

乙内酰脲体系无氰电镀镉工艺

黄勇, 杜楠, 沈宗耀, 王帅星

(南昌航空大学 材料科学与工程学院, 南昌 330063)

摘要: **目的** 开发一种新型的无氰电镀镉工艺, 替代传统的氰化镀镉。**方法** 以海因和柠檬酸为主、辅络合剂, 通过选用光亮剂和表面活性剂获得无氰电镀镉工艺配方, 优化 pH 值、电流密度和温度等工艺参数。按规定的方法测试镀液的分散能力、深镀能力。利用 SEM、三维显微镜观察镀层的微观形貌, 通过极化曲线和循环伏安曲线讨论镀液的极化度和成膜机理, 利用塔尔菲尔曲线和点滴实验测试其耐蚀性。**结果** 镉电沉积是通过“成核/生长”机理进行的, 乙内酰脲体系无氰电镀镉双络合剂协同作用明显, 镀液极化能力强。与氰化镀镉相比, 该工艺电流效率提高 20%, 沉积速率提高 30%, 分散能力可达 89% 以上, 镀液深镀能力和镀层结合力检验合格, 镀层表面光亮细致, 钝化膜彩虹色明显。无氰电镀镉层耐蚀性优于氰化镀镉层, 与氰化镀镉钝化层相比, 钝化封闭后, 自腐蚀电流密度降低至之前的 1/15, 耐蚀性显著提高。**结论** 该配方及工艺条件为: 硫酸镉 30~50 g/L, 硫酸钠 60~100 g/L, 乙内酰脲 60~70 g/L, 柠檬酸 20~40 g/L, 光亮剂 1~3 g/L, 表面活性剂 1~3 g/L, pH=5~6, 温度 15~35 ℃。镀液镀层各项性能优越, 完全可以替代氰化镀镉工艺用于我国飞机和航空发动机钢结构的防护。

关键词: 无氰电镀镉; 海因; 镀镉添加剂; 耐蚀性; 钝化; 封闭剂

中图分类号: TQ153.1+7 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2019)02-0239-07

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2019.02.034

Cyanide Free Cadmium Plating Process for Hydantoin System

HUANG Yong, DU Nan, SHEN Zong-yao, WANG Shuai-xing

(School of Materials Science and Engineering, Nanchang Hangkong University, Nanchang 330063, China)

ABSTRACT: The work aims to develop a new cyanide free cadmium plating process to replace the traditional cyanide cadmium plating. The formulation of cyanide-free cadmium plating process was obtained with hydantoin and citric acid as the main material and complexing agents as auxiliary materials by selecting brightener and surface active agent. The processing parameters like pH value, current density and temperature were optimized. The dispersing ability and deep plating ability of the bath were tested according to the prescribed method. The micro-morphology of the coating was observed by SEM and 3D microscope. The polarization and film-forming mechanism were discussed by polarization curve and cyclic voltammetry. The corrosion resistance of the coating was tested by Tarfield curve and drop test. Cadmium electrodeposition was carried out through the mechanism of nucleation/growth. The synergistic effect of double complexing agents on cyanide-free cadmium plating in hy-

收稿日期: 2018-08-01; 修订日期: 2018-09-26

Received: 2018-08-01; **Revised:** 2018-09-26

基金项目: 南昌航空大学研究生创新专项资金 (YC2017006); 江西省自然科学基金 (20171BAB216006)

Fund: Special fund for postgraduate innovation of nanchang hangkong university (YC2017006); Jiangxi province natural science foundation (20171BAB216006)

作者简介: 黄勇 (1993—), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为金属材料腐蚀与防护。

Biography: HUANG Yong (1993—), Male, Master student, Research focus: corrosion and protection of metal, materials.

通讯作者: 杜楠 (1956—), 男, 教授, 主要研究方向为金属材料腐蚀与防护。邮箱: d_unan@sina.com

Corresponding author: DU Nan (1956—), Male, Professor, Research focus: corrosion and protection of metal, materials. E-mail: d_unan@sina.com

dantoin system was obvious and the polarization ability of the plating solution was strong. Compared with cyanide cadmium plating, the current efficiency of the process was increased by 20%, the deposition rate was increased by 30%, and the dispersing ability was over 89%. The deep plating ability of the bath and the adhesion of the coating were qualified. The surface of the coating was bright and meticulous, and the iridescent color of the passive film was obvious. The corrosion resistance of cyanide-free cadmium plating layer was better than that of cyanide cadmium plating layer. Compared with cyanide cadmium plating passivation layer, after passivation and closure, the corrosion current density decreased to 1/15 before, and the corrosion resistance was significantly improved. The formulation and technological conditions are: cadmium sulfate of 30~50 g/L, sodium sulfate of 60~100 g/L, hydantoin of 60~70 g/L, citric acid of 20~40 g/L, brightener of 1~3 g/L, surfactant of 1~3 g/L, pH=5~6 and temperature of 15~35 °C. The plating bath has superior properties and can completely replace the cyanide cadmium plating process to protect aircraft and aeroengine steel structures in China.

