

Изучение механизмов сцепления металла с пластмассой

Джек Е. МакКаски, «Rohm and Haas Electronic Materials»

В начале 60-х образование прочного сцепления металлической пленки с графтполимером АБС или бутадиен-нитрильным сополимером можно было добиться только после проведения химической подготовки поверхности, не подвергавшейся механической обработке (см. Рис.1). Уровень адгезии при этом был на порядок выше, чем при использовании других полимеров с искусственно созданной шероховатостью. В связи с этим среди других материалов наиболее широкое применение в качестве подложки для металлизации нашел АБС-пластик.

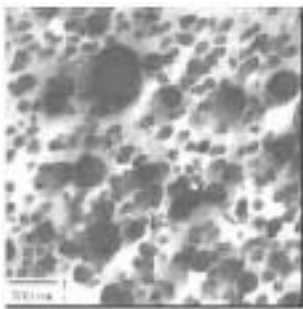


Рис. 1
Бутадиеновые частицы на поверхности АБС-пластика, просвечивающая электронная микроскопия

Применение пластмассы АБС способствовало появлению новых усовершенствованных технологий металлообработки. Металлизированные пластмассы все чаще применяются в декоративных целях в автомобилестроении, при изготовлении мебели и сантехнического оборудования.

За последние 40 лет выработалась проверенная на практике технология предварительной обработки пластика, которая включает 3 основных этапа:

- травление в химических составах, содержащих хромовую и серную кислоты,
- активацию с использованием благородных металлов,
- осаждение методом химического восстановления.

Следующим и заключающим шагом в процессе обработки является нанесение на подготовленную поверхность слоя металла (обычно меди, никеля или хрома) электрохимическим способом.

СЦЕПЛЕНИЕ МЕТАЛЛА С АБС-СОПОЛИМЕРАМИ

Саубестре было проведено исследование прочности сцепления пластика с осажденным металлом. Исключительная прочность адгезии металлического покрытия к пластмассе объяснялась ранее химическими законами, в частности, действием ван-дер-ваальсовскими силами, или валентной связью металла и полярной поверхностью, обработанной травлением.

Хейманн и Ридель выдвинули предположение, что на поверхности АБС-сополимеров имеются отверстия или микроуглубления, образующиеся в ходе травления, в которые проникает осаждаемый химическим способом металл (см. Рис. 2 и 3).



Рис. 2 Поверхность АБС-пластика перед травлением, 5000 X

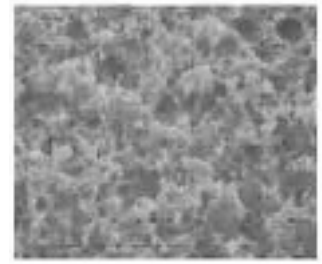


Рис. 3 Поверхность АБС-пластика после травления хромово-серноокислым р-м

Эти заполненные металлом углубления образуют так называемые «точки крепления» (см. Рис.4).

Согласно этой теории, металлический слой может быть удален с пластмассы без разрыва, и с помощью данных о микрошероховатости пластика и глубине, на которой находится «точка крепления», можно рассчитать и экспериментально подтвердить усилие, необходимое для отслаивания покрытия.

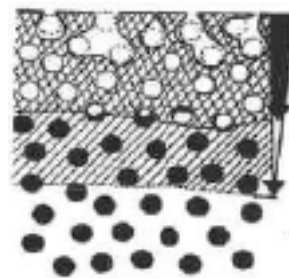


Рис. 4
Микроуглубления, образовавшиеся на месте удаленных бутадиеновых частиц на протравленной поверхности АБС-пластика

По мнению исследователей, существует связь между модулем упругости или пределом прочности пластика, покрытого слоем металла, и измеренным испытательным путем сопротивлением отслаиванию. Была замечена зависимость результатов измерений от толщины и типа металла, а также тот факт, что трещины возникают внутри слоя пластмассы. Смит и Собестр провели испытания на отслаивание, результаты которых доказывают теорию, описанную выше. Более того, было установлено, что толщина слоя пластика на обратной стороне испытательного образца при проведении испытания на отслаивание возрастает одновременно с увеличением сопротивления отслаиванию.

Исследователями было разработано еще две теории, объясняющих адгезию между твердыми телами. Согласно одной из них, так называемой «водной теории», адгезия возникает в результате взаимодействия поверхностных энергий металла и пластика, потому свойства полимерной поверхности должны быть модифицированы таким образом, чтобы обеспечить достаточную смачиваемость подложки водным раствором, содержащим образующиеся в процессе ионы металлов.

Степень смачиваемости зависит от компонентов, формирующих поверхность пластика. Для ее расчета и последующего определения показателя адгезии необходимы, в первую очередь, данные о поверхностной энергии полимера.

