

非金属材料表面化学镀中活化工艺的改进及发展方向

秦铁男, 马立群, 刘敏基, 袁亮, 丁毅

(南京工业大学材料科学与工程学院, 南京 210009)

摘要: 介绍了国内外对非金属材料表面化学镀前的传统活化工艺诸多改进, 并着重叙述了非贵金属催化在非金属材料表面化学镀前处理中的研究和应用。气相沉积活化、光化学活化和超声活化作为先进的活化技术, 在改善活化效果、提高活化效率等方面的优势必将使其成为今后非金属材料表面化学镀活化工艺的重要发展方向。

关键词: 非金属材料; 化学镀; 活化; 非贵金属; 超声

中图分类号: TG153.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1007-9289(2010)01-0069-06

Improvement and Developing Direction of Activation Technology for Electroless Plating of Nonmetallic Materials

QIN Tie-nan, MA Li-qun, LIU Min-ji, YUAN Liang, DING Yi

(School of Materials Science and Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009)

Abstract: In this paper, the improvement of traditional activation technology for electroless plating on the nonmetallic materials was introduced. The research and the applications of non-noble metal activation technology in the pretreatment of electroless plating on nonmetallic materials were emphasized. Vapor deposition activation, photochemical activation and ultrasonic wave activation have been seen as the advanced activation technology, whose advantages in the aspects of improving activation effect and increasing activation efficiency will certainly make them to be the important developing direction of activation technology for electroless plating of nonmetallic materials in the future.

Key words: nonmetallic materials; electroless plating; activation; non-noble metal; ultrasound

0 引言

化学镀是一种在无外加电流的情况下, 利用还原剂将溶液中的金属离子在基体表面的自催化作用下还原成金属进而沉积在基体表面的表面处理技术^[1]。从1944年Brenner A和Riddell G首次开发出可实际应用的化学镀液至今, 化学镀技术在这六十多年里取得了很大的发展, 日渐成熟, 目前已广泛应用于微电子、航空航天、汽车制造、能源、材料等领域。特别是对非金属材料的表面处理, 如集成电路板的金属化^[2]、金属/陶瓷复合粉体的制备^[3]、非金属材料电磁屏蔽性能的改善^[4]及提高燃料电池材料的离子电导率^[5]等方面, 化学镀技术以其良好的镀覆效果、简单的操作工艺及低廉的成本得到人们的青睐。

非金属材料因其表面对各类化学镀反应均无催化活性, 而被视为典型的难镀基材。因此, 针对非金属材料的化学镀需要对其表面进行特殊的预处理, 使其基体表面具有化学镀所需的催化活性, 从电化学本质上来说, 就是使其基体表面能够提供到达或超过被镀金属的析出电位^[6]。预处理的步骤通常包括: 基体→除油→粗化(亲水性处理)→(敏化)→活化。其中, 敏化、活化工艺是整个化学镀过程中最为关键的一步, 它直接关系到化学镀能否进行、镀液是否分解、镀层覆盖率的高低及镀层与基体的结合力是否良好, 也是非金属材料表面化学镀研究的重点^[7-9]。非金属材料的活化方法有很多, 如胶体活化法、气相沉积法、光化学活化法、分子自组装活化法等, 文中结合国内外的相关文献及专利, 介绍该领域的研究进展, 并着重阐述国内外的学者对传统活化工艺的诸多改进。

收稿日期: 2009-11-13; 修回日期: 2009-12-10

作者简介: 秦铁男(1985—), 男(汉), 辽宁鞍山人, 硕士研究生。

1 非金属材料表面化学镀中传统的活化工艺

非金属材料化学镀使用最早的活化工艺是敏化-活化工艺, 又被称为两步活化法。即将粗化或亲水化处理过的基体表面浸渍在酸性的 SnCl_2 或其他含 Sn^{2+} 的盐溶液中进行敏化处理, 使一些非金属材料表面吸附一层 Sn^{2+} 离子; 经去离子水清洗后, 浸渍在能够提供催化形核中心的催化金属的盐溶液如 PdCl_2 、 AgNO_3 、 HAuCl_4 等中进行活化处理。经活化处理后, 这些贵金属离子将被 Sn^{2+} 离子还原成具有催化活性的贵金属原子吸附在基体表面, 进而在随后的化学镀过程中提供催化活性点, 诱发镀液中氧化还原反应的进行。图 1 为以 SnCl_2 和 PdCl_2 为例的传统敏化-活化处理的示意图。该方法是非金

