文章编号:1674-2869(2024)06-0599-07

紫铜表面Ni-Mo-P三元合金镀层工艺的优化及耐蚀性能研究

刘 鑫[1],韦刘益[1],付海霞[1],袁 军[*1],曾 婷[*1,2],陈斯淮[1]
1. 武汉工程大学化学与环境工程学院,绿色化工过程教育部重点实验室(武汉工程大学),湖北 武汉 430205;2. 南开大学先进能源材料化学教育部重点实验室,天津 300071

摘 要:为探究工艺参数对紫铜基底化学镀Ni-Mo-P三元合金镀层耐蚀性的影响,采用单因素变量法,通过改变镀液pH值、$Na_2MoO_4·2H_2O$浓度和施镀温度,以质量分数3.5% NaCl溶液中的电化学测试结果为衡量指标,确定Ni-Mo-P三元合金镀层最优的化学镀液配方和工艺参数。对该条件下镀层进行微观结构和元素组成分析,进一步探究了其耐腐蚀机理最优镀液配方和工艺参数,结果为:$NiSO_4·6H_2O$ 27 g/L,$NaH_2PO_2·H_2O$ 20 g/L,纳米复合添加剂30 g/L,$Na_2MoO_4·2H_2O$ 4 g/L,SDBS 0.008 g/L,pH = 9.0,温度90 ℃。在该条件下Ni-Mo-P三元合金镀层具有优异的耐腐蚀性,表面平整致密,以及良好的疏水性。镀层表面元素分布均匀,但Mo的含量增多导致P的含量下降,使其非晶态特征减弱。本研究中Ni-Mo-P三元合金镀层工艺为在紫铜表面制备优异耐蚀性能的多元镀层提供了新的思路。

关键词:化学镀;Ni-Mo-P合金镀层;耐蚀性;腐蚀机理
中图分类号:TQ153.2 **文献标识码**:A **DOI**:10.19843/j.cnki.CN42-1779/TQ.202404023

Optimization of process parameters of electroless Ni-Mo-P ternary alloy coating on red copper substrates and its corrosion resistance

LIU Xin[1], *WEI Liuyi*[1], *FU Haixia*[1], *YUAN Jun*[*1], *ZENG Ting*[*1,2], *CHEN Sihuai*[1]
1. School of Chemistry and Environmental Engineering, Key Laboratory for Green Chemical Process of Ministry of Education (Wuhan Institute of Technology), Wuhan 430205, China
2. Key Laboratory of Advanced Energy Materials Chemistry (Ministry of Education), Nankai University, Tianjin 300071, China

Abstract: To determine the effects of process parameters on corrosion resistance of electroless Ni-Mo-P ternary alloy coating on red copper substrates, a single factor variable method was implemented by altering the pH value of the plating solution, the concentration of $Na_2MoO_4·2H_2O$ and the plating temperature. Electrochemical test results in a NaCl mass fraction of 3.5% solution were used to determine the optimal chemical plating conditions. Additionally, the microstructure, element composition, and corrosion resistance mechanism of the coating obtained under these conditions were investigated. Results show that an appropriate bath condition and process parameters are as follows: $NiSO_4·6H_2O$ of 27 g/L, $NaH_2PO_2·H_2O$ of 20 g/L, composite additives of 30 g/L, $Na_2MoO_4·2H_2O$ of 4 g/L, SDBS of 0.008 g/L, pH = 9.0, and the plating temperature is 90 ℃. It is under these conditions that the Ni-Mo-P ternary alloy coatings exhibit excellent

收稿日期:2024-04-10
基金项目:国家自然科学基金(22103058);南开大学重点实验室开放基金
作者简介:刘 鑫,硕士研究生。Email:lx18623782326@126.com
***通信作者**:曾 婷,博士,讲师。Email:tingzeng1201@wit.edu.cn
袁 军,硕士,教授。Email:380332630@qq.com
引文格式:刘鑫,韦刘益,付海霞,等. 紫铜表面Ni-Mo-P三元合金镀层工艺的优化及耐蚀性能研究[J]. 武汉工程大学学报,2024,46(6):599-605.

corrosion resistance, a smooth and compact surface, and good hydrophobicity. A uniform distribution of elements is observed on the surface of the coating, but an increase in Mo content causes a decrease in P content, thereby weakening its amorphous characteristics. The electroless Ni-Mo-P ternary alloy coating process presented in this study offers a new method for preparing multi-component coatings with good corrosion resistance.

