

碱性羟基乙叉二膦酸配位体系中镉的电沉积行为研究

唐宇轩¹, 刘威^{1,2}, 宋子豪¹, 王帅星^{1,*}, 黄勇³, 吴群英³, 杜楠¹

1. 南昌航空大学材料科学与工程学院, 南昌 330063
2. 中国航发贵州黎阳航空动力有限公司, 贵阳 550014
3. 航空工业洪都航空工业集团有限责任公司, 南昌 330096

摘要: [目的] 研究碱性羟基乙叉二膦酸(HEDP)镀镉体系中镉的电沉积行为, 为无氰镀镉工艺开发及优化提供参考。[方法] 采用 HEDP 作为配位剂进行电镀镉, 通过计时电位曲线、阴极极化曲线、计时电流曲线测试分析了碱性 HEDP 镀镉体系中镉的阴极还原过程、成核及生长机制。[结果] HEDP 体系镀镉液的 pH 为 11.0~13.0 时, 镉配离子主要以 CdL^{2-} (L 为羟基乙叉二膦酸根离子) 形式存在, 且电沉积过程中不存在前置反应, CdL^{2-} 直接在阴极表面放电还原成 Cd; 该过程为不可逆电极反应, 并受到扩散过程和电化学过程联合控制; 镉的电结晶前期遵循三维连续成核方式, 之后逐渐变为三维瞬时成核方式。[结论] 碱性 HEDP 镀镉体系中镉电沉积属于无前置转化反应及由扩散过程和电化学过程共同控制的不可逆电极过程。

关键词: 无氰镀镉; 羟基乙叉二膦酸; 成核机理; 电化学

中图分类号: TQ153.1+7

文献标志码: A

文章编号: 1004-227X(2026)04-0041-09

Electrodeposition behavior of cadmium in an alkaline hydroxyethylidene diphosphonic acid-based bath

TANG Yuxuan¹, LIU Wei^{1,2}, SONG Zihao¹, WANG Shuaixing^{1,*}, HUANG Yong³, WU Qunying³, DU Nan¹

1. School of Materials Science and Engineering, Nanchang Hangkong University, Nanchang 330063, China
2. AECC Guizhou Liyang Aviation Power Co., Ltd., Guiyang 550014, China
3. AVIC Jiangxi Hongdu Aviation Industry Group Company Ltd., Nanchang 330096, China

Abstract: [Objective] The electrochemical deposition behavior of cadmium in an alkaline hydroxyethylidene diphosphonic acid (HEDP) bath was studied, aiming to provide a reference for the development and optimization of cyanide-free cadmium electroplating technology. [Method] Cadmium electroplating was performed using HEDP as the complexing agent. The cathodic reduction process, nucleation, and growth mechanism of cadmium in the alkaline HEDP bath were analyzed through chronopotentiometry, cathodic polarization curves measurement, and chronoamperometry. [Result] The predominant species of cadmium complex in the HEDP bath with a pH of 11.0-13.0 were CdL^{2-} (where L represented the HEDP anion). No preceding chemical reaction occurred during electrodeposition, and CdL^{2-} was directly discharged and reduced to Cd on cathode surface. The electrodeposition of cadmium in this bath was controlled by both diffusion and electrochemical steps. The electrocrystallization of cadmium initially followed a three-dimensional progressive nucleation mode, and then transformed to a three-dimensional instantaneous nucleation mode. [Conclusion] The cadmium electrodeposition in the alkaline HEDP bath is an irreversible electrode process without pre-treatment conversion and controlled by both diffusion and electrochemical steps.

Keywords: cyanide-free cadmium electroplating; hydroxyethylidene diphosphonic acid; nucleation mechanism; electrochemistry

镀镉是湿热环境中防护钢铁的有效手段之一, 被广泛应用于航空航天高强钢部件的防护^[1-2]。氰化物镀镉体系因镀液稳定、镀层综合性能较好而应用广泛。然而, 随着国家对环保的重视, 氰化物镀镉的应用逐渐被限制, 无氰镀镉体系开发日益受到重视。近年来, 国内外学者陆续提出了以羟基乙叉二膦酸(HEDP)^[3]、乙二胺四乙酸(EDTA)^[4-5]、氯化铵^[6-7]、乙内酰脲(DMH)^[8-9]、氨三乙酸(NTA)^[10]等为主配位剂的无氰镀镉工艺。其中, 羟基乙叉二膦酸因其较好的稳定性, 在高 pH 和高温条件下不易分解, 而被广泛用作电沉积配位剂, 在镀铜^[11-13]、仿金电镀^[14-15]、锌镍合金^[16]、镀镍^[17]等方面均有应用^[18]。方景礼^[19]也提出 HEDP

收稿日期: 2025-08-01 **修回日期:** 2025-12-11

基金项目: 中国航空发动机集团产学研合作项目(HFZL2020CXY026)。

第一作者: 唐宇轩(2001-), 男, 在读硕士研究生, 研究方向为金属材料腐蚀与防护。

通信作者: 王帅星(1985-), 男, 博士, 教授, 研究方向为航空材料表面处理及电化学加工。

引用格式: 唐宇轩, 刘威, 宋子豪, 等. 碱性羟基乙叉二膦酸配位体系中镉的电沉积行为研究[J]. 电镀与涂饰, 2026, 45(4): 41-49.

TANG Y X, LIU W, SONG Z H, et al. Electrodeposition behavior of cadmium in an alkaline hydroxyethylidene diphosphonic acid-based bath [J]. Electroplating & Finishing, 2026, 45(4): 41-49.