属表面化学镀前活化处理的最基本、最常规的方法。Kretz F^[10]等人用敏化-活化法对用于作为铝基复合材料增强相的微米级 SiC 进行了活化处理, 在随后的化学镀过程中获得了良好的镀层, 有效地改善了 SiC 陶瓷相与铝基金属相的润湿性。一些学者^[11,12]采用该方法对纳米级的陶瓷颗粒和碳纳米管进行敏化、活化后, 成功地在其表面获得了完整的金属镀层。但该活化工艺存在 2 个严重的问题: ① 对多孔材料金属化的合格率低; ② 在活化液中贵金属离子被其他金属还原而发生置换反应, 形成松散的贵金属层, 造成镀层与基体结合不牢固。在实际的工业生产中, 必须使用络合能力很强的螯合剂将贵金属离子螯合, 防止其被置换。

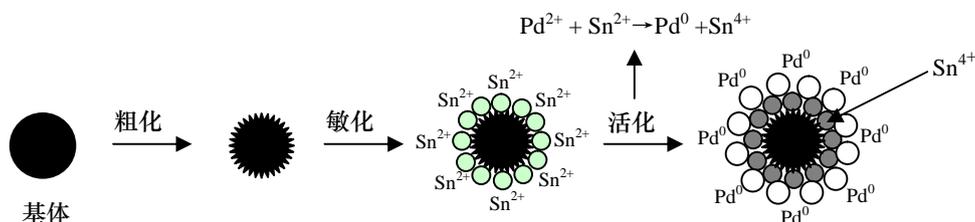


图 1 使用 SnCl_2 和 PdCl_2 的传统敏化-活化处理的示意图

Fig.1 Schematic diagram of traditional sensitization and activation by using SnCl_2 and PdCl_2

2 非金属材料表面化学镀中对传统活化工艺的改进

由于上述的传统活化工艺在工业生产中的局限性, 国内外的专家学者不断对非金属材料化学镀前的活化工艺进行改进和创新。总的来说, 主要集中在以下几个方面: 简化活化工序、降低活化成本、创新活化工艺。

2.1 胶体活化液一步活化

早在 1961 年, 美国学者 Shipley C R^[13]首次提出了胶体钯活化工艺, 该工艺将敏化、活化工艺合二为一, 化简了活化工序。即用溶解于盐酸中的氯化亚锡加入到氯化钯的盐酸溶液中将 Pd^{2+} 还原成金属钯, 同时生成了锡酸盐胶体、氯化锡以及吸附在金属钯表面的氢氧化锡。锡酸盐胶体的作用是作为包覆钯粒子的保护胶体防止其被氧化, 而氢氧化锡则作为溶液中的稳定剂使形成的胶体溶液保持稳定。胶体液中需保持过量的 Sn^{2+} 离子, 一方面确保将所有的 Pd^{2+} 全部还原成 Pd^0 ; 另一方面确保有

足够数量的 Sn^{2+} 离子与钯颗粒和 Cl^- 离子一起形成稳定的带负电的胶体化合物。另外, 胶体液中还应保持足够的 HCl , 一方面保持较强的酸度, 使 pH 值接近或低于 1; 另一方面为形成胶体化合物提供充足的 Cl^- 离子。表 1 中列出了 Shipley C R 在 1961 年发表的专利 US.3011920 中给出的胶体活化液配方。

表 1 胶体活化液配方^[13]

