doi: 10.11933/j.issn.1007-9289.20170713003

# ABS 表面无钯金属化及电沉积 Ni-SiC 镀层的耐腐蚀性能

张 亨<sup>1,2</sup>, 康志新<sup>1,2</sup>

(1.华南理工大学机械与汽车工程学院,广州 510640; 2.广东省金属新材料制备与成形重点实验室,广州 510640)

**摘 要:**为了实现 ABS 塑料表面环境友好型金属化,采用分子接枝及化学喷镀银工艺替代繁琐的胶体钯活化工艺, 在 ABS 上制备了均匀致密的镀银层。随后采用直流电沉积,制备了 Ni-SiC 复合镀层,以提高镀层的耐腐蚀性能。利 用场发射扫描电镜、电子能谱仪、X 射线光电子能谱仪等分析镀层形貌特征、分子间化学键合机理。利用电化学工作 站分析复合镀层的耐腐蚀性能。结果表明:镀层与 ABS 基体之间形成了化学键合,平均剥离强度为 8 N/cm,而传统 工艺的剥离强度最大值为 4.9 N/cm。制备的 Ni-SiC 复合镀层的最小腐蚀电流密度为 0.860 μA/cm<sup>2</sup>,耐腐性能优于镀镍层。 关键词: ABS;分子接枝;化学喷镀;Ni-SiC;耐腐蚀性能

中图分类号: TG174.44; TG113.23

文献标志码**:**A

文章编号:1007-9289(2018)01-0114-09

# Surface Metallization of ABS Without Palladium and Corrosion Resistance of Ni-SiC Coating Deposited by Electroplating

ZHANG Heng<sup>1, 2</sup>, KANG Zhi-xin<sup>1, 2</sup>

(1. School of Mechanical and Automotive Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640;
 2. Guangdong Key Laboratory for Advanced Metallic Materials Processing, Guangzhou 510640)

**Abstract:** To achieve the surface metallization of ABS plastics by an environmentally friendly method, the complex processes of colloidal palladium activation were replaced by molecular grafting and chemical spray silver processes, and an uniform silver coatings were prepared in the surface of ABS plastics. Whereafter, the Ni-SiC composite coating was prepared followed by DC electroplating in order to improve the corrosion resistance of the coatings. Microstructure and intermolecular chemical bonding mechanism of the coating were analyzed by SEM, EDS and XPS, respectively. Corrosion properties of the coatings were investigated by electrochemical workstation. The results show that the maximum adhesive strength of conventional etching-sensitizing-activating processes is merely 4.9 N/cm, while the adhesive strength in present works can reach 8 N/cm. The corrosion current density of the Ni-SiC composite coating is  $0.860 \,\mu\text{A}$  /cm<sup>2</sup>, the corrosion resistance of Ni-SiC coatings is better than that of nickel films.

Keywords: ABS; molecular grafting; chemical spray; Ni-SiC; corrosion resistance

0 引 言

丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物又称为 ABS, 是应用最广泛的可金属化工程塑料,表面金属化 既结合了 ABS 自身刚性大、蠕变小、密度小、强 度高等优良的综合性能,同时又赋予了金属特性,如导电性、磁屏蔽性、耐磨性以及装饰性能<sup>[1-3]</sup>。现代工业对低成本、轻量化要求越来越高,塑料表面金属化已经被广泛应用于电子电气、汽车、建筑、办公设备、机械、航空航天等行业<sup>[4-6]</sup>。

收稿日期: 2017-07-13; 修回日期: 2017-12-29

网络出版日期: 2018-01-05 14:49; 网络出版地址: http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.3905.TG.20180105.1448.028.html

通讯作者:康志新 (1962—),男 (汉),教授,博士;研究方向:金属材料表面功能化与高性能化、腐蚀与防护; E-mail: zxkang@scut.edu.cn 基金项目:广东省金属新材料制备与成形重点实验室开放课题 (GJ201605)

Fund: Supported by Opening Project of Guangdong Key Laboratory for Advanced Metallic Materials Processing (GJ201605)

引文格式: 张亨, 康志新. ABS 表面无钯金属化及电沉积 Ni-SiC 镀层的耐腐蚀性能[J]. 中国表面工程, 2018, 31(1): 114-122.

