

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2023.07.007

## HEDP体系电镀铜层结合力的影响因素研究

张东升<sup>1</sup>, 吴宁<sup>1</sup>, 任兵<sup>2</sup>, 李旭勇<sup>1</sup>, 黄勇<sup>1</sup>, 夏媛<sup>1</sup>, 王帅星<sup>2\*</sup>, 李琼<sup>1</sup>, 杜楠<sup>2</sup>

(1. 航空工业洪都航空工业集团有限责任公司, 江西南昌 330096; 2. 南昌航空大学材料科学与工程学院, 江西南昌 330063)

**摘要:** 羟基乙叉二膦酸(HEDP)镀铜是一种很有前景的无氰镀铜体系, 而其中镀层结合力是保证工艺良好应用的关键之一。通过计时电位法、阴极极化曲线及划痕法等测试系统研究了HEDP/Cu<sup>2+</sup>摩尔比、表面活性剂、pH值、电流密度等对镀层结合力的影响规律。结果表明, 上述因素均会显著影响铜层结合力。HEDP/Cu<sup>2+</sup>摩尔比小(2.0:1)、pH值低(7~8)时, 铁件表面存在明显置换铜, 镀层结合力差; 提高HEDP/Cu<sup>2+</sup>摩尔比和镀液pH值, 铜络合物更加稳定, 铜置换反应得以消除; HEDP/Cu<sup>2+</sup>摩尔比超过3.0:1, pH值大于10时, 镀层结合良好。表面活性剂可以增强镀液对阴极界面的润湿能力, 有效改善镀层结合力, 且炔醇类表面活性剂表现更佳。电流密度0.2~0.5 A/dm<sup>2</sup>时Q235钢可能处于钝态, 而2.0 A/dm<sup>2</sup>时镀层出现“铜瘤”, 镀层结合力均不佳。

**关键词:** 羟基乙叉二膦酸; 镀铜; 镀层结合力; 表面活性剂

中图分类号: TG174.451

文献标识码: A

## Study on influencing factors on the adhesion of electroplated copper coating in HEDP system

Zhang Dongsheng<sup>1</sup>, Wu Ning<sup>1</sup>, Ren Bing<sup>2</sup>, Li Xuyong<sup>1</sup>, Huang Yong<sup>1</sup>, Xia Yuan<sup>1</sup>,  
Wang Shuaixing<sup>2\*</sup>, Li Qiong<sup>1</sup>, Du Nan<sup>2</sup>

(1. AVIC Jiangxi Hongdu Aviation Industry Group Co., Ltd., Nanchang 330096, China; 2. School of Materials Science and Engineering, Nanchang Hangkong University, Nanchang 330063, China)

**Abstract:** Electroplating copper in 1-hydroxyethylidene-1, 1-diphosphonic acid bath is a promising non-cyanide copper plating system, and the coating adhesion is one of the keys to ensure the good application of this process. The influence law of HEDP/Cu<sup>2+</sup> molar ratio, surfactant, pH value and current density on the coating adhesion was systematically studied by chronopotentiometric, cathodic polarization curve and scratch method. The results showed that the above factors can significantly affect the adhesion of copper coating. There is obvious phenomenon of copper replacement on the surface of iron parts when the molar ratio of HEDP/Cu<sup>2+</sup> is small (2.0:1) and the pH value is low (7~8), and the coating adhesion is poor. If increasing the HEDP/Cu<sup>2+</sup> molar ratio and the pH value of the bath, the complex products of copper are more stable, and the displacement reaction of copper is eliminated. The adhesion of copper coating is good when the HEDP/Cu<sup>2+</sup> molar ratio exceeds 3.0:1 and pH > 10. Surfactant can enhance the wettability of the bath to the cathode interface and effectively improve the coating adhesion, and the alkynol surfactant performs better. The Q235 steel may be in a passive state

收稿日期: 2022-10-30

修回日期: 2022-11-29

作者简介: 张东升(1994—), 男, 硕士, 工程师, email: 1319220275@qq.com

\*通信作者: 王帅星, email: wsxxpg@126.com

基金项目: 江西省自然科学基金(20212BAB204043)

under  $0.2 - 0.5 \text{ A/dm}^2$ , and the coating will form "copper nodules" at  $2.0 \text{ A/dm}^2$ , and the coating adhesion is poor.

