Vol. 31 February No. 1 2018

doi: 10.11933/j.issn.1007-9289.20170808001

ABS 塑料化学镀镍激光无钯活化工艺

代竟雄,钟 良,龚 伟,崔开放

(西南科技大学制造科学与工程学院,四川绵阳621000)

摘 要: 化学镀是 ABS 塑料表面金属化最常用的方法之一,但在施镀前需要使用钯等贵金属对基体进行活化,使其具有催化活性。以 NiSO4 与 NaH2PO2 混合配制活化液,涂覆于塑料基体表面,常温放置 8~10 min 后,基体表面形成一层活化层;用激光均匀扫描基体表面,活化层在激光作用下反应生成活性 Ni 微粒使基体活化,再进行化学镀镍。采用正交试验优化激光活化各参数,通过扫描电镜对各阶段基体表面形貌进行表征,利用能谱和 X 衍射对活化及施镀后的基体表面成分进行分析,采用高低温冲击法检测镀层结合性。结果表明,当 NiSO4 与 NaH2PO2 浓度分别为 10 g/L 和 40 g/L,光斑直径为 1 mm,扫描速率为 5 mm/s,涂覆次数为 2 次时,镀覆效果最好;基体活化后,表面附着一层均匀的平均直径为 30 nm 的活性 Ni 微粒催化核心;施镀后,镀层均匀致密,结合性较好。

关键词: ABS 塑料; 激光活化; 化学镀镍

中图分类号: TG174.44

文献标志码: A

文章编号: 1007-9289(2018)01-0106-08

Laser Assisted Palladium Free Activation Process for Electroless Nickel Plating on ABS Plastics

DAI Jing-xiong, ZHONG Liang, GONG Wei, CUI Kai-fang

(College of Manufacturing Science and Engineering, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621000, Sichuan)

Abstract: Electroless plating is one of the most commonly used methods for the surface metallization of ABS plastic, but it is necessary to use palladium and other precious metals to activate the substrate before plating to get catalytic activity. The active layer was prepared by mixing NiSO₄ and NaH₂PO₂ on the surface of the plastic substrate. After standing for 8–10 min at the room temperature, the active layer was formed on the surface of the substrate. The surface of the substrate was then irradiated by laser, and the active layer reacted under the action of laser to produce active Ni particles to activate the matrix, and finally, electroless nickel plating was carried out. The surface morphology and composition of the substrate was characterized by scanning electron microscopy (SEM), energy spectrum and X-ray diffraction. The bonding strength of the plating layer was analyzed by high and low temperature impact method. The results show that the optimal plating parameters are as follows: the concentrations of NiSO₄ and NaH₂PO₂ are 10 g/L and 40 g/L, respectively, the spot diameter is 1 mm, the scanning rate is 5 mm/s, and the coating times is 2 times. The surface is covered with a uniform average diameter of 30 nm Ni particles catalytic core; after plating, the coating with good combination is uniform and compact.

Keywords: ABS plastic; laser activation; electroless nickel plating

收稿日期: 2017-08-08; 修回日期: 2017-12-26

网络出版日期: 2018-01-05 11:39; 网络出版地址: http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.3905.TG.20180105.1139.004.html

通讯作者: 钟良 (1973—), 男 (汉), 教授, 博士; 研究方向: 表面工程、化学复合镀等; E-mail: 758358099@qq.com

基金项目: 四川省教育厅重点项目 (14zd1114)

Fund: Supported by Key Project of Sichuan Provincial Education Department (14zd1114)

引文格式: 代竞雄, 钟良, 龚伟, 等. ABS 塑料化学镀镍激光无钯活化工艺[J]. 中国表面工程, 2018, 31(1): 106-113.

DAI J X, ZHONG L, GONG W, et al. Laser assisted palladium free activation process for electroless nickel plating on ABS plastics[J]. China Surface Engineering, 2018, 31(1): 106-113.