Keywords: electroless plating; Ni-Mo-P alloy coating; corrosion resistance; corrosion mechanism

铜是一种过渡金属,位于元素周期表中ds区第IB族,最外层电子排布为$3d^{10}4s^1$,具有较高的析氢过电位[1]。因其在自然状态下表面会形成一层紫红色的氧化膜,也被称为紫铜。紫铜的电导率和热导率仅次于银,同时还具有良好的延展性、焊接性等优良性能[2-3],因此被广泛应用于化学工业、机械制造、电子信息等领域[4]。如印刷电路板(printed circuit board,PCB)就是将铜导线嵌入绝缘材料制成设计线路及电子元件的印制板,是电子元器件的支撑体[5-6]。PCB上的铜迹线,没有保护镀层的非嵌入铜线很容易发生氧化或腐蚀,为了延长PCB的使用寿命,必须对PCB上的铜迹线进行表面处理,以提高紫铜表面的耐腐蚀性。

化学镀[7-8]又称自催化镀,是目前用于提高金属表面耐蚀性的一种经济有效的表面处理方法。化学镀工艺无需外电源,靠溶液中的氧化还原反应提供电子,工艺简单、绿色环保、投资少且效益高,已经得到了广泛的应用[9]。通常采用化学镀Ni-P镀层的方法对铜基体进行保护[10],为了能够满足在更复杂的环境中长久使用,在化学镀Ni-P的基础上,化学镀镍基多元合金等工艺逐渐发展起来[11-12]。钼(Mo)是奥氏体不锈钢的主要成分之一,Ni-Mo-P镀层中的Mo元素形成钼的氧化物、钼酸盐、硫化钼等,增强了奥氏体不锈钢表面的耐腐蚀能力[13]。

本论文在课题组Ni-P二元镀层的镀液配方和工艺参数基础上[14],加入$Na_2MoO_4{\cdot}2H_2O$使Mo与Ni、P共沉积进入镀层,在紫铜表面制备了Ni-Mo-P三元镀层,采用单因素变量法,以镀层在质量分数3.5% NaCl溶液中的电化学测试结果为衡量指标,对动电位极化曲线(potentialdynamic polarization curve, PDP)和电化学阻抗谱(electrochemical imfedance speltroscopy, EIS)的结果进行分析,探究镀液pH值、Na_2MoO_4浓度和施镀温度对镀层耐腐蚀性的影响,确定了最优的镀液配方和工艺参数。

1 实验部分

选用T2紫铜(纯度≥99.90%)作为本实验的实验材料,紫铜试样的规格为30 mm×20 mm×1 mm,并在距短边5 mm处打孔Φ3 mm,用细线悬挂紫铜试样使其浸入化学镀液中。将配制好的化学镀液装入烧杯中,固定在恒温水浴磁力搅拌器上,磁力搅拌转速为250 r/min。初始化学镀镍的配方和工艺条件为:$NiSO_4{\cdot}6H_2O$ 27 g/L,$NaH_2PO_2{\cdot}H_2O$ 20 g/L,纳米复合添加剂25 g/L,$Na_2MoO_4{\cdot}2H_2O$ 3 g/L,十二烷基苯磺酸钠0.008 g/L,pH=8.0,温度80 ℃,时间60 min。

采用科思特CS310M电化学工作站,使用传统的三电极体系,其中镀镍铜片作为工作电极,暴露面积1.13 cm^2,铂片作为辅助电极,饱和甘汞电极作为参比电极。测试试样在质量分数3.5% NaCl溶液中的PDP和EIS,并采用电化学工作站内置软件对数据进行拟合,腐蚀电流密度最小的样品最优。对最优条件下的样品镀层进行微观结构和元素组成分析,采用德国蔡司(ZEISS)GeminiSEM 300型场发射扫描电子显微镜(field emission scanning electron microscope, FESEM)及其附带的能谱仪(energy dispersive spectromet, EDS,型号牛津Oxford Aztec X-max80)分析镀层的表面微观形貌和元素组成。采用日本岛津XRD-6100型X射线衍射仪分析镀层的相结构,采用美国赛默飞ESCALAB XI+型X射线光电子能谱仪对镀层表面化学组分进行分析。参照GB/T 10125—2021《人造气氛腐蚀试验盐雾试验》标准,使用LYW-015型盐雾腐蚀试验箱对镀层进行中性盐雾腐蚀实验。使用SDC-100型全自动接触角测量仪测试紫铜基材和化学镀Ni-Mo-P试样表面的水接触角。

2 结果与讨论

2.1 化学镀Ni-Mo-P合金镀层工艺参数优化

2.1.1 镀液pH值对耐蚀性的影响 图1(a)为不同镀液pH值下得到的Ni-Mo-P镀层在质量分数3.5% NaCl溶液中的极化曲线。由表1中数据可以看出,铜基体的电流密度i_{corr} = 3.211 μA/cm^2,说明Ni-Mo-P镀层的耐蚀性均优于铜基体。当镀液pH=9.0时,镀层电流密度最小(1.136 μA/cm^2)。由图1(b)可知,镀液pH=9.0时得到的镀层容抗弧直