可直接用于镀镉, 所得镀层细致均匀、耐蚀性良好, 但仍存在电流效率低、镀液不稳定等问题, 尚不能满足工程化应用的要求。因此, 有必要对 HEDP 镀镉体系电沉积原理进行系统分析, 以便为 HEDP 镀镉工艺的优化和广泛应用提供理论支撑。

目前, 国内外学者已围绕不同配位体系中镉的电沉积行为开展了相关研究。赵凯元等^[20]研究了 Cd^{2+} 在聚苯胺修饰的碳纤维超微电极上的吸附特性和电沉积行为, 发现 Cd^{2+} 先与聚苯胺修饰层形成表面吸附态配合物, 再还原为镉单质。Abd El-Halim 等^[21-22]指出, 在酸性体系中电镀镉时, 镀液中的阴离子会在一定程度上影响镉的沉积行为。Dolati 等^[23]的研究表明, 镉离子在硫酸盐体系中的电沉积受扩散控制, 并遵循三维瞬时成核机制。Saha 等^[24]研究了 1-丁基-1-甲基吡咯烷二(三氟甲基磺酰基)酰胺 (BMPTFSA) 中镉的电沉积行为, 发现主盐 CdCl_2 在该体系中形成镉四氯配合物 $[\text{CdCl}_4]^{2-}$, 该配合物可通过一步电子转移还原成镉单质。柳鑫^[25]的研究表明, CdO 在 DMH 体系中以 $\text{Cd}(\text{DMH})_4^{2-}$ 形式存在, 其电沉积过程存在前置反应, 即 $\text{Cd}(\text{DMH})_4^{2-}$ 先得电子生成 $\text{Cd}(\text{DMH})_2$, 再放电还原为镉单质。然而, 目前针对 HEDP 体系电镀镉的研究则相对匮乏。

本文通过计时电位法、阴极极化法、计时电流法等电化学手段, 研究了碱性 HEDP 镀镉体系中镉的存在形式、电化学还原过程、成核及生长机制, 以期为该体系镀镉工艺的开发及性能提升提供理论参考。

1 实验

1.1 镀液配方

采用无氰碱性 HEDP 体系镀镉液, 具体配方为: $\text{CdCl}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ 60 g/L, HEDP (60%水溶液) 240 mL/L, EDTA 1 g/L。采用 50% KOH 水溶液调节镀液 pH 至 11.5 ~ 12.5。

1.2 电化学测试

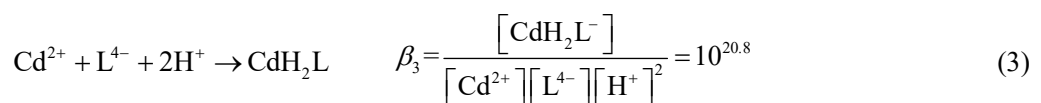
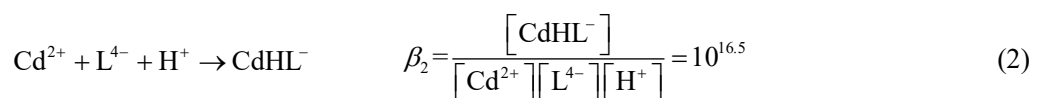
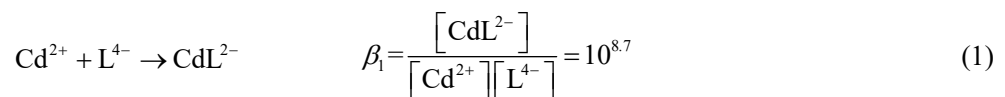
利用上海辰华仪器有限公司的 CHI 604D 电化学工作站, 在无氰镀镉溶液中进行电化学测试。采用三电极体系, 铂片作为辅助电极, 饱和甘汞电极 (SCE) 作为参比电极, 直径 4 mm 的玻碳电极为工作电极。电化学测试前对工作电极预处理如下: 先依次用粒径为 0.3 μm 和 0.05 μm 的 Al_2O_3 粉抛光, 接着用二次蒸馏水超声清洗。

计时电位曲线测试的电流密度为 0.9、1.0、1.1 和 1.2 A/dm^2 , 扫描时间为 20 ~ 35 s。阴极极化曲线的扫描电位范围为 -0.6 ~ -2.0 V (相对于 SCE), 扫描速率分别为 5、10、20、50 和 100 mV/s , 温度分别为 20、30、40、50 和 60 $^\circ\text{C}$ 。计时电流曲线的测试电位分别为 -1.10、-1.15 和 -1.20 V, 扫描时间为 0 ~ 2 s。

2 结果与讨论

2.1 碱性 HEDP 体系中镉配离子的形态分析

Deluchat 等^[26]的研究证实, Cd^{2+} 与 HEDP 配位的主要形式为 CdL^{2-} (L 指 HEDP 酸根离子 $\text{C}_2\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$)、 CdHL^- 和 CdH_2L , 各自的稳定常数 β 分别为 8.7 ± 0.3 、 7.8 ± 0.2 和 7.3 ± 0.3 。根据化学平衡原理, 存在以下反应:



在忽略游离 Cd^{2+} 离子的情况下, 根据质量守恒原理, 可得到式(4)。

$$C_{\text{Cd}} = [\text{CdL}^{2-}] + [\text{CdHL}^-] + [\text{CdH}_2\text{L}] \quad (4)$$

将式(1)、(2)和(3)代入式(4), 得到式(5)。

$$C_{Cd} = \beta_1 [Cd^{2+}][L^{4-}] + \beta_2 [Cd^{2+}][L^{4-}][H^+] + \beta_3 [Cd^{2+}][L^{4-}][H^+]^2 \quad (5)$$

根据配合物分布分数的定义可以得到 CdL^{2-} 、 $CdHL^-$ 和 CdH_2L 三种配位形式的分布分数公式为式(6)–(8)，进一步简化得到式(9)–(11)。

$$\delta_{CdL^{2-}} = \frac{[CdL^{2-}]}{C_{Cd}} = \frac{\beta_1 [Cd^{2+}][L^{4-}]}{\beta_1 [Cd^{2+}][L^{4-}] + \beta_2 [Cd^{2+}][L^{4-}][H^+] + \beta_3 [Cd^{2+}][L^{4-}][H^+]^2} \quad (6)$$

$$\delta_{CdHL^-} = \frac{[CdHL^-]}{C_{Cd}} = \frac{\beta_2 [Cd^{2+}][L^{4-}][H^+]}{\beta_1 [Cd^{2+}][L^{4-}] + \beta_2 [Cd^{2+}][L^{4-}][H^+] + \beta_3 [Cd^{2+}][L^{4-}][H^+]^2} \quad (7)$$

$$\delta_{CdH_2L} = \frac{[CdH_2L]}{C_{Cd}} = \frac{\beta_3 [Cd^{2+}][L^{4-}][H^+]^2}{\beta_1 [Cd^{2+}][L^{4-}] + \beta_2 [Cd^{2+}][L^{4-}][H^+] + \beta_3 [Cd^{2+}][L^{4-}][H^+]^2} \quad (8)$$

$$\delta_{CdL^{2-}} = \frac{[CdL^{2-}]}{C_{Cd}} = \frac{\beta_1}{\beta_1 + \beta_2 [H^+] + \beta_3 [H^+]^2} \quad (9)$$

$$\delta_{CdHL^-} = \frac{[CdHL^-]}{C_{Cd}} = \frac{\beta_2 [H^+]}{\beta_1 + \beta_2 [H^+] + \beta_3 [H^+]^2} \quad (10)$$

$$\delta_{CdH_2L} = \frac{[CdH_2L]}{C_{Cd}} = \frac{\beta_3 [H^+]^2}{\beta_1 + \beta_2 [H^+] + \beta_3 [H^+]^2} \quad (11)$$

