

ABS 汽车灯罩镀铬处理工艺

陈海燕 朱有兰 李才取 田 燕

(广东工业大学材料与能源学院, 广州 510006)

摘要 介绍了 ABS 汽车灯罩的电镀亮铬新工艺。研制了一种集“粗化、敏化、活化”三合一的塑料件预处理工艺及配方,与传统预处理工艺的不同之处在于其工艺成本低、易操作、溶液寿命长。并研究出含稀土添加剂的低铬酸电镀铬的工艺及配方。结果表明,采用该新工艺对 ABS 塑料件进行电镀,可在获得外观光亮平滑、均匀致密、结合力良好的铬镀层的基础上,大大提高生产效率。

关键词 ABS 电镀铬 预处理 稀土添加剂

随着汽车工业的塑料化和全塑化汽车的出现,塑料电镀的应用日益广泛,目前国内外已广泛在(丙烯腈/丁二烯/苯乙烯)共聚物(ABS)、聚丙烯、聚砜、聚碳酸酯、尼龙等塑料表面上进行电镀,其中尤以 ABS 塑料电镀应用最广,电镀效果最好。电镀亮铬的 ABS 塑料制品具有质地轻巧、造型优美的特点,铬层呈银蓝色镜面光泽,具有极好的反光性能和装饰性能,用在制造汽车灯罩上具有“韧、硬、刚”的特性。但目前 ABS 塑料电镀面临的难题是预处理工艺复杂繁琐,生产效率低下,成本高;电镀工艺对环境和工作人员的污染和危害较大。因此,在塑料电镀中采用新工艺、新技术对提高产品性价比和加强环境保护具有十分重要的现实意义。

笔者主要对 ABS 塑料电镀传统的前处理工艺进行改进,以一种低成本的“三合一”前处理工艺代替传统的繁琐工艺;为了降低六价铬对环境的污染程度,在镀液中加入纳米氧化铈(CeO_2),并用正交试验法对工艺参数进行优化,在获得光滑致密镀层的基础上,大幅度降低了镀液中铬酐的含量,具有明显的经济效益和社会效益。

1 实验方法

1.1 实验材料和工艺流程

本实验的汽车灯罩所用材料是 ABS 塑料。主要工艺流程为:塑料件→预处理→化学镀铜→电镀镍→电镀亮铬→成品。

1.2 仪器、设备

电子天平:FA2004 型,上海良平仪器仪表有限公司;

数控超声波清洗器:KQ—100DE 型,昆山市超声仪器有限公司;

光学显微镜:XJ—16A 型,重庆光电仪器有限公司。

1.3 镀层性能测试

采用光学显微镜观察镀层的形貌。

按 GB/T 126—1990 采用冷热循环法测试镀层与基体的结合力^[1]:将试样加热到 $(75 \pm 5)^\circ\text{C}$,保温 60 min,取出后迅速投入冰水中骤冷,循环反复 4 次。结合力评定规则为:经过冷热循环实验后,将划有方格(5 mm×5 mm)的塑性透明薄膜覆盖在试样的主要表面上,则试样表面被划分为若干方格,每方格以 25 mm^2 作为计算单位,计算方格总数 N ,含有起泡、起皱、裂纹或脱落等现象的方格数为 n ,则脱皮率 η 按式(1)计算,结合力 J 按式(2)计算。

$$\eta = \frac{n}{N} \times 100\% \quad (1)$$

$$J = (1 - \eta) \times 100\% \quad (2)$$

镀层外观评定:采用目测法对试样镀层的光泽进行评定^[2],其标准如表 1 所示。

表 1 镀层外观评定标准

评定等级	评定依据	评分
1	镀层均匀,光滑,光亮	100
2	镀层均匀性略差,光亮,光滑度略差	80
3	镀层均匀性略差,半光,光滑度略差	60
4	镀层均匀性略差,半光,少量烧边	40
5	镀层无光泽,泛白或有黄膜,有毛刺或烧边	20
6	大量烧边或无镀层	0

