

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2025.04.007

## HEDP 体系无氰镀铜的工艺参数和性能研究

高晓颖, 王浩军\*, 周雁文, 孟保利, 杨 蕾, 黄闻喜

(中航西安飞机工业集团股份有限公司, 陕西 西安 710089)

**摘要:** 采用羟基乙叉二膦酸体系的无氰镀铜槽液在 30CrMnSiA 基体上沉积镀铜层, 研究了电流密度、槽液温度和铜离子浓度对沉积速率、分散能力和镀层结合力的影响; 同时研究了电流密度对电流效率的影响, 温度对光亮区电流密度的影响; 同时研究了无氰镀铜和氰化镀铜在氢脆性能和疲劳性能上的差异。结果表明: 镀层沉积速率和电流密度、电镀温度和铜离子浓度呈正相关。在正交试验参数范围内, 电流密度对沉积速率的影响最大, 其次是温度, 最后是铜离子浓度; 在正交试验的参数范围内, 电流密度对镀液分散性的影响最大, 其次是温度, 最后是铜离子浓度; HEDP 电镀铜的电流效率在电流密度  $2 \text{ A/dm}^2$  时达到了最大值; 随着镀液温度升高, 光亮区域范围的电流密度逐渐增大, 温度为  $65^\circ\text{C}$  时, 半光亮区域的电流密度上限可达  $4.5 \text{ A/dm}^2$ ; 无氰镀铜和氰化镀铜对基材的氢脆性能和疲劳性能的影响几乎一致, 在可接受范围内。

**关键词:** 电镀铜; 羟基乙叉二膦酸; 正交试验; 疲劳性能; 氢脆性能

**中图分类号:** TQ153.2

**文献标识码:** A

## Research on process parameters and properties of non-cyanide copper plating in HEDP system

Gao Xiaoying, Wang Haojun\*, Zhou Yanwen, Meng Baoli, Yang Lei, Huang Wenxi

(AVIC Xi'an Aircraft Industry Group Company Ltd., Xi'an 710089, China)

**Abstract:** A cyanide-free copper plating bath was used to deposit a copper plating layer on a 30CrMnSiA substrate using a hydroxyethylidene phosphonic acid system. The effects of current density, bath temperature, and copper ion concentration on deposition rate, dispersion ability, and coating adhesion were studied; At the same time, the influence of current density on current efficiency and the influence of temperature on current density in the bright region were studied; At the same time, the differences in hydrogen embrittlement and fatigue performance between cyanide free copper plating and cyanide copper plating were studied. The results indicate that the deposition rate of the coating is positively correlated with current density, electroplating temperature, and copper ion concentration. Within the range of orthogonal experimental parameters, the current density has the greatest impact on deposition rate, which is actually temperature, followed by copper ion concentration; Within the parameter range of orthogonal experiment, current density has the greatest impact on the dispersion of plating solution, followed by

收稿日期: 2024-09-17

修回日期: 2024-10-26

作者简介: 高晓颖(1992—), 女, 博士, 高级工程师, email: nycious@163.com

通信作者: 王浩军(1971—), 男, 本科, 研究员级高级工程师, email: nycious@163.com

引用信息: 高晓颖, 王浩军, 周雁文, 等. HEDP 体系无氰镀铜的工艺参数和性能研究[J]. 电镀与精饰, 2025, 47(4): 42-49.

Gao Xiaoying, Wang Haojun, Zhou Yanwen, et al. Research on process parameters and properties of non-cyanide copper plating in HEDP system[J]. 电镀与精饰, 2025, 47(4): 42-49.

temperature, and finally copper ion concentration; The current efficiency of HEDP copper electroplating reaches its maximum value at a current density of  $2 \text{ A/dm}^2$ ; As the temperature of the plating solution increases, the current density in the bright area gradually increases. At a temperature of  $65^\circ\text{C}$ , the upper limit of the current density in the semi bright area can reach  $4.5 \text{ A/dm}^2$ ; The effects of cyanide free copper plating and cyanide copper plating on the hydrogen embrittlement and fatigue properties of the substrate are almost identical and within an acceptable range.