将 β_1 、 β_2 和 β_3 代入式(9)–(11)中，可得到不同 pH 条件下 HEDP 与 Cd(II) 的配合物分布曲线。如图 1 所示，当 pH 在 11.0~13.0 范围内时，Cd(II) 配合物的分布分数约为 1，因此在本体系工艺范围内 Cd(II) 与 HEDP 配位的主要形式为 CdL^{2-} 。

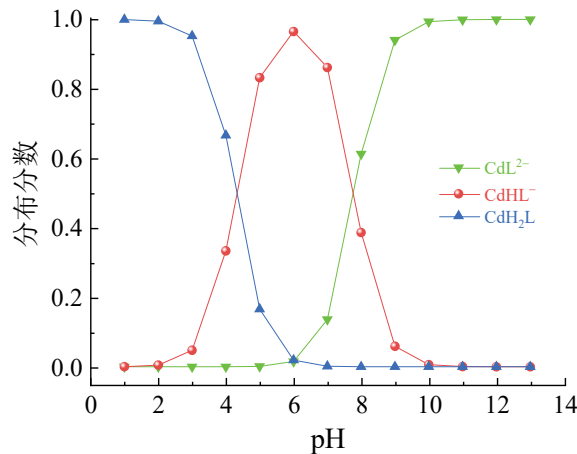


图 1 HEDP 体系中 Cd(II) 配合物的分布分数
Figure 1 Distribution fractions of Cd(II) complexes in HEDP bath

2.2 碱性 HEDP 体系中镉电沉积的前置反应分析

为研究镉在该体系中的电沉积是否发生前置反应，在不同电流密度 ($0.9 \sim 1.2 \text{ A/dm}^2$) 下进行恒电流阶跃测试，结果如图 2a 所示。一般认为，当一个体系无前置反应时，电流 i 与过渡时间 τ 可用式(12)所示的 Sand 方程表示。因此，可根据 Sand 方程，基于图 2a 绘制 $i\tau^{1/2}$ 与 i 之间的关系曲线，若该曲线为平行于横坐标轴的直线，则表明该体系不存在前置反应；反之，则说明该体系镉电沉积存在前置反应^[27]。从图 2b 可知， $i\tau^{1/2}-i$ 曲线与横坐标平行，说明在该体系中镉的电沉积过程无前置反应。

$$i\tau^{1/2} = \frac{nFAD_0^{1/2}}{\pi^{1/2}} C_0^* \quad (12)$$

式中： n 为电子转移数； D_0 为反应物的扩散系数； C_0^* 为反应物的初始浓度。

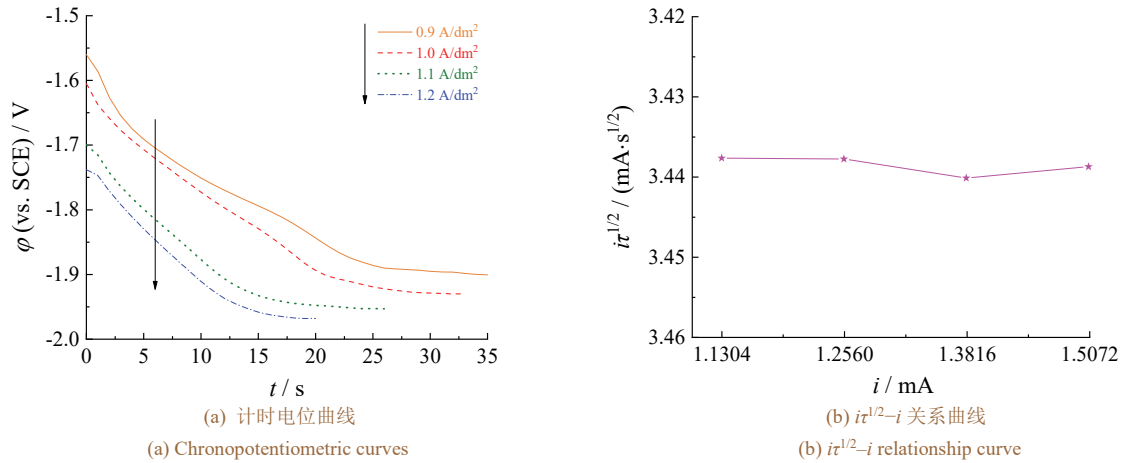


图2 碱性 HEDP 体系中镉电沉积的计时电位曲线及 $it^{1/2}-i$ 关系曲线

Figure 2 Chronopotentiometric curves and $it^{1/2}-i$ relationship curve for cadmium electrodeposition in alkaline HEDP bath

2.3 碱性 HEDP 体系镀镉的阴极极化曲线分析

在常温条件下,以不同扫描速率 ν 对碱性 HEDP 镀镉体系进行阴极极化曲线测试,以判断镉电沉积反应是否可逆,以及电极表面是否存在吸附行为,结果见图 3。表 1 列出了相应的还原峰电位 ϕ_{pc} 、还原峰电流 i_{pc} 和还原峰电流密度 j_{pc} 。

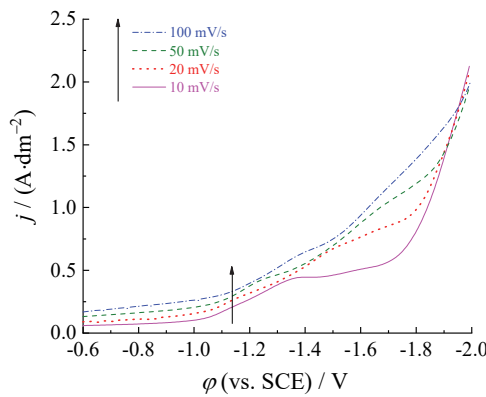


图3 不同扫描速率时碱性 HEDP 体系中镉电沉积的阴极极化曲线

Figure 3 Cathodic polarization curves of cadmium electrodeposition in alkaline HEDP bath at different scan rates