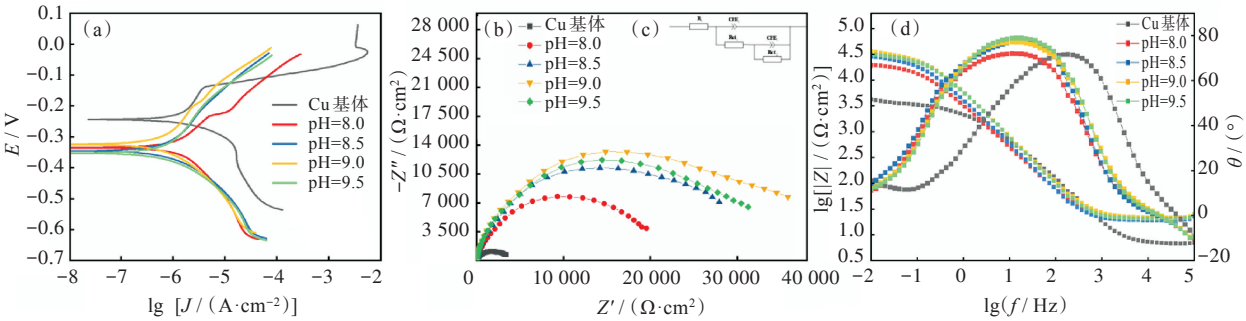

图1　不同pH值下镀层的(a)极化曲线，(b) Nyquist，(c) EIS数据拟合等效电路模型和(d) Bode图

Fig. 1　(a) Polarization curve, (b) Nyquist diagram , (c)EIS data fitting equivalent circuit model and (d) Bode diagram of coatings at different pH

径最大。由图1(d)可知，虽然镀液pH=9.5时镀层的相位角更接近90°，但与镀液pH=9.0时得到Ni-Mo-P镀层的相位角数值相差不大。图1(c)为拟合的等效电路图。其中R_s为工作电极和参比电极之间的溶液电阻，R_{ct1}为Ni-Mo-P镀层的反应电阻，R_{ct2}为铜基体的反应电阻，利用恒相电位元件(constant-phase element，CPE)代替纯电容元件，

表1　不同pH值下镀层腐蚀数据

Tab. 1　Coating corrosion data of coatings at different pH

pH值	E_{corr} / V	i_{corr} / (μA·cm^{-2})	β_a / mV	β_c / mV
Cu基体	−0.244	3.211	143.67	196.02
8.0	−0.335	1.624	153.24	196.48
8.5	−0.346	1.433	300.67	160.08
9.0	−0.324	1.136	182.17	164.47
9.5	−0.353	1.442	326.37	218.80

注：β_a、β_c分别为Tafel曲线阳极和阴极分支的斜率。

CPE_1对应镀层，CPE_2对应铜基体，采用$R_{ct1}+R_{ct2}$来表征Ni-Mo-P镀层的耐蚀性能。从表2可知，当镀液pH = 9.0时，$R_{ct1}+R_{ct2}$的值最大(41.738 kΩ·cm^2)，说明此条件下镀层的耐蚀性最好，综合以上结果，选择pH=9.0进行后续优化实验。

2.1.2　钼酸钠浓度对耐蚀性的影响　通过改变钼酸钠质量浓度(1~5 g/L)研究Ni-Mo-P镀层的耐蚀性。图2(a)为不同钼酸钠质量浓度下得到Ni-Mo-P镀层的极化曲线。当钼酸钠质量浓度为4 g/L时得到的镀层腐蚀电流密度最小，表现出最好的耐蚀性。由图2(b)和图3(c)可以看出，钼酸钠质量浓度为4 g/L时镀层容抗弧直径最大，低频阻抗模值最大，且相位角更接近90°。较高相位角对应的频率范围更宽，说明此条件下得到的镀层耐蚀性好。采用等效电路计算所得的各参数的拟合值，当钼酸钠质量浓度4 g/L时$R_{ct1}+R_{ct2}$的值最大

表2　不同pH值镀层的等效电路拟合数据

Tab. 2　Equivalent circuit fitting data of coatings at different pH

pH值	R_s / (Ω·cm^2)	CPE_1 / (Ω^{-1}·S^n·cm^{-2})	n_1	R_{ct1} / (Ω·cm^2)	CPE_2 / (Ω^{-1}·S^n·cm^{-2})	n_2	R_{ct2} / (Ω·cm^2)
Cu基体	6.965	1.108×10^{-5}	0.977	30	8.496×10^{-5}	0.545	4 010
8.0	21.538	1.765×10^{-6}	1.220	9	6.509×10^{-5}	0.797	21 087
8.5	19.528	3.001×10^{-5}	0.951	708	2.678×10^{-5}	0.557	33 472
9.0	19.134	3.534×10^{-5}	0.913	26 628	4.390×10^{-4}	0.839	15 110
9.5	20.445	2.994×10^{-5}	0.917	25 714	4.173×10^{-4}	0.683	14 193

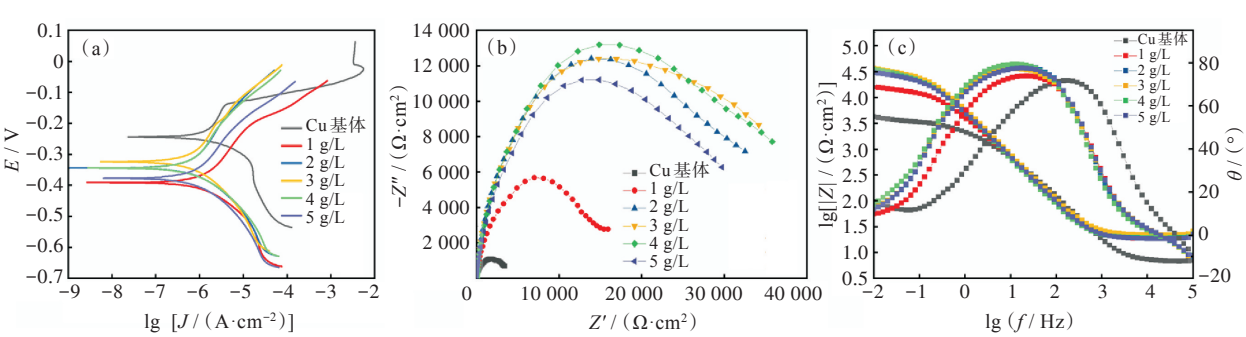

图2　不同钼酸钠质量浓度下镀层的极化曲线(a)，Nyquist图(b)和Bode图(c)

