

木材表面化学镀处理技术

周果, 赵广杰

(北京林业大学材料科学与技术学院, 北京 100083)

摘要: 现实生活中电子产品在室内环境中的运用日益增多,为解决木质产品的电磁屏蔽性,将电子产业成熟的化学沉积金属镀工艺技术引入到木材处理中,阐述了化学镀的机理及其在木材加工中的利用,以木材化学镀铜、镀金工艺为例,从其研究进展、处理工艺、质量评价等方面分析了木材化学镀铜、镀金处理后材料的性能以及生产应用的可行性。

关键词: 木质材料; 化学镀; 电磁屏蔽; 镀铜; 镀金

中图分类号: TS61, TQ174.44 文献标识码: A 文章编号: 1001-8654(2005)03-0008-04

The Technology of Chemical Plating on a Wood Surface

ZHOU Gao, ZHAO Guang-jie

(College of Material Science and Technology, Beijing Forestry University, Beijing 100083, China)

Abstract: The increased use of products produced with electromagnetic shielding requires the wood industry to adapt this technology for interior wood products. One method would be to apply the chemical plating technology to wood processing. The authors have summarized research advances on the mechanism and application of chemical plating on the wood material. Taking plating copper or gold on wood surfaces as examples, the paper describes the whole process, key technologies and quality appraisal methods of a chemical plating treatment. It is concluded that chemical plating is an applicable technique for wood to gain certain electromagnetic shielding effectiveness, a better decorative effect, and added value.

Key words: Wood; Chemical plating; Electromagnetic-shielding effectiveness (ESE); Copper; Gold

随着室内电器、电子设备的逐渐增多,电磁辐射不仅在各种电气之间产生干扰,也对人体健康有一定影响。解决的途径之一是对木质材料基体表面进行金属镀膜处理,不仅能起到电磁屏蔽的作用,还能使木材具备较好的装饰性及耐腐蚀性,提高产品附加值。

由于绝干状态下的木材是电的非导体,所以不能采用电解电镀工艺进行金属镀膜,但可以把化学、电子工业中的化学沉积镀(简称化学镀)技术引入到木材处理中,不仅能够解决木材的金属镀膜问题,而且由于金属在木材纹理凹处的大量沉积,使木材原有的纹理更加明晰,显现更良好的装饰性。可见,木材化

学镀是一种发展前景广阔的木材处理技术。

1 化学镀的机理与应用

1.1 化学镀的机理

化学镀是指在没有外加电流的条件下,利用处于同一溶液中的金属盐和还原剂可在具有催化活性的基体表面上进行自催化氧化还原反应的原理,在基体表面形成金属或合金镀层的一种表面处理技术,亦称为不通电镀(Electroless Plating)或自催化镀(Autocatalytic Plating)^[1]。到目前为止,已有化学镀Ni、Co、Cu、Ag、Au、Pd、Pt,以及化学镀多种合金层和复合镀层^[2],可以使用的还原剂有次磷酸盐、甲醛、胺基硼烷、硼氢化合物、肼、糖等^[3]。

化学沉积镀具有以下特点:(1)可以在非金属材料表面沉积镀层;(2)不存在电流分布对电镀的影响,

收稿日期:2004-05-27; 修改稿:2005-03-28

基金项目:引进国际先进农业科技技术“948”计划(2002-43)。

作者简介:周果(1981—),男,北京林业大学材料科学与技术学院硕士研究生。

因而在复杂形状的表面获得厚度均匀的镀层;(3)不需要直流电源,操作简便^[1]。

1.2 木材的化学镀

在木材表面进行化学镀的原理与其他非金属表面的处理原理一致,需预先在木材表面吸附一层催化剂,然后浸入镀液,通过金属离子的还原,使木材表面吸附金属镀层。由于木材的特殊性,不同树种的木材含有不同的抽提物,如挥发油、天然树脂、油脂与脂肪酸等,均会影响木材的化学镀效果;此外,木材的构造也会对镀膜产生影响。故其处理工艺与其它材料的化学镀有所不同,这些因素在木材化学镀,特别是预处理阶段必须考虑。