Table 1 Formula of colloidal activating agent

药品 (单位)	配方一	配方二	配方三	配方四
PdCl_2 /(g/L)	1	1		
$\text{HAuCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ /(g/L)			1	
H_2PtCl_6 /(g/L)				1
SnCl_2 /(g/L)	50	37.5	37.5	37.5
$\text{Na}_2\text{SnO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ /(g/L)		1.5	1.5(可选)	1.5(可选)
H_2O /(mL/L)	600	600	600	600
HCl /(mL/L)	300	300	300	300

基体在经过胶体活化处理后, 还需进行适当的解胶处理。这是因为活化处理后, 没有催化活性含

锡化合物吸附在金属靶粒子表面,需要在化学镀前通过解胶处理将其去除,以使具有催化活化的金属靶表面充分暴露出来。解胶处理后再进行化学镀,不仅可以有效地缩短诱导时间,而且还可以显著提高镀层与基体间的结合强度。常用的解胶液有 NaOH(5%)、H₂SO₄(5%)或 HCl(10%),处理时间为 1~2 min。

胶体活化工艺的提出是化学镀前活化处理工艺上的一项重大改进^[9]。国内外对胶体钯活化的研究和应用都很多, Jayanta Mukhopadhyay^[14]等人对胶体钯在氧化铅表面吸附的动力学规律进行了研究,并建立吸附的动力学模型,认为该可逆的吸附动力学模型包括表面质量传递和内部质量传递两部分,表面质量传递决定吸附的初期过程,而内部质量传递则促使胶体在氧化铅颗粒表面的吸附达到平衡。国内的王桂香等^[15,16]在 Wagner 和 Traud 的混合电位理论的基础上,运用循环伏安等电化学方法对胶体钯的催化活性进行了研究,认为催化活性好的胶体液化学镀时的诱导时间短且循环伏安曲线中的析氢电位较正,并研究了 ABS 塑料化学镀镍前胶体钯活化后解胶处理的作用及 NaOH 解胶液浓度对胶体钯催化活性的影响。总的来说,胶体活化工艺成本低廉、工艺简单,将敏化和活化工艺合二为一简化了操作工序,且活化液的稳定性更高,使用周期更长,在目前的塑料电镀、印制板孔金属化的工业化中得到了广泛的应用^[1]。

2.2 替代价格昂贵的贵金属元素

表 1 中配方中所使用的钯、铂、金等贵金属活化剂以其优异的催化性能在化工行业得到了广泛的应用,然而在化学镀前的催化活化过程中难免将这些贵金属带入镀液和镀层中造成质量的缺失,大大提高了化学镀的生产成本。因此,制备价格低廉、催化性能优良的镍、铜等非贵金属胶体活化剂来替代贵金属活化剂已成为重要的研究方向。

2.2.1 金属银活化工艺

金属银虽然也属于贵金属系,但其价格远低于铂、金和钯,并且也具有相当不错的催化能力,曾被用于作为贵金属活化剂的替代品。有报道^[17]将经过烷氧矽烷改性过的玻璃表面在胶体银中进行活化处理,胶体银依靠形成的 S-Ag 键牢固地吸附在基体表面,并在随后的化学镀铜中获得了较快的镀

速和良好的结合力。于雄等^[18]用硝酸银替代传统两步法工艺中的氯化钯,在经过碱性高锰酸钾处理过的 PET 塑料上进行化学镀铜获得了附着力良好的镀层。由于镍盐、铜盐等非贵金属活化剂的迅速发展及钯催化剂在工业生产中根深蒂固的位置,银盐活化剂的应用和研究已逐渐减少。

2.2.2 金属铜活化工艺

胶体铜活化工艺是采用铜代替贵金属钯、银作为活性组分进行非金属镀前活化处理的技术,其活化成本约为胶体钯的十分之一、硝酸银活化液的二分之一,具有很高的经济效益^[19]。国外对胶体铜活化工艺的研究较多,特别是美国,已实现了商品化。早在 1950 年,就有专利提出了使用铜替代贵金属钯作为催化液的活性组分,但那时的工艺尚不成熟。19 世纪 70 年代, Feldstein N^[20,21]和 Donovan Lawrence P^[22]使用不同的方法制备了以胶体铜为代表的非贵金属胶体活化液,大大减少了活化处理的成本。

