

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2021.02.010

对镀镉层防护不当的常见现象及防控措施

毛喆^{1*}, 胡剑锋², 黄红武³, 黄天勇¹, 梁亚东¹

(1. 航空工业郑飞公司热表处理厂, 河南 郑州 450005; 2. 空军装备部驻郑州地区军事代表室, 河南 郑州 450005; 3. 航空工业郑飞公司工艺技术部, 河南 郑州 450005)

摘要: 针对制件电镀镉后的防护不当的问题, 例举了机械损伤、无机酸雾腐蚀、有机酸腐蚀和电偶腐蚀这几方面常见现象, 阐述了导致的危害, 提出通过设计、工艺、现场管理三方面的防控措施。

关键词: 电镀镉; 防护不当; 防控措施

中图分类号: TQ150.6 **文献标识码:** B

Common Phenomena and Prevention and Control Measures of Improper Protection of Cadmium Plating Layer

MAO Zhe^{1*}, HU Jianfeng², HUANG Hongwu³, HUANG Tianyong¹, LIANG Yadong¹

(1. Heat Treatment and Surface Treatment Plant of Zheng Fei Company of Aviation Industry, Zhengzhou 450005; 2. Military Representative Office of Air Force Equipment Department in Zhengzhou, Zhengzhou 450005; 3. Technology Department of Zheng Fei Company of Aviation Industry, Zhengzhou 450005)

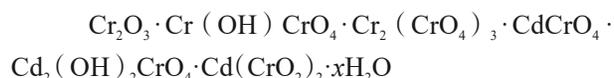
Abstract: In view of the improper protection of the products after plating cadmium, the common phenomena of mechanical damage, inorganic acid fog corrosion, organic acid corrosion and galvanic corrosion were listed, and the harm caused was expounded, and the prevention and control measures were put forward through design, process and site management.

Keywords: cadmium electroplating; improper protection; prevention and control measures

金属镉是银白色有光泽的软质金属, 电镀镉所得到的镉镀层, 可经不同的钝化处理而呈多种颜色。镉的标准电极电位为 -0.40 V , 比铁的标准电极电位(-0.44 V)高 0.04 V , 因此镉镀层在大气环境下相对钢件而言为阴极性镀层, 只能起到机械保护的作用。但随着环境介质的不同, 镉与钢铁的电极电位相应发生变化。在海洋性大气、海水及氯化物介质中, 其电位变得比钢铁负。如在 $3\% \text{NaCl}$ 溶液中, 镉的电位为 $-0.52 \sim -0.58\text{ V}$, 而铁的电位变为 $-0.34 \sim -0.50\text{ V}$ ^[1], 此时镉镀层相对钢铁制件为

阳极性防护层, 不仅能起到机械保护的作用, 还能起到电化学保护的作用。

HB5068-92给出了5种镉钝化的方法, 其本质都是镉经钝化后生成的铬酸盐转化膜。钝化膜的结构很复杂, 其表达式不确定, 钝化膜的组成大致为^[2]:



成膜条件不同, 其钝化膜各组分所占比例也不同, 但其主要组分是三价铬与六价铬的化合物以及

收稿日期: 2020-03-16

修回日期: 2020-06-14

作者简介: 毛喆(1977—), 男, 本科, 高级工程师, 主要从事热表处理工艺研究。email: maozhe2009@sina.com

镉的铬酸盐。经钝化处理后的镉层耐腐蚀性能与不进行钝化处理相比可大幅度提高。

鉴于镉镀层在耐湿热方面的优越性能,被军工产品大量使用。但在实际生产中,经常出现因对镉镀层的防护不当而造成镀层受损,进而导致零件抗腐蚀能力下降。为保证制件产品质量,加强制件镉镀层的防护更为重要。

1 常见现象

1.1 机械损伤

电镀镉得到的镉镀层硬度为 12~16 HB^[3],一般应用于零件的镉镀层厚度为 8~12 μm,钝化生成的铬酸盐转化膜的厚度不大于 0.5 μm,因此电镀镉后任意零件之间的相互碰撞,都容易出现钝化膜划伤现象,零件在周转、保管及后期装配过程中,若不按照要求轻拿轻放,让镀层受到刮蹭等,钝化膜层就会受到损伤,使镀层的抗腐蚀性能下降,严重情况下还会因镀层划伤严重而露出钢制基体,因钢基体与镉镀层间电位差的存在,在一定条件的大气环境中,制件将发生次生损伤,即电化学腐蚀。

