中使用鲁金毛细管降低溶液的欧姆降,毛细管尖端尽可能靠近待测电极表面,测试镀锡液的阴极极化曲线。

使用瑞士万通的电化学综合测试系统测试 Tafel 曲线的腐蚀电流密度,以镀锡板(暴露面积  $0.785\text{ cm}^2$ )作为工作电极,饱和甘汞电极(SCE)为参比电极,铂电极为辅助电极,扫描速率  $1\text{ mV/s}$ ,扫描范围  $-0.25\sim+0.25\text{ V}$ ,电解液为 3.5% 的 NaCl 溶液。

采用蓝点法测试锡层的孔隙率,将浸有检验试液的滤纸贴在镀锡板表面,5 min 后揭掉滤纸,观察锡层表面状态。若锡层存在孔隙或裂缝,则检验试液通过孔隙或裂缝与基体金属发生化学反应,生成与锡层有明显色差的化合物。检验试液配方:铁氰化钾  $40\text{ g/L}$ ,亚铁氰化钾  $40\text{ g/L}$ ,氯化钠  $60\text{ g/L}$ ,黏贴 5 min 后揭开,用去离子水洗净晾干观察。

使用 CNSHP 镀锡板合金-锡电偶试验检测仪测试镀锡板的合金-锡电偶电流值(ATC 值),用于评价镀锡板的耐蚀性。将镀锡板暴露于经过脱气的葡萄柚汁或番茄汁配制成的电解液中,20 h 之后测试 ATC 电流值。

## 2 结果与讨论

镀锡板锡层厚度的均匀性主要反映在阴极表面上电流分布的均匀性<sup>[16]</sup>。由于阳极锡条和基板的形状、位置的复杂、镀液的性能及生产参数的控制,往往其表面上电流的分布是不均匀的,锡层的厚度也会不均匀。所谓分散能力是指镀液使基板表面锡层厚度均匀分布的能力,其中阴阳极的相对位置主

要影响宏观分散能力,体现为白边缺陷和阳极条纹;而镀液的性能和生产参数会影响微观分散能力,体现为孔隙率和耐蚀性。

### 2.1 宏观分散能力

镀锡板白边缺陷主要表现为边部发白,镀锡量偏高,主要由电镀过程中的边缘效应引起。边缘效应是指基板边缘位置的表面曲率过大<sup>[17]</sup>,等电位面密集,电场强度剧增而导致的单质锡过量沉积,与电镀槽中的电场分布直接相关。

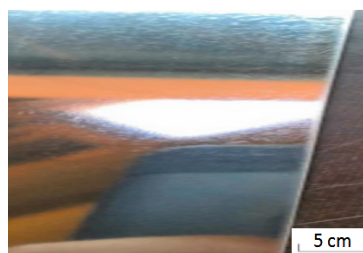


图 1 白边缺陷

Fig.1 White edge defect

使用 ANSYS 软件模拟了阳极宽度对电场线分布的影响,锡条尺寸  $1\ 400\text{ mm}\times 76\text{ mm}\times 50\text{ mm}$ 、每排锡条个数 9 条、阳极与带钢的间距  $60\text{ mm}$ 、阴极板尺寸  $1\ 400.0\text{ mm}\times 964.0\text{ mm}\times 0.2\text{ mm}$ 、电压  $15\text{ V}$ 、阳极电阻率  $11.4\times 10^{-8}\ \Omega\cdot\text{m}$ 、阴极电阻率  $1.67\times 10^{-8}\ \Omega\cdot\text{m}$ 、镀液电导率  $100\text{ ms/cm}$ 。调节锡条间距 20、25、30 和  $35\text{ mm}$ ,模拟电场分布结果如图 2 所示。