众所周知,为了保证镀液长期有效且不易分解,商业化的化学镀液绝大多数是稳定性很好的、镀速较慢的。但经胶体铜活化液活化后的基体表面只有在镀速较快的镀液中才能获得完整的镀层,在较为稳定的、镀速较慢的镀液中的覆盖率仅有 50%~70%。胶体铜活化液与商业化的化学镀液之间的矛盾严重限制了它的应用。为了解决这个问题, Brasch William R^[23,24]在胶体铜活化液的配方中加入了极少量的钯离子,使被活化的基体表面在已商业化的低速镀液中的覆盖率由先前的 50%~70% 提高到 100%,从而促使胶体铜活化液得以商业化。具体的配方 US. Pat. No.4681630 如表 2 所示。

表 2 经改良的胶体铜活化液配方^[23]

Tab 2 Improved formula of colloidal copper activating agent

药品	剂量
CuSO ₄ ·5H ₂ O	20 g/L
明胶 (A 型)	2 g/L
二甲基氨硼烷 (DMAB)	5 g/L
水合肼 (联氨)	10 mL/L
PdCl ₂	20 × 10 ⁻⁶

国内对胶体铜活化液也有一定的研究。四川大学^[19,25]研制的 CC-1 型胶体铜活化液不仅生产成本低、性能稳定,而且对 ABS 塑料、树脂、玻璃和

陶瓷等非金属表面的化学镀都有较强的催化活性。经厂家试用表明,所得的镀层符合国家标准,完全能满足使用要求。该专利具有很好的实际应用价值。

2.2.3 金属镍活化工艺

在化学镀领域中,化学镀镍因其良好的性能和广泛的应用始终是重要的研究方向,特别是随着近年各类非金属功能材料的飞速发展,化学镀镍技术得到了更加广泛的应用。而由于银、铜及铜合金其自身既没有脱氢催化活性,在化学镀镍液中的稳定电位又正于镍在其中的稳定电位,因此它们对非金属表面化学镀镍的氧化还原反应没有催化活性^[26],但金属镍对化学镀铜、银却具有催化作用。目前,国内外对采用镍作为非金属材料化学镀镍前的催化金属的应用和研究都比较多。

采用金属镍作为催化金属对化学镀镍前的非金属表面进行活化的方法有很多,包括热氧化还原法、有机镍热分解法等。山东科技大学葛圣松^[27-30]等人采用醋酸镍/硫酸镍、次亚磷酸钠的甲醇溶液为活化液,经 175 °C 下的热氧化还原反应在空心玻璃微珠/陶瓷微球表面形成了具有催化作用的金属镍,并在随后的化学镀镍反应中获得了光滑均匀的镀层。李丽波^[31-33]等人采用相似的方法对含 70 % 体积分数 SiC 的铝基复合材料表面进行了活化,并通过化学镀镍获得了良好的镀层。李兵^[34]、王森林^[35]等,则采用有机镍热分解法制备镍盐活化液,与热氧化还原法不同的是镍源来自于有机镍盐的受热分解,且加热温度相对较高(250 °C~310 °C),而热氧化还原法中的活性金属镍是由镍盐和次亚磷酸钠在加热条件下经氧化还原反应生成的,加热只是为了促使氧化还原反应充分进行,故加热的温度也相对较低,仅为 175 °C。此外,刘铮^[36]在常温下利用硼氢化钠作为还原剂将乙酸镍还原成活性的金属镍,再将欲镀基材置于活化液中陈化一定时间即可在化学镀镍反应中得到良好的镀层。

3 活化新方法的探索与应用

随着科技水平的提高,非金属材料化学镀前的活化处理已不仅仅局限于通过改变活化液的配方来达到简化活化工序和降低活化成本的目的,而且还通过不断引进气相沉积、激光辐射和超声波等先进的设备和手段来探索新的活化工艺。