KEY WORDS: cyanide free cadmium; maine; cadmium plating additive; sealant; corrosion resistances

镉作为钢铁的一种阳极牺牲镀层,耐蚀性高,特别是在高温高湿环境下,性能优于镀锌层。电镀镉技术作为一种传统的表面防护技术,具有效率高、镀速快、耐蚀性高等优点,在飞机、航空发动机钢结构^[1]以及一些军用零部件上用途较广^[2]。传统的氰化镀镉镀液稳定,性能较好,但是国家严格限制氰化物电镀废水排放,无氰镀镉代替氰化镀镉势在必行。目前国内对无氰镀镉研究较少。碱性无氰镀镉有 NTA 和 HEDP 作络合剂的镀镉工艺^[3],由于镀液稳定性差,电流效率太低,难以投入生产。酸性无氰镀镉工艺中较多的是 EDTA 和氯化铵镀镉,过强的络合能力致使废水处理较难,因此使用受到很大限制^[4-5]。

本文以酸性镀镉体系为对象,采用乙内酰脲作络合剂^[6],替代传统的强络合剂,降低了废水处理难度。从络合剂和添加剂的筛选再到工艺参数的优化,然后对镀液和镀层的性能进行了一系列的研究,最后对钝化后的镀层进行封闭处理,耐蚀性显著提高。无氰镀层各项性能均与氰化镀镉相近,电流效率优于氰化镀镉,该工艺完全可替代氰化镀镉。

1 试验

1.1 材料和工艺流程

试验阳极材料为纯镉板(40 mm×30 mm),阴极为 Q235 钢片(20 mm×30 mm)。工艺流程如下:打磨→化学除油(30 g/L NaOH+50 g/L Na₂CO₃+5 mL/L OP-10)→热水洗→流动冷水洗→活化(25 g/L HCl)→中和(40 g/L Na₂CO₃)→热水洗→去离子水浸渍→镀镉→流动冷水洗→活化→流动冷水洗→出光→流动冷水洗→钝化→流动冷水洗→去离子水清洗→吹干。

1.2 镀液组成及工艺参数

无氰镀镉镀液基础配方及工艺参数为:硫酸镉 30~50 g/L,硫酸钠 60~100 g/L,乙内酰脲 60~70 g/L,柠檬酸 20~40 g/L, pH 5~6。

1.3 方法

采用 Elecometer-456 型测厚仪测量其厚度,并计算沉积速率,按 JB 2111—1977《金属覆盖层的结合强度试验方法》,通过热震法和弯曲法检测镀层结合力。

采用 Quanta200 型扫描电子显微镜、KH-7700 型三维视频显微镜分析镀层的微观形貌。利用 D8ADVANCE X 射线衍射仪分析镀层的晶粒尺寸。

采用三电极体系在型号为 CHI604D 的电化学工作站进行电化学测试。以饱和甘汞电极为参比电极,铂片为辅助电极,玻碳电极为工作电极,测量极化曲线,研究络合剂、添加剂对阴极极化的影响。以镀镉试片为工作电极(工作面积为 1 cm²), 3.5%NaCl 为测试溶液,扫描速率为 0.005 V/s,测量后处理后镀层的塔菲尔曲线,分析其耐蚀性。

2 结果与讨论

2.1 镀液和添加剂的对阴极极化的影响

图 1 为室温测得不同镀液下的阴极极化曲线,可以看出,在相同的电流密度下(2 A/dm²), b、c、d 三条曲线的电位依次为-1.8、-2.0、-2.5 V,海因、柠檬酸及其组合使阴极极化曲线明显负移,阴极极化作用由柠檬酸、海因、柠檬酸+海因渐次增大。由此可见,柠檬酸和海因都是无氰镀镉的一种较好的络合剂,但海因的络合能力较强,这也是该配方中海因为主络合剂的原因,两者比例以控制在 $\rho(\text{DMDMH}) : \rho(\text{Cd}^{2+})=1 : 4$ 为宜。如控制 $\rho(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7) : \rho(\text{Cd}^{2+})=1 : 1$,络合剂含量过高时,电流效率降低;若络合剂含量过低,极化率降低,镀层质量下降。单纯地从极化加和来看,海因和柠檬酸组合后的电位应该为-2.2 V,而实际的电位为-2.4 V,说明两种络合剂有一定的协同作用,效果高于单络合剂体系极化之和。Cd 在 25 °C 的标准电极电位为-0.402 V,从图 1a 中可知,相比

两种络合剂，曲线 b 的镉析出电位为-1.5 V，曲线 c 镉的析出电位为-1.55 V，差距不大，海因电位稍负。曲线 d 的析出电位为-2.1 V，相比前三者，电位更负，析出过电位 $\Delta\phi_K=\phi_{K,\pi}-\phi_{K,\text{平}}=-1.398$ V。根据 Nernst 方程，可估算 Cd^{2+} 的浓度，见表 1。由表 1 可知，曲线 b、c 游离的镉离子含量差距不大，相比曲线 a，游离的 Cd^{2+} 浓度降低了 5 个数量级，说明该络合剂与 Cd^{2+} 形成了稳定的螯合物，有效地减少了游离的 Cd^{2+} 。两种络合剂作用方式互补，有协同作用。