表 1 不同扫描速率下还原峰的相关参数

Table 1 Relevant parameters of reduction peaks at different scan rates

$\nu / (\text{V}\cdot\text{s}^{-1})$	$\nu^{1/2} / (\text{V}^{1/2}\cdot\text{s}^{-1/2})$	$\lg[\nu / (\text{V}\cdot\text{s}^{-1})]$	ϕ_{pc} / V	i_{pc} / mA	$j_{pc} / (\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$
0.01	0.100	-2.000	-1.710	0.072	0.006 65
0.02	0.141	-1.699	-1.783	0.118	0.009 39
0.05	0.224	-1.301	-1.915	0.186	0.015 00
0.10	0.316	-1.000	-2.010	0.259	0.021 00

基于表 1 数据可进一步绘制得到图 4 所示的 3 条曲线。由图 4a 可知, ϕ_{pc} 与 $\lg \nu$ 呈线性关系,表明 HEDP 与镉的配合物在玻碳电极表面进行的阴极还原反应为不可逆电极过程。由图 4b 可知, i_{pc} 与 $\nu^{1/2}$ 具有明显的线性关系,根据 Delahay 理论可知,镉在玻碳电极表面不存在吸附过程且其还原过程受扩散步骤和电化学混合控制^[28]。由图 4c 可知, $j_{pc}/\nu^{1/2}-\nu$ 曲线基本呈一条水平直线,表明在碱性 HEDP 镀镉体系中,镉配离子在玻碳电极上的还原过程中不存在前置反应,此与计时电位分析所得结果一致。

综合上述结果可知,碱性 HEDP 镀镉体系中镉的电沉积为无前置化学转化反应的不可逆电极过程。

2.4 碱性 HEDP 体系中 Cd(II) 还原的电极反应控制步骤

在不同温度下,以 5 mV/s 的扫描速率对碱性 HEDP 镀镉进行阴极极化曲线测试,结果见图 5a。随着温度升高, Cd(II) 的初始沉积电位明显正移,并且在相同电位下的阴极还原电流密度明显增大。分析认为, Cd(II) 的电荷能与电势能成正比,镀液温度越高, Cd(II) 的电势能就越高,电荷能随之增大,从而加速了溶液中的电荷转移过程。

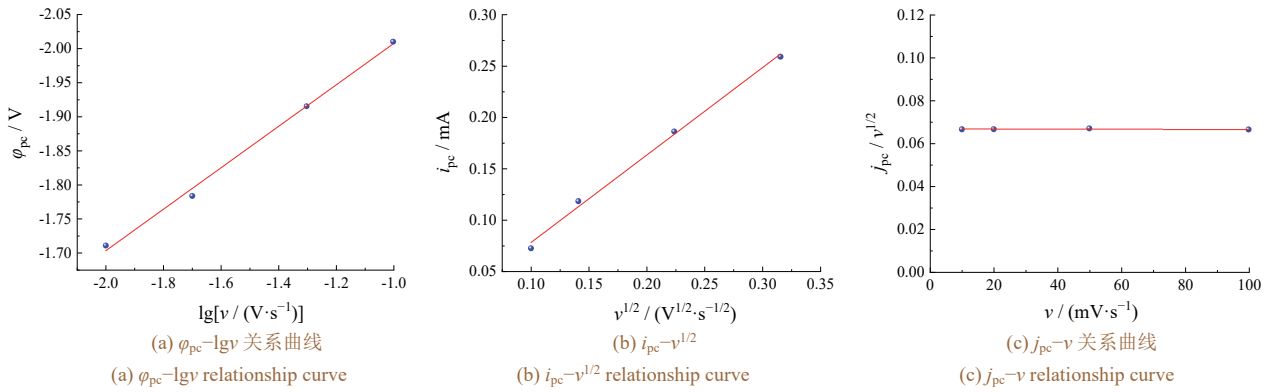


图4 碱性 HEDP 体系中镉电沉积的 ϕ_{pc} - $\lg v$ 关系曲线、 i_{pc} - $v^{1/2}$ 关系曲线及 j_{pc} - v 的关系曲线
Figure 4 Relationship curves of ϕ_{pc} - $\lg v$, i_{pc} - $v^{1/2}$, and j_{pc} - v for cadmium electrodeposition in an alkaline HEDP bath

电流密度 j 与温度 T 的关系满足式(13)所示的 Arrhenius 方程, 据此可得到图 5b 所示的曲线, 不同电位下碱性 HEDP 体系中 Cd(II) 还原的表观活化能 E_a 可根据曲线的斜率 $-E_a/R$ (其中 R 为气体常数, 取 $8.314 \text{ J}(\text{mol}\cdot\text{K})$) 求得, 见表 2。金属离子还原的表观活化能可反映电极反应的控制步骤^[29]。当表观活化能在 $12 \sim 16 \text{ kJ/mol}$ 范围内时, 金属沉积的电极反应由扩散控制; 当金属的表观活化能大于 40 kJ/mol 时, 金属沉积的电极反应由电化学控制^[30]。由表 2 可知, 随着镀液温度升高, Cd(II) 还原的表观活化能逐渐增大, 并且沉积电位在 $-1.20 \sim -1.65 \text{ V}$ 之间时, Cd(II) 还原的表观活化能在 $16 \sim 40 \text{ kJ/mol}$ 之间, 说明该体系中 Cd(II) 的还原由扩散过程和电化学还原过程共同控制。