木材化学镀选择化学镀铜或金,不仅能够使木材具备电磁屏蔽性能,而且由于铜和金的镀膜色泽,能够显示木制品华丽的装饰性。另外,相对于镀镍等其它金属而言,镀铜工艺具备更好的经济性,处理成本低;而镀金工艺还能增加木制品的附加值。

2 木材化学镀膜的应用研究现状

近年来,日本在木材镀铜、镀金处理工艺研究方面取得了一定的进展。处理对象主要是柳杉等常用树种的木材,试材形状包括木片和小方材。处理工艺:先在水系及有机溶剂洗浸液中进行试材超声波处理,脱脂和抽出对镀膜有碍的成分;然后用聚乙二醇(PEG)甲苯溶液封闭树脂道,附着催化剂;最后进行化学镀,其间需经过若干次干燥^[4]。处理后目测木材镀膜表面的光泽,并测定金属的附着量、附着力以及木材表面的反光特性等。根据测定数据的分析结果,评价木材树种和工艺参数对镀膜的影响,确定合适的处理工艺。

大量的试验表明,木材树种、水温、溶液浓度、处理时间对木材沉积金属镀膜的影响较大;有机溶剂比水系溶剂的洗净效果更明显;处理后木材的力学性能有不同程度的降低,处理工艺还需进一步完善。

我国目前几乎尚无木材化学金属镀处理方面的研究报道,因此,需要开发适合中国资源特点的表面化学镀处理工艺。作为一种较新式的木材处理方法,化学镀不仅可以在实木方材上增加其装饰性和电磁屏蔽性,还可以对人造板或压缩木进行镀层处理^[5],使其既具有电磁屏蔽效能,又改善了装饰效果,很有研究价值。

3 木材的化学镀铜、镀金工艺

木材化学镀工艺包括:基材处理;敏化、活化、加

速(还原);化学镀膜;镀后处理等工序。

3.1 基材的处理

不论镀何种金属,镀膜前必须对基材进行处理,一方面为了除去木材表面对化学镀产生影响的物质,如脂类、芳香族醇类、酸类等化合物^[6];另外是为了增加木材的尺寸稳定性。处理过程包括:磨光,PEG-甲苯溶液浸渍,脱脂,碱处理,干燥等。需要注意的问题:其一,对于杉木一类富含树脂的木材需要进一步地除脂处理;其二,要注意洗净液的选择以及对处理时间、温度的控制,防止木材在处理产生过大的变形。此外,镀铜与镀金的基材处理过程还略有区别,主要是PEG-甲苯溶液的配比、溶液温度(20~60℃)不同。对于金等贵金属,镀前还需抽真空处理基材,提高封闭剂的封闭能力,从而提高镀金效率,降低成本。

3.2 药剂的预吸附

木材化学镀膜前的药剂预吸附由对木材敏化、活化、加速处理等过程实现。

由于作为催化剂的胶体钯或离子钯与基材的结合不够牢固,所以,在活化处理之前需要先进行基材的敏化。敏化液由 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 HCl 组成^[7],因为 Sn^{2+} 能牢固的黏附在基材上。

活化处理也是化学镀前处理中最重要的工序之一,目的是在基材上均匀、牢固地形成一层能催化化学镀铜的催化剂。理论上,Cu、Ni、Au、Ag和所有贵金属都能作为催化剂,但由于吸附强弱的不同及价格的原因,只有少量的金属被用于化学镀工业。在木材中可用钯盐、钼盐等作催化剂,商业上最为流行的采用Pd-Sn胶体催化剂处理,效果良好^[8-9]。基材处理后还需进行气干,使催化剂能够较好地附着在木材表面。

沉积在基材上的催化剂必须经过加速过程才有催化活性,加速过程实际上是催化剂的还原和解胶过程,主要是针对胶体钯催化体系,除去Pd-Sn胶体的Sn,裸露出金属钯颗粒。但要注意避免“过活化”导致催化剂的剥落^[1]。