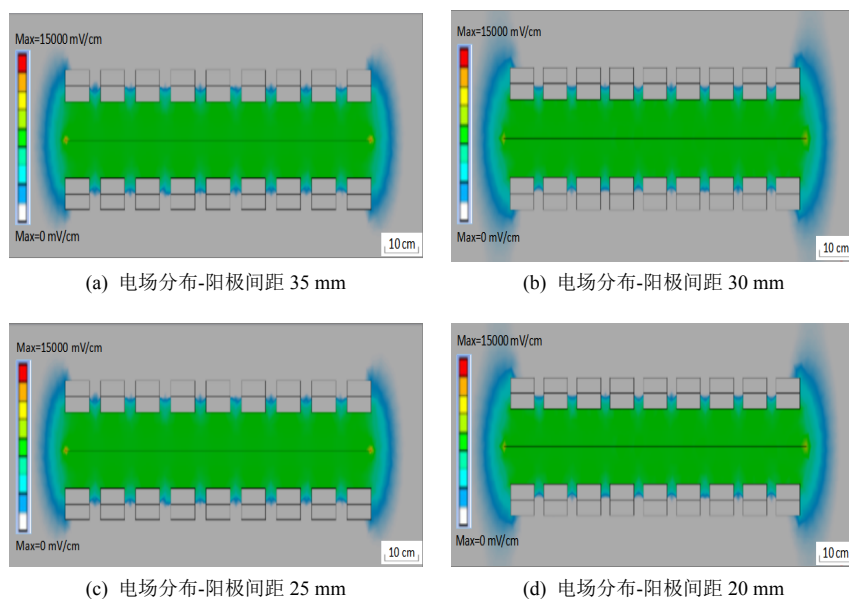


图 2 模拟电场分布结果

Fig.2 Results of simulation electric field distribution

通过调整不同的阳极间距,使得图 2(a)中阳极

总宽度比阴极宽度窄  $0\text{ mm}$ ,镀锡板中部电场强度为

200~400 mV/mm, 边部电场强度最大为1 452.5 mV/mm, 边中比约为4.84倍。图2(b)中阳极总宽度比阴极宽度窄20 mm, 镀锡板中部电场强度为200~400 mV/mm, 边部电场强度最大为1 139.4 mV/mm, 边中比约为3.8倍。图2(c)中阳极总宽度比阴极宽度窄40 mm, 镀锡板中部电场强度为200~400 mV/mm, 边部电场强度最大为808.72 mV/mm, 边中比约为2.7倍。图2(d)中阳极总宽度比阴极宽度窄60 mm, 镀锡板中部电场强度为200~400 mV/mm, 边部电场强度最大值为670 mV/mm, 且边部场强明显分布不足。由模拟结果可知, 锡阳极总宽度与阴极带钢宽度相等时, 场强分布边缘效应明显。随着阳极总宽度变窄, 边部场强降低, 边缘效应有减小的趋势, 且阳极宽度过窄时有边缘场强过低的风险。

基板宽度为700~1 250 mm, 在生产宽度较大的镀锡板时, 由于为确保阳极总宽度而导致阳极间距过大, 从而易出现阳极条纹<sup>[18]</sup>。镀锡板表面的阳极条纹因正对锡条而镀锡量偏高, 因处于锡条间隙而镀锡量偏低, 导致其单点测试低于最小镀锡量的80%。结合X射线测厚仪显示的镀锡板表面锡层的

横向数据<sup>[19]</sup>, 使用错位阳极法调整每排阳极的摆放位置, 在镀锡槽的连续两个道次中, 悬挂如图3所示的阳极锡条, 以避免阳极条纹的出现。

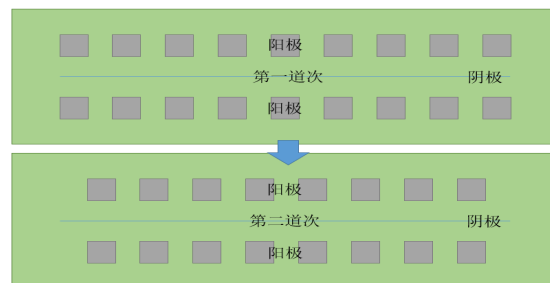


图3 错位阳极示意图

Fig.3 Schematic diagram of the misplaced anode

通过阳极宽度、间隙和连续两个道次的错位调节, 镀锡板表面镀锡量的极差[(最大值-最小值)/目标值×100%]由30%降低至10%以下, 镀锡量的W型分布和V型分布也有所改善。图4显示了X射线测厚仪测试的2.0 g/m<sup>2</sup>镀锡量的镀锡板, 图4(a)为改善前W型的锡层分布, 极差为32.7%, 图4(b)为改善后的锡层分布, 极差为5%, 改善效果良好。

