

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2023.08.008

柠檬酸铵对5,5-二甲基乙内酰脲配位体系碱性无氰镀镉的影响

肖涛¹, 谢焕钧¹, 柳鑫^{2,4}, 连忠平¹, 张洪港³, 郭敏智¹, 王帅星^{2*}, 杜楠²

(1. 中国航发中传机械有限公司, 湖南长沙 410200; 2. 南昌航空大学材料科学与工程学院, 江西南昌 330063; 3. 空军装备部驻长沙地区第二军事代表室, 湖南长沙 410200; 4. 航空工业宏光空降装备有限公司, 江苏南京 210022)

摘要: 选用5,5-二甲基乙内酰脲(DMH)为主配位剂开发碱性无氰镀镉体系,通过赫尔槽试验、电化学测试、扫描电镜等分析研究了柠檬酸铵作为辅助配位剂对碱性DMH镀镉体系中镉电沉积行为及镀层性能的影响。结果表明:柠檬酸铵可以拓宽碱性DMH镀镉体系的光亮电流密度窗口,阻碍镉配离子的放电还原,增大阴极极化,提高电流效率,细化镀层晶粒,改善镀层耐蚀性。少量柠檬酸铵的阴极极化作用较弱,镀层结晶不够细致;过量的柠檬酸铵会增大析氢反应,降低镀液稳定性;30 g/L的柠檬酸铵辅助配位效果更佳,所得镀层结晶细致、耐蚀性良好。

关键词: 5,5-二甲基乙内酰脲;镀镉;柠檬酸铵;阴极极化

中图分类号: TG174.451

文献标识码: A

Effect of ammonium citrate on the non-cyanide cadmium electroplating from alkaline 5,5-dimethylhydantoin coordination system

Xiao Tao¹, Xie Huanjun¹, Liu Xin^{2,4}, Lian Zhongping¹, Zhang Honggang³, Guo Minzhi¹, Wang Shuaixing^{2*}, Du Nan²

(1. AECC Zhongchuan Transmission Machinery Co., Ltd., Changsha 410200, China; 2. School of Materials Science and Engineering, Nanchang Hangkong University, Nanchang 330063, China; 3. The Second Military Representative Office of Air Force Equipment Department in Changsha, Changsha 410200, China; 4. AVIC Hongguang Airborne Equipment Co., Ltd., Nanjing 210022, China)

Abstract: The alkaline cyanide-free cadmium plating process with 5,5-dimethylhydantoin (DMH) as the main complexing agent was developed. The effects of ammonium citrate as the auxiliary complexing agent on the electrodeposition behavior of cadmium in alkaline DMH plating bath and the coating properties were studied by Hull cell test, electrochemical test and scanning electron microscope. The results show that the ammonium citrate can broaden the bright current density window of alkaline DMH cadmium plating system, hinder the discharge reduction of cadmium complex ions, increase the cathodic polarization, improve current efficiency, refine the coating grain and improve the corrosion resistance of the coatings. The cathodic polarization effect in the bath with a small amount of

收稿日期: 2023-03-11

修回日期: 2023-05-25

作者简介: 肖涛(1989—),男,工程硕士,工程师,研究方向:热表处理技术研究,email:252669329@qq.com

*通信作者: 王帅星(1985—),男,博士,副教授,研究方向:电沉积理论及工艺、有色金属表面改性。

email:wsxxpg@126.com

基金项目: 江西省自然科学基金(20212BAB204043)

ammonium citrate is weak, and the crystallization of the coating is not detailed enough. Excessive ammonium citrate will increase the hydrogen evolution reaction and reduce the stability of the plating bath. The auxiliary coordination effect of 30 g/L ammonium citrate on the cadmium plating in alkaline DMH system is better, meanwhile, the obtained coating has fine grains and good corrosion resistance.