0 引 言

ABS 塑料具有优良的耐热性、抗冲击性以及电气性能,广泛应用于机械、电子电器和建筑等工业领域。但随着应用范围的扩大,不同使用条件对其表面性能提出了更高的要求,如机械零件方面需要提高其表面耐磨性,电子器件方面需要设善其表面可焊性和导电性。这些需要对 ABS 塑料进行表面金属化改性。化学镀是塑料表面金属化常用的方法,但塑料不具有催化活性,所以在化学镀前必须进行活化[1-3]。常用的活化剂为PdCl₂,但 PdCl₂ 价格高,增加了化学镀工艺的成本,还存在稳定性欠佳的问题[4],寻找新的无钯活化方法成为当前研究热点。

利用固态膜法激光诱导金属沉积技术使塑料 表面金属化的研究在国内外已有文献报道。宋春 雨等[5]利用 PVP(聚乙烯吡咯烷酮)、C2H5OH、 AgNO₃ 制得 PVP-AgNO₃ 胶体,涂覆于涤纶织物 上,用 450 nm 激光光源对织物进行照射,Ag+还 原成金属银, 使织物得到活化。但 AgNO3 价格 高,同时伴随贵金属污染,不适用于工业化生 产。江开勇等[6-7]采用 1 064 nm SPI 光纤激光器对 掺杂了 Cu 粉的塑料基体表面进行刻蚀改性, Cu 元素以 Cu⁺的形式暴露于基体表面, 化学镀铜 时 Cu⁺被 CH₂O 还原为 Cu 单质形成催化核心。该 活化工艺简单,但对材料要求高,增加了材料成 型的成本。Formanek 等[8]在聚合物表面沉积一层 Ag 膜, 通过激光辐射对基体表面选择性活化, 化 学镀后在基体表面产生了各种复杂形状的镀层。 Chen 等[9]通过激光辐射直接使聚酰亚胺膜中掺杂 的 Ag+析出为 Ag 颗粒,随后进行选择性铜沉积。 现代激光诱导金属沉积技术辅助贵金属活化,虽 然预处理工艺简单,但对设备要求高,操作困 难,同时使用贵金属活化,成本高,难以实现工 业化生产。

文中以 NiSO4 与 NaH₂PO₂ 混合配制活化液,涂覆于基体表面形成一层活化层,采用自制的三轴激光运动控制平台用激光均匀扫描基体表面,激光热效应使基体表面吸附的H₂PO₂将 Ni²⁺还原,生成具有催化活性的 Ni 微粒,成功在ABS 塑料表面化学镀镍。该工艺活化液配制简单、成本低、性质稳定,所得镀层均匀致密、结合力良好,可取代钯等贵金属膜。

1 材料与方法

1.1 试验仪器和材料

试验所用仪器为自制三轴运动平台,通过PMAC运动控制卡(美国 DeltaTau 公司)控制,激光源为 MW-BL-457型蓝光固体激光器(长春镭仕光电科技有限公司),功率1000 mW,波长450 nm。激光能量集中于光斑中心部位,光斑越小,其中心与边缘的能量差越小,有利于扫描区域活化层的充分反应。因此试验采用1000 mW 激光器和小直径光斑对基体进行扫描。

黑色 ABS(丙烯腈-丁二烯-苯乙烯) 塑料 (东莞市耐格美塑胶制品有限公司),含少量填充物 ZnS 和 Cu,密度 1.05 g/cm³,热导率 0.3 W/(m·K),熔融温度 217~237 ℃,规格 10 mm×10 mm×2 mm,镀层面积 7 cm×8 cm。基体粗化后表面呈哑光状态,对激光的反射率极小。粗化后的基体具有低热导率和光反射率,能使激光能量充分集中在光斑所在区域。

主要化学药品有碳酸钠 (Na₂CO₃), 磷酸钠 (Na₃PO₄), 氢氧化钠 (NaOH), 硫酸 (H₂SO₄), 二氧化锰 (MnO₂), 磷酸 (H₃PO₄), 硫酸镍 (NiSO₄), 次磷酸钠 (NaH₂PO₂), 乳酸 (C₃H₆O₃), 乙酸钠 (CH₃COONa), 以上药品均为分析纯。

1.2 工艺流程

激光活化化学镀镍工艺流程如图 1 所示。

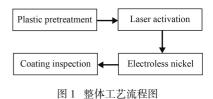


Fig.1 Diagram of overall process flow

1.2.1 塑料前处理

塑料前处理工艺流程如图 2 所示。

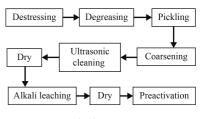


图 2 塑料前处理工艺流程

Fig.2 Diagram of plastic pretreatment process

具体步骤如下:

- (1) 去应力:将基体放入烘箱中 3 h,温度 60 ℃;
- (2) 除油: 35 g/L Na₂CO₃, 25 g/L Na₃PO₄, 25 g/L NaOH, 60 ℃ 水浴加热, 时间 5~8 min;
 - (3) 酸洗: 100 mL/L H₂SO₄, 室温, 时间 10 min;
- (4) 粗化: 60 g/L MnO₂, H₃PO₄ 与 H₂SO₄ 体 积比为 1.5:1, 水浴 60 ℃, 时间 20 min。
 - (5) 超声波清洗: 常温下清洗 5 min, 室温干燥;
- (6) 浸碱:将粗化后的基体放入 10 g/L NaOH 液 8~10 min,常温干燥;
- (7) 预活化: NiSO4 10 g/L 与 NaH2PO2 20~40 g/L 混合配制活化液,将活化液涂覆于塑料基体表面,常温下放置 8~10 min,基体表面无明显水分流动,活化层形成。

除油能改善塑料表面的附着力,提高镀层质量;酸洗是为了对基体表面残留的碱液进行中和;基体粗化后呈哑光状态,表面形成许多小蚀孔,有利于活性离子的吸附,同时为后续的激光活化提供反应场所[10];浸碱能够为活化层反应提供 OH⁻和碱性反应条件,提高H₂PO₂的析氢率[11];预活化使基体表面形成含有 Ni²⁺与H₂PO₂的活化层,NiSO₄ 取 10 g/L 使活化层中含有足够反应的 Ni²⁺。1.2.2 激光活化

在激光热效应作用下,光斑所在区域形成一个微小的化学镀镍反应场所。碱性环境下,活化反应式如下[12]:

$$Ni^{2+} + H_2PO_2^- + 3OH^- \rightarrow HPO_3^{2-} + 2H_2O + Ni$$
 (1)

$$2H_2PO_2^- - e \rightarrow P + HPO_3^{2-} + H^+ + H_2O$$
 (2)

$$H_2PO_2^- + 2H^+ + e \rightarrow P + 2H_2O$$
 (3)

激光扫描系统简图如图 3 所示。

以镀层覆盖率为活化效果的评价指标,采用 正交试验优化各项参数,镀层面积采用坐标纸法

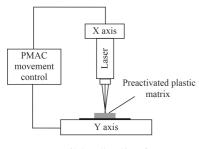


图 3 激光活化系统示意图

Fig.3 Schematic diagram of laser activation system

(方格尺寸 1 mm×1 mm), 镀层覆盖率计算如下:

$$X = \frac{x_1}{x_2} \times 100\% \tag{4}$$

式中,X为覆盖率,%; x_1 为镀层覆盖面积, mm^2 ; x_2 为激光扫描面积, mm^2 。

正交试验水平因素如表 1 所示,以活化液配比 (因素 A)、激光光斑大小 (因素 B)、扫描速率 (因素 C) 及涂覆次数 (因素 D)4 个因素为变量,每个变量选取 3 个水平,正交试验设计表为 $L_9(3^4)$,每组进行 3 次试验,覆盖率取 3 次试验平均值。

表 1 正交试验水平因素

Table 1 Horizontal factor of orthogonal test

Number factor	A, activation liquid ratio	B, spot diameter / mm	C, scan rate / (mm·s ⁻¹)	D, plating times / time
1	1:2	1	8	1
2	1:3	1.5	6.5	2
3	1:4	2	5	3

1.2.3 化学镀镍

采用最佳活化工艺对基体进行活化,并进行化学镀镍,化学镀镍配方如表 2 所示。镀液 pH 值为 4,温度为 $60 \, ^{\circ}$ 、施镀时间为 $30 \, \text{min}$ 。

表 2 镀液配方

Table 2 Formula of plating bath

ruote 2 Tormula of planing bath		
Component	Concentration $/$ (g·L ⁻¹)	
NiSO ₄	28	
NaH ₂ PO ₂	20	
CH ₃ COONa	15	
$C_3H_6O_3$	20	
CH ₄ N ₂ S	0.1×10^{-3}	
(NH ₄) ₂ SO ₄	5	
$C_{18}H_{29}NaO_3S$	0.9	

1.2.4 性能表征

采用 Ultra55 型高分辨冷场发射扫描显微镜和自带的能谱 (EDS) 装置分析镀层微观形貌和元素成分,采用 X Pert pro 型 X 射线衍射仪进行元素状态分析, Cu 靶 2.2 kW,扫描速度 4°/min。