**Keywords:** 1-hydroxyethylidene-1, 1-diphosphonic acid; electroplating copper; coating adhesion; surfactant

航空工业中氰化镀铜广泛用作钢铁件打底及化学热处理防护,但氰化物剧毒,其应用逐渐被禁止。为此,人们研发了酸性硫酸盐镀铜、焦磷酸盐镀铜、乙二胺四乙酸镀铜、柠檬酸盐镀铜等一系列无氰镀铜工艺,但这些工艺均没有很好地解决钢铁上直接镀铜问题<sup>[1-5]</sup>。近年,许多学者开始关注羟基乙叉二膦酸(HEDP)镀铜;研究证实HEDP可与铜离子稳定络合,钢铁件可以在碱性HEDP镀铜溶液中直接施镀,相比前述工艺更有竞争力<sup>[6-8]</sup>。然而,镀层结合力影响因素众多,如何通过工艺控制得到结合力良好的镀铜层还需深入研究。

Gerasimenko等<sup>[9]</sup>认为疏松的置换铜层和铁件的易钝化性是影响钢铁件直接镀铜层结合力的关键因素。氰化镀铜溶液中铁电极和铜电极的电极电位最接近,此乃镀层结合力好的原因之一;焦磷酸盐镀铜体系中二者电极之间的电位差达 $0.376 \text{ V}$ ,存在铜置换可能,故而镀层结合力不稳定。袁诗璞等<sup>[10]</sup>证实除了CN<sup>-</sup>外,其它配位剂对钢铁件均无活化作用,钢铁试片在通电前的钝化会影响镀层结合力。此外,pH值、起始电流密度等也是影响镀铜层结合力的主要因素<sup>[8, 11]</sup>。对于HEDP镀铜体系中各因素对镀层结合力的影响虽然在文献中做了一些介绍<sup>[8, 12-13]</sup>;但对钢铁件在镀液中是否存在置换镀和是否存在钝化现象的研究尚不系统。

因此,本文通过计时电位曲线、阴极极化曲线及划痕法等系统研究了HEDP/ $\text{Cu}^{2+}$ 摩尔比、表面活性剂、pH值、电流密度等对镀铜层结合力的影响规律;研究结果可为HEDP镀铜工艺的应用提供一定技术支撑。

## 1 试验

### 1.1 基材及电镀工艺流程

电镀工艺研究采用Q235钢,尺寸为 $20 \text{ mm} \times 30 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$ ;阳极选用压延紫铜板,阴阳极面积比不小于1:2。镀铜之前,试片依次经过化学除油、活化、中和等处理,且每两道工艺之间须用去离子水彻

底清洗。

化学除油是将工件置于 $60 \sim 70 \text{ }^\circ\text{C}$ 的除油液( $60 \text{ g/L}$ 氢氧化钠、 $45 \text{ g/L}$ 六水合磷酸钠、 $40 \text{ g/L}$ 碳酸钠、 $20 \text{ g/L}$ 九水合硅酸钠)中浸泡 $3 \sim 5 \text{ min}$ 。活化是采用体积分数10%的硫酸浸泡 $30 \sim 60 \text{ s}$ 。中和是将工件在 $30 \sim 50 \text{ g/L}$   $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 溶液中浸泡 $30 \sim 60 \text{ s}$ 。

HEDP镀铜工艺参数为:碱式碳酸铜 $14 \text{ g/L}$ ,碳酸钾 $40 \text{ g/L}$ ,HEDP及表面活性剂若干, $55 \sim 65 \text{ }^\circ\text{C}$ ;分别调整HEDP含量、镀液pH值(用KOH调节)、电流密度大小及表面活性剂类型,进而研究相关因素对镀铜层结合力的影响。

### 1.2 电化学测试

采用CHI604D电化学工作站进行电化学测试;工作电极为直径 $10 \text{ mm}$ 的Q235钢,辅助电极为 $15 \text{ mm} \times 15 \text{ mm}$ 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 $0.5 \text{ } \mu\text{m}$   $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉抛光。计时电位测试在 $55 \sim 65 \text{ }^\circ\text{C}$ 的镀铜溶液中进行,时间为 $20 \text{ min}$ ;阴极极化曲线测试初始电位为 $-0.80 \text{ V}$ ,终止电位为 $-1.60 \text{ V}$ ,扫描速率为 $5 \text{ mV/s}$ 。

### 1.3 镀层结构及结合力表征

采用KH-7700三维视频显微镜观察铜镀层的表面微观形貌。参照GB/T5270—85采用热振法检测钢铁基体上的铜镀层的结合力;将镀铜试样在 $300 \text{ }^\circ\text{C}$ 保温 $1 \text{ h}$ ,然后在室温水里骤冷,观察镀层有无起泡、脱落。此外,采用WS-2005型划痕仪(中国科学院兰州化学物理研究所)测试不同处理镀层与钢铁基体之间的结合力;使用半径为 $200 \text{ } \mu\text{m}$ 的金刚石探针以 $20 \text{ N/min}$ 的加载速率沿镀层表面进行刻划,由声发射(AE)信号记录界面开裂瞬时所对应的临界载荷( $L_c$ ),载荷范围为 $0 \sim 60 \text{ N}$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 HEDP/ $\text{Cu}^{2+}$ 摩尔比对镀层结合力的影响