Keywords: 5,5-dimethylhydantoin; cadmium plating; ammonium citrate; cathodic polarization

镀镉是湿热环境中防护钢铁的重要手段^[1-3]。氰化镀镉一直占据主导,但氰化物危害人体及环境。近年来,国内外学者开发了氨三乙酸(NTA)、羟基亚乙基二膦酸(HEDP)、氯化铵、乙二胺四乙酸(EDTA)、乙内酰脲(DMDMH)及其衍生物等多种配位体系的无氰镀镉工艺^[4-10],然而现有无氰镀镉体系多存在镀液稳定性差、镀层耐蚀性不佳等问题^[3];因此,仍需进一步开展无氰镀镉工艺研究。

5,5-二甲基乙内酰脲(DMH, $C_5H_8N_2O_2$)是一种具有饱和环结构的弱酸,其含有极性的N-杂环和离域 π 键,因此可以与多数金属离子配位^[11-13]。研究者前期也已开发了以DMH为配位剂的酸性无氰镀镉体系^[8,14],其镀层具有结晶细致、镀液分散能力及深镀能力良好的优点,但其存在电流效率较低、镀液稳定性略差的问题。相对于酸性体系,碱性镀液体系往往稳定性更好且损耗较少^[3,9],因此本文提出以DMH为主配位剂的碱性镀镉体系。

然而,单一DMH作为镀镉配位剂时会出现电流密度区间过小、镀液不稳定、镀层质量差等问题;以DMH为主配位剂的镀金、镀银体系中也提出以配位能力稍弱的柠檬酸盐、酒石酸、烟酸等作为辅助配位剂^[12-13,15-16]。柠檬酸铵的配位点有柠檬酸根和铵根^[14,17],能与DMH及金属离子形成稳定的螯合环配合物;据此,本文选用柠檬酸铵作为碱性DMH镀镉体系的辅助配位剂,通过赫尔槽试验、阴极极化测试、扫描电镜及X射线衍射分析等研究其对碱性DMH体系中镉电沉积行为及镀层性能的影响,研究结果可为无氰镀镉工艺开发及应用提供一定的参考。

1 实验

1.1 基材及电镀工艺流程

电镀镉选用20 mm×30 mm×1 mm的Q235钢片为基体,主要工艺流程为:化学除油→活化→中和→碱性DMH镀镉→吹干,工序之间用去离子水

彻底清洗。

将工件置于60~70℃的除油液(60 g/L NaOH、40 g/L Na_3PO_4 、50 g/L Na_2CO_3 、10 g/L Na_2SiO_3)中浸泡3~5 min进行化学除油。采用体积分数10%的硫酸浸泡工件30~60 s进行活化处理。将工件在30~50 g/L Na_2CO_3 的中和液中浸泡30~60 s进行中和处理。

碱性DMH镀镉体系设计时为了尽量少引入杂质离子,选用CdO为主盐;溶液主要配方及工艺参数为: CdO 30 g/L、DMH 120 g/L, pH=9, 电流密度0.8 A/dm², 温度40℃;以此为基础,调整柠檬酸铵含量在0~60 g/L之间变化,研究其对电镀镉的影响。

1.2 赫尔槽试验及电化学测试

选用267 mL的Hull槽进行赫尔槽试验,装载镀液250 mL,其中采用纯镉板作为阳极,阴极为Q235钢片(100 mm×50 mm×2 mm),测试温度40℃,实验电流为1 A,电镀时间为10 min。阴极试片上各点的电流密度可以通过经验公式(1)进行计算。

$$D_k = I(5.1 - 5.24 \lg L) \quad (1)$$

式中: D_k 为阴极某点处的电流密度, A/dm²; I 为实验时所用的电流强度, A; L 为阴极上某点处距近端的距离, cm。

电化学测试通过CHI604D电化学工作站进行。采用三电极体系,工作电极为直径10 mm的Q235钢电极,辅助电极为15 mm×15 mm的铂片,饱和甘汞电极(SCE)作为参比电极。每次实验前,工作电极均经2000#水砂纸打磨及粒径为0.5 μ m的 α - Al_2O_3 粉抛光。镀液阴极极化曲线测试的初始电位为-0.80 V,终止电位为-1.10 V,扫描速率为5 mV/s。镀层动电位极化曲线测试在3.5 wt.% NaCl溶液中进行,电位测试范围为-1.20~-0.60 V,扫描速率为1 mV/s。