3.3 木材的化学镀膜

3.3.1 试剂选择 化学镀液的主要成分为金属盐,需根据不同的处理工艺选择不同的络合剂、还原剂和其它添加剂。常用的铜盐为 CuSO_4 、 CuCl_2 和 CuO ;化学镀金液一般采用氰化金钾及其它含金离子药剂的混合液。

常用的络合剂有酒石酸钾钠、乙二胺四乙酸四钠、柠檬酸、三乙醇胺等。酒石酸是最早使用、沿用

至今的络合剂,特别适合于室温和低沉积速率时使用,污水处理地较易;乙二胺四乙酸(EDTA)盐也是化学镀铜溶液广泛使用的络合剂,其污水处理容易且沉积速率快,但价格昂贵,两者都是适用于化学镀铜。

化学镀铜、镀金液的还原剂有多种^[10],如甲醛、二甲基胺硼烷、次磷酸盐、肼、硼烷、糖等。甲醛还原力强、价格便宜,但其蒸汽有害。以次磷酸盐为还原剂的化学镀铜工艺得到了发展^[11-12],该体系的工艺参数范围大、镀液寿命长,能自行限制镀层,没有甲醛蒸汽,可能成为木材化学镀铜技术今后的发展方向。

添加剂用量一般为每升溶液几十毫克,其加量对化学镀的沉积速率、镀液稳定性及镀层质量起关键作用。为稳定镀液,加入金属的络合剂和螯合剂,使之生成A—S、A—N等化合物;增速剂则有铵盐、镍盐、氯化物和钨酸盐等^[13];表面活性剂如聚乙二醇、十二烷基醇聚氧乙烯醚等,则起改善沉积膜质量的作用^[14]。

3.3.2 镀膜工艺 木材化学镀工艺在日本已较为成熟,其主要装置如图1所示。

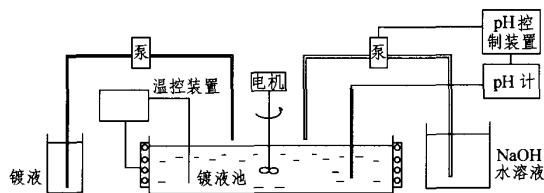


图1 化学镀装置示意图

Fig. 1 Chemical (Electroless) plating system

不同树种、不同金属镀层需要的化学药剂不同,处理工艺也不同。木材化学镀的工艺参数主要有:浸渍时间、浸渍温度和镀液浓度。处理不当会导致镀层过薄,镀膜不均,甚至化学镀液提前反应,使金属以另一种形式沉积在水槽四壁。故需要适时调整工艺,获得最佳参数。

根据日本的研究结果,对于柞木(*Quercus mongolica*)镀铜,其处理温度一般保持在60℃左右,木材经60℃干燥加热数分钟后浸入镀液,上下振动10 min后取出,清洗并干燥。柞木镀金的过程和镀铜大致相似,但电镀液的温度需在80℃以上;清洗后还需用一定的改良药液再浸泡处理若干时间。

在化学镀的操作过程中需注意:保持处理时试材与镀液温度的一致性;将基材浸入电镀液时应以一定频率上下振动若干时间,使镀层更加均匀;取出后用去离子水清洗,以除去残留镀液,最后干燥。

3.4 后期处理

金属镀膜之后要用适当的溶剂,如醇类,对镀膜基材进行处理,除去镀膜过程中产生的杂质,进一步保证镀层质量。最后干燥,除去多余的水分。若表面出现镀膜不均匀现象,需要及时改进处理工艺参数,并进行打磨处理;对于镀铜的基材还需用铬酸盐进行镀铜层的钝化处理,也可用化学氧化及苯骈三氮唑(BTA)钝化的方法,提高镀铜层的表面抗氧化、耐腐蚀和耐磨性。