Fig. 2　Polarization curve(a), Nyquist diagram (b) and Bode diagram (c) of coatings with different concentrations of sodium molybdate

(42.966 kΩ·cm²)，镀层的耐蚀性最好，因此选择钼酸钠质量浓度4 g/L进行后续优化实验。

2.1.3 施镀温度对耐蚀性的影响 图3为不同施镀温度下得到Ni-Mo-P镀层的耐腐蚀性结果。当施镀温度为90 ℃时，由图3(a)可知该温度下得到的镀层腐蚀电流密度最小(0.666 μA/cm²)，表现出最好的耐腐蚀性；由图3(b) Nyquist图可知该温度下镀层容抗弧直径最大；从图3(c) Bode图可知，此温度下得到的镀层低频阻抗模值最大，说明此条件下得到的镀层耐蚀性更优异。采用等效电路计算所得的各参数的拟合值。当施镀温度为90 ℃时 $R_{ct1}+R_{ct2}$ 的值最大(54.264 kΩ·cm²)，因此选择90 ℃作为最优施镀温度条件。

综上，采用单因素变量法，分别对镀液pH值、钼酸钠浓度和施镀温度进行优化，确定了化学镀Ni-Mo-P配方和工艺参数为：$NiSO_4·6H_2O$ 27 g/L，$NaH_2PO_2·H_2O$ 20 g/L，纳米复合添加剂25 g/L，$Na_2MoO_4·2H_2O$ 4 g/L，SDBS 0.008 g/L，pH = 9.0，施镀温度90 ℃，施镀时间60 min。该条件下得到的Ni-Mo-P镀层具有良好的耐腐蚀性，因此对此条件下制备得到的镀层进行形貌结构表征和耐蚀性等测试。

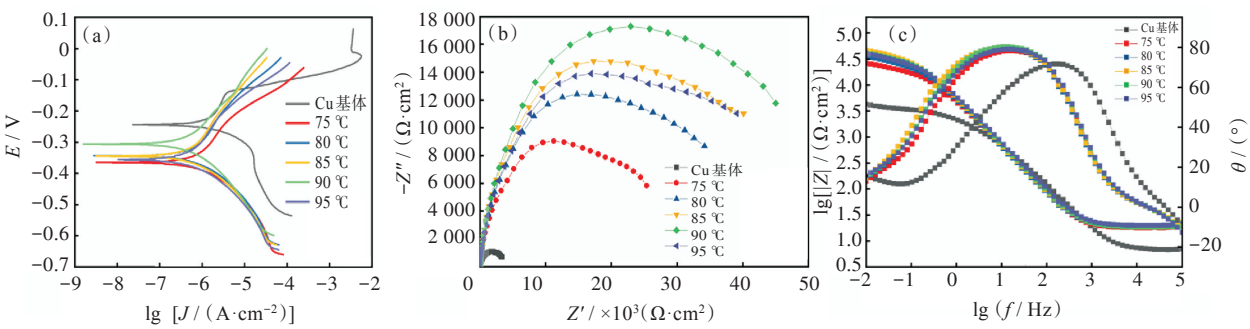

图3 不同施镀温度下镀层的极化曲线(a)，Nyquist图(b)和Bode图(c)

Fig. 3 Polarization curve (a), Nyquist diagram (b) and Bode diagram (c) of coatings at different temperature

2.2 镀层组织结构分析

2.2.1 表面形貌与元素组成分析 图4为最优条件下得到Ni-Mo-P镀层的微观形貌和元素组成图。从图4(a)中可知，Ni-Mo-P合金镀层十分粗糙，胞状结节特征不明显，覆盖在铜基材表面，表面由大量的胞状颗粒组成，具有典型的非晶胞状结构[15]。该镀层中磷元素质量分数为1.11%[16]，证明所得到的镀层为低磷镀层，是由于Mo含量的增加以及化学镀液呈较强的碱性，不利于磷的沉积。