气相沉积活化法是将非金属基体置于高真空的环境中,通过高温下物理气相沉积或化学气相沉积技术使活性金属在其表面沉积的方法。该方法制得的活化金属层与基体结合好,但对基体的耐热性和高真空设备要求较高。日本学者 Yutaka^[37]在 ABS 树脂表面依次气相沉积了 10 nm 的碳层和 20 nm 的锌层并以此作为活化层进行化学镀镍。锌在镀液中会发生溶解进而提供电子还原镍离子,形成的锌离子与未发生还原的镍离子形成胶体吸附在基体表面,而在基体和锌层之间沉积碳则是为了确保锌均匀地沉积,也是为了给锌释放出的电子提供有效的导体通路。

近年来,基于光辐射而活化非金属材料表面的光化学活化法和自催化活化法均是非金属材料化学镀基体表面活化领域的研究热点。光化学活化法是通过光辐射诱发活性物质母体在基体表面发生化学或物理化学反应,形成一层均匀的活性物质,成为进一步化学镀的活性中心^[7];而自催化活化法则是在没有任何活性物质催化的条件下,直接运用激光辐射催化化学镀液中氧化还原反应沉积出欲镀金属的方法^[38]。这两种方法都具有很好的区域选择性,且能够减少操作工序,具有良好的发展前景;但工艺尚未成熟,值得进一步研究。

超声波作为一种特殊的能量输入方式,以其具有的空化效应、热效应和机械搅拌效应不仅在改善化学镀镀层质量、降低反应温度、提高沉积速度等方面发挥了积极的促进作用^[39,40]、而且还被应用于改善非金属材料化学镀前的活化效果以及制备纳米金属胶体催化剂等方面。印度学者^[14]采用在氧化锆(YSZ)陶瓷粉表面化学镀镍的方式制备固体氧化物燃料电池中的 Ni-YSZ 功能阳极材料。且在氧化锆化学镀镍前的胶体钯活化过程中,研究了不同频率(10~16 kHz)的超声波对胶体钯在氧化锆表面的吸附动力学过程的影响。研究表明,不同的超声频率仅影响胶体钯吸附达到平衡的快慢,而对吸附达到平衡时胶体钯吸附的多少没有影响。超声波的频率越高,达到吸附平衡状态的速度越快,这是由于高频的超声加强了溶液中对流作用,导致颗粒周围液相扩散层的厚度减小,增大了胶体钯在颗粒表面的质量传递系数,从而缩短了吸附达到平衡的时间,但当吸附达到平衡状态时,被吸附的胶体

钯的平衡浓度是个定值, 它与超声的频率无关。简而言之, 超声波可以缩短活化的时间, 提高活化效率。法国科学家 Touyeras F^[41]等人同样研究了超声波对活化过程的影响, 认为在基体表面发生的超声空化效应去除了钯表面的保护胶体、二价锡的化合物以及其他的附着物, 增大了与镀液接触的催化金属的比表面, 进而提高了催化活性。但目前对于超声波对活化过程的其他影响, 还缺乏足够依据, 需要进一步研究。超声波不仅用于非金属化学镀前的活化过程, 同样也应用在了制备金属胶体催化剂的过程中。近年来, 上海第二工业大学^[42]在频率为 20~50 kHz、功率为 200~350 W 的超声场中制备出铜粒子粒径分布在 15~35 nm 的纳米铜胶体, 且该纳米铜胶体的分散性好、抗氧化能力强, 具有良好的保存稳定性。发明者认为超声场的空化效应一方面为还原反应的进行提供能量, 使铜粒子快速成核, 另一方面又控制了溶液中铜粒子的形核长大过程, 并且减少了颗粒之间的团聚。综上所述, 具有诸多优点的超声波辅助的活化工艺, 必将使其在今后的非金属表面化学镀, 特别是非金属粉体化学镀方面得到广泛的应用。