**Keywords:** electroplated copper; hydroxyethylphosphonic acid; orthogonal experiment; fatigue performance; hydrogen embrittlement performance

在航空工业中, 电镀铜层广泛用作钢铁、不锈钢等零件的导电镀层、中间镀层及化学热处理保护层<sup>[1-3]</sup>。氰化物体系电镀工艺由于镀液稳定、分散能力好、镀层结晶细致、工艺参数范围宽等优势, 一直被各航空制造企业使用<sup>[4-6]</sup>。然而, 氰化物对人体健康和生态环境危害巨大, 含氰电镀工艺已逐渐被列入淘汰行列, 因此研发新型环保镀铜工艺势在必行。经过数十年的发展, 目前已形成了羟基乙叉二膦酸(HEDP)、乙二胺四乙酸(EDTA)、焦磷酸盐等多种配位体系的无氰镀铜工艺<sup>[7-11]</sup>。其中, HEDP镀铜体系拥有50余年的研究历史, 研究证实该体系槽液性能稳定、深镀能力好、使用寿命较长, 可以直接在钢铁基体上施镀, 镀铜层平整光亮, 是一种很有前景的无氰镀铜体系<sup>[12-15]</sup>。国内外诸多学者也对HEDP镀铜体系进行了相关研究, 涉及主盐的选择、工艺条件的优化、添加剂的筛选、铜电沉积的电化学行为等各个方面<sup>[16-18]</sup>。

为探索工艺参数对HEDP体系电镀铜的影响以及HEDP体系电镀铜镀层和氰化镀铜镀层的性能差异, 本文选用30CrMnSiA为基体材料, 以电流密度、槽液温度和铜离子浓度为工艺参数, 设计3因素3水平正交实验, 研究上述工艺参数对镀铜液分散能力、沉积效率、电流效率和结合力的影响, 分析工艺参数对工艺性能和镀层性能的影响规律, 为后期实际生产应用提供理论基础。除此之外, 文章系统研究了无氰电镀铜和氰化电镀铜在钢铁基体表面氢脆性能和疲劳性能的差异, 为替代氰化电镀铜工艺提供数据支撑。

## 1 实 验

### 1.1 工艺流程

试验材料为30CrMnSiA钢, 尺寸为 $25 \text{ mm} \times 100 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$ , 工艺流程为: 碱除油—清水洗—酸活化—清水洗—无氰镀铜—清水洗—除氢。

本文选用30CrMnSiA为基体材料, 以电流密度、

槽液温度和铜离子浓度为工艺参数, 设计3因素3水平正交实验。

### 1.2 测试方法

#### 1.2.1 疲劳实验

按HB 5287《金属材料轴向加载疲劳试验方法》测定氰化镀铜及无氰镀铜后S-N曲线。试验频率为 $80 \sim 120 \text{ Hz}$ , 试验温度为室温, 环境为空气; 加载方式为轴向加载, 载荷为正弦波, 所用最小应力和最大应力之比 $R=0.1$ , 应力集中系数 $K_t=1$ 。采用成组法进行试验, 选取4~5个不同应力水平载荷(每组应不少于3根试样)、高周疲劳周次最高为1 000万次、置信区间在90%以上。

#### 1.2.2 氢脆实验

4340 钢氢脆性能评价均依据 ASTM F519《Standard Test Method for Mechanical Hydrogen Embrittlement Evaluation of Plating/Coating Processes and Service Environments》进行, 以评价本工艺镀层的氢脆性能。

#### 1.2.3 沉积速度

利用X射线荧光测厚仪测定30CrMnSiA试片表面的镀铜层厚度, 沉积速率=镀层厚度/电镀时间。

#### 1.2.4 分散能力

通过哈林槽试验测量无氰镀铜配方在不同电流密度下镀液的分散能力, 确定能得到最佳镀液分散能力的电流密度。哈林槽结构见图1, 在哈林槽中放两个尺寸相同的铜片做阴极, 在两个阴极之间放入一个阳极, 并使两个阴极与阳极的距离比为2:1。通过电镀10 min后测量远近阴极上沉积金属的增重, 再通过下面的公式计算溶液的分散能力。

$$T = \frac{K - \frac{M_{\text{近}}}{M_{\text{远}}}}{K - 1} \times 100\% \quad (1)$$

式中:  $T$ 为分散能力, %;  $K$ 为远阴极离阳极的距离与近阴极离阳极的距离之比;  $M_{\text{近}}$ 为近阴极上电镀后的增重, g;  $M_{\text{远}}$ 为远阴极上电镀后的增重, g。