2.2.2 物相组成与表面化学组分分析 图5(a)为最优条件下，Ni-Mo-P镀层的XRD图谱，在 2θ = 44.5°的位置出现了1个Ni(111)的峰，该峰对应镍磷镀层的特征峰，由于Mo元素的引入使镀层非晶态结构特征减弱，使得峰型更加尖锐[17]。对比标准卡片PDF#04-0836，在 2θ = 43.30°、50.43°、74.13°处出现的明显尖锐的衍射峰分别对应Cu的(111)、(200)、(220)晶面，为铜基体的衍射峰，可能是因为形成的Ni-Mo-P镀层较薄，X射线透过镀层采集到了铜基材的信息。采用XPS测定最优条件下得到镀层中各元素的化学价态，图5(b)，在Ni 2p谱图中，852.3和869.5 eV处的峰表明Ni以单质形式存在，855.6和873.2 eV处的峰值属于Ni^{2+}，分别属于Ni^{2+} $2p_{3/2}$和Ni^{2+} $2p_{1/2}$，表明Ni处于氧化态。如图5(c)所示，在Mo 3d谱图中，227.1 eV处的峰表面镀层中存在Mo的单质形式，230.5 eV处的峰属于Mo^{6+}，是Mo的氧化态。说明Mo以单质存在于Ni-Mo-P镀层中，同时有少部分的Mo因被氧化以MoO_3的形式附着在镀层表面。在图5(d)

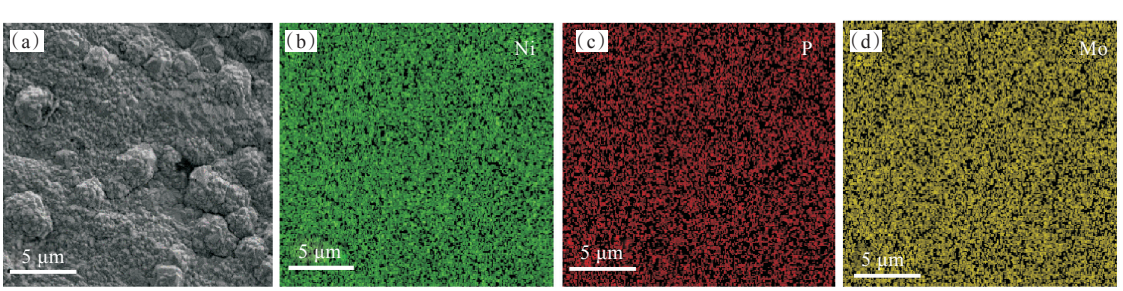

图4 最优条件下Ni-Mo-P镀层表面(a) FESEM图，EDS-mapping图：(b) Ni，(c) P，(d) Mo

Fig. 4 (a) FESEM, EDS-mapping of (b) Ni, (c) P and (d) Mo of coating surface under optimal conditions

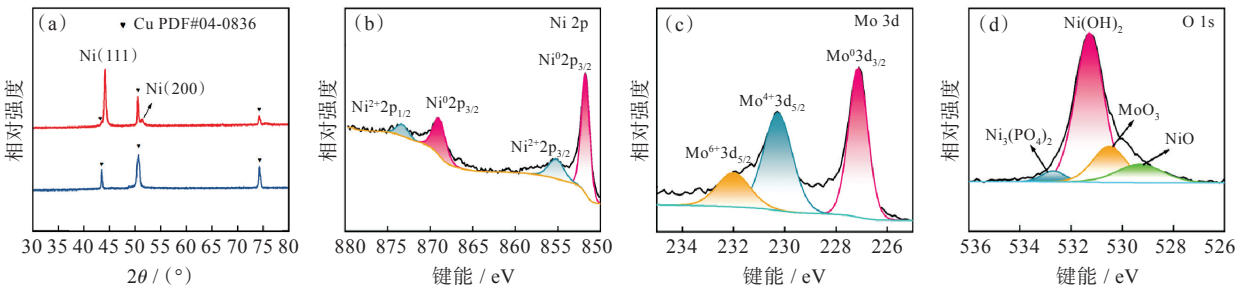

图5　(a) 最优条件下Ni-Mo-P镀层XRD图谱，最优条件下Ni-Mo-P镀层XPS图谱：(b) Ni 2p，(c) Mo 3d，(d) O 1s

Fig. 5　(a) XRD patterns of Ni-Mo-P coating under optimal conditions, XPS spectra of (b) Ni 2p, (c) Mo 3d and (d) O 1s for the Ni-Mo-P coating under optimal conditions

中O 1s的谱图中，230.5 eV处的峰对应的是MoO_3，531.6 eV的峰对应$Ni(OH)_2$，529.9和532.3 eV处的峰分别对应NiO和$Ni_3(PO_4)_2$，是由于氧化所导致，而不是化学沉积过程。

2.3　耐蚀性能分析

2.3.1　中性盐雾测试　样品测试采用质量分数(5.0±0.5)%的NaCl溶液连续喷雾，溶液pH值为6.5~7.2，盐雾试验箱温度为35 ℃。根据镀层表面锈蚀的程度来评价镀层的耐腐蚀性，锈蚀程度越小说明耐蚀性越好。不同盐雾喷雾时间点样品表面锈蚀情况如图6所示，随盐雾腐蚀时间增加，Ni-Mo-P镀层样品表面出现一些水痕，颜色变暗，96 h时表面银色金属光泽消失，Ni-Mo-P镀层中性盐雾试验进行到192 h时Ni-Mo-P样品表面从四周位置开始出现些许的黑褐色锈斑，盐雾腐蚀时间288~864 h时锈斑面积变大试样边缘位置锈斑较为严重，但整个试样表面并没有明显的腐蚀坑。