4 结 语

随着新型陶瓷、高分子、金属基复合材料等新兴的功能材料的迅猛发展, 非金属材料的化学镀技术作为一种连接金属与非金属的有效手段, 必将得到更加广泛的研究和应用, 特别是其中的活化技术更将成为研究的重点内容。尽管贵金属胶体催化的活化技术仍是我国非金属化学镀工业生产中的主流, 价格低廉的非贵金属活化剂仅停留在实验室的研究阶段, 但随着气相沉积活化、光化学活化和超声活化等活化技术的不断改进, 基于廉价的非贵金属活化工艺定会在将来的工业化生产中得到广泛的应用。

参考文献:

- [1] 李宁. 化学镀实用技术 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2004, 1: 1-2.
- [2] Rajendra K A, Yenamandra S, Gunasekaran R A, et al. Varahramyan. Electroless copper deposition on silicon with titanium seed layer [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2006, 98 (1): 95- 102.
- [3] Chen Y J, Cao M S, Xu Q, et al. Electroless nickel plating on silicon carbide nanoparticles [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2003, 172 (1): 90- 94.
- [4] 曹梦, 唐雪娇, 韩长秀, 等. 非金属基体化学镀镍在电磁屏蔽方面的研究现状 [J]. *天津化工*, 2006, 20(4): 4- 5.
- [5] Swadesh K P, Das Sharma A, Basu R N, et al. Preparation of nickel coated YSZ powder for application as an anode for solid oxide fuel cells [J]. *Journal of Power Sources*, 2004, 129 (2): 138- 142.
- [6] 胡茂圃, 王宝玉, 沈卓身, 等. 化学镀镍诱发过程催化活性的电化学本质 [J]. *中国有色金属学报*, 1998, 8(4): 673- 677.
- [7] 刘建国, 陈存华, 郑家燊. 非金属材料化学镀工艺中基体表面活化方法的研究 [J]. *表面技术*, 2002, 31(3): 5- 8.
- [8] 时刻, 黄英, 李鹏, 等. 非金属材料化学镀的应用新进展 [J]. *玻璃钢/复合材料*, 2005, (2): 45- 48.
- [9] 黄洁, 刘祥莹, 吴春. 非金属表面化学镀活化方法的研究现状 [J]. *电镀与涂饰*, 2008, 27(12): 14- 16.
- [10] Kretz F, Gácsi Z, Kovács J, et al. The electroless deposition of nickel on SiC particles for aluminum matrix composites [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2004, 180- 181: 575- 579.
- [11] Kong F Z, Zhang X B, Xiong W Q, et al. Continuous Ni-layer on multiwall carbon nanotubes by an electroless plating method [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2002, 155 (1): 33- 36.
- [12] Zou G Z, Cao M S, Zhang L, et al. A nanoscale core-shell of β -SiC_p-Ni prepared by electroless plating at lower temperature [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2006, 201 (1-2): 108- 112.
- [13] Charles R, Shipley Jr. Method of electroless deposition on a substrate and catalyst solution therefore [P]. US: 3011920. 1961-12-05.
- [14] Jayanta Mukhopadhyay, Madhumita Banerjee, Rajendra N Basu. Influence of sorption kinetics for zirconia sensitization in solid oxide fuel cell functional anode prepared by electroless technique [J]. *Journal of Power Sources*, 2008, 175 (2): 749- 759.
- [15] 王桂香, 李宁, 董国君. 胶体钯活化液活性的电化学表征 [J]. *稀有金属材料与工程*, 2008, 37(2):