1.3 镀层结构表征

采用Nova Nano SEM 450型场发射扫描电镜(FESEM)观察镉镀层表面微观形貌;借助Bruker

D8-Advance X 射线衍射仪(XRD)分析镉镀层的相结构,通过公式(2)计算各个晶面的织构系数^[18]。

$$TC(hkl) = \frac{I_{(hkl)}/I_{0(hkl)}}{\sum(I_{(hkl)}/I_{0(hkl)})} \times 100 \% \quad (2)$$

式中: $I_{(hkl)}$ 为镉镀层晶面的衍射强度, s^{-1} ; $I_{0(hkl)}$ 为标准镉粉末晶面的衍射强度, s^{-1} 。

2 结果与讨论

2.1 柠檬酸铵浓度对镉沉积行为的影响

图1为含不同浓度柠檬酸铵的DMH镀液体系的阴极极化曲线。由图1可知,镀液中未添加柠檬酸铵时, Cd^{2+} 析出较容易,析出电位大约为 -0.86 V 。镀液中加入柠檬酸铵后,阴极极化增加,镉沉积电位明显负移;且在 $0\sim 40\text{ g/L}$ 范围内,随着柠檬酸铵浓度的增加,极化过电位呈增加趋势;但柠檬酸铵含量达到 60 g/L 时,工作电流密度下的阴极极化有所减弱,析氢增加。

表1列出了柠檬酸铵浓度对碱性DMH镀镉体系的电流密度范围、镀液及镀层性能的影响。由表1可知,柠檬酸铵对镉沉积的光亮电流密度区、电流效率及镀层外观有较大影响。当镀液中不含柠檬酸铵时,镀层光亮电流密度区很窄,最大仅为 1.0 A/dm^2 ;且在施镀电流密度 0.8 A/dm^2 下,阴极电流效率仅为 67.6% ,所得镀层疏松多孔、呈海绵状。随着柠檬酸铵浓度的增加,镉沉积的有效电流密度区逐渐变宽,电流效率逐渐增加,镀层沉积速度加

快,外观质量得到显著提升。当柠檬酸铵浓度达到 30 g/L 时,光亮电流密度区达到了 1.52 A/dm^2 ,电流效率可达 83.1% ,优于文献[8]中酸性DMH镀镉体系的电流效率(79.6%)。然而,柠檬酸铵含量继续提高,光亮电流密度区则几乎没有变化,阴极电流效率及沉积速度也变化不大。此外,柠檬酸铵还会影响镀液稳定性,不含和含高浓度柠檬酸铵的镀液体系稳定性均较差, $20\sim 40\text{ g/L}$ 的柠檬酸铵有助于稳定槽液体系。

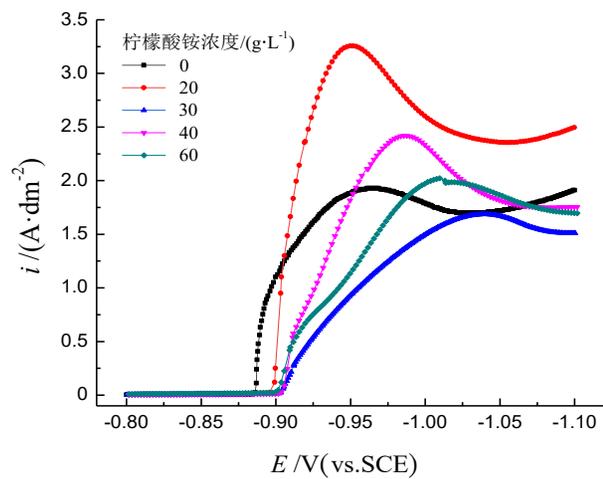


图1 含不同浓度柠檬酸铵的DMH镀液体系的阴极极化曲线

Fig.1 Cathodic polarization curves of DMH bath containing different concentrations of ammonium citrate

表1 柠檬酸铵浓度对允许电流密度、镀层沉积速率及外观的影响

Tab.1 Effects of the content of ammonium citrate on the allowable current density range, deposition rate and appearance of cadmium coatings