2.3.2　水接触角测试　从图7中可知，铜基底的表面水接触角为73.74°；镀液pH = 9.0条件下，得到的Ni-Mo-P镀层接触角为96.00°；钼酸钠质量浓度4.0 g/L条件下镀层表面水接触角为100.68°；施镀温度90 ℃条件下得到镀层表面接触角为101.14°。Ni-Mo-P镀层的接触角均明显大于紫铜基材，说明Ni-Mo-P镀层可以有效提高基材表面的疏水性。

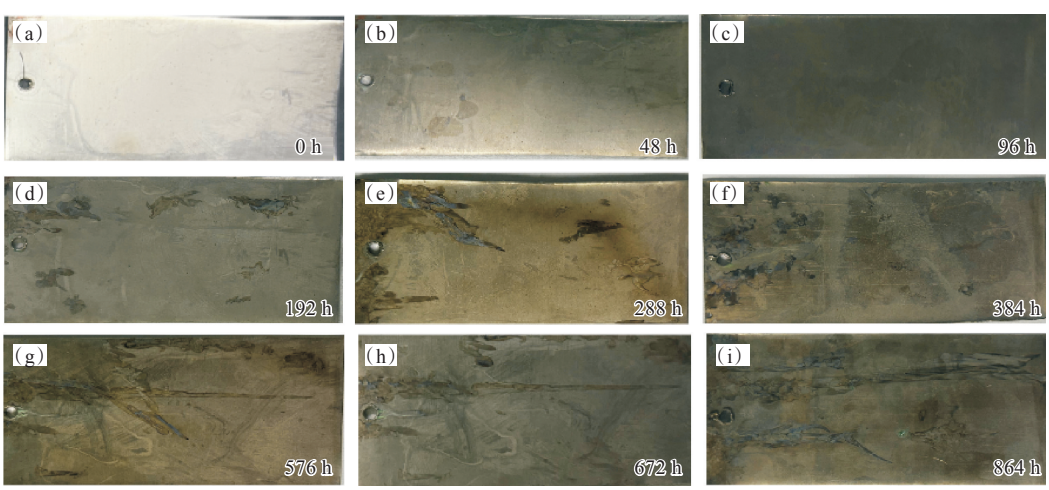

图6　不同盐雾腐蚀时间下Ni-Mo-P镀层的表面情况

Fig. 6　Surface conditions of Ni-Mo-P coating under different salt spray corrosion times

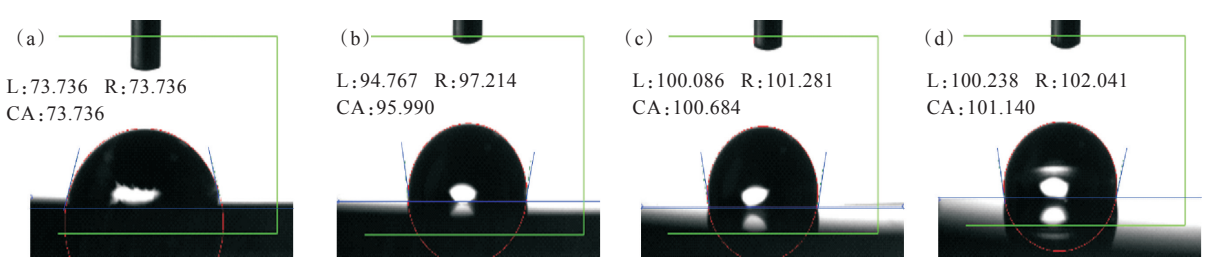

图7　不同优化条件Ni-Mo-P镀层水接触角：(a) 铜基材，(b) pH = 9.0镀液，(c) 4 g/L钼酸钠，(d) 施镀温度90 ℃

Fig. 7　Water contact angle of Ni-Mo-P coating under different optimization conditions: (a) copper substrate, (b) bath pH=9.0, (c) sodium molybdate 4 g/L, (d) plating temperature 90 ℃

Ni-Mo-P镀层的接触角均＞90°，为疏水表面，表现出良好的疏水性。

2.4 化学镀Ni-Mo-P三元合金镀层的生长机理

为进一步探究Ni-Mo-P镀层在铜基材表面的生长情况，通过改变不同施镀时间(2~120 min)制备一系列Ni-Mo-P镀层样品，并对样品的微观形貌进行分析。由图8(a)可以看出，当铜基体施镀2 min后，在基材表面已经开始形成胞状结节，但此时形成的胞状结节尺寸很小，直径小于1 μm，并且十分稀疏，还未完全覆盖基材。图8(b)可以看出，当铜基体施镀5 min后，胞状结节开始生长，尺寸变大。随着施镀时间的增加，如图8(c、d)，更多的胞状结节尺寸继续变大，胞状结节之间尺寸差异变小，使得镀层逐渐趋于平整致密。当铜基体施镀45 min后，由图8(e)可知，此时形成的胞状结节尺寸均匀，平均直径在4 μm左右。当铜基体施镀60 min后，胞状结节继续生长，平均直径达到5 μm左右，如图8(f)所示，此时镀层较致密但不平整，胞状结节表面不再光滑，开始变得粗糙。当铜基体施镀90 min后，如图8(g)所示，胞状结构特征减弱，镀层表面结构由胞状转变为钝刺。随着施镀时间增加到120 min时，由图8(h)可以看出，镀层表面微观结构更加粗糙，形成了更多钝刺结构，但镀层整体均匀平整。

