

369734

非金属刷镀技术

梁志杰 魏孝信 马世宁 臧永华 编著



机械工业出版社

前言

随着科学技术和工业生产的不断发展,各种工程塑料、玻璃、陶瓷、石英、木材等非金属材料的应用越来越广泛。但是,由于非金属材料存在着不导电、不导热、有的不耐磨、不美观等特点和不足,所以限制了它们的应用范围。现在,非金属刷镀技术可以用擦拭的形式,在种类众多的非金属上材料刷镀沉积金属层,以满足不同材料制品的特殊要求。非金属刷镀技术所用设备简单,工艺灵活方便,可以在现场刷镀大型非金属制品,表面可刷镀数十种金属镀层。由于这些特点使该技术得到了很快的发展。在工艺美术、灯具、建筑装饰、仿古艺术品以及军事工业、尖端科学等领域获得了成功的应用,在国内外愈来愈受到人们的重视。

为反映非金属刷镀技术的现状,扩大应用范围,进一步推动非金属刷镀技术的传播与发展,使之在社会发展中发挥更大的作用,我们将多年来从事这项技术的研究、应用成果和经验进行收集总结,并参考了国内外很多专家的著作,引用了不少数据,编写成册,献给读者。我们希望这本书的出版能对从事刷镀、电镀、装璜、美术、仿古工作的科技人员有所裨益。

本书深入浅出地阐述了非金属刷镀的基本原理、设备、溶液和典型材料刷镀工艺,对非金属刷镀的关键——镀前处理与金属化以及各道工序中应注意的问题作了详细的介绍。对溶液配方进行了精选,介绍的都是应用比较成功的配方,以免不负责任地将读者引入歧途。对镀层质量的检验、废水处理、

车间的设计也作了介绍。书中还用一定篇幅以问答形式介绍了非金属刷镀的一些基本常识,并结合我们的实际经验,回答在实际工作中的一些问题,还附录一些常用的图表,以备查阅。

本书由梁志杰、魏孝信、马世宁、臧永华编著,朱敏、李文实、张风华参与了部分编写、试验及整理工作。在开发非金属刷镀技术和本书的编写过程中均受到徐滨士教授、刘世参副教授的关心、指导和工艺教研室各位成员的多方协助,在此表示衷心的感谢。

作 者

1993 年 1 月

目 录

前言

第一章	非金属刷镀技术概论	1
第一节	什么是非金属刷镀技术	1
第二节	非金属刷镀技术的特点及应用范围	3
第三节	非金属刷镀技术的基本工艺过程	7
第四节	非金属刷镀镀层的结合机理	7
第二章	非金属刷镀设备	12
第一节	喷砂设备	12
第二节	抛光设备	14
第三节	化学处理设备	16
第四节	刷镀设备	17
第五节	其它辅助设备	18
第三章	非金属刷镀溶液	22
第一节	除油溶液	22
第二节	粗化溶液	24
第三节	中和、还原与浸酸溶液	27
第四节	敏化溶液	28
第五节	活化溶液	30
第六节	还原或解胶溶液	37
第七节	化学镀溶液	39
第八节	金属刷镀溶液	56
第九节	着色溶液	62

第十节	水洗处理工艺	66
第四章	非金属材料表面金属化工工艺过程	72
第一节	除油工艺	72
第二节	粗化工艺	73
第三节	敏化工艺	77
第四节	活化工艺	79
第五节	化学镀工艺	82
第五章	典型非金属材料的刷镀工艺	90
第一节	ABS 塑料刷镀工艺	90
第二节	聚丙烯塑料的刷镀工艺	93
第三节	聚四氟乙烯塑料的刷镀工艺	97
第四节	尼龙(聚酰胺)的刷镀工艺	99
第五节	聚碳酸酯塑料的刷镀工艺	101
第六节	聚甲醛刷镀的预处理工艺	102
第七节	其它热塑性塑料刷镀的前处理工艺	103
第八节	酚醛塑料的刷镀工艺	104
第九节	环氧塑料的刷镀工艺	106
第十节	其它非金属材料的刷镀工艺	107
第六章	非金属刷镀镀层缺陷分析及处理方法	111
第一节	镀层缺陷分析及处理方法	111
第二节	不良镀层的退除	114
第七章	非金属刷镀镀层性能测试方法	116
第一节	镀层厚度的测量	116
第二节	镀层结合强度的测试方法	120
第三节	镀层表面接触电阻的测定	122
第四节	镀层光亮度的测定	124
第八章	非金属刷镀车间设计	126
第一节	车间位置选择	126
第二节	车间平面布置	126