柠檬酸铵浓度/ ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	允许电流密度范围/ ($\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$)	镀液及镀层性能(施镀电流密度 $0.8\text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$)			镀液稳定性
		电流效率/%	镀层沉积速率/ ($\mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$)	镀层外观	
0	0.09 ~ 1.00	67.6	16.0	外观发灰,镀层疏松多孔、与基体结合不牢	2个月左右镀液浑浊、出现白色悬浮物
20	0.09 ~ 1.40	79.4	18.4	外观偏灰,镀层结晶稍大	镀液清澈,3个月未出现沉淀
30	0.09 ~ 1.52	83.1	21.0	外观较为光亮,镀层完全覆盖	镀液清澈,3个月未出现沉淀
40	0.09 ~ 1.44	82.2	21.2	外观较为光亮,镀层完全覆盖	镀液清澈,3个月未出现沉淀
60	0.09 ~ 1.45	82.6	21.3	外观较为光亮,镀层四周结晶稍大	3个月出现了白色沉淀

分析认为,柠檬酸铵作为辅助配位剂,可以提供柠檬酸根和铵根配位点^[14, 17],二者均可与镀液中的镉离子形成稳定的镉配合物^[14, 19],阻碍镉配离子在阴极表面的放电还原,阴极表面就会积累更多的电

子,进而增大阴极极化,提高析氢的过电位,在一定程度上提高了电流效率和沉积速率^[14, 17, 20-21]。然而,镀液中的镉离子总浓度有限,柠檬酸铵过量时镀液中已无多余的游离镉离子与其配位,此时过量的柠

柠檬酸铵会使极化度减小,增大析氢反应;且过多游离的柠檬酸根和铵根离子会导致配合物快速形成和解离,影响镀液稳定性^[14]。因此,适当含量的柠檬酸铵才会起到最佳的辅助配位效果。

2.2 柠檬酸铵浓度对镀层形貌的影响

图2是在含不同浓度柠檬酸铵的镀液中所得镉镀层的微观形貌。

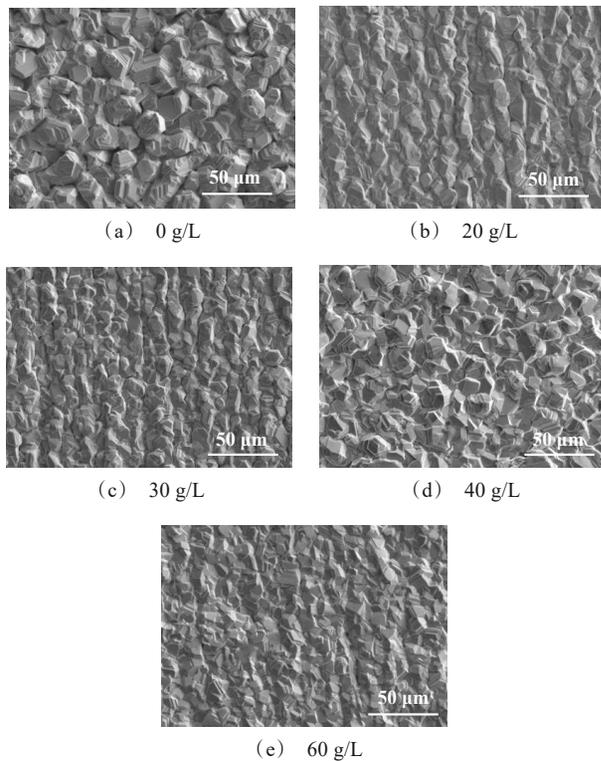


图2 在含不同浓度柠檬酸铵的镀液中制备的镉镀层的微观形貌

Fig.2 Micromorphology of cadmium coating prepared in the plating bath containing different concentrations of ammonium citrate