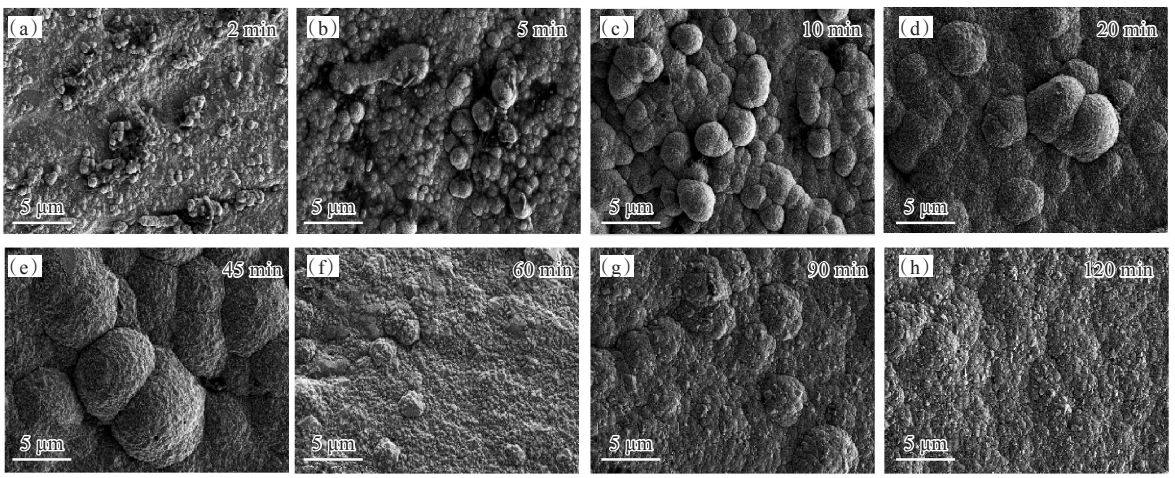

图8 不同施镀时间下Ni-Mo-P镀层FESEM图

Fig. 8 FESEM images of Ni-Mo-P coatings at different plating times

2.5 化学镀Ni-Mo-P合金镀层腐蚀机理研究

裸露的紫铜基材暴露在含氯化物的环境中会导致基材表面发生局部腐蚀现象[18]。其电化学腐蚀过程分为3个阶段[19]：前期腐蚀产物膜未形成时腐蚀速率缓慢增加；中期由于形成保护性腐蚀产物膜，腐蚀速率迅速降低；后期部分腐蚀产物脱落，导致腐蚀速度再次加快。首先因为Ni-Mo-P三元镀层表面粗糙的钝刺结构在液相介质中形成一层空气层，阻止溶液对镀层的进一步润湿，这是Ni-Mo-P镀层具有良好疏水性的原因，其次，如图9所示，在腐蚀介质中Mo通过在镀层表面形成稳定的钝化氧化物(MoO_2/MoO_3)保护层延缓了点蚀的发生[20]。此外，Mo的自腐蚀电位更正，导致Ni优先溶解，而P和Mo在Ni-Mo-P表面的富集有利于形成具有双重半导体特性(P/N)的钝化膜[21]，有效地阻止了负离子进入膜层和正离子的逃逸，

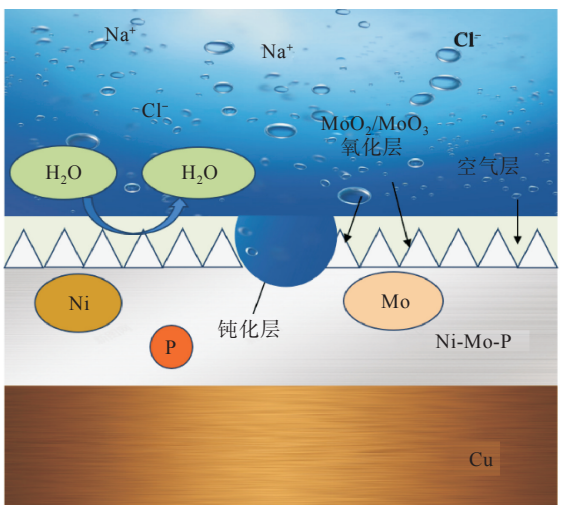

图9 Ni-Mo-P三元镀层在质量分数3.5% NaCl溶液中的腐蚀示意图

Fig. 9 Ni-Mo-P ternary coating in 3.5% NaCl solution

起到阻止Ni溶解和Ni^{2+}扩散的作用，使膜层具有较好的耐蚀性。

3　结　论

本文在传统化学镀镍磷工艺基础上，通过引入Mo元素，获得了Ni-Mo-P合金镀层，采用单因素变量法，依次对镀液pH值、钼酸钠浓度和施镀温度进行优化，并探究了Ni-Mo-P合金镀层的耐腐蚀性。