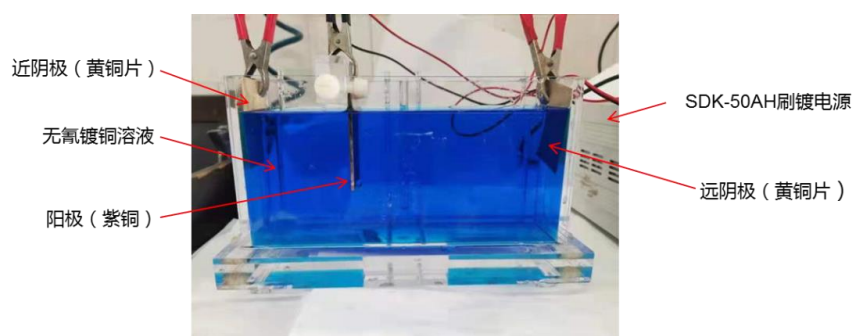


图1 哈林槽示意图

Fig.1 Schematic diagram of haring cell

### 1.2.5 镀层结合力

将试样用钳子夹紧，反复弯曲180°，直至基体金属30CrMnSiA折断；目视或在放大5倍的条件下检查断口，镀层不应与基体金属分离。

## 2 结果与讨论

### 2.1 沉积速率和结合力的分析

9组正交试验后的镀层沉积速率见表1。

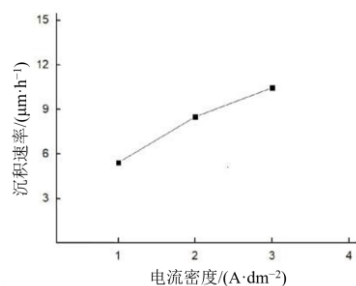
表1 镀层沉积速率正交分析

Tab.1 Orthogonal analysis of coating deposition rate

编号	电流密度/(A·dm <sup>-2</sup> )	温度/°C	铜离子浓度/(g·L <sup>-1</sup> )	沉积速率/(μm·h <sup>-1</sup> )	镀层结合力
1 <sup>#</sup>	1	40	12	3.90	合格
2 <sup>#</sup>	1	50	18	4.65	合格
3 <sup>#</sup>	1	60	15	7.74	合格
4 <sup>#</sup>	2	40	18	7.01	合格
5 <sup>#</sup>	2	50	15	9.14	合格
6 <sup>#</sup>	2	60	12	9.4	合格
7 <sup>#</sup>	3	40	15	7.78	合格
8 <sup>#</sup>	3	50	12	10.26	合格
9 <sup>#</sup>	3	60	18	13.4	合格
k <sub>1</sub>	5.43	6.23	7.85	—	—
k <sub>2</sub>	8.52	8.02	8.22	—	—
k <sub>3</sub>	10.48	10.18	8.35	—	—
极差 R	5.05	3.95	0.5	—	—
优水平	A3	B3	C3	—	—
主次顺序	A>B>C				

图2为不同电镀工艺参数与镀层沉积速率和镀层结合力之间的关系。由图2可知，在正交试验的电镀参数范围内，镀层的结合力均符合要求，断口处未出现镀层的基体剥离的现象。同时，由图2可知，镀层沉积速率和电流密度、电镀温度和铜离子浓度呈正相关。其中，镀层厚度和电流密度、铜离子浓度呈正相关，符合自然规律。随着温度升高，离子的扩散速度更快，因此导致沉积速率增加。通过正交试验研究电流密度、电镀温度和铜离子浓度对镀层沉积速率影响的大小。由表1可知，在正交试验参

数范围内，电流密度对沉积速率的影响最大，其次是温度，最后是铜离子浓度。



(a) 电流密度

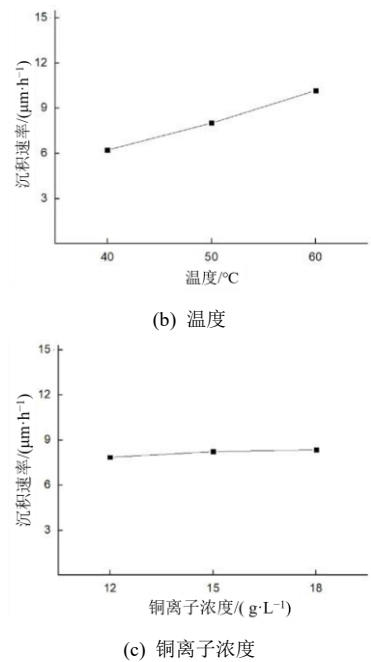


图 2 不同电镀工艺参数对沉积速率的影响趋势  
Fig.2 Trend of different electroplating process parameters on deposition rate