$$\ln(-j) = Y - \frac{E_a}{RT} \quad (13)$$

式中: Y 为常数。

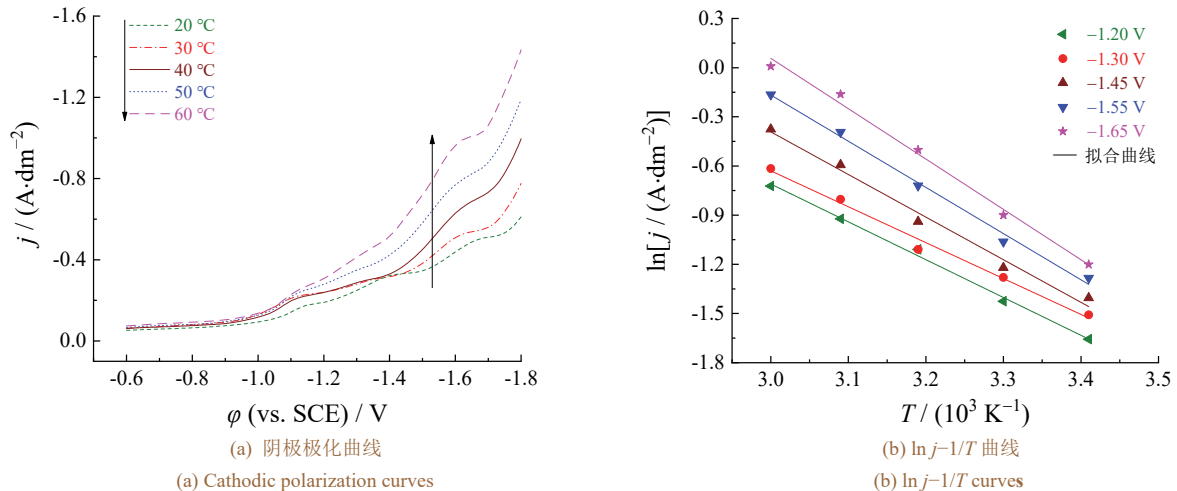


图5 不同温度下碱性 HEDP 镀液体系中镉电沉积的阴极极化曲线及 $\ln j-1/T$ 关系曲线
Figure 5 Cathodic polarization curves for cadmium electrodeposition in alkaline HEDP bath at different temperatures and corresponding relationship curves of $\ln j-1/T$

表2 不同沉积电位下 Cd(II) 离子还原的活化能
Table 2 Activation energy of Cd(II) ion reduction at different deposition potentials

ϕ / V	-1.2	-1.3	-1.45	-1.55	-1.65
$E_a / (\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	19.190 2	18.213 9	21.619 6	23.433 2	25.548 3

2.5 镉电沉积的成核机理

计时电流曲线可用于研究金属离子电沉积的电化学成核机理^[7, 17, 27]。本文测试了 $-1.10 \sim -1.20 \text{ V}$ 阶跃电位下电流密度随时间变化的曲线, 结果如图 6a 所示。由图 6a 可知, 所有曲线都符合三维成核的特征: 初始时双电层充电导致电流密度急剧减小, 紧接着电极表面成核致使电流密度快速增大至峰值, 最后达到扩散控制。

根据 Scharifker 三维多核生长模型, 以及瞬时成核和连续成核机理的无量纲方程[见式(14)和式(15)],

可得到 $(j/j_m)^2-t/t_m$ 曲线, 见图 6b。由图 6b 可知, 在电沉积初期镉的电化学成核更接近三维连续成核模型, 随着沉积的进行逐渐变为三维瞬时成核。

$$\frac{j^2}{j_m^2} = 1.9542 \frac{t_m}{t} \left[1 - \exp\left(-1.2564 \frac{t}{t_m}\right) \right]^2 \quad (\text{瞬时成核}) \quad (14)$$

$$\frac{j^2}{j_m^2} = 1.2254 \frac{t_m}{t} \left[1 - \exp\left(-2.3367 \frac{t^2}{t_m^2}\right) \right]^2 \quad (\text{连续成核}) \quad (15)$$

式中: j_m 为最大电流密度, t_m 为达到 j_m 的时间。

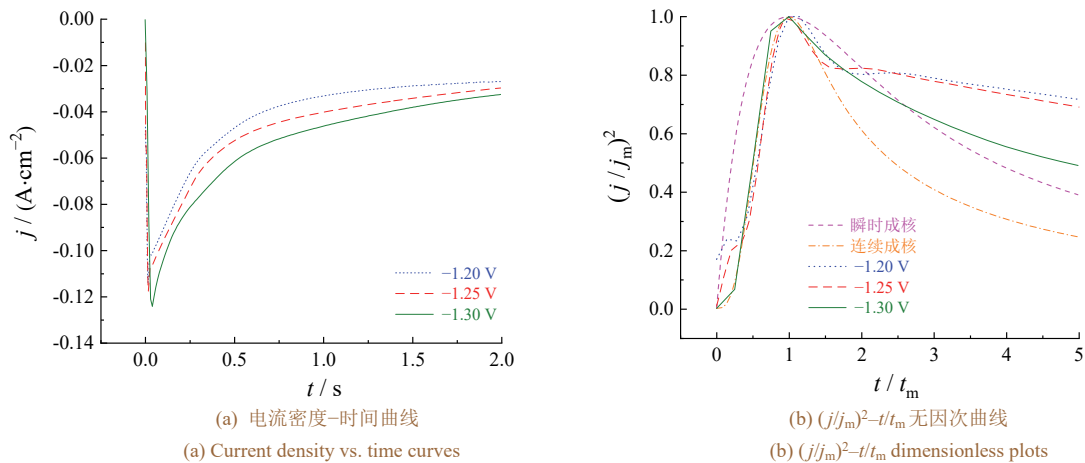


图 6 不同电位下 HEDP 体系中镉电沉积的电流密度-时间曲线及其无因次曲线

Figure 6 Current density vs. time curves for cadmium electrodeposition in HEDP bath at different potentials and corresponding dimensionless plots

2.6 碱性 HEDP 体系电镀镉工艺验证

为了验证镉在碱性 HEDP 体系下的电沉积效果, 固定电流密度为 1.0 A/dm^2 , 在不同 pH 和不同温度下进行电镀镉试验。

2.6.1 不同 pH 下的电镀工艺效果

固定电流密度为 1.0 A/dm^2 、温度为 40°C , 在不同 pH 下电镀镉, 结果如图 7 和图 8 所示。pH 为 10.5~13.0 时, HEDP 体系电沉积所得 Cd 镀层为均匀光亮的灰白色镀层, 且沉积速率变化不大; pH 为 13.5 时, 镀层表面不均匀, 试片周围镀层变灰、变粗; pH 为 12.5 时, 镀层外观更佳。分析认为, 随 pH 增大, 镀液中 OH^- 浓度增大, 增强了阴极极化效应, 有助于细化晶粒, 进而获得致密、均匀的镀层, 同时也会降低沉积速率; pH > 12.5 时, 过量 OH^- 会与 Cd^{2+} 形成配位离子, 严重抑制镉的电沉积, 从而导致镀层晶粒的生长速率低于成核速率, 晶粒堆积不均, 镀层性能严重下降。