ZHANG H, KANG Z X. Surface metallization of ABS without palladium and corrosion resistance of Ni-SiC coating deposited by electroplating[J]. China Surface Engineering, 2018, 31(1): 114-122.

ABS 金属化前处理的工艺主要有机械粗化 法、化学微蚀法、等离子处理法、光处理法等<sup>[7-10]</sup>。 传统工业上需经过粗化、敏化、活化等处理才能 进一步进行 ABS 化学镀及电镀<sup>[11]</sup>,这种工艺路线 繁琐复杂,粗化刻蚀的过程需要使用铬酸、硫酸 等强氧化剂,多采用金属钯作为化学镀催化核 心,成本较为高昂,结合力不高<sup>[12-14]</sup>。Wang 等人 采用相对环保的 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-MnO<sub>2</sub> 替代铬酸处理,但 化学镀前处理仍然采用胶体钯活化<sup>[15]</sup>。Tang 等人 采用壳聚糖对 ABS 进行改性,并通过化学镀镍实 现了 ABS 表面金属化<sup>[16]</sup>。

作者课题组采用分子接枝处理进行了聚合物 改性的研究<sup>[17-18]</sup>,在聚合物表面成功接枝了金属离 子,并制备了极薄的银镀层。为了进一步探索接 枝机理,在ABS上实现功能复合镀层的制备,文 中利用分子接枝及化学喷镀工艺进行塑料表面金 属化前处理,化学喷镀利用氧化还原反应的原 理,在ABS表面快速制备光滑致密的镀银层,镀 层截面厚度在1μm以内,可通过后续电沉积铜加 厚镀层,较传统工艺绿色环保,节约成本。同 时,为了更好的提高金属镀层的耐腐蚀性能,采 用复合电沉积工艺制备了 Ni-SiC 复合镀层,研究 了 SiC 微粒在镀层中的分布形态以及 Ni-SiC 复合 镀层的腐蚀机理。

## 1 试验与方法

#### 1.1 试样制备

基体材料选择电镀级 ABS 工程塑料,塑料表 面由聚乙烯薄膜包裹,样品尺寸为 5 mm×4 mm× 2 mm。试验前撕去保护膜,并将 ABS 塑料用去 离子水充分冲洗,然后将试样放置于无水乙醇溶 液中,在超声波清洗机中清洗 3 min。用于复合镀 的 SiC 粉末粒径分布范围为 0.5~0.7 μm。

1.1.1 分子接枝处理

试验采用实验室自制的叠氮硅烷偶联剂(P-TES)及硫醇硅烷偶联剂(N-TES),分子式如 图1所示。室温条件下,将清洗完的ABS试样完全 浸没在 P-TES 溶液中,静置 20 s 后取出吹干。然 后,将试样置于紫外灯下照射 5 min,在此过程 中 P-TES 的叠氮基团将打开,与ABS 塑料中碳氢 键重新化合形成氮氢键,分子单体与塑料表面通 过 P-TES 中的特殊官能团接枝。然后将上述经过 接枝处理的试样完全浸没在 N-TES 溶液中,保证 20~30 min 的自组装时间,N-TES 与 P-TES 充分 发生脱水聚合反应,在 ABS 塑料表面接枝长链分 子,分子一端与 ABS 通过氮氢键结合,另一端官 能团氢硫基易与金属离子结合。





#### 1.1.2 化学喷镀银层

在分子接枝后,利用化学氧化还原反应原理 进行喷镀处理,快速实现表面金属化。配制一定 浓度的银氨溶液,采用蒸馏水配制 20 g/L 的硝酸 银溶液,配制时硝酸银溶液采用磁力搅拌方式使 其完全溶解,然后将氨水不断滴加进硝酸银溶液 中,在滴加的过程中观察溶液颜色变化,初始阶 段可以看到沉淀,再一边逐滴滴入氨水,直到最 初产生的沉淀恰好溶解为止。还原剂为 60 g/L 的 乙二醛和 10 g/L 的三乙醇胺混合溶液。喷镀时,分 别将银氨溶液和还原剂置于两个喷壶中,对上述 处理过的 ABS 试样进行喷镀,保证同时均匀速度 的喷出 20~30 次,直至出现光亮均匀的镀银层。 1.1.3 复合电沉积 Ni-SiC 镀层