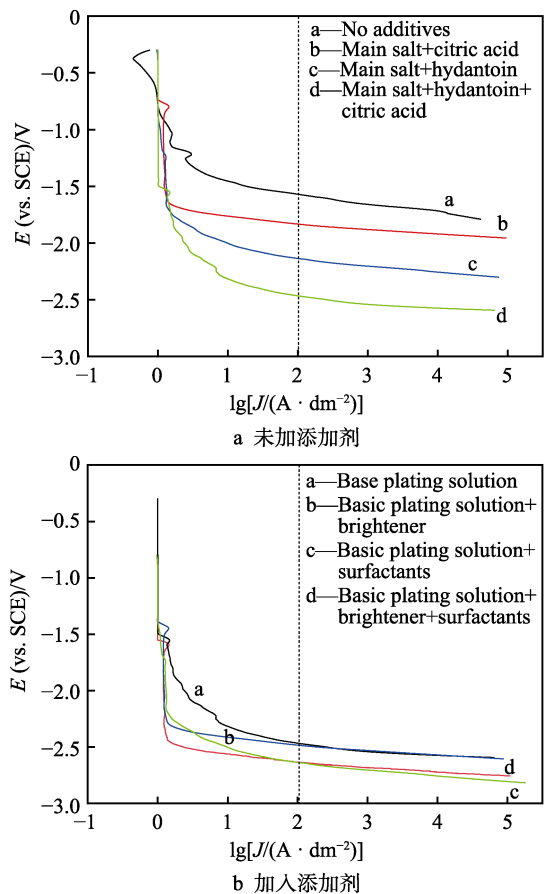


图 1 不同镀液下的极化曲线
Fig.1 Polarization curves under different plating bath:
a) without additives; b) with additives

表 1 镀液游离镉离子的浓度				
Tab.1 Concentration of free cadmium ion in plating bath				
Curve type	a	b	c	d
Cd^{2+} concentration/ (mol·L ⁻¹)	$1\times10^{-13.47}$	$1\times10^{-18.54}$	$1\times10^{-19.39}$	$1\times10^{-23.61}$

如图 1b 所示，在相同的电流密度下（2 A/dm²），加入光亮剂的曲线 b 相比曲线 a，电位负移至-2.6 V，说明光亮剂起到了很好的极化作用。加入表面活性剂后，低电流密度区的极化作用明显，有利于金属的分布。随着电流密度的提高，极化作用逐渐不明显。将两种添加剂都加入后，光亮剂同样起到极化作用。对于表面活性剂，同样只能在较低的电流密度下起到极化作用。光亮剂的主要成分为含萘和含酚羟基的化合

物，一般对芳香烃组成的吸附层，在荷正电的电极表面上，芳香环的平面与电极表面平行，形成平卧式吸附层；在荷负电的电极表面上，则转变为电极表面与芳香环表面垂直式吸附层。这两类吸附层对金属析出均有阻化作用，增大阴极极化^[7]。表面活性剂主要由有机醇类构成，主要作用是用来降低界面张力，极化作用不如光亮剂。两种添加剂相互作用，阴极极化明显，使得镀层光亮细致。

图 1b 中曲线 d 为最终镀液配方下的极化曲线。镉的析出电位为-2.4 V，游离 Cd^{2+} 的浓度为 $10^{-33.75}$ mol/L。由图 1b 知，在电压到达-2.4 V，电流密度逐渐增大时，阴极表面析出 Cd。电流密度在 0.5~3 A/dm²（工作电流密度）时，电位小于-2.4 V，且变化较慢，极化明显。随着电流的升高，当电流密度在 4~5 A/dm² 时，曲线斜率趋于正无穷，阴极极化过于强烈，形成浓差极化，此时阴极电流主要用于析氢。

2.2 Cd^{2+} 的电沉积行为

为探究 DMH 与柠檬酸复配体系无氰电镀镉镀液中镉离子的电沉积行为，以及添加剂对形核过电位的影响，测得扫速为 5 mV/s 的循环伏安曲线，如图 2 所示。电势先朝负方向移动，当电位达到-2.4 V 左右时（C1），溶液中已析出镉： $\text{Cd}^{2+}+2\text{e}=\text{Cd}$