2 结果与讨论

2.1 塑料件预处理

2.1.1 预处理配方对镀层质量的影响

传统的预处理工艺^[3]大致如下:塑料件→消除应力→除油→水洗→粗化→水洗→中和→水洗→敏化→水洗(蒸馏水)→活化→水洗(蒸馏水)→还原或解胶→水洗(蒸馏水)。传统的预处理工艺存在工艺繁琐、时间长、成本高等缺点。笔者对传统工艺

作了很大的改进, 开发出“三合一”的预处理新工艺, 即粗化、敏化、活化三步合一。通过大量的探索性实验, 确定了预处理溶液的主要成分为铬酐、硫酸和硝酸银。其中铬酐和硫酸作为粗化剂和强氧化剂, 两者结合能够氧化和溶解 ABS 塑料中的丁二烯成分, 使塑料表面生成亲水性基团, 起到粗化塑料表面的作用; 硝酸银为活化剂, 塑料被粗化后必须吸附一定量的活化剂, 这样在化学镀过程中能起到催化作用, 成为化学镀的结晶中心。采用正交试验法^[4]对各成分浓度进行设计, 以镀层外观、与基体结合力作为考察指标, 试验因素水平如表 2 所示, 正交试验的结果如表 3 所示。将正交试验的两个指标转换成它们的隶属度, 其计算方法如式(3):

指标隶属度 =
$$\frac{\text{指标值} - \text{指标最小值}}{\text{指标最大值} - \text{指标最小值}} \quad (3)$$

由于每项指标的重要性不一样, 根据实际要求, 对每项指标分配权重, 设满分为 100, 其中镀层外观的权重取 50, 结合力权重取 50, 于是每个试验的综合分数 $Y = \text{镀层外观隶属度} \times 50 + \text{结合力隶属度} \times 50$ 。将任一列上水平号为 i 时所对应的试验综合分数相加即得表 3 中的 I、II、III。

表 2 预处理工艺配方试验因素水平表			
水平	铬酐含量(因素 A) / g · L ⁻¹	硫酸含量(因素 B) / mL · L ⁻¹	硝酸银含量(因素 C) / g · L ⁻¹
1	100	200	7
2	150	280	9
3	200	400	12

表 3 预处理工艺配方试验方案与结果						
编号	因素 A	因素 B	因素 C	镀层外观	结合力 / %	综合分数 Y
1	1	1	1	40	64	39.42
2	1	2	2	60	83	64.10
3	1	3	3	20	22	0
4	2	1	3	80	83	76.60
5	2	2	1	100	100	100
6	2	3	2	80	100	87.50
7	3	1	2	20	25	1.92
8	3	2	3	80	86	78.53
9	3	3	1	60	80	62.18
I	103.52	117.94	201.60			
II	264.10	242.63	153.52			
III	142.63	149.68	155.13			

由表 3 的正交试验结果表明, 预处理优化方案为 $A_2B_2C_1$, 即配方为: 铬酐 150 g/L, 硫酸 280 mL/L, 硝酸银 7 g/L。

2.1.2 预处理工艺参数对镀层质量的影响

塑料件预处理工艺参数为预处理时间和预处理

溶液温度, 采用优化的预处理溶液配方, 控制不同的温度和时间进行试验, 以结合力为考察指标, 其工艺参数对镀层结合力的影响如图 1 所示。

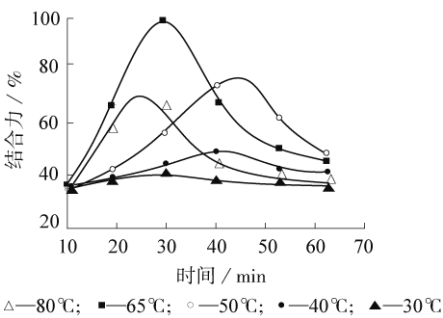


图 1 ABS 预处理工艺参数对镀层结合力的影响

从图 1 可看出, 预处理溶液温度是影响镀层结合力的重要因素。随着溶液温度的升高, 结合力先增大后降低。一般来说, 温度升高, 氧化和蚀刻作用会加快, 但并非速度越快越好, 因为只有塑料表面达到一定的粗糙程度时, 才会达到理想的结合力。氧化不足, 塑料表面过于“光滑”, 而粗糙过度则会降低基体的强度, 甚至得不到正常的化学镀层。在相同温度条件下, 预处理时间有一最佳值, 小于或大于最佳值都会降低结合力。由图 1 可知, 当溶液温度为 65℃, 时间为 30 min 时, 结合力最强。