2.2 分散能力的分析

通过9组正交试验，研究了不同电流密度、不同温度和不同铜离子浓度下，镀液的分散能力，结果如表2所示。

表 2 镀铜溶液分散能力

Tab.2 Dispersion ability of copper plating solution

编号	电流密度 $/(A \cdot dm^{-2})$	温度 $/^{\circ}C$	铜离子浓度 $/(g \cdot L^{-1})$	分散能力
1#	1	40	12	63%
2#	1	50	18	76%
3#	1	60	15	78%
4#	2	40	18	84%
5#	2	50	15	87%
6#	2	60	12	89%
7#	3	40	15	71%
8#	3	50	12	73%
9#	3	60	18	75%
$k_1$	72%	73%	75%	—
$k_2$	87%	79%	79%	—
$k_3$	73%	81%	79%	—
极差 $R$	15%	8%	4%	—
优水平	A2	B3	C2/C3	—
主次顺序	A>B>C			

图3为不同电镀工艺参数与镀液分散能力之间的关系。由图可知，HEDP镀铜镀液的分散能力随着电流密度增大先增大后减少，电流密度在2 A/dm<sup>2</sup>时，镀液的分散能力达到最大值。同时由图3可知，随着温度的升高，HEDP镀铜镀液的分散能力呈增长趋势，但温度超过50 °C以后分散能力增幅减小。一般说来，镀液的分散能力是由电流在阴极表面分布情况决定，电解液温度的升高可以增加离子的活度，提高温度会增加镀液的电导，从而提高镀液的分散能力。同时，当电极反应的电化学极化较大时，受温度的影响较大，温度升高使超电压值下降，反应容易进行，而温度降低则可以增加电极的极化。同时，由图3可知，铜离子浓度对镀液的分散能力影响很小，变化也不明显。通过表2的极差 $R$ 可以看出，在正交试验的参数范围内，电流密度对镀液分散性的影响最大，其次是温度，最后是铜离子浓度。

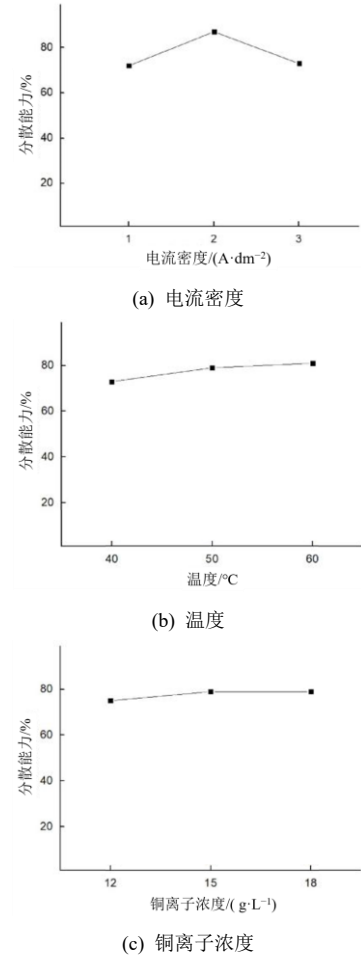


图 3 不同电镀工艺参数对镀液分散能力的影响趋势  
Fig.3 Influence trend of different electroplating process parameters on the dispersion ability of plating solution

2.3 不同电流密度下的电流效率

电流效率为实际镀层质量与理论镀层质量的比值。表3为HEDP镀铜电流密度对电流效率的影响,从表中得知,HEDP电镀铜的电流效率在电流密度2 A/dm<sup>2</sup>时达到了最大值(95%),在电流密度提高到2.5~3.0 A/dm<sup>2</sup>后电流效率下降,可能是由于沉积的铜出现枝晶或烧焦而容易从阴极上脱落。

表 3 电流密度对电流效率的影响

Tab.3 Influence of current density on current efficiency

电流密度 $D_k/(A \cdot dm^{-2})$	1.0	2.0	2.5	3.0
电流效率 $\eta_c/\%$	83	95	92	90

2.4 温度对光亮区电流密度的影响

在2 A电流强度下,选取不同的温度进行后续赫尔槽试验。由表4的试验结果可知,在2 A电流强度下,随着镀液温度升高,光亮区域范围的电流密度逐渐增大,温度为65℃时,半光亮区域的电流密度上限可达4.5 A/dm<sup>2</sup>。