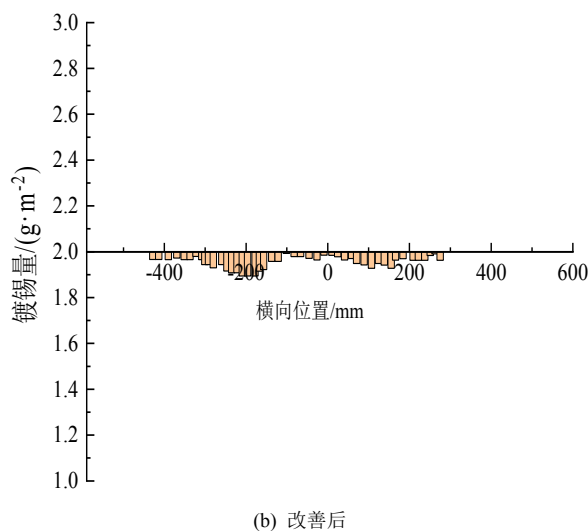
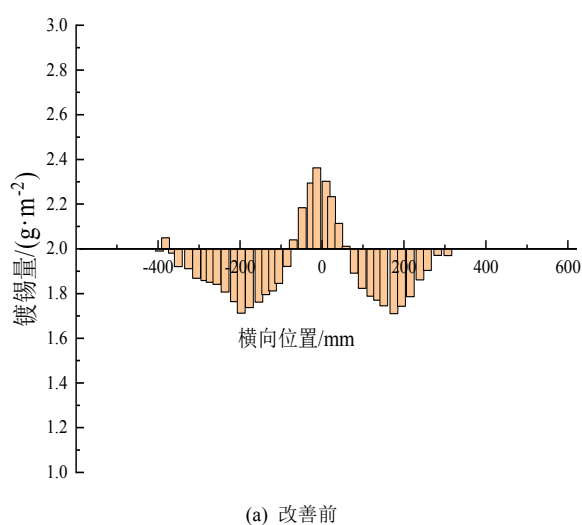


图4 X射线测厚仪数据对比

Fig.4 Comparison of X-ray thickness gauge data

## 2.2 微观分散能力

镀锡板的耐蚀性不良与其孔隙率偏高引发的漏铁直接相关, 镀锡量为1.1 g/m<sup>2</sup>的镀锡板极易产生点锈, 有资料显示其锡层主要分布在基板的谷位, 基板本身的粗糙度所形成的峰谷形貌对锡层厚度均匀性会产生影响。使用粗糙度仪测试镀锡前的基板, 粗糙度 $R_a=0.55 \mu\text{m}$ 、偏斜度 $R_{sk}=-0.9$ 、峰密度 $R_{pc}=103$ ; 表面镀2.0 g/m<sup>2</sup>的锡层后, 粗糙度 $R_a=$

0.45  $\mu\text{m}$ 、偏斜度 $R_{sk}=-0.5$ 、峰密度 $R_{pc}=90$ 。镀锡后轮廓的算数平均偏差 $R_a$ 变小说明粗糙度变低<sup>[20]</sup>, 峰谷分布的偏斜度 $R_{sk}$ 变大说明深谷被填平, 峰高谷深超过阈值 $C=0.25 \mu\text{m}$ 的有效峰值数 $R_{pc}$ 变小说明镀后形变平整<sup>[21]</sup>。镀锡板表面形貌中谷位的锡层分布多、峰位的锡层分布少, 与电镀过程中的微观分散能力直接相关。

基板表面的峰位相当于近阴极、谷位相当于远

阴极,当远近阴极与阳极距离之差趋近于零,电流在阴极表面分布就均匀。当直流电通过电镀槽时,槽中的电阻除了金属电极的电阻 $R_{\text{电极}}$ 、电镀液的电阻 $R_{\text{镀液}}$ ,最主要的是阴极与电镀液两相界面上的电阻 $R_{\text{极化}}$ ,而极化又分为电化学极化和浓差极化。其中电化学极化受电镀液的极化率影响,而浓差极化受限于电镀液的浓度、温度和基板的表面形貌。使用电化学工作站的单程线性伏安法测试镀锡液的阴极极化曲线<sup>[8]</sup>,如图5所示,极化率( $\Delta\phi/\Delta j$ )随着电流密度的增加而变大。

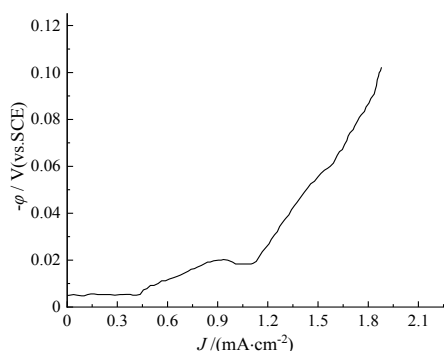


图 5 镀锡液的阴极极化曲线

Fig.5 Cathode polarization curve of tinplating solution

基板刚浸入电镀槽中时,通电的瞬间不存在阴极极化,此时的电流分布称为初次电流分布, $R_{\text{极化}} \approx 0$ ,电流分布是最不均匀的。由于尖端效应,金属锡会率先沉积在基板的峰位<sup>[9]</sup>,使谷位不能为锡层所覆盖。但二次电流分布是存在阴极极化的,基板表面的峰位上的过电位过高就意味着反抗电流经过该处,从而分出部分电流流入谷位,使电流的分布趋于更均匀。镀液中适当的配位剂和添加剂,是为了增加阴极极化率,使电解液的分散能力提高。