第三节	车间的进排气及采暖	127
第四节	车间供电、上下水设施	127
第五节	工艺流程布置	128
第九章	非金属刷镀废水处理	129
第一节	酸碱废水的处理	129
第二节	气浮法处理混合废水	130
第三节	单金属废水处理	133
知识问答		137
参考文献		233

第一章 非金属刷镀技术概论

第一节 什么是非金属刷镀技术

一、非金属刷镀技术定义

非金属刷镀技术是先用某种表面处理工艺,在非金属材料表面上施加一层金属或非金属导电层,然后在其表面导电层上用电刷镀工艺刷镀所需要的金属镀层,从而达到耐磨、防腐、装饰等目的。

非金属刷镀技术是电刷镀技术与其它表面处理技术相结合的产物,是两种以上表面技术在非金属材料表面复合应用的新进展。非金属刷镀技术与电刷镀技术的主要不同之处在于,非金属刷镀包含了材料表面金属化(或导电化)这一重要过程。

二、非金属材料表面金属化的发展

非金属材料表面金属化,在我国有悠久的历史。自从我国发明炼金术后,古代的能工巧匠就知道把黄金制成薄如蝉翼的金箔,贴在非金属制品的表面,使其显出金属的光彩。在一些古刹里,一尊尊金面修身的大佛就是非金属材料表面金属化的杰作。我国古代的镏金技术,更是独具匠心。他们把熔解在水银里的金子,用刷子涂在非金属或金属器物的表面,晾干后用炭火烘烤,再用玛瑙轧光,一般重复三次就可获得金光灿灿的效果。

在国外,人们在开罗和巴格达的博物馆里发现,出土文物

中就有陶瓷表面金属化的样品。

古人把非金属材料金属化,主要用于表面装饰,使用的是塑性及延展性好的软金属,如金、银、铜、锡等。工艺方法和金属品种都比较少。而现在,随着现代科学技术的发展,在非金属材料表面上沉积金属层的方法很多,归纳起来主要有以下几种:

1. 烧结渗银法 把氧化银和其它一些物质的混合物做成银浆,把银浆涂到非金属材料的表面上,经高温处理后氧化银分解为金属银层,滞留在非金属材料表面上,达到表面金属化的目的。

2. 金属粉末喷涂(或线材喷涂) 利用燃气或电能把金属粉末或线材加热熔化,再用高压气体把熔化的金属喷涂到非金属材料表面,形成表面金属层。

3. 真空镀膜 真空镀膜也称真空蒸发。把金属在真空中加热,使之蒸发、气化,然后沉积在非金属表面,形成一层金属膜。

4. 溅射镀膜 溅射镀膜和真空镀膜一样,都属物理气相沉积。在一定真空度下,从阳极上施以高电压,用高电压产生的荷能粒子轰击阴极上的金属靶材,使轰击下来的金属离子溅射到非金属材料表面上沉积成膜。