2.2 化学镀铜

铜与塑料的膨胀系数比较接近, 在塑料电镀中常用化学镀铜层作为电镀的导电镀层。与其它金属导电层相比, 铜镀层具有应力小、力学强度高、与塑料基体结合力好等特点。化学镀铜的工艺配方为: 硫酸铜 8 ~10 g/L, 酒石酸钾钠 30 g/L, 甲醛 10 ~12 mL/L, 乙醇 2 mL/L, 碳酸钠 1 g/L, 氢氧化钠 7 g/L, pH 值为 12 ~13。塑料件镀铜后的断面形貌如图 2 所示, 图 2 中中间亮白色区域为铜层, 其左、右边黑色区域部分分别为 ABS 基体及镶样用的塑料。

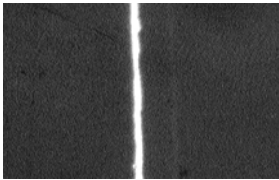


图 2 ABS 塑料件化学镀铜层后断面形貌(×500)

由图 2 可以看出, 铜镀层连续均匀。镀件的冷热循环试验表明, 化学镀层与塑料基体结合力良好。

2.3 电镀镍层

由于 ABS 塑料上的金属铜层很薄, 为了防止化学镀铜层的局部溶解, 在电镀亮铬前先进行电镀镍。

电镀镍层的配方及工艺为: 硫酸镍 250 g/L, 氯化镍 30 g/L, 硼酸 35 g/L, 糖精 0.8 g/L, pH 值为 4, 室温, 电流密度 1 A/dm², 电镀时间 120 min。图 3 示出采用上述工艺配方获得的镀镍层断面形貌。图 3 中左边黑色部分为 ABS 基体, 白色窄亮带为化学镀铜层, 灰色较宽的条带为电镀镍层。由图 3 可知, 镀层较均匀, 而且与镀铜层结合较好。

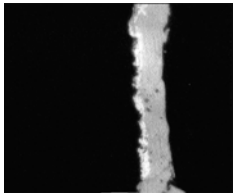


图 3 ABS 塑料件电镀镍层断面显微组织 (×500)

2.4 电镀亮铬层

传统镀铬工艺配方(铬酐 250 g/L, 硫酸 2.5 g/L, Cr³⁺ 3 g/L, 温度 60℃, 电流密度为 30 A/dm², 电镀时间 60 min) 存在着六价铬浓度大、工作温度高、

污染环境严重、“三废”处理费用高等缺陷^[5-7]。为改善传统工艺的不足, 降低环保治理成本和减少六价铬对环境的污染, 往镀液中加入粒径为 80 nm 的 CeO₂ 添加剂, 并采用正交试验法对工艺参数进行优化设计: 以镀层外观、与基体结合力、镀层厚度作为考察指标, 以铬酐含量(因素 A)、电流密度(因素 B)、CeO₂ 含量(因素 C)、电镀温度(因素 D)、电镀时间(因素 E) 为试验因素, 并各选 5 个水平, 如表 4 所示。正交试验的结果如表 5 所示。

各指标权重分配方案如下: 设满分为 100, 其中镀层外观的权重取 30, 结合力权重取 40, 镀层厚度

表 4 电镀亮铬工艺配方试验因素水平表

水平	铬酐含量 / g · L ⁻¹	电流密度 / A · dm ⁻²	CeO ₂ 含量 / g · L ⁻¹	电镀温度 / ℃	电镀时间 / min
1	50	15	0.2	室温	20
2	80	20	0.5	30	40
3	120	30	1	40	60
4	160	35	3	50	90
5	200	40	8	60	120