图1(a)和1(b)分别为铁电极和铜电极在不同HEDP/ $\text{Cu}^{2+}$ 配比镀液中的开路电位-时间曲线;表1

是铁电极和铜电极在不同镀液中的稳定电位值。由图 1 和表 1 可知, HEDP/Cu<sup>2+</sup> 摩尔比为 2.0:1 时, 铜电极在镀液中的稳定电位( $\varphi_{\text{Cu}}$ )为 -0.27 V, 明显较正, 钢铁件在镀液中可形成肉眼可见的置换层。提高 HEDP/Cu<sup>2+</sup> 摩尔比, 铜电极和铁电极的稳定电位明显负移。当 HEDP/Cu<sup>2+</sup> 摩尔比达到 3.0:1 之后,  $\varphi_{\text{Cu}}$  都小于 -0.32 V, 铜电极和铁电极的稳定电位差较小, 与氰化镀铜液中二者电位差  $\Delta\varphi$  (0.005 V) 相当<sup>[6]</sup>, 无明显的置换反应。

热震法测试发现 HEDP/Cu<sup>2+</sup> 摩尔比为 2.0:1 时

所得镀层结合力很差, 镀层完全脱落; 摩尔比为 2.5:1 时, 虽然未出现明显置换铜, 但镀层结合强度仍较差; 摩尔比达到 3.0:1 以上后, 镀层结合良好, 热震测试无脱落。分析认为, 摩尔比为 2.0:1 时, 镀层结合力差是由置换层引起的; 提高 HEDP/Cu<sup>2+</sup> 摩尔比, HEDP 与 Cu<sup>2+</sup> 形成的络合物更加稳定, 理论上可降低镀液中的游离铜离子含量, 增大金属还原反应阻力<sup>[4-5, 12]</sup>; 当摩尔比升至 4.0:1~5.0:1 时, 镀液中的游离铜离子含量理论上已经极低, 不足以在铁电极表面置换, 进而保证良好的镀层结合力。

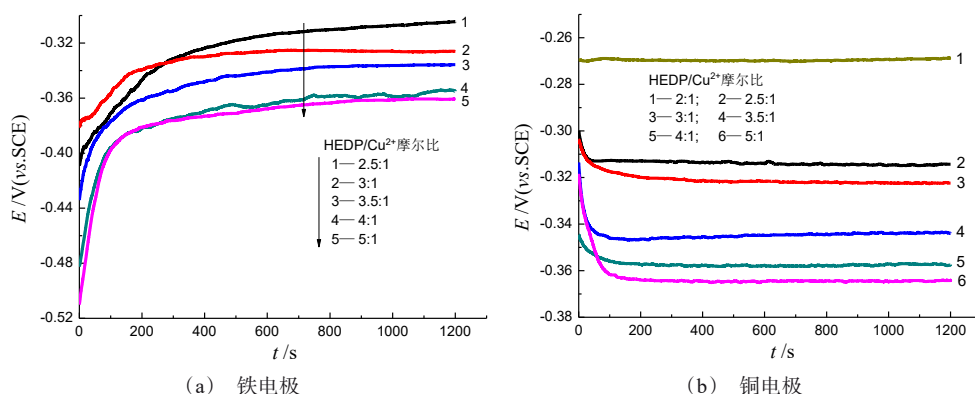


图 1 铁电极和铜电极在不同 HEDP/Cu<sup>2+</sup> 配比的镀液中的开路电位-时间曲线

Fig.1 Open circuit potential-time curves of iron and copper electrodes in the plating baths with different molar ratios of HEDP/Cu<sup>2+</sup>

表 1 铁和铜电极在不同 HEDP/Cu<sup>2+</sup> 摩尔比镀铜液中的稳定电位及热震法测试结合力结果

Tab.1 Stable potential of Fe and Cu electrodes in the baths with different ratios of HEDP/Cu<sup>2+</sup> and the adhesion test results by thermal shock

HEDP/Cu <sup>2+</sup> 摩尔比	2.0:1	2.5:1	3.0:1	3.5:1	4.0:1	5.0:1
$\varphi_{\text{Cu}}/\text{V (vs. SCE)}$	-0.2689	-0.3143	-0.3224	-0.3440	-0.3574	-0.3641
$\varphi_{\text{Fe}}/\text{V (vs. SCE)}$	/	-0.3045	-0.3261	-0.3397	-0.3550	-0.3607
$\Delta\varphi/\text{V (vs. SCE)}$	/	-0.0098	0.0037	-0.0043	-0.0024	-0.0034
镀层结合强度(热震法)	脱落	部分脱落	未脱落	未脱落	未脱落	未脱落

/ 表示铁电极放入镀液后立刻置换

## 2.2 镀液 pH 值对镀层结合力的影响

HEDP(以 H<sub>4</sub>L 代表)是有机多磷酸, 镀液 pH 值不同, 其与铜离子形成的配合物形式存在较大差异<sup>[7, 14-15]</sup>, 进而影响金属离子还原行为及镀层结合力。图 2(a) 和 2(b) 分别给出了铁电极和铜电极在不同 pH 镀液中的开路电位-时间曲线; 表 2 为铁电极和铜电极在不同镀液中的稳定电位值。由图 2(a) 和 2(b) 可知, 铁电极和铜电极在镀液中的稳定