表 4 温度对光亮区电流密度的影响

Tab.4 Influence of temperature on the current density in the bright region





参数	赫尔槽试片	适用电流 密度范围 $/(A \cdot dm^{-2})$
电流 2 A 时间 10 min 温度 50℃		0.2~2.8
电流 2 A 时间 10 min 温度 55℃		0.2~3.35
电流 2 A 时间 10 min 温度 60℃		0.2~3.8
电流 2 A 时间 10 min 温度 65℃		0.2~4.5

表4是在2 A电流强度下,不同温度得到的赫尔槽试片外观和结果,从表中可知,随着镀液温度升高,光亮区域范围的电流密度逐渐增大,温度为65℃时,半光亮区域的电流密度上限可达4.5 A/dm<sup>2</sup>。

2.5 4340 钢经过无氰镀铜和氰化镀铜后的氢脆性能

对10根空白试样进行抗拉强度测定,试验数据见表5,抗拉强度均值为2 540 MPa。按照抗拉强度的75%计算拉伸载荷为30 kN,用30 kN的载荷对氢脆拉伸试棒进行静力拉伸。用于氢脆实验的铜镀层厚度为30~40 μm。

表 5 空白试样抗拉强度数据

Tab.5 Blank sample tensile strength data

序列	直径/mm	抗拉强度/MPa
1	4.54	2 546
2	4.53	2 537
3	4.56	2 548
4	4.55	2 536
5	4.54	2 601
6	4.53	2 498
7	4.55	2 538
8	4.54	2 566
9	4.53	2 574
10	4.55	2 512
均值/MPa	2 540	

将经过无氰镀铜和氰化镀铜的4340钢试样在30 kN载荷下进行持久拉伸,6组试样在200 h内均未发生断裂,实验数据见表6,符合标准ASTM F519-

表 6 4340 钢经过无氰镀铜和氰化镀铜后试样氢脆试验数据

Tab.6 Hydrogen embrittlement test data of 4340 steel samples after cyanide-free copper plating and cyanide copper plating

试样 编号	表面处理工艺	试验载荷 /kN	持续时间 /h
1	氰化镀铜	30	>200
2		30	
3	无氰镀铜(高电流 1.3 A·dm <sup>-2</sup> )	30	>200
4		30	
5	无氰镀铜(低电流 0.6 A·dm <sup>-2</sup> )	30	>200
6		30	

2017a氢脆性能要求,试样氢脆性能合格。实验结果说明无氰镀铜工艺和氰化镀铜工艺对4340钢的氢脆性能影响几乎一致,在可接受范围内。

2.6 30CrMnSiNi2A 经过无氰镀铜和氰化镀铜后的疲劳性能

对经过氰化镀铜后的30CrMnSiNi2A试样,镀层厚度为8~12 μm,在650、700和750 MPa的应力加载下,测定三级应力下的旋转弯曲疲劳寿命,试样结果如表7所示;采用三参数模型进行S-N曲线曲线拟合,拟合结果如图4所示。通过升降法测定经过氰化镀铜的30CrMnSiNi2A的疲劳极限为595.0 MPa。

对经过无氰镀铜后的30CrMnSiNi2A试样,镀层厚度为8~12 μm,在650、700和750 MPa的应力加载下,测定三级应力下的旋转弯曲疲劳寿命,试样结果如表8所示;采用三参数模型进行S-N曲线曲线拟合,拟合结果如图4所示。通过升降法测定经过氰化镀铜的30CrMnSiNi2A的疲劳极限为579.2 MPa。

对比表7和表8的数据,氰化镀铜后试样和无氰

镀铜后试样的疲劳极限分别为595.0 MPa和579.2 MPa。从结果来看,经过无氰镀铜后30CrMnSiNi2A疲劳极限相比于经过氰化镀铜后的30CrMnSiNi2A疲劳极限降低了2.6%。