镀层结合性采用高低温冲击法 (西德塑料电镀工作者协会提出) 进行检测^[13],具体方法如下:将基体放入 60 ℃ 的热水中保温 1 h,然后立即将基体浸入 5 ℃ 的低温水浴 30 s,重复 3 次,如镀层无起泡、脱皮、发皱等缺陷即视为合格。

2 结果与讨论

2.1 正交试验结果分析

以覆盖率 X 为评价指标,正交试验结果如表 3 所示。从表 3 中可以看出,极差 R 由大到小排列为 $R_A > R_B > R_C > R_D$,极差越大,该因素对覆盖率影响越显著[14],所以对覆盖率影响程度由大到小的因素排列为 A > B > C > D。

表 3 正交表及正交试验结果

Table 3	Orthogonal	table and	test results
---------	------------	-----------	--------------

No.	A	В	С	D	X
1	1	1	1	1	0
2	1	2	2	2	0
3	1	3	3	3	0
4	2	1	2	3	36.7
5	2	2	3	1	42.5
6	2	3	1	2	15.6
7	3	1	3	2	100
8	3	2	1	3	54.2
9	3	3	2	1	0
<i>K</i> 1	0	45.567	23.267	14.167	
<i>K</i> 2	31.600	32.233	12.233	38.533	
<i>K</i> 3	51.400	5.200	47.500	30.300	
R	51.400	40.367	35.267	24.366	

取各因素效应值 K 的最大值可得最佳活化工艺为 A3B1C3D2,即 ρ (NiSO₄): ρ (NaH₂PO₂)=1:4,光斑直径为 1 mm,扫描速率为 5 mm/s,活化液涂覆次数为 2 次。

2.2 激光照射时间对镀层覆盖率的影响

通过正交试验得出光斑直径为 1 mm 的扫描 速率为 5 mm/s,即光斑对直径 1 mm 区域的照射

时间为 0.2 s。以 NiSO₄ 与 NaH₂PO₂ 的浓度比为 1:4 活化基体,以光斑直径为 1 mm 对基体进行 照射,照射时间为 0.05~0.35 s,然后进行化学镀镍。利用显微镜目镜测微尺 (规格 0.1 mm×0.1 mm) 计算镀层面积,根据公式 (4) 计算出镀层覆盖率。

激光照射时间对镀层覆盖率的影响如图 4 所示。从图中可以看出,当激光照射时间为 0.2 s 时,镀层覆盖率为 100%,说明活化层反应所产生的活性微粒对基体形成了覆盖。当照射时间大于 0.25 s 时,覆盖率开始下降,基体表面出现明显灼伤。基体局部温度过高,导致活性微粒氧化,使得活化区域活性降低,同时由于激光高温,使基体表面碳化而形成灼伤痕迹[15-17]。

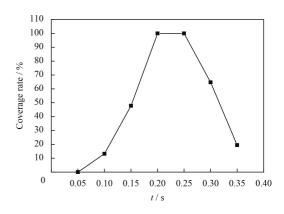


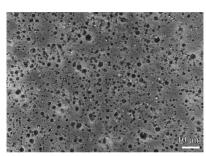
图 4 激光照射时间对镀层覆盖率的影响

Fig.4 Effects of laser irradiation time on coating coverage rate

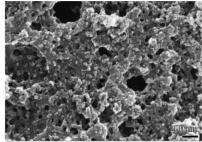
2.3 基体表面形貌及成分分析

2.3.1 基体活化前后表面形貌

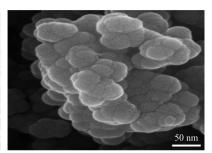
基体活化前表面形貌如图 5(a) 所示,从图中可以看出,基体表面形成许多小蚀孔,提高了基体表面亲水性,为活性离子的吸附提供了有利条件。基体活化后表面形貌如图 5(b) 所示,可以看出,基体表面及蚀孔内部附着一层胞状微粒,可



(a) Before activation



(b) After activation



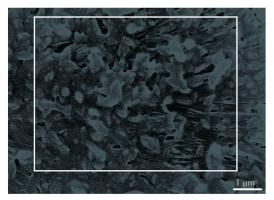
(c) Active particles

图 5 基体活化前后的表面形貌

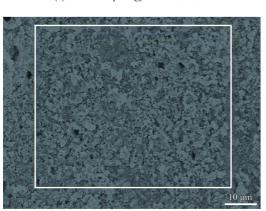
能是由于活化层在激光热效应作用下反应生成了 Ni 或 Ni-P 合金微粒,微粒分布较密集,说明经过 2 次涂覆所形成的活化层中的活性离子浓度适中,分散均匀。从图 5(c) 可以看出,这些微粒的平均直径为 30 nm。