电位均随 pH 值升高而逐渐负移。表 2 显示 pH 值较低(7~8)时, 铜电极在镀液中的稳定电位较正, 铜电极和铁电极的电位差较大, 钢铁件在镀液中可形成肉眼可见的置换层; 提高镀液 pH 值, 两电极间的稳定电位差缩小, 但在 pH=9 时其数值仍略大。热震测试结果显示 pH=7~8 时镀层完全脱落, pH=9 时镀层仍有轻微脱落, 但 pH 达到 10 后镀层结合良好, 无任何脱落。

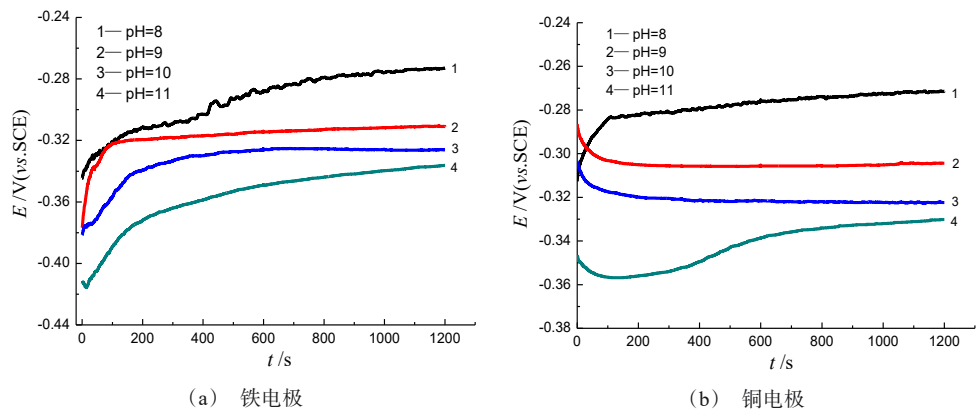


图2 铁电极和铜电极在不同pH值的镀液中的开路电位-时间曲线  
Fig.2 Open circuit potential-time curves of iron electrode and copper electrodes in the plating baths with different pH

表2 铁和铜电极在不同pH的镀铜液中的稳定电位及热震法测试结合力结果

Tab.2 Stable potential of Fe and Cu electrodes in the plating baths with different pH and the adhesion test results by thermal shock

pH值	7	8	9	10	11
$\varphi_{\text{Cu}}/\text{V}(\text{vs. SCE})$	-0.2340	-0.2624	-0.3044	-0.3224	-0.3302
$\varphi_{\text{Fe}}/\text{V}(\text{vs. SCE})$	/	-0.2730	-0.3111	-0.3261	-0.3362
$\Delta\varphi/\text{V}(\text{vs. SCE})$	/	0.0106	0.0067	0.0037	0.0060
镀层结合强度(热震法)	脱落	脱落	轻微脱落	未脱落	未脱落

/表示铁电极放入镀液后立刻置换

此外,图3给出了不同pH下镀液的阴极极化曲线。由图可知,随着pH增大,阴极极化曲线明显负移,此表明铜离子的还原阻力增大、铜配合物的络合形态更加稳定。研究证实,HEDP与铜离子之间主要发生反应(1)~(3),存在 $\text{CuL}^{2-}$ 、 $\text{CuHL}^-$ 和 $\text{CuH}_2\text{L}$ 三种主要络合形式,镀液pH值会显著影响铜配离子的存在形态<sup>[7, 14]</sup>。pH值升高,HEDP/Cu(II)的配位更加稳定, $\text{CuL}^{2-}$ 络合物比例升高<sup>[7, 15]</sup>,且 $\text{OH}^-$ 也可能部分参与铜的络合,理论上有助于降低游离铜离子含量;带负电荷的铜络合物集中在电极表面,进而造成铁电极的稳定电位负移,从而缩小了两电极间的稳定电位差,使得铜置换反应得以减缓甚至消除;同时,铜配合物越稳定,其放电还原阻化也越大,镀层结晶也可能更细致。此外,图3显示升高pH值也增大了析氢过电位,此有助于减少氢气泡、降低由气泡滞留在镀层表面而引起的孔隙。