表 5 电镀亮铬工艺配方正交试验方案与结果

编号	因素 A	因素 B	因素 C	因素 D	因素 E	镀层外观	结合力 /%	镀层厚度 / μm	综合分数 Y
S01	1	1	1	1	1	0	100	0	40.00
S02	2	2	2	2	2	100	100	14.5	86.29
S03	3	3	3	3	3	100	100	13.3	84.94
S04	4	4	4	4	4	100	100	11.1	82.47
S05	5	5	5	5	5	100	100	24.5	97.53
S06	1	2	3	4	5	80	100	13.3	78.94
S07	2	3	4	5	1	100	100	2.2	72.47
S08	3	4	5	1	2	100	80	21.1	77.71
S09	4	5	1	2	3	60	100	10.0	69.24
S10	5	1	2	3	4	60	60	4.5	31.06
S11	1	3	5	2	4	60	100	26.7	88.00
S12	2	4	1	3	5	100	100	25.8	98.99
S13	3	5	2	4	1	100	100	1.1	71.24
S14	4	1	3	5	2	20	100	1.1	47.24
S15	5	2	4	1	3	100	100	4.5	75.06
S16	1	4	2	5	3	100	100	17.8	90.00
S17	2	5	3	1	4	40	100	13.3	66.94
S18	3	1	4	2	5	60	100	9.0	68.11
S19	4	2	5	3	1	100	100	3.3	73.71
S20	5	3	1	4	2	100	100	16.7	88.76
S21	1	5	4	3	2	60	100	6.7	65.53
S22	2	1	5	4	3	100	60	2.2	40.47
S23	3	2	1	5	4	60	50	2.2	20.47
S24	4	3	2	1	5	100	100	11.1	82.47
S25	5	4	3	2	1	80	60	4.5	37.06
I	362.47	226.88	317.46	342.18	294.47				
II	365.17	334.47	361.06	348.70	365.53				
III	322.47	416.65	315.12	354.22	359.71				
IV	355.12	386.22	363.64	361.89	288.94				
V	329.46	370.47	377.42	327.71	426.04				

权重取 30。由表 5 得出优化方案为 $A_2B_3C_4D_4E_5$, 此方案经过多次反复试验均能获得厚度超过 $35\ \mu\text{m}$ 的铬层, 其外观光亮平滑, 结合力好。汽车灯罩镀铬层属于装饰性镀铬层, 装饰镀铬的厚度标准一般为 $10\sim 25\ \mu\text{m}$, 因此电镀时间可以根据需要缩减到 90 min。众所周知, 镀铬时金属铬是六价铬直接还原得到的, 镀液中的 SO_4^{2-} 离子不参加电极反应, 它的主要作用是促进在阴极上形成胶体膜, 阻碍 Cr^{3+} 生成和 H_2 析出等反应, 使阴极电位负移而达到 CrO_4^{2-} 还原为金属铬的电位, 因此, 如果没有 SO_4^{2-} 的存在, 镀铬层是不能生成的。在镀铬过程中通常必须加入 SO_4^{2-} 离子并控制 CrO_3 与 H_2SO_4 的配比为 100^[8], 因此根据铬酐的浓度, 需在优化配方中添加 $0.8\ \text{g/L}\ \text{H}_2\text{SO}_4$ 。由于镀铬所用阳极是不溶阳极, 其阳极反应为 Cr^{3+} 离子的氧化和析氧, 因此必须在镀铬液中加入 Cr^{3+} 以保证电镀的正常进行, 经多次试验证明, 采用传统镀铬液中的 Cr^{3+} 浓度 ($3\ \text{g/L}$) 可获得高质量的镀铬层。因此电镀亮铬的优化配方和工艺为: 铬酐 $80\ \text{g/L}$, 硫酸 $0.8\ \text{g/L}$, $\text{Cr}^{3+}\ 3\ \text{g/L}$, CeO_2 含量为 $3\ \text{g/L}$, 电流密度为 $30\ \text{A/dm}^2$, 电镀温度为 50°C , 电镀时间 90 min 以上。采用 CeO_2 获得的亮铬镀层表面形貌如图 4 所示, 从图 4 中看出, 镀铬层均匀致密。