2.3.2 基体活化前后的 EDS 及 X 衍射分析

图 6(a)(b) 为活化前基体表面能谱, 从表中可

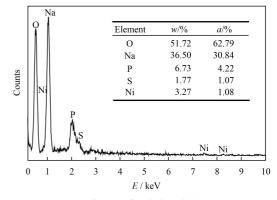


(a) Surface morphology before activation

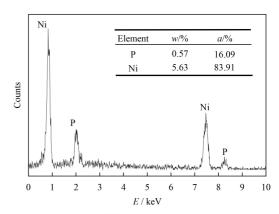


(c) Surface morphology after activation

以看出, P原子数分数约为 Ni 的 4 倍,接近活化液浓度比,说明经过 2 次涂覆,活化层中的活性离子浓度相对稳定。将活化后的基体用去离子水清洗。图 6(c)(d) 为活化后基体表面能谱图,图中只有 Ni 峰和 P峰,且 P含量极少,说明在激光热效应作用下,活化层中发生还原反应,产物主要为 Ni 的金属微粒。



(b) EDS of marked area in (a)



(d) EDS of marked area in (c)

图 6 基体活化前后的表面能谱图

Fig.6 EDS analysis of substrate before and after activation

图 7 为基体活化前后 XRD 图谱。基体表面形成活化层后,由于活化层较薄, X 射线能够透过活化层到达基体表面,因此活化前的衍射图谱主要反映基体表面的晶体结构。

从图中可以看出,基体活化前,2θ在19°左右时出现弥散型衍射峰,说明 ABS 塑料主要为非晶态结构;2θ在25°~30°之间出现两个尖锐峰,这是由于塑料成型过程中添加了少量晶态结构的填充物 ZnS 和 Cu。基体活化后,2θ在19°左右时的衍射峰变强,这是由于基体表面在激光作用下晶化程度提高所导致^[16]; Ni 微粒附着在基体表面使裸露在外的 ZnS 和 Cu 微粒减少,导致其

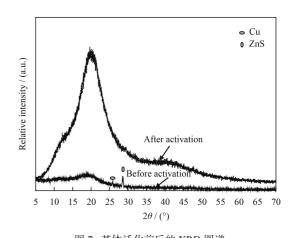
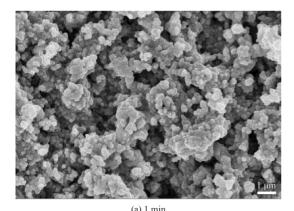


图 7 基体活化前后的 XRD 图谱 Fig.7 XRD patterns of substrate before and after activation

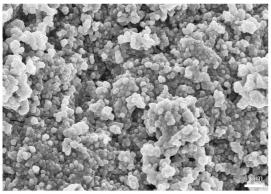
衍射峰消失;基体活化后表面生成的活性 Ni 微粒分散均匀,尺寸较小,故 2θ 在 30°~45°之间出现一个较弱的弥散型衍射峰,所形成的活性 Ni 微粒为非晶态结构。

2.3.3 基体施镀后表面形貌

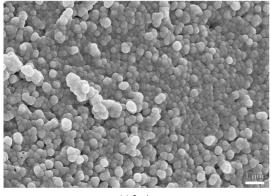
对活化后的基体分别施镀 1、3 和 5 min 后, 表面形貌如图 8 所示。施镀 1 min 后, 化学镀反 应首先在催化核心表面进行,产生大量胞状结 构,形成对基底的覆盖;施镀 3 min 后,胞状结 构不断生长,开始形成交合;施镀 5 min 后,胞



(u) 1 IIIIII



(b) 3 min



(c) 5 min

图 8 不同施镀时间镀层的表面形貌 Fig.8 Surface morphologies of coatings with different plating time