图 9 为不同 pH 下所得 Cd 镀层在 3.5% NaCl 溶液中的动电位极化曲线, 表 3 为对应的拟合结果。随着镀液 pH 升高, Cd 镀层的腐蚀电流密度呈先减小后增大的变化趋势。pH 为 12.5 时, 镀层的腐蚀电流密度最小, 为 $3.73 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$, 耐蚀性最佳。这些变化与镀层的结构密切相关: 图 7 显示 pH 从 10.5 增大到 12.5 时, 镀层更加白亮均匀, 这有助于增大腐蚀介质在其中的迁移阻力, 提升镀层耐蚀性; 但 pH 达到 13.5 时, 镀层均匀性明显下降, 变灰变粗, 耐蚀性随之降低。综合来看, 碱性 HEDP 镀镉的 pH 以 11.5~13.0 为宜。

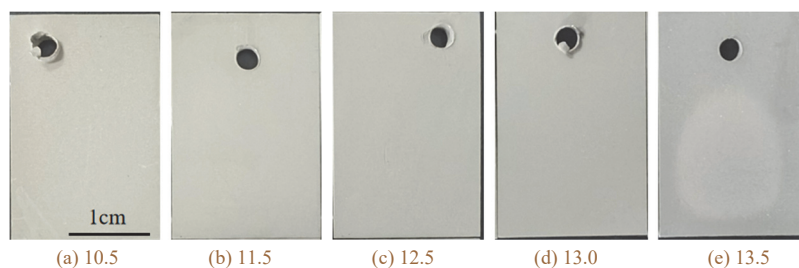


图 7 不同 pH 下碱性 HEDP 体系所得镉镀层的外观

Figure 7 Appearance of cadmium coating electrodeposited in alkaline HEDP bath at different pHs

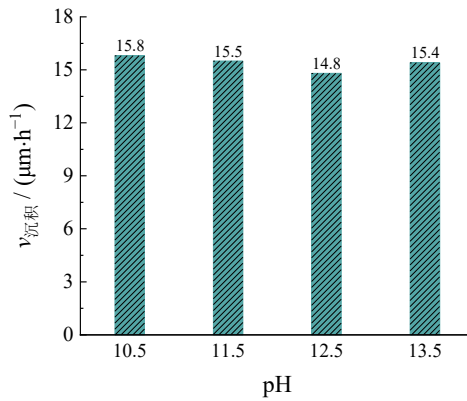


图8 不同 pH 下碱性 HEDP 体系中镉的沉积速率

Figure 8 Deposition rate of cadmium in alkaline HEDP bath at different pHs

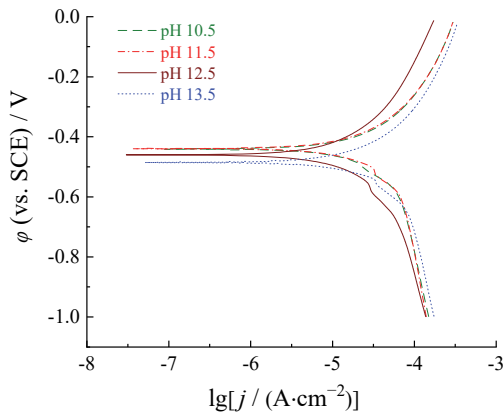


图9 不同 pH 下碱性 HEDP 体系镉镀层在 3.5% NaCl 溶液中的动电位极化曲线

Figure 9 Potentiodynamic polarization curves measured in 3.5% NaCl solution for cadmium coatings electrodeposited in alkaline HEDP bath at different pHs

表3 不同 pH 下碱性 HEDP 体系镉镀层的腐蚀电流密度和腐蚀电位
Table 3 Corrosion current densities and corrosion potentials of cadmium coating electrodeposited in alkaline HEDP bath at different pHs

pH	$j_{\text{corr}} / (\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$	$\phi_{\text{corr}} (\text{vs. SCE}) / \text{V}$
10.5	6.28×10^{-6}	-0.441
11.5	6.12×10^{-6}	-0.439
12.5	3.73×10^{-6}	-0.461
13.5	5.88×10^{-6}	-0.485

2.6.2 不同温度下的镀镉工艺效果

固定电流密度为 $1.0 \text{ A}/\text{dm}^2$ 、pH 为 12.5，在不同温度下电镀镉，以研究温度对镀层外观和沉积速率的影响，结果如图 10 和图 11 所示。温度为 30°C 时，镀层沉积速率较低，外观呈灰色、边角效应明显；随着

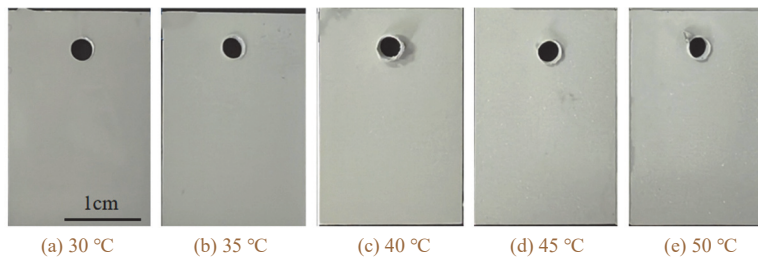


图10 不同温度下碱性 HEDP 体系镉镀层的外观

Figure 10 Appearance of cadmium coating electrodeposited in alkaline HEDP bath at different temperatures

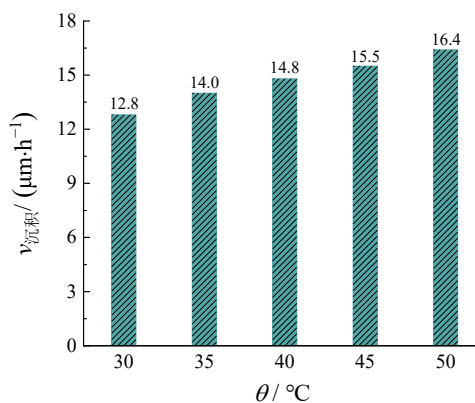


图11 不同温度下碱性 HEDP 体系中镉的沉积速率

Figure 11 Deposition rate of cadmium in alkaline HEDP bath at different temperatures