使用电化学工作站测试不同电镀电流生产的

镀锡板的Tafel曲线,测得的腐蚀电流越高,耐蚀性越差。由图6可知,当电流密度偏低时,镀锡液由于阴极极化率不足会导致峰位的锡层沉积过多,当电流密度偏高时,镀锡液由于阴极极化率过高会导致谷位的锡层沉积过多,此两者的锡层厚度分布都不均匀,在软熔合金化以后,锡层薄的位置将会出现漏铁。电镀电流密度在实际应用时,一般设定在 $25 \sim 27 \text{ A/dm}^2$ 之间,电流密度不宜过大,锡层均匀性及耐蚀性得到均衡控制。

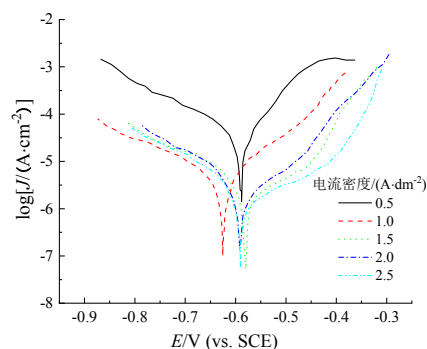


图 6 电流密度与镀锡板耐蚀性的关系

Fig.6 Relation between current density and corrosion resistance of tinplate

电镀液温度和浓度的参数控制主要影响电镀液与基板两相界面间的浓差极化,基板表面谷位由于镀液中的二价锡离子无法及时补充,会出现浓差极化现象。降低二价锡的浓度或降低温度(减少离子活性),均会增加浓差极化,避免谷位锡层过厚,改善锡层的均匀性。如图7所示,二价锡浓度的升高后,孔隙率和ATC值均有所上升,表征锡层均匀性下降。经过试验对比,将二价锡的浓度范围由 $18 \sim 21 \text{ g/L}$ 调整为 $16 \sim 18 \text{ g/L}$ ,ATC值和孔隙率显著降低,锡层均匀性和耐蚀性提高。

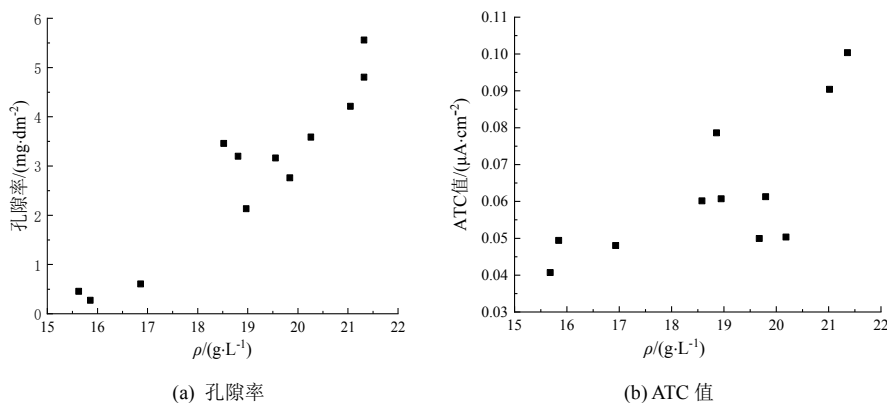


图 7 二价锡浓度对镀锡板耐蚀性的影响

Fig.7 Influence of tin concentration on corrosion resistance of tinplate

为提高镀锡液的宏观分散能力,通过调整阳极锡条的间隙、阳极与阴极的宽度比值、使用错位阳极排布的方式,已将白边缺陷由边部3 mm降至边部1 mm范围内,并将锡层厚度极差由30%降至10%以内。

为提高镀锡液的微观分散能力,通过降低电流密度、降低二价锡的浓度、降低温度的方式,已将衡量锡层覆盖均匀性的主要指标ATC(合金-锡电偶电流值)降低至 $0.06 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ,较之前有明显改善。