基体材料镀银后,需要电镀铜加厚镀层。由 于镀铜层的耐腐蚀性能差,进一步电镀镍。试验 条件如表1和表2所示。复合电镀液是在普通镀 镍液的基础上加入SiC粉末混合而成。采用阳离

表1 Cu 镀层的沉积参数

Table 1         Deposition parameters of the Cu coatings				
Solution components	$Concentration / (g \!\cdot\! L^{\scriptscriptstyle -1})$	Conditions		
Copper sulfate	220	<i>i</i> =0.5-1.5 A/dm <sup>2</sup>		
Sulfuric acid	60	<i>T</i> =30 ℃		
Polyethylene glycol	0.020	<i>t</i> =20 min		

表 2 Ni 镀层的沉积参数

Table 2         Deposition parameters of the Ni coatings				
Solution components	Concentration / $(g \cdot L^{-1})$	Conditions		
Nickel sulfate	240	<i>i</i> =2-4 A/dm <sup>2</sup>		
Nickel chloride	30	<i>T</i> =30 ℃		
Boric acid	40	<i>t</i> =10 min		

子表面活性剂对其进行表面化学修饰,目的是使 SiC 表面吸附正电荷,有利于复合电沉积过程中 SiC 在阴极沉积,试验时将 SiC 粉末分散于 0.2 g/L 的十六烷基三甲基溴化铵溶液中,采用超声分散 1 h,然后按照瓦特镀镍液配方依次加入其它成 分,电沉积过程采用磁力搅拌,使溶液均匀混 合,保证 SiC 粉末悬浮在镀液中。试验研究在 2~10 g/L 不同添加量条件下,镀层中 SiC 在镀层 中的共沉积量以及 SiC 分布状态对复合镀层耐腐 蚀性能的影响,进一步分析微观组织对耐腐蚀性 能的影响。

#### 1.2 表征与分析

采用 PHI Quantera 型 X 射线光电子能谱仪 (XPS)对试样表面元素种类及键能进行分析, 用以证明分子结合的过程。试验中选用 Al Kα 作为 X 射线激发源,据以 C 元素 1s 峰 284.8 eV 作为标准峰进行峰位偏移校正。采用扫描电镜 (SEM)及其自带能谱仪对镀层形貌和化学组成进 行分析。采用 VERTEX 33 型傅里叶变换红外光 谱 (FT-IR)表征塑料表面接枝的有机基团。采用 Multimode 8 型扫描探针显微镜 (SPM)观察镀层晶 粒的大小及结构的起伏。采用 D8 ADVANCE 型 X 射线衍射仪 (XRD)对试样进行物相分析,测 试过程选用 Cu Kα 作为 X 射线激发源,入射线波 长为 0.154 18 nm,管压 40 kV,管流 40 mA。对 结合力评价,采用 DS2 型剥离仪对镀银后的试样 进行 90°剥离测试。

采用 IM6ex 型电化学工作站进行镀层的电化 学分析,测试体系采用三电极体系。测试溶液为 3.5%NaCl溶液。其中动电位极化测量范围为开路 电位±500 mV,扫描速度 2 mV/s。电化学阻抗测 量频率范围为 10 mHz~100 kHz,扰动电压为 5 mV。

### 2 结果与讨论

#### 2.1 分子接枝机理

图 2(a) 为 P-TES 和 N-TES 处理后的 XPS 全 谱,对比两种 TES 的分子式,O、N、Si 元素在两 种 TES 分子中都存在,全谱中可以明显观察到较 强的 O 1s、N 1s、Si 2s 和 Si 2p 峰。对比发现在 N-TES 处理后特别地探测到了 S 2p 峰。