温度升高, 镀层沉积速率逐渐增大, 外观更加白亮、均匀; 但温度超过 45 °C 之后, 镀层表面起粉、品质变差。分析可知, 随着温度升高, 镀液中镉配离子的扩散速率增大, 有助于消除浓差极化, 改善镀层品质, 并提高沉积速率; 但温度过高会使镉配离子更易放电, 导致镀层结晶粗大、边缘局部变黑。

图 12 为不同温度下所得镀层在 3.5% NaCl 溶液中的动电位极化曲线, 表 4 为对应的拟合参数。随着镀液温度升高, 镀层的腐蚀电流密度呈现出先减小后增大的变化规律; 温度为 40 °C 时, 镀层的腐蚀电流密度最小, 耐蚀性最佳。图 10 和图 11 显示温度从 30 °C 升高至 40 °C, 镀层沉积速率加快, 镀层更加白亮、均匀, 更厚及更均匀的镀层可以显著提高其抵御腐蚀介质的能力, 提升镀层耐蚀性; 但较高温度(如 50 °C 时)下所得镀层起粉、致密性下降, 从而导致耐蚀性变差。综合来看, 碱性 HEDP 镀镉体系的温度选择 35 ~ 45 °C 较为合适。

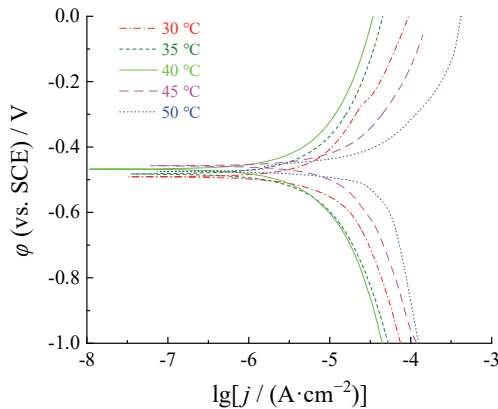


图 12 不同温度下碱性 HEDP 体系所得镉镀层在 3.5% NaCl 溶液中的动电位极化曲线

Figure 12 Potentiodynamic polarization curves measured in 3.5% NaCl solution for cadmium coatings electrodeposited in alkaline HEDP bath at different temperatures

表 4 不同温度下镀层的腐蚀电流密度和腐蚀电位
Table 4 Corrosion current densities and corrosion potentials of cadmium coatings electrodeposited at different temperatures

$\theta / ^\circ\text{C}$	$j_{\text{corr}} / (\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$	$\phi_{\text{corr}} (\text{vs. SCE}) / \text{V}$
30	8.12×10^{-6}	-0.491
35	6.35×10^{-6}	-0.482
40	3.73×10^{-6}	-0.467
45	5.80×10^{-6}	-0.457
50	6.88×10^{-6}	-0.474

3 结论

1) 在 HEDP 镀镉体系中, 镉配离子的存在形式与镀液 pH 密切相关; 当 pH 为 11.0 ~ 13.0 时, 镉配离子主要以 CdL^{2-} 形式存在。

2) 碱性 HEDP 镀镉体系中 CdL^{2-} 直接在阴极表面放电, 不存在前置反应; CdL^{2-} 通过一步放电得到两个电子还原成 Cd 和 L^{4-} , 且 Cd(II) 离子在碱性 HEDP 体系中的电沉积过程为不可逆反应, 该反应由电化学和扩散联合控制。

3) 碱性 HEDP 镀镉体系中镉在电极上的电结晶前期遵循三维连续成核方式, 随着时间的进行转变为三维瞬时成核。

4) 碱性 HEDP 镀镉体系可以有效进行镉的电沉积, 其较佳的工艺参数为: 电流密度 1.0 A/dm², pH 11.5 ~ 13.0, 温度 35 ~ 45 °C。

参考文献:

[1] 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.

[2] 林修洲, 杨丽, 梅拥军, 等. 飞机起落架镀镉 4130 钢在甲酸钾溶液薄液膜下腐蚀电化学行为研究[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2017, 37 (6): 567-574.

LIN X Z, YANG L, MEI Y J, et al. Corrosion electrochemical behavior beneath thin electrolyte layer of potassium formate solution of Cd-plated 4130 steel used for aircraft landing gear [J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2017, 37 (6): 567-574.

[3] 刘强, 林乃明, 沙春鹏, 等. 钢铁材料电镀锌的研究现状[J]. 表面技术, 2017, 46 (1): 146-157.

LIU Q, LIN N M, SHA C P, et al. Recent developments in cadmium electroplating of iron and steel materials [J]. Surface Technology, 2017, 46 (1): 146-157.

[4] 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, 46.

WAN B H, YANG J, WANG F X, et al. Investigation and application on cyanide-free cadmium electroplating technology [J]. Plating and Finishing, 2014, 36 (3): 22-25, 46.

[5] 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.

GUO C W. A novel alkaline cyanide-free cadmium plating process and properties of its bath and coatings [J]. Electroplating & Finishing, 2019, 38 (3): 97-100.