1.2 无机酸雾腐蚀

由热力学第二定律可知,固体表面会自发的吸附气体以降低其表面自由能。因此,镀层表面吸附气体是一种自发行为。在电镀车间内普遍存在较多酸雾,尤其是夜间厂房内的抽风关闭,厂房内酸雾浓度升高,电镀镉后的制件若存放在电镀车间,空气中含有 SO₂、NO₂、HCl 等气体与水蒸气形成的酸雾被吸附在镀层表面,若镀层表面黏附灰尘,这种吸附气体的能力将加强。镉溶解于硝酸,稀盐酸和稀硫酸亦能溶解镉,但较硝酸的溶解速度慢,电镀镉后的制件经钝化处理后生成镉的铬酸盐钝化膜易溶于无机酸^[4]。这些吸附的酸雾对镀层都存在腐蚀性,因酸雾中无机酸浓度低,对镀层的浸蚀较为缓慢,但整体镉镀层抗蚀能力将下降,导致零件在恶劣环境下不能达到预期的防护效果。

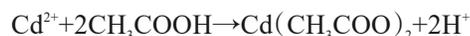
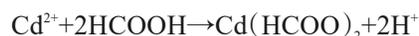
1.3 有机酸腐蚀

有机酸指分子中含有羧基-COOH 的化合物,羧基中羟基-OH 上 O 的成对电子可以与羰基-C=O 形成稳定状态的共轭大 π 键,羧基负离子-COO⁻ 成为稳定结构,使得羟基-OH 中的氢元素解离成为游离态的 H⁺,而呈现酸性,容易被金属镉取代。羧酸

属于分子晶体,随碳链增长,分子中的烃基越大,对羧基中-OH 键含 O 电子对的吸电子作用越弱,导致 O 元素含有较多的电子成分,对 H 元素的化合能力强,O-H 键断裂难,酸性减弱。因此,低分子有机酸比高分子有机酸更容易离解出氢离子,更容易与镉反应,故农业上常用低分子有机酸修复被镉污染的土壤。在实际生产中,对镉镀层腐蚀的有机酸常见的是甲酸、乙酸和乳酸。有机酸对镉层的腐蚀最初为化学腐蚀,随着腐蚀产物的出现,钢铁基体与镉镀层形成电位差,腐蚀后期以电化学腐蚀为主,随时间延迟,制件基体也被腐蚀。

1.3.1 甲酸、乙酸腐蚀

甲酸(HCOOH)、乙酸(CH₃COOH)可与镉或镉离子反应生成甲酸镉和乙酸镉,具体反应方程式如下:



甲酸和乙酸主要来源于有机物的挥发,这类腐蚀也称之为有机气氛腐蚀。主要来源于产品的包装材料中挥发出的甲酸、乙酸,这些气氛虽然量少,但镉镀层因包装而处于一个限定的空间,微量的挥发气氛就会使镉镀层产生腐蚀。这个腐蚀过程较缓慢,受温度、湿度、气氛浓度的影响,腐蚀发生的时间一般在半年以后,镀镉制件表面最初出现白霜状,随时间延长,镀层出现白色疏松薄黏膜,然后为灰白色厚膜使镀镉层破坏,最后钢铁基体出现红色锈迹。整个过程的腐蚀产物都有刺鼻的酸气。

产生甲酸、乙酸的包装材料有很多,涉及木材、塑料、油漆、胶等,但对镉层腐蚀严重的主要是以下两种:

(1) 松木

有些企业的产品包装箱采用木质材料制作,而木材中的组织细胞是由各种不同的化学成分组成,在材质中又呈现不均匀分布,所以导致了木材的化学成分十分复杂。树木的种类不同,生产的条件不同,木材的化学成分组成及其性质不尽相同^[5]。由于松木中的树脂主要是液体的松节油和在常温下呈固体的树脂酸构成,而松节油能溶解固体的树脂酸,使其具有流动性^[6],所以,松木较其他木材来