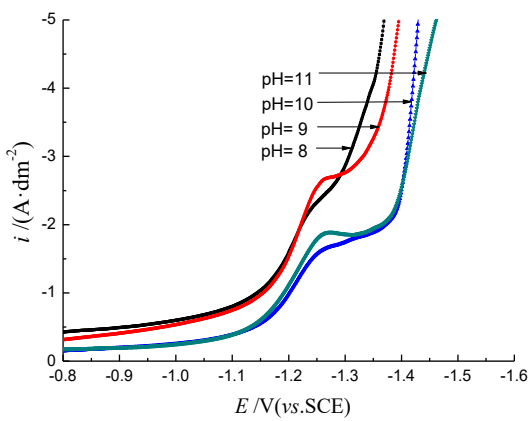
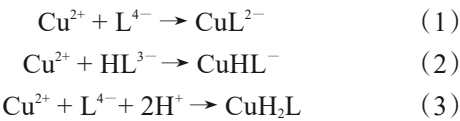


图3 不同pH值下镀液的阴极极化曲线  
Fig.3 Cathodic polarization curves of the plating baths with different pH

2.3 表面活性剂对镀层结合力的影响

电沉积体系中加入表面活性剂能够改善镀液润湿性能、提高镀层结合力<sup>[13, 16-18]</sup>。针对HEDP镀铜体系,分别研究十二烷基硫酸钠、脂肪醇类表面活性剂P及炔醇类表面活性剂H等对试样表面润湿性的影

响,结果见图4;同时,采用划痕仪半定量测定3种表面活性剂对镀层结合强度的影响,结见图5。

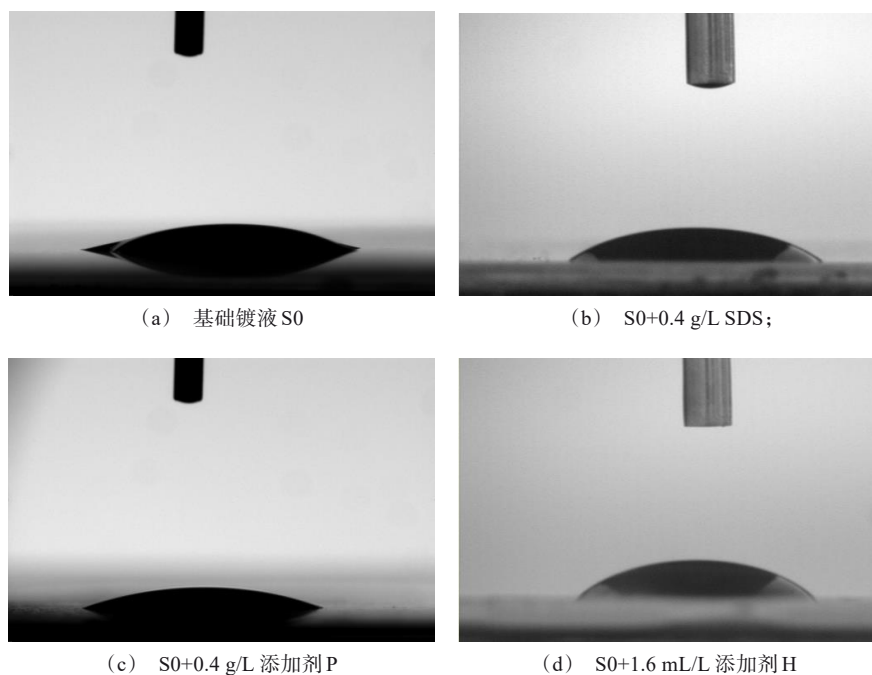


图4 含不同添加剂的镀液在镀铜层上的接触角

Fig.4 Contact angles of HEDP plating baths with different additives at the copper coating

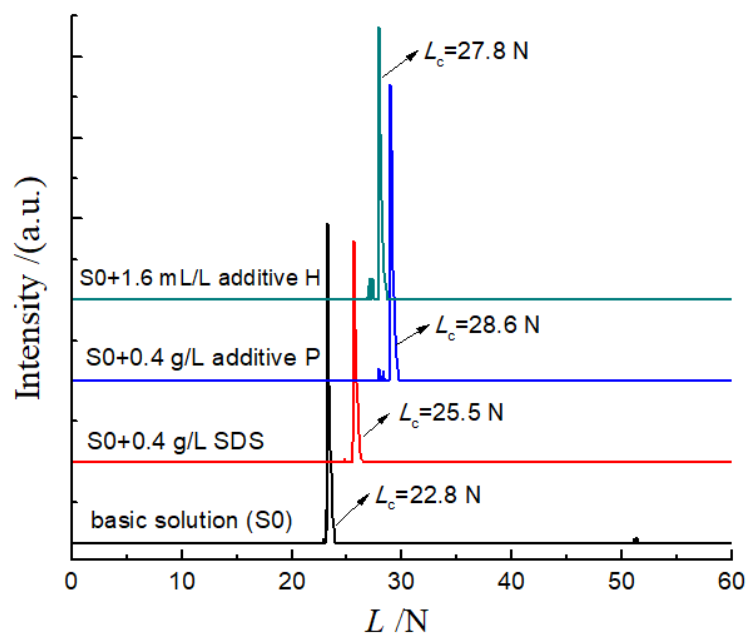


图5 在含不同表面活性剂的镀液中所获得镀铜的结合强度

Fig.5 Bond strength of copper coatings obtained in the plating baths containing different surfactants