И, наконец, существует еще и электростатическая теория, объясняющая адгезию полимера к металлической подложке свойствами двойного слоя, образующегося на поверхности полимера, погруженного в электролит. В процессе, состоящем из катализации и последующего разрастания осаждаемого химическим способом металла по поверхности, образуется градиент химического потенциала пластик-металлического двойного слоя. Согласно этой теории, адгезия возникает в результате взаимодействия непроводящей и электрической сил.

Эбнет попытался измерить величину силы взаимодействия между металлом и АБС-сополимером. После травления полимерных образцов в серной/хромовой/фосфорной (1) и серной/хромовой (2) кислотах было проведено сравнение показателей сопротивления отслаиванию осажденной химическим способом меди и фольги с серебряным, золотым, медным и алюминиевым напылением. За редким исключением (1) степень адгезии всех металлических покрытий - осажденных или полученных напылением - практически совпала. По мнению исследователя, если бы вид связи полимера и металла имел значение, это сказалось бы на показателях адгезии. Таким образом, был сделан вывод, что химическое соединение не влияет на прочность сцепления металла и пластика. Канани доказал, что первым слоем из образующих пленку на протравленной и активированной полимерных поверхностях является CuO . По предположению ученого, кислая природа металлического покрытия существенно влияет на адгезию окисного слоя поверхности.

Спрингер и Шаммлер ссылаются на труды Вивера по вакуумной металлизации, доказывая электростатическую теорию адгезии. По мере окислительного старения улучшается адгезия золота. Подвергнув полимеризации в поле тлеющего разряда покрытый золотом пластик, Вивер добился практически нулевого показателя адгезии, который, тем не менее, со временем возрос. В связи с этим был сделан вывод, что тлеющий разряд разрушает двойной электрический слой, который обладает способностью к постепенному восстановлению.

На основании высоких показателей адгезии (30-50 N/25 мм) металла с гладкой или почти бесструктурной полимерной поверхностью Форстер и Спрингер сделали вывод об эффекте озонизации нитрильных каучуков. Озонизация существенно влияет на поверхностный заряд и способствует образованию сильной ориентации диполей, взаимодействующих осажденным химическим способом металлом. Это подтверждает электростатическую теорию адгезии.

На основании всего, описанного выше, напрашивается вывод, что под каждую технологию металлизации и комбинацию используемых материалов можно подобрать свою теорию, объясняющую адгезию в данном конкретном случае. На самом деле, на практике очень сложно разграничить влияние механических и химических факторов.

ТРАВЛЕНИЕ

В данной статье будут рассмотрены различные составы травления, а также их влияние на прочность сцепления АБС-пластиков с металлом. Для предварительной обработки пластмасс перед активацией используют различные составы, содержащие смесь бихромата калия и серной кислоты. От состава раствора зависит предельная растворимость CrO_3 в $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$. В растворах с высокой концентрацией серной кислоты (80% от общего объема) растворимость CrO_3 составляет только 10 г/л (тип 1), тогда как в менее концентрированных растворах (30-40%) этот показатель может составлять до 300 г/л (тип 1). Кроме того, эти растворы содержат определенное количество фосфорной кислоты, в зависимости от желаемого уровня растворимости CrO_3 (тип 2 и 4, соответственно). Растворимость CrO_3 также повышается от роста температуры.

Испытания на испытания, во время которых АБС-пластик был подвергнут травлению различными типами растворов, показали, что конечный результат зависит от продолжительности процесса и рабочей температуры. Для образования равномерного пористого плотного слоя, дифференцированное окисление и реакции взаимодействия с нитрильными каучуками должны протекать под тщательным контролем.

Если состав раствора окажется чересчур агрессивным, а температура реакции - слишком высокой, отверждающееся связующее может тоже окислиться, что помешает образованию структуры с достаточно прочным сцеплением с металлическим слоем. Как показывает опыт, высокая адгезия представляет собой результат правильного расчета всех факторов - продолжительности процесса, температуры и состава раствора травления.

Альтернативные технологии травления изменяют морфологию поверхности, активизируя гораздо более сложные механизмы адгезии, чем элементарное механическое сцепление. Так, например, в 1982 году МакКаски и Циамис доказали, что обработка пластика газом SO_3 позволяю добиться адгезии, показатели которой на 30 N/25 мм превышают показатели, характерные для травления со смесью бихромата калия и серной кислоты (тип 3). Как видно на снимке сканирующей электронной микроскопии, представленном на (Рис. 5) поверхность пластика, обработанного газом SO_3 , содержит гораздо меньше микропор, чем полимера, обработанного традиционным раствором травления типа 3 (см. Рис.3).

Сканирующая электронная микроскопия сульфированного пластика (см. Рис. 5) выявила лишь незначительные углубления, образованные бутадиеновыми скоплениями.