[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.
- ZHANG Y Q, CHEN T C, WANG C X, et al. Effect of additives on the performance of cyanide-free cadmium plating [J]. *Plating and Finishing*, 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): 22-25.
- TANG Z H, LU F, ZHANG X Y, 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): 22-25.
- [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.
- HUANG Y, DU N, SHEN Z Y, et al. Cyanide free cadmium plating process for hydantoin system [J]. *Surface Technology*, 2019, 48 (2): 239-245.
- [9] 郭敏智, 谢焕钧, 柳鑫, 等. 5,5-二甲基乙内酰胺体系无氰镀镉层的结构及耐腐蚀性[J]. *电镀与涂饰*, 2024, 43 (3): 1-9.
- GUO Z M, XIE H J, LIU X, et al. Microstructure and corrosion resistance of Cd coating electroplated from a cyanide-free 5,5-dimethyl-hydantoin bath [J]. *Electroplating & Finishing*, 2024, 43 (3): 1-9.
- [10] 郑玉, 张骐, 詹中伟, 等. 麦芽糖对羧酸配位体系无氰镀镉的影响[J]. *电镀与涂饰*, 2022, 41 (17): 1203-1207.
- ZHENG Y, ZHANG Q, ZHAN Z W, et al. Effect of maltose on cyanide-free cadmium electroplating with amino carboxylic complexing agent [J]. *Electroplating & Finishing*, 2022, 41 (17): 1203-1207.
- [11] MUKHAMETSHINA R M. Metal plating based on copper(II) complex compounds with hydroxyethylidene diphosphonic acid [J]. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 2020, 786 (1): 012057.
- [12] ZHENG J W, CHEN H B, CAI W, et al. Reaction mechanisms of copper electrodeposition from 1-hydroxyethylidene-1,1-diphosphonic acid (HEDP) solution on glassy carbon [J]. *Materials Science and Engineering: B*, 2017, 224: 18-27.
- [13] 王康, 姜建军, 杨丽景, 等. 烧结 NdFeB 表面 HEDP-焦磷酸钾体系电镀铜工艺及性能研究[J]. *中国腐蚀与防护学报*, 2025, 45 (3): 687-697.
- WANG K, JIANG J J, YANG L J, et al. Copper electroplating process and performance of HEDP-potassium pyrophosphate system on sintered NdFeB surface [J]. *Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection*, 2025, 45 (3): 687-697.
- [14] YAN R, GAO X, HE W, et al. 1-Hydroxyethylidene-1,1-diphosphonic acid (HEDP)-Zn complex thin films for the corrosion protection of cold-rolled steel (CRS) [J]. *Corrosion Science*, 2019, 157: 116-125.
- [15] CHEN C Y, DING L F, LI Q, et al. Effects of four carboxyl-containing additives on imitation gold electroplating Cu-Zn-Sn alloys in an HEDP system [J]. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2021, 25 (4): 1361-1371.
- [16] WANG Z L, YANG Y X, ZHANG J B, et al. A study on electroplating of zinc nickel alloy with HEDP plating bath [J]. *Russian Journal of Electrochemistry*, 2006, 42 (1): 22-26.
- [17] KOŁODYŃSKA D. Cu(II), Zn(II), Ni(II), and Cd(II) complexes with HEDP removal from industrial effluents on different ion exchangers [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2010, 49 (5): 2388-2400.
- [18] 王吉昌, 王朝阳. HEDP 对金属镀层性能的影响研究[J]. *电子产品可靠性与环境试验*, 2020, 38 (5): 107-110.
- WANG J C, WANG Z Y. The influence of HEDP on the performance of metal coating [J]. *Electronic Product Reliability and Environmental Testing*, 2020, 38 (5): 107-110.
- [19] 方景礼. 电镀配合物——理论与应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2008.
- FANG J L. *Theory & Application of Coordination Compounds in Electroplating* [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2008.
- [20] 赵凯元, 王敬清. 聚苯胺修饰超微盘电极上镉(II)的表面络合吸附波[J]. *物理化学学报*, 2003, 19 (8): 727-732.
- ZHAO K Y, WANG Y Q. Surface complex adsorption wave of cadmium ion at ultra-micro disc-electrode modified by polyaniline [J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2003, 19 (8): 727-732.
- [21] ABD EL-REHIM S S, ABD EL-HALEEM S M, HELMY M G. Effect of some addition agents on the behaviour of acid cadmium plating bath [J]. *Indian Journal of Technology*, 1979, 17 (3): 97-100.
- [22] ABD EL-HALIM A M, SOBAHI M I, BAGHLAF A O. The role played by the anions in cadmium electroplating from some acidic baths [J]. *Surface Technology*, 1983, 18 (3): 225-232.
- [23] 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.
- [24] SAHA S, TACHIKAWA N, YOSHII K, et al. Electrodeposition of cadmium from Lewis basic hydrophobic room-temperature ionic liquid [J]. *Electrochemistry*, 2018, 86 (5): 229-234.
- [25] 柳鑫. 碱性 DMH 体系电镀镉工艺与沉积机理研究[D]. 南昌: 南昌航空大学, 2022.
- LIU X. Study on technique and deposition mechanism of electroplating cadmium in alkaline DMH system [D]. Nanchang: Nanchang Hangkong University, 2022.
- [26] DELUCHAT V, SERPAUD B, CAULLET C, et al. Constantes de protonation et de complexation de l'acide 1-hydroxyethane-1,1'-diphosphonique (HEDP) vis-a-vis de cations divalents: etude de complexes peu solubles de HEDP avec Pb(II) et Cd(II) [J]. *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 1995, 104 (1/2/3/4): 81-92.
- [27] 陈惠敏, 王帅星, 张骐, 等. 5,5-二甲基乙内酰胺配位体系中银的电沉积行为研究[J]. *中国腐蚀与防护学报*, 2023, 43 (4): 896-902.
- CHEN H M, WANG S X, ZHANG Q, et al. Electrodeposition behavior of silver in an alkaline DMH plating bath with 5,5-dimethylhydantoin as complexing agent [J]. *Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection*, 2023, 43 (4): 896-902.
- [28] 杨慧敏, 刘宪, 代红艳, 等. 1-丁基-3-甲基咪唑氯盐离子液体中副反应电沉积锌的机理[J]. *材料保护*, 2015, 48 (1): 9-13.
- YANG H M, LIU X, DAI H Y, et al. Electrodeposition mechanism of Zn²⁺ ion in 1-butyl-3-methylimidazolium chloride ionic liquid [J]. *Materials Protection*, 2015, 48 (1): 9-13.
- [29] 舒绪刚, 廖列文, 何湘柱, 等. 氯化物水溶液体系三价铬电沉积机理研究[J]. *表面技术*, 2010, 39 (2): 1-4, 13.
- SHU X G, LIAO L W, HE X Z, et al. The mechanism of trivalent chromium electrodeposition and electrocrystallization from trivalent chromium in chloride system [J]. *Surface Technology*, 2010, 39 (2): 1-4, 13.
- [30] 刘业翔. 功能电极材料及其应用[M]. 长沙: 中南工业大学出版社, 1996.
- LIU Y X. *Functional Electrode Materials and Their Applications* [M]. Changsha: Central South University of Technology Press, 1996.

【编辑:周新莉】