由图4可知,基础镀液的润湿性略差,与试样的表面接触角为 $37.01^{\circ}$ ;表面活性剂的加入显著增强了镀液对阴极界面的润湿能力,镀液与试样之间的接触角明显缩小,但不同表面活性剂的润湿效果略有差异。相比而言,脂肪醇类表面活性剂P的润湿性能最好,含 $0.4\text{ g/L}$ 添加剂P的镀液与试样之间的接触角仅为 $17.61^{\circ}$ ;炔醇类表面活性剂H的润湿效果次之, $1.6\text{ mL/L}$ 添加剂H亦可使镀液与试样之间的接触角降为 $21.20^{\circ}$ 。

图5显示表面活性剂有效改善了镀层与基体之间的结合强度。基础镀液中所得铜镀层的结合力较差,划痕法测试时镀层在 $22.8\text{ N}$ 附近即发生开裂;镀液中加入表面活性剂后,镀层结合力明显改善,且脂肪醇类表面活性剂P表现更佳,在含添加剂P的镀液中所得镀层的临界载荷升至 $28.6\text{ N}$ ,此与镀液润湿能力的改善密切相关。此外,表面活性剂在电极表面的吸附也可阻碍金属配离子的放电过程,增大阴极极化,镀层结晶更细致<sup>[16-18]</sup>;细致镀层的缺陷更少、抵抗外物压入的能力也更强,故而结合力也相对更佳。

## 2.4 电流密度对镀层结合力的影响

电沉积过程中电流密度往往会影响金属离子的形核速率及镀层质量<sup>[8, 11, 13, 19]</sup>。论文分别研究了 $0.2$

$\text{A/dm}^2 \sim 2.0\text{ A/dm}^2$ 的电流密度对HEDP镀铜体系镀层外观及镀层结合力的影响,具体结果见图6和表3。由图6和表3可知,电流密度对电流效率、镀层外观及结合力有显著影响。电流密度为 $0.2\text{ A/dm}^2$ 时,HEDP镀铜体系的电流效率仅为 $63\%$ ,镀层沉积慢、结合力不佳,热震测试时镀层出现明显脱落。适当提高电流密度,HEDP镀铜体系的电流效率明显增加,电流密度为 $1.0\text{ A/dm}^2$ 时达到了最大值( $95\%$ ),且镀层结晶细致均匀。继续增大电流密度,电流效率有所下降; $2.0\text{ A/dm}^2$ 下所得镀层表面粗糙,出现了明显的“铜瘤”,镀层结合力也有所下降,热震测试时镀层出现轻微剥落。

研究认为电镀时起始电流密度的大小对钢铁件重新活化起重要作用,进而影响镀层结合力<sup>[8, 11, 20]</sup>。电流密度较小时( $0.2 \sim 0.5\text{ A/dm}^2$ ),阴极极化值不够,钢铁件在镀液中可能仍处于一定程度钝态,且此时电流效率不高,析氢严重,镀层致密性差,因此镀层结合力不佳。电流密度达到 $1.0\text{ A/dm}^2$ ,加在钢铁件上的阴极电位起到活化作用,钢铁件被还原成活化态,此时沉积上的铜层具有良好结合力。当电流密度达到 $1.5 \sim 2.0\text{ A/dm}^2$ 后,电流效率下降,沉积的部分铜层会出现枝晶或烧焦而容易从阴极上脱落,且“铜瘤”的出现也会降低镀层结合强度。

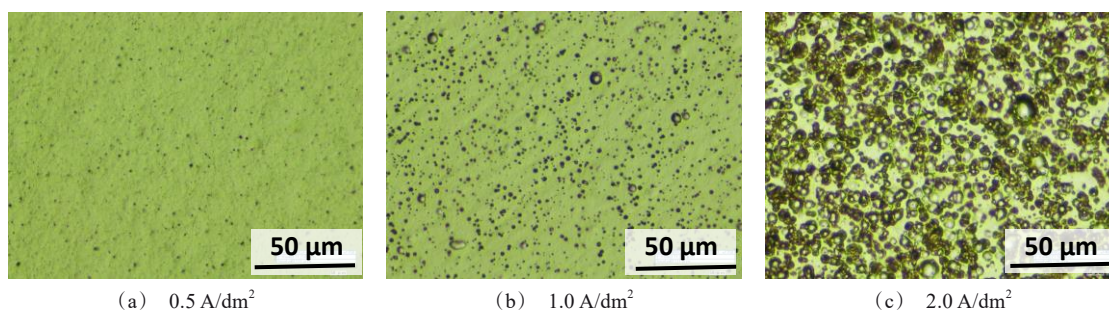


图6 不同电流密度下所得铜镀层的微观形貌

Fig.6 Micromorphology of copper coatings obtained under different current densities