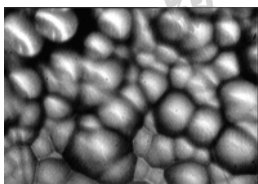


图 4 采用 CeO_2 添加剂的电镀亮铬层表面形貌 ($\times 500$)

3 结论

(1) ABS 塑料电镀预处理的“粗化、敏化、活化”三合一的配方及工艺参数为: 铬酐 $150\ \text{g/L}$, 硫酸 $280\ \text{mL/L}$, 硝酸银 $7\ \text{g/L}$; 时间 30 min, 温度 65°C ; 采用此工艺及配方预处理后即可进行化学镀、电镀, 所获得的镀层能经得起冷热循环测试; 与传统预处理工艺相比, “三合一”预处理工艺简单、易操作、溶液稳定性好、预处理时间较短。

(2) 低铬酸电镀铬的配方及工艺参数为: 铬酐 $80\ \text{g/L}$, 硫酸 $0.8\ \text{g/L}$, $\text{Cr}^{3+}\ 3\ \text{g/L}$, $\text{CeO}_2\ 3\ \text{g/L}$; 电镀温度为 50°C , 电流密度为 $30\ \text{A/dm}^2$, 电镀时间为 120 min。采用上述配方和工艺条件获得的镀层光亮平滑, 与基体的结合力优良。与传统镀铬工艺比较, CeO_2 的加入大幅度降低了镀液中铬酐的浓度, 从而减少了对环境的污染。

参考文献

- [1] 曾华梁, 吴仲达, 秦月文, 等. 电镀工艺手册[M]. 北京: 机械工业出版社, 1989: 35.
- [2] 严钦元, 方景礼. 塑料电镀[M]. 重庆: 重庆出版社, 1987: 88.
- [3] 白永兰, 李伟善. ABS 塑料磨头上电镀 Ni-SiC 复合镀层工艺[J]. 材料保护, 2004, 37(5): 61-62.
- [4] 李云雁, 胡传荣. 试验设计与数据处理[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 79-81.
- [5] Norifumi Hatano, Akihiko Hasebe, Kazuyuki Oyama, et al. Process for forming colorless chromate coating film on bright aluminum wheel: US, 5259937 [P]. 1993-11-09.
- [6] 王欧建. 电镀工艺学[M]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 1991: 64.
- [7] 杜挺. 稀土元素在金属材料中的一些物理化学作用[J]. 金属学报, 1997, 33(1): 69-77.
- [8] 关山, 张琦. 电镀铬的最新进展[J]. 材料保护, 2003, 33(3): 1-3.

PROCESS OF BRIGHT CHROMIUM PLATING FOR AUTOMOBILE LAMPSHADE

Chen Haiyan, Zhu Youlan, Li Caiqu, Tian Yan

(Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China)

ABSTRACT The new kind of process of bright chromium plating for automobile lampshade was introduced. The study was focused on the pretreatment consisting of etching, sensitize and activation. Compared with traditional methods, the new process has advantages such as low cost, easy operation and high stability. The formulation containing rare earth activation for the bright chromium plating was studied. The results showed that by adopting the process, the shining, smooth chrome plate of good adhesion could be obtained, and the efficiency of production could be improved.

KEYWORDS ABS, chrome plate, pretreatment, rare earth additive

高传导性新型电磁屏蔽用热塑性弹性体

美国 TPE Solutions 公司在北美市场上推出了一种名为 Preseal 的高传导性的热塑性弹性体。这些材料是专为电子学领域电磁干扰屏蔽 (EMI) 应用而设计。最终的典型应用

领域有电子电气设备、军用产品、计算机、户内外通信设备等。该材料易加工、节约成本、完全可回收, 具备比传统的传导热塑性弹性体复合材料更高的力学和电学性能。

(Specialchem)