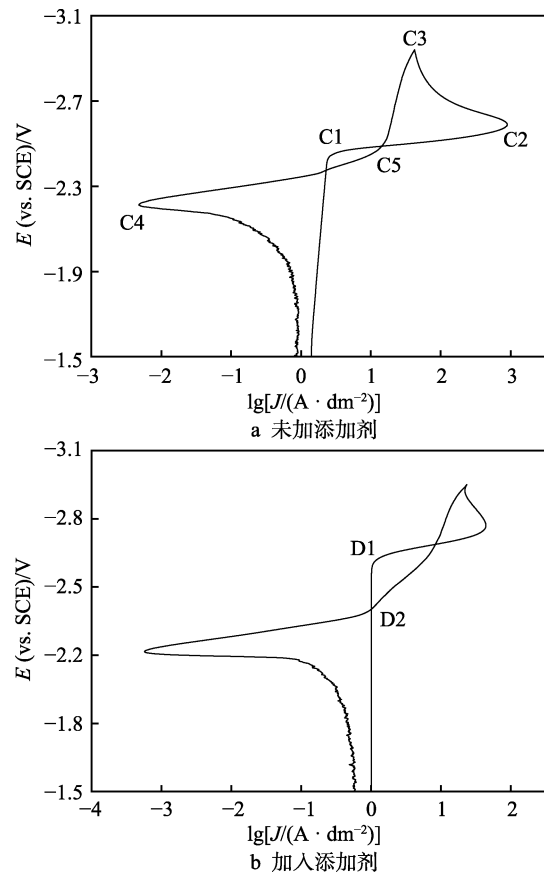


图 2 Pt 电极上镀镉液的循环伏安曲线
Fig.2 Cyclic voltammetry curve of cadmium plating on Pt electrode: a) without additives; b) with additives

与2.1节中析出电位相对应,阴极电流逐渐增大,伴随着大量的镉析出,电位达到 -2.65 V ,出现了阴极电流峰C2。此时电流下降,电流效率降低,电位达到 -2.9 V 左右时(C3),开始明显的析氢反应: $2\text{H}^+-2\text{e}=\text{H}_2$ 。当电位反向扫描至 -2.5 V 处,曲线相交,出现了一种感抗性的电流环。这主要是由于阳极与阴极扫描方向上的电流密度差异造成的,阴极电极上的放电速度跟不上阳极,说明镉层是通过晶核长大形成的,镉的电沉积是通过“成核/生长”机理进行的^[8]。C5所对应的电压为该体系的平衡电位。

根据结晶理论,生成三维结晶形核的基本条件是溶液过饱和度的大小,在金属电沉积当中,过电位就起到这种动力学作用。过电位^[9]即为C1点电位与C5点电位之间的电位差值,即镉层析出电位和平衡电位的差值,差值越大,极化作用越明显^[10]。由图1可知,添加剂(光亮剂和表面活性剂)的加入使得极化度明显增大,对镉电沉积阴极过程具有阻化作用,使得晶核生成速度大于晶核成长速度,阴极表面更容易累计电子,放电几率增大,则生成的晶核多,故镀层结晶更加细致。

2.3 添加剂对晶粒的影响

在 1.5 A ,镀 30 min 的条件下,将基础镀液和加入添加剂后的不同试片进行对比,得到的XRD图谱如图3所示。结果表明,无论是否含有添加剂的情况

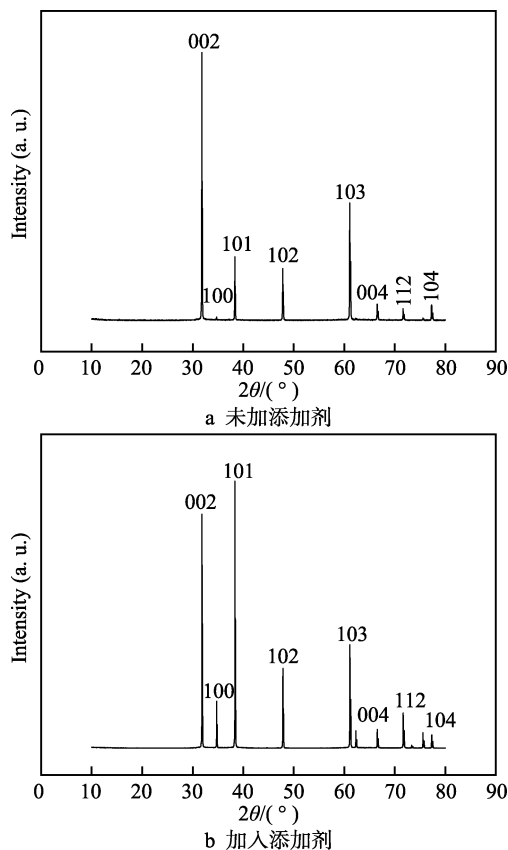


图3 电镀镉层XRD曲线
Fig.3 XRD curve of cadmium plating layer:
a) without additives; b) with additives

下,该镀层均只有Cd元素,几乎检测不到其他物质,镀层无杂质。电沉积过程并没有产生杂质离子,说明镀层厚且致密。峰较为尖锐,说明结晶度高。通过XRD的检测结果,得到了镉镀层各晶面的强度。添加剂改变了锌镀层的取向结构,基础镀液(002)、(101)和(103)晶面的TC值大于平均值 $1/6$,表明不存在择优取向面,镀镉层呈随机性取向。加入添加剂后,(101)择优取向得到进一步加强,足以说明通过研究添加剂对镉镀层晶体生长行为的影响,可以找到改变镉镀层性能的方法,提高其耐腐蚀性。通过数据分析知,未加添加剂的半高宽长度更大。根据Scherrer公式 $D=K\lambda/(\beta\cdot\cos\theta)$ 可知,加入添加剂后的晶粒尺寸有所降低,镀层结晶更细致。主要是由于添加剂提高了阴极极化作用。随着极化的增大,阴极表面积累的电子多,形成了更多易放电的活性点,晶核生成速度大于晶核成长速度,则生成晶核多,每个晶核成长速度慢,镀层结晶更加细致。