5. 喷涂导电胶 把金属粉末、粘接剂和溶剂混合成粘稠状液体,喷射或刷涂在非金属材料表面,并使其固化,形成表层导电膜。根据需要,也可用石墨粉代替金属粉末。

6. 化学镀 首先用化学方法在非金属材料表面制备表面催化膜层,然后将其置于含有镀层金属离子的溶液中,通过氧化还原反应,获得金属镀层。

根据粗化、敏化、活化的材料和工艺方法不同,化学镀有

多种方法。这里不多赘述。

上述方法如图 1-1 所示：

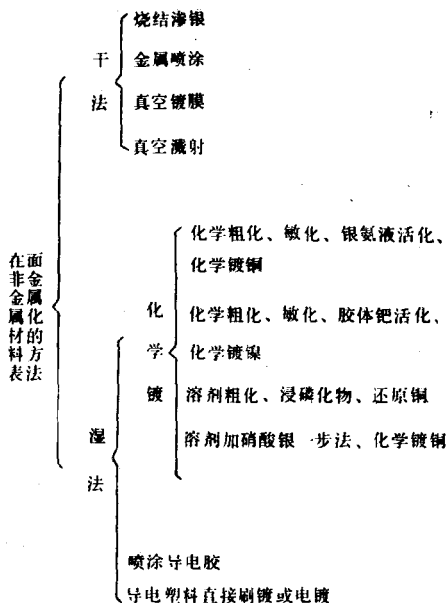


图 1-1 在非金属材料表面金属化的方法分类

第二节 非金属刷镀技术的特点及应用范围

一、非金属刷镀技术的特点

如前所述,非金属刷镀技术由非金属材料表面金属化技术和电刷镀技术两部分内容组成。两者的有机结合,拓宽了两者各自的应用范围,为表面处理技术增添了新鲜内容。电刷镀技术的设备特点、镀液特点、工艺特点、镀层特点,在电刷镀技术的专著里,已进行了详细的阐述,这里重点谈谈非金属材料表面金属化的特点。

1. 非金属材料表面金属化方法繁多,原理、材料、工艺、设备各异,可根据不同基体材料,不同的工作要求,选用不同的表面金属化方法。

从方法上看,有干法和湿法。所谓干法,实际上是将固态金属转移到非金属材料表面;所谓湿法,是将液态中的金属或金属离子转移到非金属材料表面。

从原理上看,有热喷涂,有物理气相沉积,有化学氧化还原反应,有粘接等。

从材料上看,有固体材料和液体材料。固体材料有粉末、线材和金属块;液体材料有机械混合物,也有化合物,种类很多。

从工艺上看,有喷、涂、镀、烧、蒸发、溅射。利用蒸发、溅射、烧结等方法时,工件大小受设备尺寸的限制,多用于小件。而用喷涂、粘胶、化学镀等方法时,则工件大小不受限制,多用于大件。

从设备上,多为固定式设备。有的复杂、有的简单。干法需用热源或电源,湿法则不需要。

2. 非金属材料表面金属化的目的是为后续进行的电刷镀或电镀作准备,只需表面金属化层导电良好,就达到了主要目的。因此,表面金属化层很薄,厚度一般为几个微米。应当指出的是,虽然表面金属化层很薄,但它起着电刷镀底层的重要作用,除导电良好外,还必须与基体结合良好,表面层致密,表面粗糙度值较小。

3. 从非金属材料表面金属化层形成的过程来看,金属化层与基体的结合机理主要是机械结合。随着金属化工艺的不同,分别伴有一定的扩散、固溶或化学作用。因此,非金属刷镀镀层的结合强度远小于金属刷镀镀层与基体的结合强度。在

制备金属化膜层时,要特别注意从各个环节采取提高结合强度的措施。

二、非金属刷镀技术的应用范围

非金属刷镀技术既然是金属刷镀技术在非金属材料领域里的延伸,那么,它的应用范围除了金属刷镀技术原有的应用范围之外,还应有更广阔的应用领域。但是,由于非金属刷镀技术问世的时间还不长,有很多应用领域尚未开发,或刚开始应用尚未得到实践的检验。因此,这里只进行抛砖引玉式的介绍,更多的应用,还要靠读者去开拓、去实践。

1. 非金属刷镀的基体材料 毋庸置疑,非金属刷镀所用的基体材料必然是非金属材料。在实际应用中,主要有以下非金属材料:

瓷器、陶器、玻璃、石器、水泥制品、石膏制品、各种塑料、木器、竹器、石墨等。凡是能进行表面金属化或导电化处理的材料,都可进行非金属刷镀。

2. 非金属刷镀技术的应用范围及应用举例

(1) 表面装饰 在建筑行业里,已成功地应用了非金属刷镀。一些大型建筑门前的字号、单位名称,往往请知名书法家题写,然后制作悬挂,以壮景观。但是制作起来是颇费周折的。用金属制作,机械加工十分困难,而用木材、塑料或水泥制作就容易的多,制成后进行非金属刷镀即可获得金碧辉煌的效果。

在座落于芦沟桥畔的中国人民抗日战争纪念馆中,每一部分开始的标题,都用醒目的大字表示出来,这些字都是用塑料板线切割而成,然后再用非金属刷镀镀成古铜色,与整个馆的气氛相融洽,显得格外庄严肃穆。馆内正厅的“义勇军进行曲”,全部歌词也是用同样方法制成的。

号称世界八大奇迹之一的临潼秦兵马俑和铜马车,早已被人瞩目,去那里旅游的中外宾客,谁不想带几个兵马俑和几架铜马车仿制品回去与家人、朋友共欣赏。无奈当地农民用粘土烧制的仿制品,艺术效果不好。而同样材料经非金属刷镀处理后的兵马俑和铜马车,青铜色上泛着绿锈,犹如刚从地下出土的一样,放在家里成了上乘的艺术鉴赏品。在美国,一些华侨在餐馆的门前,放上一尊兵马俑,用以显示中国特色,吸引食客。

现在,人们用非金属刷镀制作的各种工艺品,如万里长城、乌龙戏珠、马踏飞燕、浴女出水、飞天及观音菩萨、释迦牟尼像等,颇受中外宾客青睐,成了社会交往的高级礼品。

(2)改变非金属材料的焊接性 非金属材料是不能钎焊的。在一些新型电子设备里,为了节约金属材料、减轻重量或简化生产工艺,常采用塑料生产一些零部件(如接线柱接点),然后在塑料表面进行金属化,再刷镀或电镀金属导电层。这样就克服了塑料不能钎焊引线的不足。在某些电容器里,采用烧结渗银使瓷片表面导电,即费工又费钱。采用非金属刷镀铜、银、镍,可节约大量白银。在镀后的瓷片表面钎焊引出线极其方便。

(3)使非金属材料具有导电性 大多数非金属材料有很好的绝缘性能,为了使其局部导电,可采用非金属刷镀。如大量使用的印刷线路板,在板上局部线路发生断裂时,可用非金属刷镀进行修补。电子仪器的塑料外壳,如在壳内壁上刷镀一层金属镀层,利用金属镀层的导电性能起到良好的屏蔽作用,防止外部电磁波对仪器的干扰。

(4)使非金属材料具有导磁性 非金属材料本身没有导磁性能,如果在塑料上镀上镍钴或镍铁合金等磁性材料,就可

作为电子计算机中的磁性记忆元件,也可用于通讯设备中的微波电子器件上。

(5)提高非金属材料的表面耐磨性 很多非金属材料具有重量轻、制造容易等优点,但也有表面缺乏金属光泽、不耐磨等缺点。如一些家用电器及仪表设备上的零件,可用塑料制造,然后在其表面镀上一层金属镀层,这样既有金属光泽,又提高了耐磨性,而且易于擦拭清洁。

(6)提高抗老化、抗溶剂腐蚀性能 某些塑料的耐光照性能较差,在光照下极易老化;还有些塑料易被有机溶剂溶解或侵蚀;木材、竹器在湿度大的空气中易吸潮腐烂、变形,这都是非金属材料自身的缺点,如在其外部镀上金属镀层,就可延长使用寿命,提高耐用度。