（1）以镀层在质量分数3.5% NaCl溶液中的电化学测试结果为衡量指标，得到最优的三元镀层镀液配方和工艺参数为$NiSO_4·6H_2O$ 27 g/L，$NaH_2PO_2·H_2O$ 20 g/L，纳米复合添加剂30 g/L，$Na_2MoO_4·2H_2O$ 4 g/L，SDBS 0.008 g/L，pH = 9.0，温度90 ℃。

（2）Mo的引入使镀层表面变得粗糙，随着施镀时间的增加，镀层表面胞状结节特征逐渐减弱，最终呈现不规则的钝刺结构。镀层表面元素分布均匀，同时有少部分的Mo因被氧化以MoO_2/MoO_3的形式附着在镀层表面，镀层为低磷镀层，P含量的降低使镀层非晶态特征减弱。

（3）将最优工艺条件得到的Ni-Mo-P镀层通过中性盐雾腐蚀和水接触角测试，证明镀层具有良好的耐盐雾腐蚀能力和致密性，以及很好的疏水性。

参考文献

[1] LU Y H, WANG W, XU H B, et al. Copper corrosion and anodic electrodissolution mechanisms in naturally aerated stagnant 0.5 M H_2SO_4 [J]. Corrosion Science, 2010, 52(3): 780-787.

[2] 王涛，王碧文.新型铜合金材料及其加工技术[J].有色金属加工，2002，31(4)：15-22，42.

[3] 崔兰，季小娜，陈小平，等.高强高导纯铜线材及铜基材料的研究进展[J].稀有金属，2004，28(5)：917-920.

[4] 叶安梁，姜雁斌，彭超群，等.增材制造铜及铜合金的研究进展[J].中国有色金属学报，2024，34(4)：1071-1090.

[5] 姚俊合，何湘柱，陈云毅，等.印刷电路板铜电路表面化学镀镍前预镀镍替代无钯活化[J].电镀与涂饰，2018，37(4)：160-164.

[6] 王治伟，王军，杨涛，等.印制电路板低温等离子体表面改性工艺[J].电镀与涂饰，2022，41(19)：1398-1402.

[7] 张凯叶，张钧.化学镀制备镍基镀层研究进展[J].铸造技术，2022，43(1)：51-54.

[8] 张雅鑫，袁炜，刘圆敬，等.化学镀镍硼镀层的研究进展[J].表面技术，2024(14)：32-44.

[9] WANG B, LI J W, XIE Z H, et al. High corrosion and wear resistant electroless Ni-P gradient coatings on aviation aluminum alloy parts [J]. International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials, 2024, 31(1): 155-164.

[10] CHEONG W J, LUAN B L, SHOESMITH D W, et al. The effects of stabilizers on the bath stability of electroless Ni deposition and the deposit [J]. Applied Surface Science, 2004, 229(1/2/3/4): 282-300.

[11] 王期超，黄燕滨.Ni-P基化学复合镀层的研究进展[J].机械工程师，2017(4)：47-49.

[12] 王升高，杜祖荣，蒋宗炎，等.镍基纳米碳管/二氧化钛复合镀层的制备及性能[J].武汉工程大学学报，2013，35(9)：48-53.

[13] YANG Q, LIANG S H, WANG J, et al. Morphologies and corrosion resistances of electroless Ni-P coated nanoporous coppers [J]. Science China Technological Sciences, 2013, 56(5): 1147-1150.

[14] 韦刘益.化学镀镍磷工艺在印制电路板表面处理中的应用研究[J].材料科学，2024，14(2)：102-113.

[15] MALECKI A, MICEK-ILNICKA A. Electroless nickel plating from acid bath [J]. Surface & Coatings Technology, 2000(123): 72-77.

[16] IMTIAZ A S, AZLAN A, AHMAP M A R, et al. A review on the corrosion resistance of electroless Ni-P based composite coatings and electrochemical corrosion testing methods [J]. Corrosion Reviews, 2022, 40(1): 1-37.

[17] PALANIAPPA M, SESHADRI S K. Hardness and structural correlation for electroless Ni alloy deposits [J]. Journal Mater Science, 2007, 42: 6600-6606.

[18] 吴凤麒，祁康，黄华良.薄层液膜下外加直流电场对Cu/Ag电偶腐蚀行为的影响[J].武汉工程大学学报，2022，44(3)：266-273.

[19] LI L Y, WANG J, XIAO J, et al. Time-dependent corrosion behavior of electroless Ni-P coating in H_2S/Cl^- environment [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2021, 46: 11849-11864.

[20] INGLE A V, RAJA V S, RANGARAJAN J, et al. Corrosion resistant Al-Cr-Mo-N alloy coating on type 316L stainless steel bipolar plates for proton exchange membrane fuel cell [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2020(45): 3094-3107.

[21] SHANG W, WU F, JIANG S Q, et al. Effect of hydrophobicity on the corrosion resistance of microarc oxidation/self-assembly/nickel composite coatings on magnesium alloys [J]. Journal of Molecular Liquids, 2021, 330: 115606.

本文编辑：张　瑞