说,挥发有机酸的数量更多,对镉镀层的腐蚀性最强。

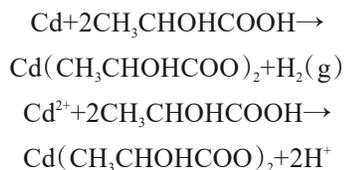
企业在用松木制作产品包装箱前要进行人工干燥,为了验证人工干燥后松木含有机酸的情况,进行了以下试验:取制造包装箱的松木料头放到蒸馏水中,其中木头和水的体积比为1:2,蒸馏水pH为7。将其加热至沸腾后关闭电源,冷至室温后测溶液的pH为4.2,呈现酸性。从这一试验可定性看出松木即使经过人工干燥,但脱脂并不完全,在湿热的条件下,树脂仍会渗出,挥发出甲酸、乙酸等低分子有机酸。

(2)白乳胶

白乳胶是聚醋酸乙烯胶黏剂的简称,常用于包装箱各部件的黏合。白乳胶主要成分是醋酸与乙烯合成的醋酸乙烯,是以水为分散介质的热塑性胶,固化后的膜层遇热、遇水都会使结合强度下降,并分解出醋酸。包装箱若采用白乳胶作为黏和剂,在湿热的环境下可分解出醋酸。

1.3.2 乳酸腐蚀

乳酸的分子式为 $\text{CH}_3\text{CHOHCOOH}$,是一个含有羟基的羧酸,可以和镉或镉离子反应生成乳酸镉,反应方程式如下:



乳酸的来源主要是含有乳酸的溶液接触镉镀层,首先形成化学腐蚀,随着乳酸镉的产生,镉和乳酸镉形成的电位差还会发生电化学腐蚀。这一反应在大气环境下比较缓慢,需要两三个月或更长的时间,最终造成镀层表面发黑。生产中,乳酸的来源主要有以下两个方面:

(1)手汗

正常人体汗液98%~99%的成分是水,pH范围为4.2~7.5,汗液的化学成分主要有尿素、乳酸、葡萄糖、尿素、肌酸、肌酐、氨基酸和电解质等^[7]。每个人的体质不同,手汗的成分也不同,形成汗液的pH也有差异,pH偏中性时,手汗中几乎不含乳酸,pH偏酸性时,手汗中的乳酸较多,对镉镀层有腐蚀性。在生产过程中,赤手触摸含镉镀层制件存在手汗腐蚀镉镀层的隐患。这种情况在夏天情况

更为明显,有些镀镉制件在库房保管期间,打开包装后即可发现镉镀层表面有黑色指纹印记,这就是由于包装前已有手汗黏附在镀层表面,进而腐蚀镉镀层。

(2)乳酸菌饮料

目前乳酸菌因保健功能在许多饮料中都进行添加,饮料腐蚀镉层的现象多发生在装配车间,有时企业要求装配操作工加班赶任务,操作者在工作台上进行饮食,有时会不小心将乳酸菌饮料洒在工作台上的镉镀层零件上,虽及时进行了擦拭,但残留的乳酸仍会腐蚀镉层,在几个月后使镉层呈现大块黑色斑迹。

1.4 电偶腐蚀

两种电极电位不同的金属或合金接触,在电解质溶液或潮湿大气下,由于二者电位差的存在会发生电化学腐蚀,这种腐蚀为电偶腐蚀,亦称接触腐蚀。电偶的实际电位差是产生电偶腐蚀的必要条件,它标志着电偶腐蚀的热力学可能性,但不能决定腐蚀电偶的效率^[8]。镉若与比其电位正的金属接触,也不一定立即发生电偶腐蚀,还受面积效应(阴阳极面积比)、环境因素、溶液电阻等因素的影响,但始终存在镉镀层被腐蚀的隐患。如金属锡的标准电极电位为0.15V,金属银的标准电极电位为0.79V,这两种金属的电极电位都比金属镉正,与镉接触即存在镉发生电偶腐蚀的隐患。

2 危害

因防护不当而造成镀镉层受损,形成的危害是多方面的,因机械损伤、腐蚀等原因造成制件重复返工,牵扯装配好的零件拆卸下退除镀层后重新电镀,劳动强度大且增加电镀废水的处理量,造成的直接和间接的经济损失较多;因腐蚀隐患的存在,产品在按GJB150A进行湿热试验、盐雾试验中镀镉制件出现锈蚀,增加了质量排查的工作难度并耽误了生产进度;镀镉制件多用于海洋气候,防护不当会造成制件锈蚀不能达到预期防护要求,并且锈蚀产物会影响制件的转动,造成产品功能失效,对产品形成巨大的质量隐患。可见,镉层的锈蚀对经济、质量、生产和安全都有影响,加强镀镉层的防护尤为重要。