第三节 非金属刷镀技术的基本工艺过程

非金属刷镀技术的基本工艺过程见图 1-2。

第四节 非金属刷镀镀层的结合机理

非金属刷镀实质上是把金属与非金属这两种性质完全不同的材料,用物理、化学、电化学的方法结合在一起,形成一种新型复合材料。由于这种复合材料有广阔的应用范围,因而镀层与基体的结合强度就显得十分重要。为了获得镀层与基体的牢固结合,必须对镀层与基体的结合机理进行研究。

如前所述,非金属刷镀技术由非金属材料表面金属化和电刷镀两部分工艺组成,这两部分的结合机理有明显的不同,前者是金属与非金属材料的结合,后者是金属与金属材料的结合,我们将分别予以阐述。由于结合机理涉及内容广泛,影响因素复杂,而目前对结合机理的研究尚未十分透彻,因此,

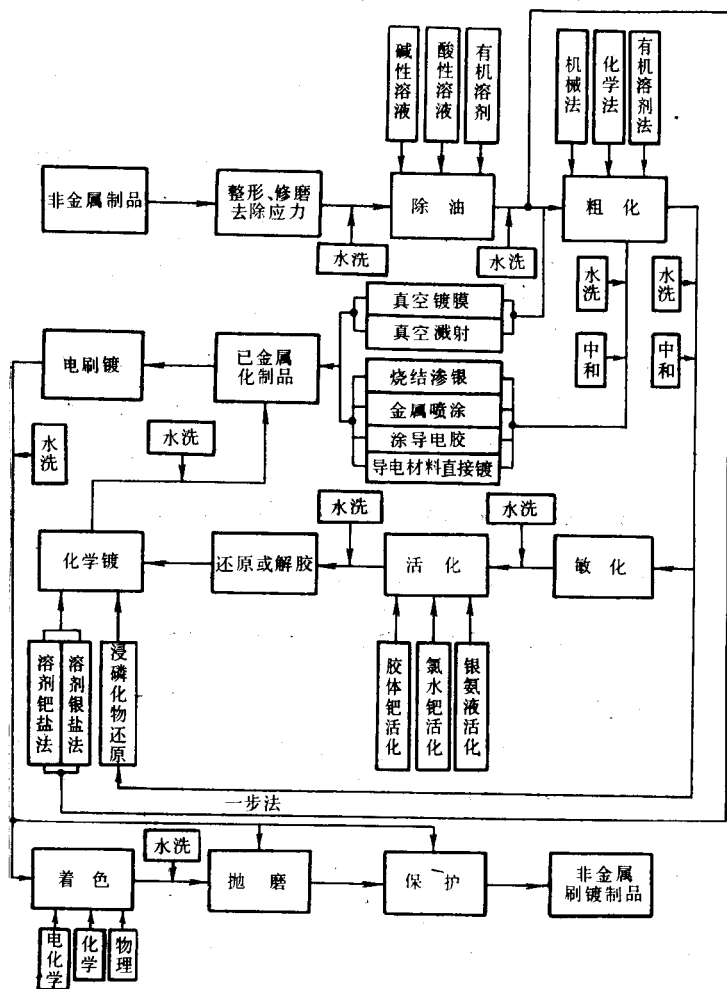


图 1-2 非金属刷镀技术的基本工艺过程流程图

这里只作简要的介绍。

一、金属化层与非金属材料基体的结合机理

由于非金属刷镀技术可刷镀的非金属材料范围很广、品种繁多,而不同非金属材料表面金属化的方法也不尽相同。因此,它们的结合机理既有相同之处,也有不同之点。

1. 机械结合是金属化层与基体结合的主要形式和共同特点 尽管非金属材料表面金属化的方法很多,但其基本工艺都经过除油和粗化处理。除油可提高工件表面的清洁程度,防止油污影响金属化层与基体的结合。粗化则是人为地提高工件表面粗糙度,增加金属化层与基体的接触面积,使金属能沉积到基体粗化表面的微坑里,起到机械镶嵌作用。无论是机械粗化、化学粗化或有机溶剂粗化都是为了达到这个目的。只不过针对不同的非金属材料特点;采用不同的粗化方法而已。有时还可把两种粗化方法同时用于一个工件。