2.4 电流效率、沉积速率

采用最终配方,在室温、 $\text{pH}=6$ 、 $J_K=1\text{ A/dm}^2$ 下,用霍尔槽试片,通过质量增量法估算其电流效率。与氰化镉对比,电流效率提高了20%,见表2。

表2 氰化镉与无氰镉电流效率对比^[11]

Technology	m_1/g	m_2/g	$\eta/\%$
Cyanide free cadmium plating	0.2506	0.3149	79.6
Cyanide cadmium plating	0.2078	0.3149	66.5

采用上述相同方法,时间延长至 30 min ,用Elecometer牌456型测厚仪测量其厚度,并计算沉积速率,并按Waston方法计算各个位置上对应的电流密度,结果如图4所示,电流范围选择工作电流密度范围。随着电流的增大,沉积速率上升,符合法拉第定律。在 1 A/dm^2 左右时,曲线斜率较大,说明该出电流效率最高,沉积 30 min 时,镀镉层的厚度为 $15.7\text{ }\mu\text{m}$ 。

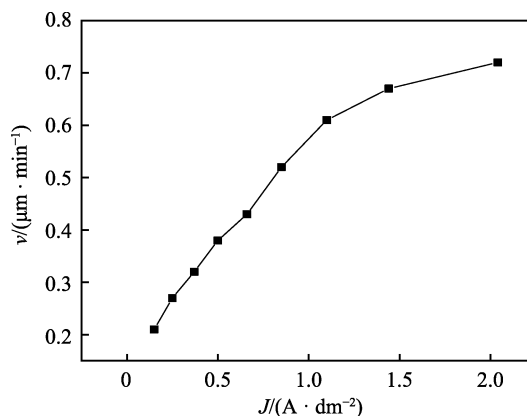


图4 不同电流密度下无氰镀镉速率
Fig.4 Rate of cyanide free plating at different current densities

相比较氰化镀镉，在 1 A/dm^2 电流密度下，沉积 30 min ，镀镉层的厚度不到 $12\text{ }\mu\text{m}$ ^[4]，沉积速率提高近 30% 。

2.5 分散能力及深镀能力

镀液的分散性能测试采用远、近阴极法，在 1 A/dm^2 下电镀 30 min 。测得 $T_1=89.97\%$ ， $T_2=89.07\%$ ， $T_3=91.28\%$ ，可知 $\bar{T}=89.77\%$ ^[4]，相比于氰化镀镉（ 85% ），分散能力有所提高。新型添加剂的加入使得极化度增大，电流分布均匀，分散能力也有所提高。深镀能力是衡量镀镉成功关键的一个指标^[12-13]，由于单纯的镀镉（无络合剂），在阴极上沉积，深镀能力很差，需要较强的络合剂提高极化，海因和柠檬酸的组合完全满足这种对镀液的极化作用。本工艺采用内孔法，将阴极换成黄铜管，左右两侧放置面积相等的阳极板， 1 A/dm^2 下电镀 30 min ，结果如图 5 所示。

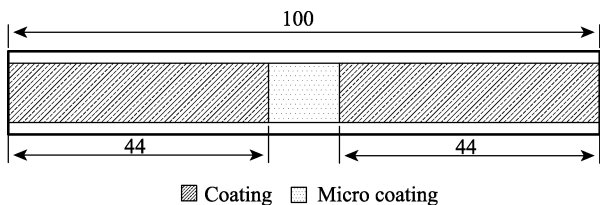


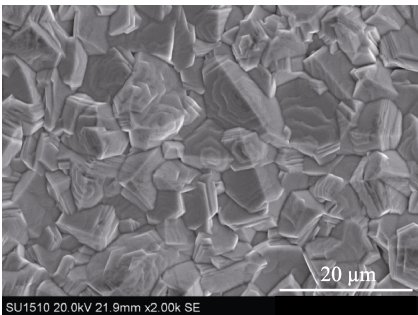
图 5 深镀能力测试结果
Fig.5 Test results for deep plating capacity

由图 5 可知，铜管中部有微镀层，覆盖率 88% 。相同测试条件下的氰化镀镉，覆盖率接近 100% ^[14]，说明氰化镀镉工艺深镀能力略优于无氰镀镉。主要原因是由于 CN^- 络合能力较强， Cd^{2+} 与 CN^- 形成了更稳定的螯合物，镀液中几乎无太多游离的 Cd^{2+} ，故零件各处都能沉积出镀层。