- 299-303.
- [16] 王桂香, 李宁, 屠振密. 用混合电位理论研究塑料化学镀镍过程 [J]. 材料保护, 2005, 38(5): 1-4.
- [17] Liu Z C, He Q G, Hou P, et al. Electroless plating of copper through successive pretreatment with silane and colloidal silver [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, 2005, 257-258: 283-286.
- [18] 于雄, 张鹏, 姚振宇. 非胶体钯活化 PET 塑料化学镀铜的研究 [J]. 涂装与电镀, 2007, (3): 29-32.
- [19] 四川大学. 塑料胶体铜活化新技术 [DB]. 国家科技成果数据库, 中国知网版, 2001-01-01.
- [20] Feldstein Nathan. Electroless plating process employing non-noble metal hydrous oxide catalyst [P]. US: 3993799. 1976-11-23.
- [21] Feldstein Nathan. Non-precious metal colloidal dispersions for electroless metal deposition [P]. US: 4136216. 1979-1-23.
- [22] Donovan Lawrence P, Maguire Eileen, Kadison Leon A. Aqueous suspensions for surface activation of nonconductors for electroless plating [P]. US: 3958048. 1976-5-18.
- [23] Brasch William R. Method of making copper colloid for activating insulating surfaces [P]. US: 4681630. 1987-7-21.
- [24] Brasch William R. Copper colloid and method of activating insulating surfaces for subsequent electroplating [P]. US: 4762560. 1988-8-9.
- [25] 四川大学. 胶体铜活化液的制备方法 [P]. CN: 1038130A. 1989-12-20.
- [26] 方景礼. 化学镀镍诱发过程的研究 I. 金属催化活性的鉴别和反应机理 [J]. 化学学报, 1983, 41(2): 129-137.
- [27] 邵谦, 杨玉香, 葛圣松. 空心玻璃微珠表面化学镀镍活化新工艺 [J]. 材料工程, 2007, (8): 28-31.
- [28] 郑衡, 邵谦, 冷树伟, 等. 空心玻璃微珠表面无钯活化化学镀镍 [J]. 表面技术, 2008, 37(1): 56-58.
- [29] 邵谦, 杨玉香, 葛圣松, 等. 空心玻璃微珠表面无钯活化化学镀镍工艺研究 [J]. 功能材料, 2007, 38(12): 2001-2004.
- [30] 葛圣松, 邵谦, 徐瑜琳, 等. 陶瓷微珠表面无钯活化化学镀镍工艺研究 [J]. 新技术新工艺, 2008, (12): 17-19.
- [31] Li L B, An M Z, Wu G H. Electroless deposition of nickel on the surface of silicon carbide/aluminum composites in alkaline bath [J]. Materials Chemistry and Physics, 2005, 94 (1): 159-164.
- [32] Li Libo, An Maozhong, Wu Gaozhui. A new electroless nickel deposition technique to metallise SiCp/Al composites [J]. Surface & Coatings Technology, 2006, 200(16-17): 5102-5112.
- [33] Li Libo, An Maozhong. Electroless nickel-phosphorus plating on SiCp/Al composite from acid bath with nickel activation [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2008, 461(1-2): 85-91.
- [34] 李兵, 魏锡文, 张朝阳. 非金属材料化学镀镍活化工艺研究 [J]. 材料保护, 2001, 34(2): 17-19.
- [35] 王森林, 吴辉煌. 玻璃表面的无钯活化化学镀镍 [J]. 应用化学, 2003, 20(5): 491-492.
- [36] 桂林工学院. 塑料表面化学镀镍无钯活化配方及工艺 [P]. CN: 1772950A. 2006-5-17.
- [37] Yutaka Tsuru, Kouji Mochinaga, Yashichi Ooyagi, et al. Application of vapor-deposited carbon and zinc as a substitute for palladium catalyst in the electroless plating of nickel [J]. Surface and Coatings Technology, 2003, 169-170: 116-119.
- [38] 吴隽贤. 激光镀技术 [J]. 表面技术, 2000, 29(5): 19-20.
- [39] 吴玉萍, 李惠琪. 超声波化学镀研究 [J]. 电镀与环保, 1998, 18(2): 16-18.
- [40] Chiba A, Haijima H, Wu W C. Effect of sonication on the electroless Ni-B deposited powder from acid bath [J]. Ultrasonics, 2004, 42 (1-9): 617-620.
- [41] Touyeras F, Hihn J Y, Delalande S, et al. Ultrasound influence on the activation step before electroless coating [J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2003, 10(6): 363-368.
- [42] 上海第二工业大学. 超声场下纳米铜胶体水溶液的一步法制备 [P]. CN: 101214554A. 2008-7-9.
-
- 作者地址: 南京市鼓楼区新模范马路 5 号 210009
南京工业大学 85 号信箱
Tel: 13776504490
E-mail: qintianan@126.com