3 防控措施

3.1 设计方面

设计是产品质量的根源,在生产、检验等环节进行质量控制和改进所取得的效果,远没有在产品方面进行预防所取得的效果好。在产品方面进行预防所取得的效果好。在产品方面进行预防所取得的效果好。在产品方面进行预防所取得的效果好。

(1)对于在工作中受摩擦的零件,不可选取电镀层的防护方式;

(2)尽量避免产品结构中存在其他金属与电镀层接触,若不可避免,可采取两者之间增加绝缘垫片的方式;

(3)有电镀制件的产品,对其包装箱的材料要进行明确规定,按 HB/Z32《有机材料挥发气氛对锌镍镀层的腐蚀与防护指南》进行,选取合适的包装材料和容器。

3.2 工艺方面

工艺规程中应明确对镀层的防护要求和注意事项,以便操作者能清晰的实施,具体明确以下方面:

(1)电镀后的制件,不论是成品还是半成品,不能放置在电镀厂房内过夜,下班前必须放置在与电镀现场至少有门隔离的房间内,避免电镀厂房内酸雾腐蚀;

(2)制件电镀后,应戴手套进行包装、周转和装配,不能赤手触摸,以免产出乳酸腐蚀。若装配环节中必须赤手接触,则应明确规定操作者应先用肥皂洗手,干燥后手上涂抹防锈油后再进行装配;

(3)为防止周转过程中的机械损伤,应明确规定电镀后的制件的包装方式。如小制件装入自封袋中,大制件采取牛皮纸单独包装,对于特殊制件,应设计具有相应保护措施的周转箱;

(4)对于装配过程中难免的锉修,工艺规程中因明确锉修后对无镀层处涂漆。

3.3 现场管理

对生产现场进行定置管理,做到各类零件摆放规范,严禁堆积。尤其是在装配现场,应明确划分操作区域和职工休息区,严禁在生产现场饮食,确

保文明生产,消除食品饮料等对镀层腐蚀的隐患。

4 结语

对镀层的防护是一项繁琐且容易疏忽松懈的工作,需要全员参与、全过程管控,不仅要电镀人员进行教育,还应对转运、保管、装配等人员进行培训,不仅要让职工熟悉正确的工作方式,还应让职工认识各种错误的防护类型所造成后果的严重性,并结合工艺纪律检查来监督各类人员工作的规范性,逐渐提升职工的质量意识,并在各类人员规范工作的基础上,通过实践不断总结完善,减少镀层的损坏,确保产品的整体质量的稳定可靠。

参考文献

- [1] 章葆澄. 电镀工艺学[M]. 北京: 北京航空航天大学出版社, 1993: 77.
- [2] 曾华梁, 吴仲达, 陈钧武, 等. 电镀工艺手册第2版[M]. 北京: 机械工业出版社, 2002: 137.
- [3] 《中国航空材料手册》编委会. 中国航空材料手册第9卷[M]. 北京: 中国标准出版社, 2002: 187.
- [4] 陈寿椿, 唐春元, 于肇德. 重要无机化学反应[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1994: 197-198.
- [5] 陈茜文. 湖南主要树种木材的化学成分分析[J]. 中南林学院学报, 1995, 11: 193.
Chen Q W. Chemical composition analysis of wood of main tree species in Hunan [J]. Journal of the Central South University of Forestry and Technology, 1995, 11: 193 (in Chinese).
- [6] 苗平, 顾炼百. 松木脱脂技术研究进展[J]. 林业科技开发, 1999, 4: 7.
Miao P, Gu L B. Research progress on debinding technology of pine wood[J]. Forestry Science and Technology Development, 1999, 4: 7 (in Chinese).
- [7] 陈刚, 叶心明, 王兴. 运动员汗液分析技术进展[J]. 体育科研, 2019, 5: 79.
Chen G, Ye X M, Wang X. Progress in sweat analysis techniques of athletes [J]. Scientific Research in Sports, 2019, 5: 79 (in Chinese).
- [8] 刘秀晨, 安成强. 金属腐蚀学[M]. 北京: 国防工业出版社, 2002: 143.