状结构紧密排列, 完整的镀层形貌开始形成。

基体活化后能在短时间内形成较完整镀层,说明活化层在激光热效应作用下生成的活性 Ni 微粒对化学镀镍反应具有极强的催化作用,使化学镀镍反应能够迅速进行。

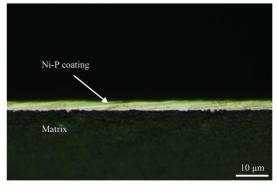
2.4 镀层的性能检测

2.4.1 镀层结合力

经高低温冲击法检测后,镀层表面及截面形貌如图 9 所示。从图 9(a) 可以看出,镀层无起泡、脱皮、发皱等现象发生,镀层结合力良好。图 9(b) 为镀层截面形貌,可以看出镀层结构均匀致密,没有明显缺陷,镀层与基体结合紧密。部分镀层嵌入基体内部,这是由于基体粗化后表面形成蚀孔,镀层由附着在蚀孔内部的 Ni-P 合金表面开始生长,蚀孔被填充的同时,也提高了镀层的结合性。



(a) Surface



(b) Cross section

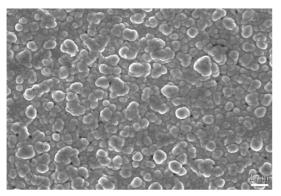
图 9 结合力测试后的镀层表面及截面形貌

Fig.9 Surface and cross section morphologies of the coatings after adhesion test

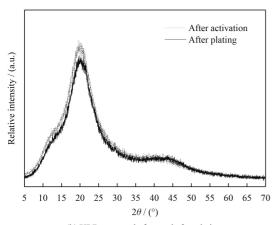
2.4.2 镀层结构分析

施镀 30 min 后, 镀层形貌如图 10(a) 所示,

可以看出,镀层晶粒排列整齐,大小均匀。图 10(b) 为施镀前后基体表面 X 衍射图谱,与施镀前相比,镀层在 2θ 为 19°左右时的衍射峰强度降低,而在 45°时出现一个相对明显的弥散峰,说明镀层为非晶态 Ni-P 合金,具有良好的耐磨性和耐腐蚀性能。



(a) Surface morphology of the coating after plating



(b) XRD patterns before and after plating

图 10 镀层形貌及 XRD 图谱

Fig. 10 Surface morphology and XRD patterns of the coating

3 结 论

- (1) 通过正交试验,得到激光活化工艺最佳参数为: $\rho(NiSO_4)$: $\rho(NaH_2PO_2)=1$: 4,光斑直径为 1 mm,扫描速率为 5 mm/s,涂覆次数为 2 次。利用该工艺所得镀层覆盖率为 100%。
- (2) 基体经过激光活化后,表面沉积一层均匀的平均直径为 30 nm 的活性 Ni 微粒,对化学镀镍反应具有较强的催化作用,能在短时间内形成完整镀层。施镀 30 min 后,镀层表面均匀致密,结合性良好。
- (3) 激光活化工艺成本低,无污染,在一定程度上可替代传统的钯活化法。通过对激光扫描路

径的控制,可在塑料基体表面形成各种精细、复 杂形状的镀层,具有可观的应用前景。

参考文献

- [1] 贾志刚, 孔德龙, 黎德育, 等. 非金属基材化学镀前活化工艺的研究进展[J]. 电镀与涂饰, 2016(16): 866-872. JIA Z G, KONG D L, LI D Y, et al. Research progress of activation processes for electroless plating on nonmetal substrates[J]. Electroplating & Finishing, 2016(16): 866-872 (in Chinese).
- [2] 罗来马, 谌景波, 卢泽龙, 等. 塑料化学镀前活化处理的研究现状[J]. 材料保护, 2014, 47(9): 49-53.

 LUO L M, ZHAN J B, LU Z L, et al. Research status of activation treatment before electroless plating of plastics[J].

 Materials Protection, 2014, 47(9): 49-53 (in Chinese).
- [3] 姜晓霞, 沈伟. 化学镀理论及实践[M]. 北京: 国防工业出版 社, 2000: 271-278, 471-476. JIANG X X, SHEN W. Electroless plating theory and practice[M]. Beijing: National Defense Industry Press, 2000: 271-278, 471-476 (in Chinese).
- [4] 王爱荣. 非金属材料电镀前预处理概述[J]. 表面技术, 2001, 30(5): 11-12. WANG A R. Survey of plating pretreatment for Non- metallic Materials[J]. Surface Technology, 2001, 30(5): 11-12 (in Chinese).
- [5] 宋春雨, 延亚峰, 李晓强, 等. 涤纶织物上激光诱导沉积银粒子活化种用于化学镀铜的研究[J]. 电镀与涂饰, 2015, 34(24): 1400-1404.