为了分析分子接枝的键合机理,对 P-TES的Si 2p精谱采用双峰拟合,如图 3(a)所示,两个拟合峰位分别出现在 101.6 eV和 102.2 eV,分别对应于 Si-C和 Si-O-Si 的化学键的结合能,其中Si-C化学键存在于 P-TES分子内部,而 Si-O 主要是由于 P-TES分子单体水解后,发生脱水聚合反应,形成 Si-O-Si 键合。为了验证 N-TES分子成功接枝,对 N-TES的 S 2p精谱采用三峰拟合。如图 3(b)所示,两个拟合峰位分别出现在161.5、164.4和 168.7 eV,分别对应于 S-H、S-C和 S-Na 的化学键键合能,说明 N-TES分子已经成功接枝在 ABS表面。

对 ABS 分子接枝后进行红外光谱分析,图 2(b) 光谱图上出现硅烷偶联剂的特征峰,C-N 基团的 存在说明 P-TES 成功打开了叠氮基团与 ABS 结 合。Si-O-Si 基团说明硅烷偶联剂发生了脱水缩 合反应。进一步证明了 ABS 表面成功的进行了分 子接枝。







图 3 Si 和 S 的 XPS 分峰拟合图谱 Fig.3 Peak fitting of XPS spectra for Si and S

#### 2.2 镀银层的表征及微观形貌

采用化学喷镀工艺,在 ABS 表面制备了光亮的银层,镀层与基体的结合机理如图 4 所示,长链分子基团一端与镀层形成 S-Ag 键,另一端与基体形成 N-H 键,镀银层与塑料基体之间依靠长链的分子紧密结合,这种分子间的结合力要超过传统的机械锚定力,从而达到金属与非金属界面结合的目的。图 5 为镀层的 XRD 图谱,在图谱中可以明显观察到银峰,而且并没有出现其他



图 4 镀银层与 ABS 结合示意图

Fig.4 Schematic of Ag coatings combined with ABS



图 5 ABS 基体上镀银层的 X 射线衍射图谱 Fig.5 XRD pattern of Ag coatings on ABS substrate 物质的峰,从结果分析来看,是单一的镀银层。

图 6 为镀银层表面及截面 SEM 形貌,化学喷 镀制备的 Ag 层均匀致密无明显孔隙,晶粒之间排 布紧密,通过快速喷镀,制备的镀层截面厚度在 1 μm 内。喷镀时在 ABS 表面不断进行银氨溶液 的还原反应,银晶粒呈球状结构且大小相近,分 布均匀。图 7 为镀银层 SPM 形貌,可见其表面形



(a) Surface



(b) Cross section

图 6 镀银层表面及截面 SEM 形貌 Fig.6 Surface and cross section morphologies of Ag coatings



(a) Height diagram

(b) Three dimensional morphology of Ag coatings



貌起伏小,表面粗糙度小,说明采用化学喷镀工 艺最终制备的镀银层光滑致密,作为底镀层性能 优异。

#### 2.3 镀层与基体的界面结合力

采用 90°剥离强度测试仪测试镀层的剥离力大 小,如图 8 剥离曲线所示。将经过分子接枝前处 理和喷镀银层的样品与传统铬酸前处理和金属钯 活化的样品进行对比,传统工艺生产的镀层与基 体的最大剥离强度为 4.9 N/cm。采用分子前处理 和喷镀工艺制备的镀层与基体的平均剥离强度达 到了 8 N/cm,剥离后可以观察到基体上有明显撕 裂痕迹,在镀层一侧也观察到粘连的部分基体。

图 9(a) 为剥离后镀层与基体接触边的 SEM 形 貌,从中可以发现明显的粘连物质,呈现不规则的 突起状结构,对其进行 EDS 分析,结果如图 9(b)







(a) SEM image



图 9 剥离后镀银层表面 SEM 形貌及 EDS 能谱 Fig.9 SEM image and EDS of Ag coatings after peeling

所示,主要元素为 Ag 和 C。其中 Ag 是镀层中的 元素,C 来源于塑料基体,说明镀层在与基体的 剥离过程中,由于界面间作用力比较强,这种化 学键之间的结合力超过塑料分子间的作用力,所 以撕裂了表层的塑料基体。

#### 2.4 复合电沉积 Ni-SiC 镀层

对镀银层进行硫酸盐电镀铜及电镀镍,起到 加厚镀层及保护底层铜的作用。恒温 40 ℃ 水浴 加热条件下,将镀镍样置于复合镀液中,在3A/dm<sup>2</sup> 电流密度下电沉积 3 min。采用 EDS mapping 分 析,图 10 是不同 SiC 添加量下 SiC 在镀层中的共