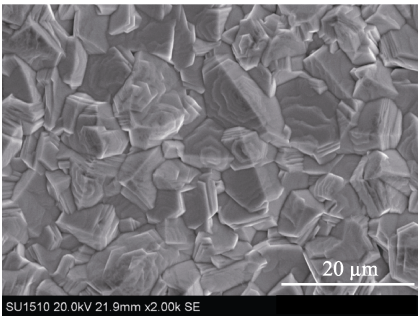
2.6 镀层微观形貌

利用 SEM 电镜对镀层微观形貌进行观察，如图 6 所示，无氰镀镉镀层微观表面为形状较规则的片块状晶粒^[15]。加入添加剂后的晶粒更小，与未加添加剂相比，表面无明显的六方晶粒菱角，层片状明显。说

明添加剂的加入增大了阴极极化，提高了镀层质量，结晶细致。



a 未加入添加剂



b 加入添加剂

图 6 添加剂对细化晶粒的作用
Fig.6 Effect of additives on grain refinement:
a) without additives; b) with additives

2.7 镀层外观和结合力

镀层的外观形貌如图 7 所示，该配方镀层灰白致密，无明显空隙。加入添加剂后，镀层表面更加亮白致密，结晶更加细致。该配方体系表面钝化膜光亮，相比其他钝化，色泽明显，具有完整的彩虹色，金黄色钝化膜。镀层结合力按 JB 2111—1977《金属覆盖层的结合强度试验方法》，在 $190\text{ }^\circ\text{C}$ 加热炉中加热骤冷，镀层表面无脱落，说明结合力合格。再用钳子夹紧，将试片反复弯曲至 180° ，在显微镜下观察，未发现镀层和基体有分离现象，说明结合力良好^[16]。



a 无添加剂

b 含添加剂

c 三酸钝化

图 7 镀层外观
Fig.7 Appearance of coating: a) without additives; b) with additives; c) tri acid passivation

2.8 耐蚀性

镉作为防护性镀层,耐蚀性主要得益于镉的腐蚀产物碳酸镉^[17],它在一定程度上阻碍了腐蚀反应的进程。为了进一步提高其耐蚀性,对镀片进行不同类型的钝化处理。采用 CHI604D 型电化学工作站,在 3.5%NaCl 条件下,测试其塔菲尔曲线^[17],钝化工艺参照 HB/Z 5068—78。硝酸钝化:重铬酸钠+硝酸。二酸钝化:重铬酸钠+硫酸。三酸钝化:铬酐+硫酸+硝酸。镀层六价铬钝化膜的形成有三个过程:镉溶解成镉离子→钝化膜的形成→钝化的溶解。分别对不同类型的钝化工艺进行测试,得出最优工艺,再通过最优工艺的对其进行封闭,得出一套完整的钝化封闭体系。测试结果如图 8 所示。

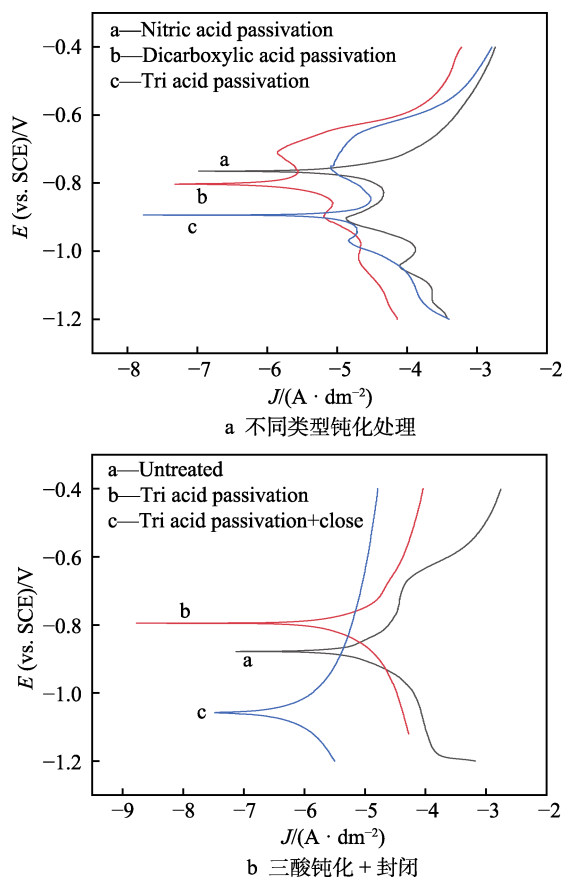


图 8 镀镉钝化层塔菲尔曲线
Fig.8 Tafel curve of cadmium passivation layer:
a) different types of passivation treatment;
b) tri acid passivation + closure

由表 3 可知,氰化镀镉与无氰镀镉自腐蚀电位大致相同,而三种不同钝化工艺的自腐蚀电位略有差距,相比之下硝酸钝化自腐蚀电位更正。从热力学角度来讲,三种钝化工艺得到的镀层腐蚀倾向略有差异,硝酸钝化可能由于成分中硝酸的氧化性高于其他两种钝化液中的硫酸,钝化膜层较厚,所以自腐蚀倾向较小。相比未钝化的镀层,钝化后三种镀层的电位均有所提高,降低了镀层的腐蚀倾向^[18]。从动力学角