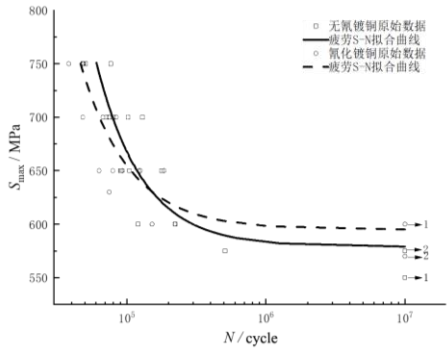


图4 30CrMnSiNi2A 试样经过氰化镀铜和无氰镀铜后的旋转弯曲疲劳试验拟合 S-N 曲线

Fig.4 Fitting of S-N curve for rotational bending fatigue test of 30CrMnSiNi2A sample after cyanide copper plating and cyanide-free copper plating

表 7 30CrMnSiNi2A 经过氰化电镀铜后疲劳性能实验结果

Tab.7 Experimental results of fatigue performance of 30CrMnSiNi2A after cyanide electroplating of copper

项目		最大应力/MPa	寿命/次	中值疲劳寿命/次
成组法	第一级	750	48 478	44 975
			38 275	
			49 028	
	第二级	700	84 038	67 208
			48 263	
			67 289	
			74 755	
	第三级	650	185 146	104 772
			122 177	
			63 271	
			125 233	
			92 974	
79 374				
升降法		630	74 895	疲劳极限 595 MPa
		600	1×10 <sup>7</sup>	
		600	221 299	
		600	152 071	
		570	1×10 <sup>7</sup>	
		570	1×10 <sup>7</sup>	

表 8 30CrMnSiNi2A 经过无氰电镀铜后疲劳性能实验结果

Tab.8 Experimental results of fatigue performance of 30CrMnSiNi2A after cyanide free copper electroplating

项目		最大应力/MPa	寿命/次	中值疲劳寿命/次
成组法	第一级	750	76 801	54 971
			50 584	
			48 609	
			48 355	
	第二级	700	80 060	93 310
			129 570	
			101 989	
			372 918	
			71 653	
	第三级	650	104 172	111 126
			178 095	
			90 016	
			91 313	
升降法		600	222 604	疲劳极限 579.2 MPa
		600	120 615	
		575	508 757	
		575	1×10 <sup>7</sup>	
		575	1×10 <sup>7</sup>	
		550	1×10 <sup>7</sup>	

根据氰化镀铜和无氰镀铜旋转弯曲疲劳试验拟合  $S-N$  曲线, 结果如图4所示。从图4可以看出, 经过氰化镀铜处理后疲劳试棒的  $S-N$  曲线与无氰镀铜处理后疲劳试棒的  $S-N$  曲线基本一致, 说明无氰镀铜工艺对基材疲劳性能的影响与氰化镀铜工艺对基材疲劳性能的影响相吻合。

### 3 结 论

采用羟基乙叉二膦酸体系的无氰镀铜槽液在 30CrMnSiA 基体上沉积镀铜层, 研究了电流密度、槽液温度和铜离子浓度对沉积速率、分散能力和镀层结合力的影响; 同时, 本文研究了电流密度对电流效率的影响, 温度对光亮区电流密度的影响; 此外, 研究了无氰镀铜和氰化镀铜在氢脆性能和疲劳性能上的差异, 主要结论如下。

(1) 镀层沉积速率和电流密度、电镀温度和铜离子浓度呈正相关。在正交试验参数范围内, 电流密度对沉积速率的影响最大, 其实是温度, 最后是铜离子浓度;

(2) 在正交试验的参数范围内, 电流密度对镀

液分散性的影响最大, 其次是温度, 最后是铜离子浓度;

(3) HEDP 电镀铜的电流效率在电流密度  $2 \text{ A/dm}^2$  时达到了最大值;

(4) 随着镀液温度升高, 光亮区域范围的电流密度逐渐增大, 温度为  $65^\circ\text{C}$  时, 半光亮区域的电流密度上限可达  $4.5 \text{ A/dm}^2$ ;

(5) 无氰镀铜和氰化镀铜对 4340 钢的氢脆性能影响基本一致, 在可接受范围内;

(6) 无氰镀铜工艺对基材疲劳性能的影响与氰化镀铜工艺对基材疲劳性能的影响一致。

### 参考文献

- [1] 王玥, 冯立明. 电镀工艺学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2018: 147.
- [2] 霍栓成. 镀铜[M]. 北京: 北京工业出版社, 2007: 109.
- [3] 沈品华. 现代电镀手册(上册)[M]. 北京: 机械工业出版社, 2010: 131-151.
- [4] 张允诚, 胡如南, 向荣. 电镀手册[M]. 北京: 国防工业



出版社, 1997: 1011-1012.