沉积量。随着添加量的提高, 镀层中 SiC 质量分 数也随之提高, 镀液中悬浮的 SiC 粉末含量也随 之增加,经过化学修饰的 SiC 粉末在电泳作用下 会向阴极移动,随着镍原子一起共沉积在镀层表 面。复合镀层截面形貌如图 11 所示, Ni-SiC 镀层 厚度约有 2 µm。图 12 为不同 SiC 添加量下镀层 表面的 SEM 形貌。由于 EDS 结果中存在 Si 和









(b) 4 g/L

(c) 6 g/L



(d) 8 g/L

(e) 10 g/L

图 12 2~10 g/SiC 添加量下的 Ni-SiC 复合镀层形貌

Fig.12 Surface morphologies of Ni-SiC coatings deposited at 2-10 g/L SiC adding concentration

2018年

C元素,可以推断图 12(a)~(e) 中白色颗粒是分布 在镀层中的不规则 SiC 粉末,随着添加量提高, 复合镀层中共沉积的 SiC 含量随之提高。在 2~ 4 g/L 的添加量时,可以发现并没有出现明显的团 聚现象, 与图 12(a) 相比, 图 12(b) 中 SiC 在镀层 中的分布更加均匀且含量也更高。当提高到 6 g/L 时,部分SiC在镀层中已出现团聚现象,继续提 高添加量,可以观察到大的白色颗粒嵌在镀层表 面,这是由于添加量过大,添加的分散剂仍然不 能使 SiC 粉末充分分散, SiC 粉末在镀液中可能 已经出现粉末团聚,共沉积过程中 SiC 颗粒容易 在局部区域发生共沉积团聚现象。这些大的团聚 状粉末占据了镀层较大的比重,减弱了超细 SiC 粉末的弥散作用。由图 12(b) 可知 4 g/L 时 SiC 弥 散效果最好,对比镀铜层、镀镍层与4g/L的Ni-SiC 复合镀层的耐腐蚀性能,其动电位极化曲线 如图 13 所示, 电化学参数如表 3 所示。较优参数 下的复合镀层自腐蚀电流密度为 0.860 μA/cm<sup>2</sup>, 耐腐蚀性能优于镀镍层,主要是因为大量超细 SiC 微粒分布于镀层表面,在一定程度上机械屏 蔽或减小了金属基体腐蚀介质的接触面积;另外 微粒在沉积过程中的晶粒细化效应使得镀层晶粒 变小, 微粒洗择性填充在镀层晶界缺陷处, 使得 复合镀层晶粒结晶择优取向及组织均匀致密,复 合镀层表面电位分布趋于均匀化,有利于提高其



图 13 不同镀层的动电位极化曲线



表 3 不同镀层的电化学参数

 Table 3
 Electrochemical parameters of different coatings

Coatings	E <sub>corr</sub> / V	$i_{\rm corr} / (\mu {\rm A} \cdot {\rm cm}^{-2})$
Cu	-0.189	3.41
Ni	-0.352	2.11
Ni-SiC	-0.570	0.86

耐腐蚀防护能力。

进一步对 2~10 g/L SiC 添加量下的 Ni-SiC 复 合镀层进行极化曲线和电化学阻抗谱分析,极化 曲线及电化学参数如图 14 和表 4 所示,自腐蚀电 流密度呈现抛物线式变化,在 4 g/L 时腐蚀电流密 度最低,耐腐蚀性能最好。对其电化学阻抗测 试,图 15 是 Nyquist 图,拟合电路如图 16 所示, 其中 *R*s 是参比电极与被测试样之间的溶液电阻,



图 14 不同 SiC 添加量下 Ni-SiC 镀层的动电位极化曲线 Fig.14 Potentiodynamic polarization curves of Ni-SiC coatings with different SiC adding concentration

#### 表 4 不同 SiC 添加量下 Ni-SiC 镀层的电化学参数

 
 Table 4
 Electrochemical parameters of Ni-SiC coatings with different SiC adding concentation