度来讲,该配方未钝化镀层的自腐蚀电流密度为 $30 \mu\text{A}/\text{cm}^2$,相比于氰化镀镉的 $33\sim 39 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ^[19],有所降低,说明腐蚀速率降低,耐蚀性略高于氰化镀镉。相比于未钝化的镀层,氰化镀镉钝化自腐蚀电流密度为 $15\sim 18 \mu\text{A}/\text{cm}^2$,该体系钝化膜自腐蚀电流密度均小于该值,其中属三酸钝化自腐蚀电流密度最低,说明通过三酸钝化处理的试片腐蚀速率最慢,耐蚀性最强。在此基础上,选择三酸钝化工艺,对其进行封闭处理(有机缓蚀剂 HY, 60°C , 5 min),相比未钝化镀层,自腐蚀电流明显降低,大大降低了腐蚀速率,这对于单纯的镀镉产品来讲,远远超过其标准,具有很大的利用价值。以稀硝酸(20%)作为点滴液,对上述不同后处理试片进行点滴,结果见表 4。

表 3 不同后处理工艺对镀层自腐蚀电流和自腐蚀电位影响^[19]

Tab.3 Effect of different post treatment processes on self corrosion current and self corrosion potential of plating^[19]

Different post treatment processes	$J_{\text{corr}}/(\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$	E_{corr}/V
Cyanide cadmium plating is not passivated	$(3.3\sim 3.9) \times 10^{-5}$	-0.87
Non cyanide cadmium plating is not passivated	3.0×10^{-5}	-0.88
Passivation of cyanide cadmium by six valent chromium	$(1.5\sim 1.8) \times 10^{-5}$	-0.82
Cyanide free cadmium plating tri acid passivation	6.7×10^{-6}	-0.81
Cyanide free cadmium plating dicarboxylic acid passivation	8.1×10^{-6}	-0.86
Cyanide free cadmium nitrate passivation	1.0×10^{-5}	-0.78
Tri acid passivation + close	1.1×10^{-6}	-1.06

表 4 不同后处理工艺点滴时间

Tab.4 Drip time for different post treatment processes

Different post treatment processes	t_1/s	t_2/s	t_3/s	Mean time t/s
Unpassivation	4	4	5	4.3
Tri acid passivation	40	38	37	38.3
Dicarboxylic acid passivation	35	33	36	34.6
Nitric acid passivation	31	33	34	32.6
Tri acid passivation + close	74	70	78	74.1

由表 4 可以看出,点滴时间符合电化学规律,耐蚀性三酸最佳,时间较长。进行封闭后,大大增加其耐蚀性,腐蚀速率较之前降低了 50%左右。该封闭剂是一种有机高分子化合物,能在钝化膜上形成一种致密的保护膜,具有很强的防腐蚀防变色能力,适用于镀镉层的防护。

3 结论

1) 新型无氰镀镉镀液稳定,配方及工艺条件为:

硫酸镉 30~50 g/L, 硫酸钠 60~100 g/L, 乙内酰脲 60~70 g/L, 柠檬酸 20~40 g/L, 光亮剂 1~3 g/L, 表面活性剂 1~3 g/L, pH=5~6, 温度 15~35 °C, 电流密度 0.5~2.5 A/dm², 阴阳极面积比 1:2。

2) 该无氰电镀镉工艺的电流效率比氰化镀镉高 20%, 沉积速度更快, 分散能力、均镀能力与氰化镀镉相当, 结合力符合要求, 镀层外观亮白细致, 优于 EDTA 镀镉层, 完全可以替代氰化镀镉工艺, 为一种新型的无氰电镀镉工艺。

3) 该无氰电镀层耐蚀性优于氰化镀镉, 不同钝化工艺, 耐蚀性略有差距, 三酸钝化效果最佳。钝化封闭后, 相比氰化镀镉钝化层, 自腐蚀电流密度由 15~18 μA/cm² 下降到 1.1 μA/cm², 耐蚀性提高了接近 15 倍。

参考文献:

- [1] 陈建锐. 无氰酸性镀镉在航空航天零部件上的应用[J]. 电镀与涂饰, 2017, 39(3): 23-24.
CHEN Jian-rui. Application of acidic cyanide-free cadmium plating on aerospace components[J]. Electroplating and finishing, 2017, 39(3): 23-24.
- [2] 汤智慧, 张晓云, 陆峰. 镀层结构和氢脆关系[J]. 材料保护, 2006(10): 37-42.
TANG Zhi-hui, ZHANG Xiao-yun, LU Feng. Study of the relationship between plating structure and hydrogen embrittlement[J]. Material protection, 2006(10): 37-42.
- [3] 万冰华, 杨军, 王福新, 等. 无氰镀镉工艺开发研究与应用[J]. 电镀与精饰, 2014, 36(3): 22-25.
WAN Bing-hua, YANG Jun, WANG Fu-xin, et al. Investigation and application on cyanide-free cadmium electroplating technology[J]. Electroplating and finishing, 2014, 36(3): 22-25.
- [4] 刘鹏, 蔡建平, 王旭东, 等. 飞机起落架材料防护技术现状及研究进展[J]. 装备环境工程, 2011, 8(2): 67-77.
LIU Peng, CAI Jian-ping, WANG Xu-dong, et al. Progress of aircraft landing gear material protection technology[J]. Equipment environmental engineering, 2011, 8(2): 67-77.
- [5] GANGADHA R K, JHA A K, DIWAKAR V. Failure of cadmium plated maraging steel tension bolt[J]. Engineering failure analysis, 2001, 8(3): 263-269.
- [6] 罗龚, 黎德育, 袁国辉. 乙内酰脲类化合物在无氰电镀中的应用[J]. 电镀与涂饰, 2016(5): 268-273.
LUO Gong, LI De-yu, YUAN Guo-hui. Applications of hydantoin compounds in cyanide-free electroplating[J]. Plating and finishing, 2016(5): 268-273.
- [7] 冯立民. 电镀工艺与设备[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.
FENG Li-min. Electroplating technology and equipment[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005.
- [8] GREEF R, PEAT R, PETER L M, et al. Instrumental methods in electrochemistry[M]. Chichester: Ellis Horwood, 1985: 304.
- [9] ZHANG Q B, HUA Y X. Effects of [HMIM]H₂SO₄ and [OMIM]H₂SO₄ on the electrode position of Zinc from sulfate electrolytes[J]. Journal of applied electrochemistry, 2009, 39: 1185-1192.
- [10] ZHANG Q B, HUA Y X. Effects of 1-butyl-3-methylimidazolium hydrogen sulfate-[BMIM] H₂SO₄ on zinc electrodeposition from acidic surface electrolyte[J]. Journal of applied electrochemistry, 2009, 39: 261-267.
- [11] 郭崇武. 新型酸性无氰镀镉的开发和研究[J]. 电镀与涂饰, 2014, 33(15): 651-655.
GUO Chong-wu. Development research on novel acidic cyanide-free cadmium plating process[J]. Plating and finishing, 2014, 33(15): 651-655.
- [12] 张允诚, 胡如南, 向荣. 电镀手册[M]. 第三版. 北京: 国防工业出版社, 2008: 715-719.
ZHANG Yun-cheng, HU Ru-nan, XIANG Rong. Electroplating manual[M]. Third Edition. Beijing: National Defense Industry Press, 2008: 715-719.
- [13] 代朋民, 唐元. 新型无氰镀镉工艺的研究与应用[J]. 电镀与涂饰, 2017, 39(2): 35-38.
DAI Peng-min, TANG Qi. Study and application of novel cyanide-free cadmium plating process[J]. Electroplating and finishing, 2017, 39(2): 35-38.
- [14] 李博. 无氰镀镉替代氰化镀镉的工艺研究[J]. 电镀与精饰, 2016, 38(4): 32-35.
LI Bo. New process research for the replacement of cyanide cadmium plating by cyanide free cadmium plating[J]. Electroplating and finishing, 2016, 38(4): 32-35.
- [15] 汤智慧, 陆峰, 张晓云, 等. 氯化铵镀镉与无氰镀镉-钛镀层性能对比研究[J]. 装备环境工程, 2006, 3(6): 22-24.
TANG Zhi-hui, LU Feng, ZHANG Xiao-yun, et al. Research on the performance of cadmium plating from ammonium chloride bath and Cd-Ti plating from non-cyanide bath[J]. Equipment environmental engineering, 2006, 3(6): 22-24.
- [16] SAARIVIRTA E H, KORPINIEMI H, KUOKKALA V T, et al. Corrosion of cadmium plating by runway de-icing chemicals: Study of surface phenomena and comparison of corrosion tests[J]. Surface and coatings technology, 2013, 23(6): 101-115.
- [17] 李旭勇, 彭东强, 游丽梅, 等. 钝化工艺对无氰镉-钛合金镀层性能的影响[J]. 电镀与涂饰, 2017, 39(5): 39-42.
LI Xu-yong, PENG Dong-qiang, YOU Li-mei, et al. Influences of passivation processes on the properties of non cyanide Cd-Ti alloy coating[J]. Electroplating and finishing, 2017, 39(5): 39-42.
- [18] 刘强, 林乃明, 沙春鹏. 钢铁材料电镀镉的研究现状[J]. 表面技术, 2017, 46(1): 146-150.
LIU Qiang, LIN Nai-ming, SHA Chun-peng. Recent developments in cadmium electroplating of iron and steel materials[J]. Surface technology, 2017, 46(1): 146-150.
- [19] 张景双, 夏保佳, 屠振密. 锡锌合金镀层的耐蚀性[J]. 电镀与涂饰, 2002, 21(1): 55-57.
ZHANG Jing-shuang, XIA Bao-jia, TU Zhen-mi. Corrosion resistance of Tin-Zinc alloy electrodeposits[J]. Electroplating and finishing, 2002, 21(1): 55-57.