 SONG C Y, YAN Y F, LI X Q, et al. Study on silver particles obtained by laser-induced deposition as an activator for electroless copper plating on polyester fabric[J]. Electroplating & Finishing, 2015, 34(24): 1400-1404 (in Chinese).
- [6] 平玉清, 江开勇. 脉冲激光改性聚氨酯表面无钯化学镀铜的实验研究[J]. 工程塑料应用, 2015, 41(3): 54-59. PING Y Q, JIANG K Y. Experimental studies about purlsed laser modified polyurethane surface chemical copperplating without palladium[J]. Engineering Plastics Application, 2015, 41(3): 54-59 (in Chinese).
- [7] 叶玉梅, 江开勇, 张际亮. 改性塑料表面亚铜化合物的表征 及催化化学镀铜作用[J]. 材料科学与工艺, 2014, 22(5): 124-128. YE Y M, JIANG K Y, ZHANG J L. Characterization of cuprous compound on modified plastic surface and its catalytic effect on electroless copper plating[J]. Materials Science and Technology, 2014, 22(5): 124-128 (in Chinese).
- [8] FORMANEK F, TAKEYASU N, TANAKA T, et al. Selective electroless plating to fabricate complex three-dimension-

- al metallic micro/nanostructures[J]. Applied Physics Letters, 2006, 88(8): 2768.
- [9] CHEN D, LU Q, YAN Z. Laser-induced site-selective silver seeding on polyimide for electroless copper plating[J]. Applied Surface Science, 2006, 253(3): 1573-1580.
- [10] 丁杰, 路旭斌, 昝灵兴, 等. ABS 工程塑料表面无铬二氧化锰微蚀粗化的研究[J]. 电镀与涂饰, 2012, 31(6): 27-30. DING J, LU X B, JIU L X, et al. Study on chromium-free roughening with manganese dioxide for ABS engineering plastic surface[J]. Electroplating and Finishing, 2012, 31(6): 27-30 (in Chinese).
- [11] 张丕俭, 刘艳红, 夏振展. 低温快速化学镀镍工艺的研究 [J]. 电镀与环保, 2005, 25(2): 24-26.

 ZHANG P J, LIU Y H, XIA Z Z. A research on low temperature and high speed electroless nickel plating[J]. Electroplating & Pollution Control, 2005, 25(2): 24-26 (in Chinese).
- [12] 张朝阳, 魏锡文, 张海东, 等. Ni-P 化学镀的机理及其研究方法[J]. 中国有色金属学报, 2001, 11(S1): 199-201.

 ZHANG C Y, WEI X W, ZHANG H D, et al. Mechanisms and studying means of Ni-P electroless plating[J]. The Chinese Journai of Nonferrous Metais, 2001, 11(S1): 199-201 (in Chinese).
- [13] 张宝贵, 唐雪娇, 曹梦, 等. 一种 ABS 塑料表面无钯活化处理新工艺: 101067206[P]. 2007.

 ZHANG B G, TANG X J, CAO M, et al. A new process for

- palladium free activation treatment of ABS plastic surface: CN101067206[P]. 2007 (in Chinese).
- [14] 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, 2007(8): 28-31.
 SHAO Q, YANG Y X, GE S S. New activation process about electroless nickel coating on cenospheres surface[J].
 Journal of Materials Engineering, 2007, 2007(8): 28-31 (in Chinese).
- [15] 陈东升. 激光与聚合物的相互作用(Ⅲ) 银选择性活化化学镀在聚酰亚胺薄膜上制作精细线路[D]. 上海: 上海交通大学, 2006: 32-35.
 - CHEN D S. Interaction between polymer and laser (III) manurcture of fine circuit on polyimide film by selective electroless plating using silver as seeding[D]. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University, 2006: 32-35 (in Chinese).
- [16] 李阳龙, 王伟平. 激光与聚合物的相互作用及其应用[J]. 光电技术应用, 2010, 25(2): 8-13.

 LI Y L,WANG W P. Laser interaction with polymers and its applications[J]. Electro-Optic Technology Application, 2010, 25(2): 8-13 (in Chinese).
- [17] 姬亚玲. 激光辐照聚合物材料改性研究[D]. 北京: 北京工业大学, 2007: 53-56.

 JI Y L. Study on laser irradiation modification of polymer materials[D]. Beijing: Beijing University of Technology, 2007: 53-56 (in Chinese).

(责任编辑:常青)