Sample	E <sub>corr</sub> / V	$i_{\rm corr} / (\mu {\rm A} \cdot {\rm cm}^{-2})$
2 g/L Ni-SiC	-0.618	1.32
4 g/L Ni-SiC	-0.570	0.860
6 g/L Ni-SiC	-0.487	0.994
8 g/L Ni-SiC	-0.366	1.13
10 g/L Ni-SiC	-0.384	2.27



图 15 在 3.5%NaCl 溶液中不同 SiC 添加量的 Ni-SiC 镀层 Nyquist 图

Fig.15 Nyquist plots of Ni-SiC coatings with different SiC adding concentration in 3.5%NaCl solution

R 是膜层缝隙处溶液电阻,  $R_{\rm ct}$  为荷质传递电阻, 4 g/L 时电阻值最大。CPEdl 是常相位角元件,用 来模拟膜层/腐蚀液的厚实连续部分,并联常相位 角元件 CPE<sub>f</sub>。R<sub>ct</sub> 是荷质传递电阻,是判断阻抗大 小的重要依据<sup>[19]</sup>;比较图 17 中 R<sub>ct</sub> 值发现,荷质 传递电阻总体呈现抛物线式变化, Ret 先增加后减 小,极化曲线与 Nyquist 图呈现出的镀层耐腐蚀性 能变化规律一致。从腐蚀电流密度 icorr 和荷质传 递电阻 Rct 反映的耐腐性能来看, 随着复合镀层 中 SiC 含量的提高, 耐腐蚀性能并不是与之正相 关。随着微粒在镀液浓度的提高,沉积过程易发 生团聚现象,将会增加镀层结构中的缺陷,引起 团聚颗粒附近的电势电位降低,进而加速金属部 件的局部腐蚀,反而削弱了金属基质的耐蚀性。 微粒弥散分布和团聚现象在镀层中同时存在,而 团聚现象降低了局部的耐腐蚀性能,二者共同决 定了镀层的耐腐蚀性能。





Fig.16 Schematic diagram of fitting circuit for Ni-SiC coatings





Fig.17 *R*<sub>et</sub> value of Ni-SiC coatings with different SiC adding concentration

#### 3 结 论

(1) 采用分子接枝及化学喷镀工艺制备了均匀 致密的镀银层,传统工艺制备的镀层与 ABS 基体 最大剥离强度仅为 4.9 N/cm,新型工艺镀层的平 均剥离强度达到了 8 N/cm。采用新型分子工艺替 代传统前处理,避免了有毒有害的六价铬使用, 复合喷镀工艺简化了复杂的敏化活化工艺流程, 节省工时,降低成本。

(2)分析不同 SiC 添加量下复合镀层的微观组 织发现: 4 g/L 时 SiC 弥散分布效果最好,腐蚀电 流密度为 0.860 μA/cm<sup>2</sup>,耐腐性能优于镀镍层, 阻抗拟合 *R*<sub>et</sub> 达到了 137 kΩ·cm<sup>2</sup>,起到了保护底层 镀层的作用。

(3)极化曲线及电化学阻抗谱分析揭示了 SiC含量及分布形态对镀层性能的影响规律,复 合镀层的耐腐蚀性能主要受到弥散作用和团聚作 用二者共同作用,在局部区域内,弥散分布提高 镀层的耐腐性能,而团聚态的SiC粉末将会增加 镀层缺陷,局部腐蚀加速。