通过宏观和微观改善,可提高锡层均匀性以降低锡耗。以年产50万吨镀锡板厂和平均 $2.8 \text{ g}/\text{m}^2$ 锡层为例测算,锡层内控标准在 $2.65 \sim 2.75 \text{ g}/\text{m}^2$ 之间,均匀性控制较好及较差的,镀锡量差值为 $0.05 \text{ g}/\text{m}^2$ ,改善质量的同时可有效节约锡耗。

### 3 结论

(1)通过调整阳极锡条的间隙以降低阳极宽度从而有利于减少白边缺陷,阳极宽度降低过多会导致边部缺锡,且边缘效应依旧存在。采用连续两个道次的阳极“错位排布”可改善镀锡板表面的阳极条纹,有利于改善锡层的宏观分布;

(2)镀锡液的阴极极化率随电流密度的升高而升高,极化率越大,峰位的过电位越高,锡层越易向谷位沉积,对于谷位锡层偏厚的镀锡板,通过降低电流密度改善锡层的微观分布,为得到均一稳定的镀层,电镀电流密度建议设定在 $25 \text{ A}/\text{dm}^2$ 到 $27 \text{ A}/\text{dm}^2$ 之间。

(3)降低电镀液中的二价锡浓度和温度会增加浓差极化,基板表面谷位的二价锡浓度不易及时补充,会减少谷位锡层的过度沉积,有益于提高镀锡板锡层厚度的均匀性,产线验证二价锡离子浓度最佳控制范围是 $16 \sim 18 \text{ g}/\text{L}$ 。

### 参考文献

[1] 张晓,张诚. 高端镀锡基板表面质量的优化控制措施[J]. 冶金与材料, 2022, 42(2): 187-188.  
[2] GB/T 2520-2017 冷轧电镀锡钢板及钢带[S]. 2017-09-07.  
[3] 张大宝. 食品级镀锡板表面质量控制[J]. 河北冶金,

2020(1): 38-40.

- [4] 杨建明,朱荻,王昆. 电沉积技术中象形阳极的形状设计[J]. 机械设计与研究, 2004, 20(5): 56-57.  
[5] 曹曙,周焕勤,胡维健. 电镀锡钢板生产工艺技术及其新发展[J]. 上海金属, 1994, 16(2): 1-6.  
[6] 王晓,黄久贵,李建中,等. 国内外镀锡板生产发展状况[J]. 上海金属, 2008, 30(4): 45-48.  
[7] 王晓东,黄久贵,李建中,等. 国内外镀锡板生产发展状况[J]. 上海金属, 2008, 30(4): 45-48.  
[8] 曹曙,周焕勤,胡维健. 电镀锡钢板生产工艺技术及其新发展[J]. 上海金属, 1994, 16(2): 1-6.  
[9] 育成委员会. わが国における缶用表面处理鋼板の技術史[M]. 日本: 日本鐵鋼協會, 1998: 10.  
[10] Han K P, Fang J L. An organic antitarnish coating tinplate[J]. Thin Solid Films, 1997, 300(1): 159-163.  
[11] Cheng W, Ge W, Yang Q, et al. Study on the corrosion properties of nanocrystalline nickel electrodeposited by reverse pulse current[J]. Applied Surface Science, 2013, 276: 604-608.  
[12] Lowrey P C. Tinplate: Challenges facing "the other" coated produce[J]. American Metal Market, 2000(108): 16.  
[13] 陈祝平. 特种电镀技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004: 8.  
[14] 黄久贵,李宁,蒋丽敏,等. 镀锡板耐蚀性及研究进展[J]. 电镀与环保, 2003, 23(6): 5-9.  
[15] 尹国光,肖海明,曲仕文,等. 硫酸盐电镀锡添加剂的探讨[J]. 材料保护, 2011(6): 2-3.  
[16] 沈鹏杰,万一群,齐韦,等. 基板表面形貌对镀锡板点锈的影响[J]. 电镀与涂饰, 2021, 40(23): 1793-1797.  
[17] 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.  
[18] 安茂忠. 电镀理论与技术[M]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 2004: 43-44.  
[19] 李宁,王震模,黎德育. 镀锡薄钢板高温氧化的研究[J]. 钢铁研究学报, 2000(4): 47-50.  
[20] 于孟,张清东,李瑞,等. R2 级表面镀锡基板平整轧制过程表面粗糙度控制[J]. 钢铁, 2010, 45(12): 44-49.  
[21] 莫志英,方圆,刘伟,等. 二次冷轧压下率对镀锡板组织性能的影响[J]. 钢铁, 2019, 54(12): 70-74.