例如,对陶瓷材料常用机械粗化或机械粗化后再化学粗化。机械粗化可用喷砂、打磨、滚磨等方法造成一定的表面粗糙度,其中以液体喷砂效果较好。而对工程塑料则常用化学粗化。化学粗化是利用粗化液中强酸、强氧化性物质对塑料的刻蚀溶解作用,在塑料表面腐蚀出很多微坑,同时也增加塑料表面的化学活性。例如,ABS塑料中的B组分丁二烯被粗化液中的硫酸溶解后,形成无数个分布均匀的微坑,其微坑的形状即是丁二烯颗粒的形状,直径约为 $(0.2\sim 1)\mu\text{m}$,在这么多微坑内沉积上金属层后,就能形成无数个微镶嵌点,能获得较好的机械结合效果。又例如,对聚丙烯塑料可先用有机溶剂粗化(实质是对聚丙烯塑料表面进行溶胀,去掉表面无定形部位),再用化学粗化,可获得最佳粗化度,有利于提高结合强度。

2. 化学结合是某些非金属材料与金属化层结合的重要形

式,能否获得化学结合效果,因材料而异。某些非金属材料,例如塑料,在化学粗化后增强了表面活性,经氧化还原作用生成极性基因,这些极性基因与金属化层产生化学结合力,可以提高金属化层与基体的结合强度。应当指出,不是所有经过化学粗化的材料都能产生化学结合效果,只有那些能激发表面化学活性的材料,才能获得化学结合效果。

3. 热扩散作用有利于金属化层与基体的结合 用干法实现非金属材料表面金属化时,不论是烧渗、喷涂,还是镀膜、溅射都是在一定温度下进行的。在较高温度作用下,金属化层分子运动加剧,向基体材料表面扩散,也在一定程度上提高了金属化层与基体的结合强度。

综上所述,金属化层与基体的结合机理,主要是机械结合。其次,根据不同材料又辅以化学结合或扩散结合。因此,从理论上讲,金属化层与基体的结合强度,不可能太高,既达不到冶金结合强度,也超不过电化学结合强度。这就要求我们,在生产中,从各个环节注意影响结合强度的因素,采取提高结合强度的措施。在使用中,注意环境和工作条件,正确选择应用场合。

二、电刷镀层与金属化层的结合机理

1. 电化学结合是电刷镀层与金属化层结合的主要形式 在电刷镀技术的专著里,关于电刷镀层与金属材料基体的结合机理,已有详尽的叙述。在非金属刷镀技术里,只要非金属材料表面金属化工序完成后,在随后的工序中就如同在金属材料基体上刷镀一样。因此,刷镀层与金属化层的结合机理,就和电刷镀层与金属基体结合的机理一样,是以电化学结合为主要形式,以机械结合为辅助形式。所谓电化学结合,是指在电场的作用下,电刷镀溶液中的金属离子在阴极(非金属材料

料的金属化层)上获得电子,还原成金属原子,并在金属化层上沉积结晶,形成镀层。如果刷镀层金属与金属化层金属原子晶格常数相近,原子点阵形式相同或有相同的面,那么在这两种金属的界面上就会发生原子的互相扩散,即刷镀层的金属原子进入金属化层的金属晶格点阵中去,金属化层的金属原子进入刷镀层金属晶格的点阵中去,这样就在两层金属的界面处形成一层很薄的固溶体区,使两层金属达到部分金属键的结合。

2. 机械结合是电刷镀层与金属化层结合的重要形式 在电刷镀中的活化工序,金属化层在电化学刻蚀和化学腐蚀的作用下,会形成无数微坑,刷镀过程中,金属原子沉积在微坑中,形成无数的微镶嵌点,有利于提高结合强度。

总之,非金属材料基体与金属化层的结合强度是非金属刷镀质量的关键,而粗化工序又是金属化质量的关键。