表3 不同电流密度下的电流效率及镀层结合力

Tab.3 The current efficiency and the adhesion of coatings at different current densities

电流密度/ $(\text{A} \cdot \text{dm}^{-2})$	0.2	0.5	1.0	1.5	2.0
电流效率 $\eta_c/\%$	63	83	95	92	90
镀层沉积速度/ $(\mu\text{m} \cdot \text{min}^{-1})$	0.03	0.08	0.20	0.28	0.37
镀层结合强度(热震法)	脱落	轻微脱落	未脱落	未脱落	轻微脱落

## 2.5 讨论

综合分析可知,碱性 HEDP 镀铜体系中要获得结合良好的镀铜层必须要消除置换铜且要避免钢铁件钝化;提高铜络合物的稳定性、增大阴极极化过电

位、镀层结晶细致等是控制镀层结合力的核心;HEDP/ $\text{Cu}^{2+}$ 摩尔比、表面活性剂、pH 值、电流密度等是主要影响因素。图 7 给出了碱性 HEDP 镀铜体系镀层结合力控制关键示意图。

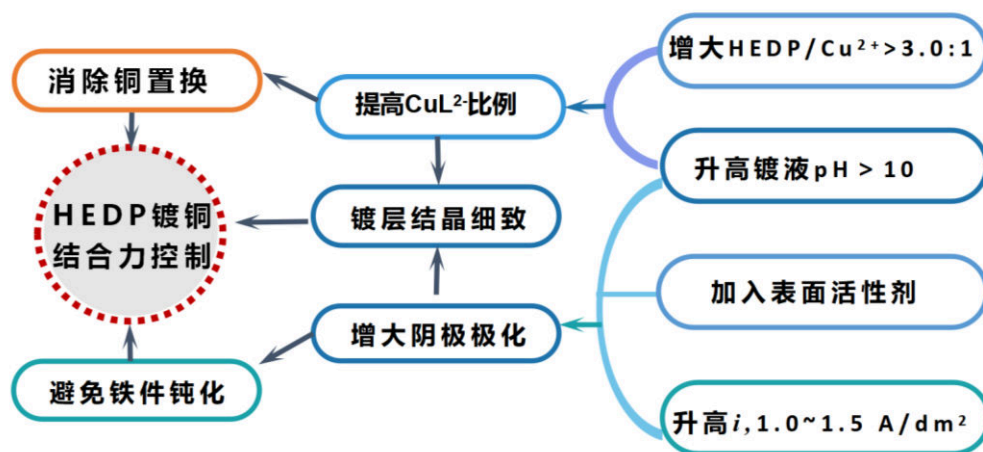


图 7 碱性 HEDP 镀铜体系镀层结合力控制关键示意图

Fig.7 Schematic diagram of control keys for the adhesion of copper coating prepared in alkaline HEDP plating system

HEDP/ $\text{Cu}^{2+}$ 摩尔比及 pH 值主要影响铜配离子的存在形态及稳定性。提高 HEDP/ $\text{Cu}^{2+}$ 摩尔比及 pH 值, $\text{CuL}^{2-}$ 络合物比例升高,且高 pH 值下  $\text{OH}^-$  也参与铜的络合,铜电极和铁电极的稳定电位差缩小,铜置换反应得以减缓乃至消除。HEDP/ $\text{Cu}^{2+}$ 摩尔比超过 3.0:1, pH 值大于 10, 镀层结合才良好。

表面活性剂、pH 值等对阴极极化有较大影响。脂肪醇类表面活性剂 P 能够显著改善阴极界面的润湿能力、增大阴极极化,略高的 pH 值 ( $>10$ ) 也可增大铜配离子放电还原阻化,此均有助于改善镀层结合力。电流密度大小也会影响阴极电位及钢铁件的表面状态。电流密度大于  $1.0 \text{ A/dm}^2$  时,阴极电位才足以使钢铁件被还原成活化态。上述因素的有效组合可以在钢铁件上获得结晶细致、结合良好的镀铜层。

## 3 结论

(1) 钢铁件的钝化及置换铜反应是影响 HEDP 镀铜层结合力的关键;HEDP/ $\text{Cu}^{2+}$ 摩尔比、表面活性剂、pH 值、电流密度等均为主要影响因素。

(2) HEDP/ $\text{Cu}^{2+}$ 摩尔比为 2.0:1 时,铁件上易产生置换铜,镀层结合力差;提高 HEDP/ $\text{Cu}^{2+}$ 摩尔比,铜电极和铁电极的稳定电位差缩小,铜置换反应减

弱,HEDP/ $\text{Cu}^{2+}$ 摩尔比超过 3.0:1 后镀层结合良好。

(3) 镀液 pH 值会显著影响铜配离子的存在形态;pH 为 7~8, 铜电极在镀液中的稳定电位较正,置换铜反应明显;pH 值升高, $\text{CuL}^{2-}$ 络合物比例升高,且  $\text{OH}^-$  也参与铜的络合,游离铜离子减少,铜置换反应得以消除;pH 达到 10 后,镀层结合良好。