#### 参考文献

- [1] SU Z N, WANG X. Environment-friendly Pd free surface activation technics for ABS surface[J]. Applied Surface Science, 2012, 258(14): 5328-5331.
- [2] XU W, ZHUANG M, CHENG Z, Environmentally friendly copper metallization of ABS by Cu-catalysed electroless process[J]. Environmentally friendly copper metallization of ABS by Cu-catalysed electroless process[J]. Rare Metal Materials & Engineering, 2016, 45(7): 1709-1713.
- [3] HARRIS B D, NILSSON S, POOLE C M. A feasibility study for using ABS plastic and a low-cost 3D printer for patient-specific brachytherapy mould design[J]. Australasian Physical & Engineering Sciences in Medicine, 2015, 38(3): 399-412.
- [4] MIN H, LEE B, JEONG S, et al. Laser-direct process of Cu nano-ink to coat highly conductive and adhesive metallization patterns on plastic substrate[J]. Optics & Lasers in Engineering, 2016, 80: 12-16.
- [5] VIDAL R, ALBEROLA-BORRÀS J A, GÓMEZ-CORDÓN J, et al. LCA to evaluate the environmental impact for chemical pre-treatment in plastics metallization[J]. Journal of Polymers & the Environment, 2016: 1-12.
- [6] CHEN D X, ZHANG Y, KANG Z X, et al. Ag films with enhanced adhesion fabricated by solution process for solar reflector applications[J]. Solar Energy Materials & Solar Cells, 2016, 151: 154-161.
- [7] KIM G G, KANG J A, JI H K, et al. Metallization of polymer through a novel surface modification applying a photocatalytic reaction[J]. Surface & Coatings Technology,

2006, 201(6): 3761-3766.

- [8] SIAU S, VERVAET A, SCHACHT E, et al. Epoxy polymer surface modification through wet-chemical organic surface synthesis for adhesion improvement in microelectronics[J]. Thin Solid Films, 2006, 495(1): 348-356.
- [9] LANGLEY L A, FAIRBROTHER D H. Effect of wet chemical treatments on the distribution of surface oxides on carbonaceous materials[J]. Carbon, 2007, 45(1): 47-54.
- [10] 徐久帅, 于柔, 刘丹, 等. ABS 树脂表面不同前处理工艺对 化学镀铜的影响[J]. 功能材料, 2013, 44(S2): 350-354.
  XU J S, YU R, LIU D, et al. Effect of different pretreatment of ABS resin surface on electroless copperplating[J]. Journal of Functional Materials, 2013, 44(S2): 350-354 (in Chinese).
- [11] CHIU Y, CHI M, LIU Y, et al. Fabrication, morphology control, and electroless metal deposition of electrospun ABS fibers[J]. Macromolecular Materials & Engineering, 2016, 301(8): 895-901.
- [12] 王芳,张海宁,王静,等.杂环有机硅烷自组装膜为载体的
   ABS 树脂表面镀铜[J].材料科学与工程学报,2012,30(5):
   698-701.

WANG F, ZHANG H N, WANG J, et al. Electroless copperplating on ABS resin modified by heterocyclic organosilane self-assembled film[J]. Journal of Materials Science and Engineering, 2012, 30(5): 698-701 (in Chinese).

[13] JUNG K W, KAWAHITO Y, TAKAHASHI M, et al. Laser direct joining of carbon fiber reinforced plastic to zinccoated steel[J]. Materials & Design, 2013, 47(9): 179-188.

- [14] HUANG Z, SUGIYAMA S, YANAGIMOTO J. Hybrid joining process for carbon fiber reinforced thermosetting plastic and metallic thin sheets by chemical bonding and plastic deformation[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2013, 213(11): 1864-1874.
- [15] WANG X, MIAO Z, ZHANG Z. Environmentally friendly copper metallization of ABS by Cu-catalysed electroless process[J]. Rare Metal Materials & Engineering, 2016, 45(7): 1709-1713.
- [16] TANG X, BI C, HAN C, et al. A new palladium-free surface activation process for Ni electroless plating on ABS plastic[J]. Materials Letters, 2009, 63(11): 840-842.
- [17] CHEN D X, ZHANG Y, BESSHO T, et al. Formation of reflective and conductive silver film on ABS surface via covalent grafting and solution spray[J]. Applied Surface Science, 2015, 349: 503-509.
- [18] ZHANG Y, KANG Z X, BESSHO T. Two-component spincoated Ag/CNT composite films based on a silver heterogeneous nucleation mechanism adhesion-enhanced by mechanical interlocking and chemical grafting[J]. Nanotechnology, 2017, 28(10): 105607.
- [19] GAN Y W, CHEN D X, KANG Z X. A highly anticorrosive chromium-free conversion coating prepared on electroless Ni-P coating[J]. Surface & Coatings Technology, 2016, 287: 25-32.

(责任编辑: 黄艳斐)