4 评价指标

木材化学镀处理质量的指标主要包括:镀膜沉积量(附着量)、镀膜附着力、电磁屏蔽性及表面装饰性。

4.1 镀膜沉积量

沉积量的测定有两种方法。重量法:操作简单,即基材电镀前后的重量差,除以镀膜面积,用 g/cm^2 表示;荧光法:用荧光X射线厚度测定仪先对试件进行照射,再通过从镀膜上放射回的X射线量来判断。

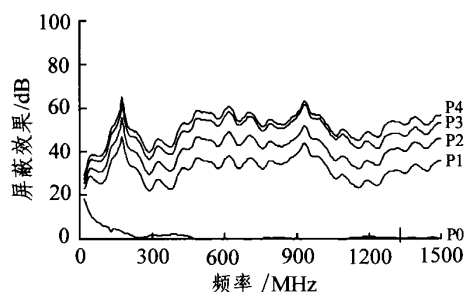
4.2 镀膜附着力

木材金属镀层附着力的测定可通过测其表面抗拉强度来实现。先将软铜线锡焊在所需镀层上,焊点直径约3 mm,每个镀面上焊点个数应 ≥ 3 ,以全面评测镀膜的附着力。焊后试件放置7~9 h,使焊点充分地镀层结合。最后用拉伸试验机以1 N的增强量牵引铜线,记录锡点上的镀铜层脱离木材时作用在铜丝上的力,并对各焊点的附着强度(N/m^2)进行分析统计。在试验中若破坏面发生在锡、铜层之间,说明铜层在木材表面的附着强度大于焊锡层的结合强度;如破坏系由焊锡的质量引起,需另外寻点重焊。若此时测得的破坏力远大于平均测定值,说明镀铜层的强度已足够大。除了进一步提高焊点强度外,还需要通过电镜观察铜层与木材之间的结合情况,对镀铜层作微观结构上的进一步分析。

4.3 电磁屏蔽性

金属镀膜木材的电磁屏蔽效能 ESE (Electromagnetic-shielding effectiveness) 的评价采用 GB/SJ 20524-1995 标准规定的分析仪、衰减器等。法兰同轴测试装置内的电场与磁场相互正交,且垂直于电磁波的传播方向,相当于空间的平面电磁波,测量结果为试样对垂直入射平面波的屏蔽效能,用网络分析仪测量。

根据日本富山县林业技术中心提供的技术,柞木镀铜前后电磁屏蔽性能的测试结果见图2。由图2可见,镀铜后木材的电磁屏蔽性有很大提高,并随金属铜沉积量的增加而增加。



铜沉积量 $P(\text{g}/\text{cm}^2)$: $P1=0.001$;

$P2=0.002$; $P3=0.003$; $P4=0.004$; $P0$ 未镀膜对照素材

图2 不同沉积量下镀铜柞木的电磁屏蔽特性

Fig. 2 ESE of copper plated Oak with different amounts of sediment

4.4 表面装饰性

木材表面镀膜的装饰性可用光亮度(光泽度)和表面颜色来衡量。光亮度测试方法:一是直接目测,把光亮度分为若干个等级,通过比较来确定镀膜的光亮度;更为精确的方法是采用变角光亮度测定装置来测量,在入射角 $0\sim 85^\circ\text{C}$ 的范围内,分别在顺纹和横纹方向以 5°C 为单位递增来测量。颜色测试亦是通过目测进行,就镀铜和镀金而言,可以黄色为基准色,并根据需要把黄色分为若干等级来衡量比较。

5 结语

木材的化学镀处理在我国尚属近年来的新辟研究方向,但优势明显。通过金属镀铜、镀金,不但赋予木制品一定的电磁屏蔽特性,而且均匀覆盖于基材表面的金属镀层又为木制品起到很好的装饰作用,同时可阻隔外界环境影响,防止木材的腐蚀。因此,作为一种可提高木制品附加值的表面处理新工艺,木材表面的化学镀处理将会有良好的发展前景,值得更进一步的研究。

参考文献:

- [1] 曾为民,吴纯素,吴荫顺,等. 化学镀铜[J]. 南昌航空工业学院学报,1998,(1):83-93.
- [2] 伍学高. 化学镀技术[M]. 成都:四川科学技术出版社,1985.
- [3] Gulla M, DutKewych O B. US, patent4, 482, 596(1984).
- [4] 罗朝晖,朱家琪,黄泽恩. 木材/金属复合材料的研究[J]. 木材工业,2000,14(6):25-27.
- [5] Ikuho Iida. Hygrothermal Rrecovery of Compression Set: The Effect of Moisture Content and Heating in Water on Recovery of Set[R]. 京都府立大学学术报告(农学第42号),1990.
- [6] 尹思慈. 木材学[M]. 北京:中国林业出版社,1996.
- [7] 王丽丽. 化学镀铜工艺[J]. 电镀与装饰,2002,24(2):42-43.

- [8] Shipley C R. U S, Patent 3011920(1961)[P].
- [9] Ottavio E D. U S, Patent 3532518(1970)[P].
- [10] Pearlstein F. Modern Electroplating(3rd ed). Lowenheim F A, John Wileyand Sons, New York, 1974.
- [11] Kukanskis P E, Grundwald J J, Ferrier D R. U S, Patent 4290331(1980)[P].
- [12] Goldstein R, Kukanskisand P E, Grundwald J J. U S, Patent 4265934(1981)[P].
- [13] Lukes R M. U S, Patent 2996408(1961)[P].
- [14] 张天胜. 表面活性剂应用技术[M]. 北京:化学工业出版社,2001.

(责任编辑 姜征)

(上接第7页)

- [9] Alma M H, Yoshioka M, Yao Y, et al. Preparation of Sulfuric Acid-catalyzed Phenolated Wood Resin[J]. Wood Science and Technology, 1996(32):297-308.
- [10] Lee S H, Ohkita T. Rapid Wood Liquefaction by Supercritical Phenol[J]. Wood Science and Technology, 2003(37):29-38.
- [11] Yamata T, Ono H. Rapid Liquefaction of Lignocellulosic Waste by Using Ethylene Carbonate[J]. Bioresource Technology, 1999(70):61-67.
- [12] Lin L, Yao Y, Shiraishi N. Liquefaction Mechanism of β -O-4 Lignin Model Compound in the Presence of Phenol under Acid Catalysts: Reaction Behavior and Pathways[J]. Holzforschung, 2001(55):625-630.
- [13] Yamata T, Ono H, Ohara S, Yamaguvhi A. Characterization of the Products Resulting from Direct Liquefaction of Cellulose I. Identification of Intermediates and the Relevant Mechanism in Direct Phenol Liquefaction of Cellulose in the Presence of Water[J]. Mokuai Gakkaishi, 1996,42(11):1098-1104.
- [14] Maldas D, Shiraishi N, Harada Y. Phenolic Resol Resin Adhesives Repared from Alkali-catalyzed Liquefied Phenolated Wood and Used to Bond Hardwood[J]. J of Adhesion Science and Technology, 1997,11(3):305-326.
- [15] Lee S H, Yoshioka M, Shiraishi N. Resol-Type Phenolic Resin from Liquefied Phenolated Wood and Its Application to Phenolic Foam[J]. Journal of Applied polymer Science, 2002(84):468-472.
- [16] Wei Y, Cheng F, Li H, et al. Synthesis and Properties of Polyurethane Resin Based on Liquefied Wood[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2004,92:351-356.
- [17] Spence B. 神奇的纳米技术[J]. 戴雪梅译. 世界科学, 2000(5): 32-34.
- [18] 陈志林,王群,张雪莲,等. 木材/无机非金属复合材料的研究进展. 北京工业大学学报, 2003, 29(1): 116-121.
- [19] Lee S H, Yoshioka M, Shiraishi N. Liquefaction and Product Identification of Corn Bran (CB) in Phenol[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2000(78):311-318.

(责任编辑 姜征)