由图2(a)可知,镀液中未加入柠檬酸铵时,镀层晶粒非常粗大,且镀层中存在明显空隙。从图2(b)~2(e)可知,镀液中加入柠檬酸铵后,镀层的晶粒明显变小、结晶更加细致;但柠檬酸铵含量不同时,镀层的微观结构存在一些差异;镀液中加入30 g/L柠檬酸铵时,镀层晶粒最为细小,镀层也更加平整光亮;过高或过低浓度的柠檬酸铵均不利于镀层的结晶细致,此与阴极极化测试结果基本一致。

在碱性DMH镀镉体系中,柠檬酸铵可与DMH一道同 Cd^{2+} 形成配合物,提高了镉配离子的稳定

性^[14, 19],使沉积过电势稳定、增大了阴极极化,镀层结晶也更加细致;柠檬酸铵含量较低时对镉配离子放电阻化作用不明显,因此结晶略微粗大;但柠檬酸铵过量也会造成镉配合物快速形成与解离,铵根离子脱离配合环产生的放电作用被抵消^[14, 17],因此减弱了其镀层的细化作用。

2.3 柠檬酸铵浓度对镉镀层相结构的影响

图3是在含不同浓度柠檬酸铵的镀液中制备的镉镀层的XRD谱。由图3可见,无论镀液中柠檬酸铵含量多少,在碱性DMH镀镉体系中制备的镉镀层均存在6个衍射峰,衍射角约为 31.8° 、 38.36° 、 47.82° 、 61.09° 、 66.52° 和 77.28° ,分别对应着镉的(002)、(101)、(102)、(103)、(004)和(104)晶面。利用式(2)来计算镉镀层各晶面的织构系数,结果见表2。由此可知,柠檬酸铵浓度对镉镀层晶面择优取向影响相对较小,所有镀层均沿着Cd(002)晶面和Cd(103)晶面择优生长。

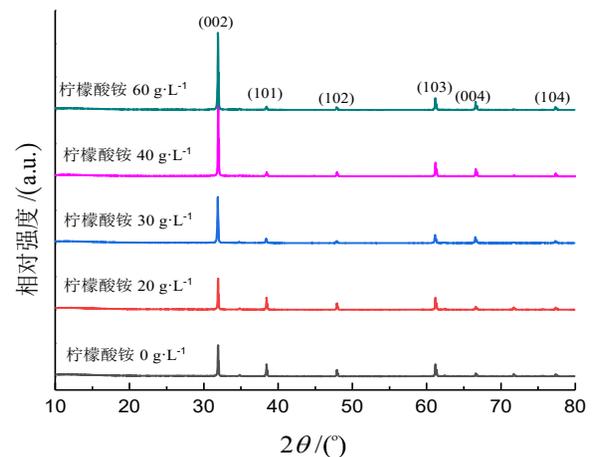


图3 在含不同浓度柠檬酸铵的镀液中制备的镉镀层的XRD图

Fig.3 XRD spectra of cadmium coating prepared in the plating bath containing different concentrations of ammonium citrate

2.4 柠檬酸铵浓度对镉镀层耐蚀性的影响

图4是在含不同浓度柠檬酸铵的镀液中制备的镉镀层的动电位极化曲线,表3为对应的拟合结果。由图4和表3可知,镀液中柠檬酸铵浓度会影响镉镀层的耐腐蚀性能。镀液中未加入柠檬酸铵时,所得镉镀层的耐蚀性略差,其自腐蚀电流密度约为 $2.396 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$ 。镀液中加入柠檬酸铵后,所得镉镀层的自腐蚀电位显著增加,自腐蚀电流密度

明显降低,耐蚀性明显好转;且对比可知,在含 30 g/L 柠檬酸铵的镀液中所得镉镀层的自腐蚀电流密度最小,仅为 $1.424 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$,相比于酸

性 DMH 镀镉体系中所获得镉镀层的腐蚀电流密度 ($3.0 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$) 减小了 50 % 左右^[8],表明镀层具有良好的耐蚀性。

表 2 在含不同浓度柠檬酸铵的镀液中制备的镉镀层的织构系数

Tab.2 Texture coefficient of cadmium coating prepared in the plating bath containing different concentrations of ammonium citrate