[5] 柳玉波. 表面处理工艺大全[M]. 北京: 中国计量出版社, 1996: 139-142.

[6] 秦足足, 李建三, 徐金来, 等. 国内外无氰镀铜工艺研究进展[J]. 电镀与涂饰, 2015, 34(3): 149-152.

[7] Krishnan R M, Kanagasabapathy M, Jayakrishnan S, et al. Electroplating of copper from a non-cyanide electrolyte[J]. Plating and Surface Finishing, 1995, 82(7): 56-59.

[8] 黄崴, 曾振欧, 谢金平, 等. HEDP 溶液体系镀铜添加剂的研究[J]. 电镀与涂饰, 2014, 33(3): 95-99.

[9] 杨防祖, 余嫋嫋, 黄令, 等. 亚硫酸盐/硫代硫酸盐体系无氰镀铜[J]. 电镀与涂饰, 2009, 28(3): 1-3.

[10] 杨防祖, 吴伟刚, 林志萍, 等. 钢铁基体上柠檬酸盐碱性无氰镀铜[J]. 电镀与涂饰, 2009, 28(6): 1-4.

[11] 杨防祖, 宋维宝, 黄令, 等. 钢铁基体酒石酸盐碱性无氰镀铜[J]. 电镀与精饰, 2009, 31(6): 1-4.

[12] 蒋义锋, 陈明辉, 杨防祖, 等. 新型钢铁无氰镀铜工艺及其应用[J]. 电镀与涂饰, 2012, 31(8): 7-10.

[13] 张志梁, 储荣邦. 钢铁基体直接强酸性镀铜工艺[J]. 表面工程与再制造, 2021, 21(2): 19-22.

[14] 何建平. 无氰电镀工艺的研究现状及解决问题的途径[J]. 电镀与涂饰, 2005, 24(7): 42-45.

[15] 方景礼. 电镀添加剂理论与应用[M]. 北京: 国防工业出版社, 2006: 280.

[16] 史塔古夫. 纳米电化学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2010: 84-100.

[17] 储荣邦, 关春丽, 储春娟. 焦磷酸盐镀铜生产工艺[J]. 材料保护, 2006, 39(10): 58-66.

[18] 毕晨, 刘定富, 曾庆雨, 等. 六种辅助配位剂对丁二酰亚胺体系无氰镀铜的影响[J]. 电镀与涂饰, 2016, 35(16): 829-833.

\*\*\*\*\*

\*上接 19 页\*

[13] 李文文, 丁良生, 艾云龙, 等. 铝合金阳极氧化膜的耐腐蚀性能[J]. 材料保护, 2015, 48(3): 46-51.

[14] 尤媛, 曲凤娇, 肖宝靓, 等. 铝合金阳极氧化膜封孔质量检验方法的对比研究[J]. 铝加工, 2019(4): 38-41.

[15] Yang Y, Bian Y, Gao Q, et al. Corrosion resistance study of Zn-Ni-B<sub>4</sub>C composite superhydrophobic coatings with hierarchical rough structure[J]. Applied Surface Science, 2023(622): 156882.

[16] Chen Y L, Wen X Y, Li H G, et al. Effects of deposition current density, time and scanning velocity on scanning jet electrodeposition of Ni-Co alloy coating[J]. Journal of Manufacturing Processes, 2023(101): 458-468.

[17] Zhu Y, Gu C Q, Wang J L, et al. Characterization and

corrosion behavior of Ni-Cr coatings by using pulse current electrodeposition[J]. Anti-Corrosion Methods and Materials, 2023, 70(5): 236-242.

[18] 师超, 李嘉浩, 王荣祥, 等. 不同偏压对 45#钢电弧离子镀铝层耐腐蚀性能的影响[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2024, 44(2): 323-334.

[19] 刘钟书, 刘纯, 迟霖, 等. 铝合金表面植酸转化膜的制备及耐腐蚀性能研究[J]. 电镀与精饰, 2023, 45(11): 54-59.

[20] Bhat R S, Balakrishna M K, Parthasarathy P, et al. Structural properties of Zn-Fe alloy coatings and their corrosion resistance[J]. Coatings, 2023, 13(4): 772-782.