(4) 表面活性剂可以增强镀液对阴极界面的润湿能力,阻碍铜配离子的放电过程、增大阴极极化,有效改善镀层的结合强度,且脂肪醇类表面活性剂 P 表现更佳。

(5) 电流密度大小会影响钢铁件的表面状态; $0.2\sim0.5 \text{ A/dm}^2$  时钢铁件在镀液中可能仍处于一定程度的钝态,且析氢严重,镀层结合力不佳; $1.0 \text{ A/dm}^2$  以上时阴极电位才足以使钢铁件被还原成活化态,铜层结合力良好;电流密度过高,电流效率下降,镀层出现“铜瘤”、降低结合强度。

## 参考文献

- [1] 秦足足, 李建三, 徐金来. 国内外无氰镀铜工艺研究进展[J]. 电镀与涂饰, 2015, 34(3): 149-152.
- [2] 邹忠利, 李宁, 王殿龙, 等. 钢铁基体无氰碱性镀铜的研究进展[J]. 电镀与环保, 2008, 28(2): 9-13.
- [3] 张志梁, 张迎. 钢铁基体无预镀直接强酸性镀铜工艺

- [J]. 材料保护, 2021, 54(7): 89-92.
- [4] 杨防祖, 蒋义锋, 田中群, 等. 无氰镀铜资讯[J]. 电镀与精饰, 2013, 35(11): 9-14, 46.
- [5] 叶成茁, 丁运虎, 徐九生, 等. 硫酸盐型滚镀厚铜研究[J]. 材料保护, 2021, 54(12): 111-114.
- [6] 方景礼. 钢铁件HEDP直接镀铜工艺开发30年回顾第二部分—HEDP碱性镀铜的性能与维护要点[J]. 电镀与涂饰, 2009, 28(10): 1-3.
- [7] 庄瑞舫. 羟基乙叉二膦酸电解液镀铜的研究和生产应用(I)—镀铜工艺和电沉积机理[J]. 电镀与精饰, 2012, 34(8): 10-13.
- [8] 庄瑞舫. 羟基乙叉二膦酸电解液镀铜的研究和生产应用(II)—镀液、镀层性能及镀液维护[J]. 电镀与精饰, 2012, 34(9): 12-16.
- [9] Gerasimenko A A, Kirvoruchko M P, Korzhavina V V. Enhancing the adhesion of copper electroplates to steel substrates cyanide-free alkaline baths[J]. Protection of Metals, 2000, 36(3): 285-288.
- [10] 袁诗璞. 钢铁件直接焦磷酸盐镀铜结合力不良的关键[J]. 电镀与精饰, 2009, 31(7): 18-20.
- [11] 冯丽婷, 刘清, 冯绍彬, 等. 提高羟基亚乙基二膦酸直接镀铜结合强度的研究[J]. 材料保护, 2007, 42(9): 1-3, 82.
- [12] 邱媛, 元泉, 杨志业, 等. 添加剂对HEDP镀铜溶液性能的影响[J]. 电镀与精饰, 2022, 44(5): 33-38.
- [13] 秦足足, 李建三, 徐金来. HEDP溶液体系无氰镀铜配方优化[J]. 电镀与涂饰, 2016, 35(7): 345-350.
- [14] Wada H, Fernando Q. Determination of formation constants of copper(II) complexes of ethane-1-hydroxy-1,1-diphosphonic acid with a solid state cupric ion-selective electrode [J]. Analytical Chemistry, 1971, 43(6): 751-755.
- [15] Li M G, Wei G Y, Li M, et al. Effect of HEDP on copper electroplating from non-cyanide alkaline baths [J]. Surface Engineering, 2014, 30 (10): 728-734.
- [16] 文庆杰, 彭华领, 稽海, 等. 表面活性剂对HEDP镀铜层致密度的影响[J]. 电镀与精饰, 2020, 42(3): 12-17.
- [17] 张鲜君, 廖志祥, 刘静, 等. 炔醇类添加剂对HEDP体系中铜电沉积行为的影响[J]. 电镀与涂饰, 2022, 41(13): 901-906.
- [18] Zheng J W, Chen H B, Cai W, et al. Mechanisms of triethanolamine on copper electrodeposition from 1-hydroxyethylene-1,1-diphosphonic acid electrolyte [J]. Journal of the Electrochemical Society, 2017, 164 (12): D798-D801.
- [19] 张骐, 张安琴, 骆晨, 等. 电流密度对5,5-二甲基乙内酰脲体系电镀银的影响[J]. 电镀与涂饰, 2021, 40(3): 183-186.
- [20] 冯绍彬, 商士波, 包祥, 等. 电位活化现象与金属电沉积初始过程的研究[J]. 物理化学学报, 2005, 21(5): 463-467.