柠檬酸铵浓度/(g·L ⁻¹)	TC ₍₀₀₂₎ /%	TC ₍₁₀₁₎ /%	TC ₍₁₀₂₎ /%	TC ₍₁₀₃₎ /%	TC ₍₀₀₄₎ /%	TC ₍₁₀₄₎ /%
0	34.53	18.16	11.18	25.26	7.28	5.59
20	35.45	17.76	10.85	25.63	7.62	3.54
30	37.52	12.69	11.76	17.16	13.94	7.85
40	38.77	13.07	11.14	17.23	14.86	6.62
60	38.25	12.39	10.09	19.58	14.38	7.33

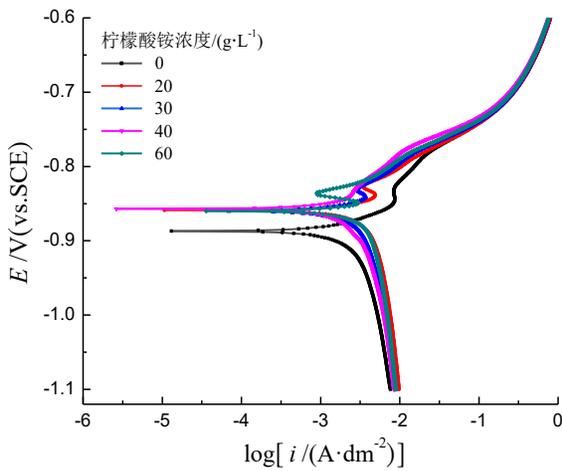


图 4 在含不同浓度柠檬酸铵的镀液中制备的镉镀层的动电位极化曲线

Fig.4 Potentiodynamic polarization curves of cadmium coatings prepared in the bath containing different concentrations of ammonium citrate

表 3 在含不同浓度柠檬酸铵的镀液中制备的镉镀层的腐蚀电流密度及腐蚀电位

Tab.3 Corrosion current density and corrosion potential of cadmium coatings prepared in the plating bath containing different concentrations of ammonium citrate

柠檬酸铵浓度/(g·L ⁻¹)	$i_{\text{corr}}/(\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$	$E_{\text{corr}}/\text{V} (\text{vs. SCE})$
0	2.396×10^{-5}	-0.8871
20	2.056×10^{-5}	-0.8590
30	1.424×10^{-5}	-0.8579
40	1.460×10^{-5}	-0.8569
60	1.479×10^{-5}	-0.8599

分析认为,柠檬酸铵作为辅助络合剂,会改变镉离子的配位形式,影响镉配离子的放电和沉积过程,进而影响镉镀层的结晶状态和耐蚀性^[14, 17, 19]。镀液中不含柠檬酸铵时,镀液的阴极极化作用较小,镀层结晶粗大、疏松,耐蚀性也略差;镀液中加入柠檬酸铵后,镉配离子阻化作用增大,使得镀层结晶细致,同时减少了镀层中的孔洞等缺陷(见图 2(b)~2(e))。细致、完整的镀层增加了腐蚀介质的迁移阻力,进而提高镀层的耐蚀性^[8, 18, 22];而且镀层越细致均匀,腐蚀介质的迁移阻力最大,耐蚀性也越好,故而含 30 g/L 柠檬酸铵的镀液体系中所获得镉镀层的自腐蚀电流密度略低。

3 结论

柠檬酸铵作为碱性 DMH 镀镉体系的辅助配位剂,可以拓宽光亮电流密度范围,提高镉配离子的稳定性,增大阴极极化,提高阴极电流效率,细化镀层晶粒,提高镀层耐蚀性;但柠檬酸铵对镉镀层的晶面取向影响相对较小,所有镀层均沿着 Cd(002)晶面和 Cd(103)晶面择优生长。

镀液中不含柠檬酸铵时,镀层结晶粗大,耐蚀性较差;少量的柠檬酸铵对镉配离子放电阻化作用不明显,镀层结晶仍略粗;过量的柠檬酸铵会造成镉配合物快速形成与解离,增大析氢反应;30 g/L 的柠檬酸铵可以起到较佳的辅助配位效果,该体系中镉沉积的光亮电流密度区可达到 $0.09 \sim 1.52 \text{ A/dm}^2$,镀层结晶细致、耐蚀性良好,自腐蚀电流密度低至 $1.424 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$ 。

参考文献

- [1] 陈建锐, 郭崇武. 无氰酸性镀镉在航空航天零部件上的应用[J]. 电镀与精饰, 2017, 39(3): 23-24, 48.
- [2] 徐长云, 杨昭, 刘爽华. 脉冲镀镉工艺的研究[J]. 电镀与环保, 2020, 40(3): 19-22.
- [3] Sabelkin V, Mall S, Misak H. Corrosion fatigue of coated AISI 4340 high strength steel with dent damage[J]. *Fatigue & Fracture of Engineering Materials & Structures*, 2018, 41(3): 653-662.
- [4] 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.
- [5] 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.
- [6] 张玉清, 陈同彩, 王春霞, 等. 添加剂对无氰镀镉工艺性能的影响[J]. 电镀与精饰, 2021, 43(8): 16-20.
- [7] 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.
- [8] 黄勇, 杜楠, 沈宗耀, 等. 乙内酰胺体系无氰电镀镉工艺[J]. 表面技术, 2019, 48(2): 239-245.
- [9] 郑玉, 张骐, 詹中伟, 等. 麦芽糖对氨羧配位体系无氰镀镉的影响[J]. 电镀与涂饰, 2022, 41(17): 1203-1207.
- [10] 郭崇武. 新型碱性无氰镀镉工艺及其镀液与镀层性能[J]. 电镀与涂饰, 2019, 38(3): 97-100.
- [11] 罗龚, 黎德育, 袁国辉. 乙内酰胺类化合物在无氰电镀中的应用[J]. 电镀与涂饰, 2016, 35(5): 268-273.
- [12] Feng Z, An M, Ren L, et al. Corrosion mechanism of nanocrystalline Zn-Ni alloys as replacement of Zn and Cd coatings in a new DMH-based bath[J]. *RSC Advances*, 2016, 10: 64726-64730.
- [13] Luo G, Yuan G, Ning L. Cyanide-free electrolyte for Au(III) and Au(I) electrodeposition using DMH as complexing agent[J]. *RSC Advances*, 2016, 6: 61341-61345.
- [14] 黄勇, 吴宁, 胡忠卿, 等. 5,5-二甲基乙内酰胺配位体系酸性镀镉工艺优化[J]. 电镀与精饰, 2023, 45(1): 85-91.
- [15] Feng Z, Liu A, Ren L, et al. Computational chemistry and electrochemical mechanism studies of auxiliary complexing agents used for Zn-Ni electroplating in the 5-5'-diethylhydanto in electrolyte[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2016, 163(14): D764-D773.
- [16] Pizzetti F, Salviotti E, Ciurlani W, et al. Cyanide-free silver electrodeposition with polyethyleneimine and 5,5-dimethylhydantoin as organic additives for an environmentally friendly formulation[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2022, 911: 116196.
- [17] 王玥, 郭晓斐, 林晓娟, 等. 柠檬酸铵对丙三醇无氰镀铜工艺的影响[J]. 表面技术, 2006, 35(4): 40-41, 45.
- [18] 杜楠, 舒伟发, 赵晴, 等. (110)晶面全择优取向镀锌层的制备及其耐蚀性能[J]. 中国有色金属学报, 2013, 23(2): 426-433.
- [19] 方景礼. 电镀配合物--理论与应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007.
- [20] Dolati A, Afshar A, Ghasemi H. A kinetic study on the electrodeposition of cadmium with the presence of organic agents in sulfate solutions[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2005, 94(1): 23-28.
- [21] Zhan Z W, Zhang Q, Wang S X, et al. Effect of additives on electrodeposition of zinc from alkaline zincate solution and their synergy mechanism[J]. *International Journal of Electrochemical Science*, 2021, 16: 210334.
- [22] 赖奕汶, 郭崇武, 陈媚, 等. 超高耐蚀性氯化钾镀镉防护层的制备[J]. 电镀与涂饰, 2021, 40(23): 1762-1766.