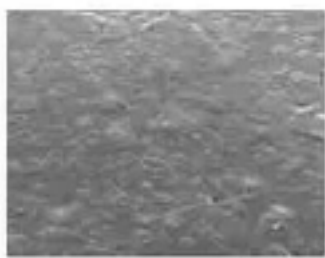


Рис. 5
Сканирующая электронная микроскопия поверхности АБС-пластика, протравленного газообразным SO₃, 5kX

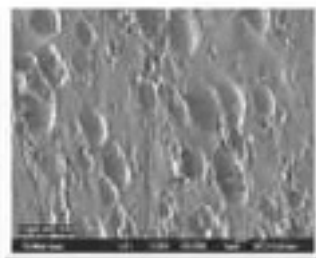


Рис. 6
Сканирующая электронная микроскопия поверхности АБС-пластика, протравленного составом типа 1,5 kX

Таким образом, эта технология травления не задействует механизмы, на которые опирается теория адгезии «точки крепления». Катализация после обработки газообразным травителем протекает за счет коллоидного PdSn либо ионного Pd во время восстановления перед процессом меднения.

Рубал также приводит показатели адгезии АБС-пластика, ПВХ и полисульфона, обработанных газообразным SO₃, которые, в зависимости от продолжительности процесса и температуры испытания, составляют от 30 до 80 N/25 мм. Аналогично растворам травления типа 3, газообразный травитель не позволяет получить высоких показателей адгезии при слишком продолжительном или кратком периодах травления. Уэльс доказал, что некоторые полимеры, обработанные газообразным SO₃, подвергнувшись нейтрализации и обработке ионно-металлическими и восстановительными растворами, покрываются сплошной металлической пленкой, служащей в

качестве пограничного или связующего слоя при дальнейшем осаждении.

В последнее время получили широкое распространение технологии модификации поверхности, в основе действия которых лежит изменение химических свойств полимеров, АБС-пластиков и т.д. МакКаски разработал процесс прямой металлизации АБС-пластиков, использующий травитель типа 1 с низким содержанием шестивалентного хрома. Он доказал, что с помощью данной технологии травления можно добиться показателей адгезии порядка 30 N/25 мм.

При этом травление должно сопровождаться активацией, восстановлением сернистых соединений и электрохимическим никелированием полупроводника. В этом случае скорость разрастания металлической пленки увеличивается прямо пропорционально плотности имеющихся на поверхности сульфированных участков и напряжению в ячейке.

Единственным металлом, который удалось успешно нанести подобным образом непосредственно на пластиковую поверхность, оказался никель. На Рис.6 представлен снимок сканирующей электронной микроскопии данной поверхности. Химический анализ поверхности, проведенный с помощью рентгеновской фотоэмиссионной спектроскопии, выявил функциональные группы, образующиеся на поверхности протравленного пластика.

В Таб.1 представлена сравнительная характеристика нетравленного АБС-пластика и пластика, протравленного:

- а) составом типа 1 (с низким содержанием хрома),
- б) типа 3 (с высоким содержанием хрома),
- в) составом с высоким содержанием (14 М) серной кислоты (без хрома) и
- г) газообразным SO₃.

Кроме того, таблица включает показатели адгезии металлической фольги, покрывающей поверхность.

Таблица I. Рентгеновская фотоэмиссионная спектроскопия испытательного образца из АБС-пластика, обработанного различными типами травителей

образец	продолжительность травления	Адгезия (N/25 мм)	Содержание S(O) _x , %	C	N	O	Cr
не протравленный	-	-	-	87	5	6	-
Тип 1 0,1MCr/14M H ₂ SO ₄	3 мин	19-31	8	58	4	4	3
Тип 3 3,8MCr/14M H ₂ SO ₄	10 мин	18-31	<1	64	5	23	6
14M H ₂ SO ₄	3 мин	без покрытия	4	79	6	10	-
SO ₃	1 мин	30-34	12	53	4	24	-

Значительное изменение химических свойств поверхности, выраженное в увеличении содержания кислородосодержащих продуктов, наблюдалось после обработки растворами травления с высоким и низким содержанием хрома и газообразным составом.

Травители с низким содержанием хрома и серной кислоты, равно как и газообразный травитель сказались на содержании сульфатов, связанных с кислородом. В качестве возможной причины увеличения концентрации $S(O)_x$ называется сульфирование бутадиеновых участков, образующих группы $R-SO_3H$, в гораздо большей степени, чем необходимо для травления раствором с высоким содержанием хрома. Травитель с высоким содержанием хрома характеризуется значительной концентрацией кислорода, однако сложные составы ионного типа обычно содержат карбоновые кислоты, спирты и карбонильные группы, а не сульфидирующие растворы. По мнению Мебиуса, именно в этом основная причина зафиксированного увеличения концентрации. Бесхромовые растворы с высоким содержанием серной кислоты, с концентрацией, равной концентрации травителя с низким содержанием хрома, не позволяли добиться достаточно высокой концентрации участков полярной связи, как это было в случае с сульфоновой кислотой, чтобы получить связываемость металла, позволяющую проводить ионный обмен, сульфирование и прямое никелирование. Осмотр межфазного слоя между фольгой и пластиком выявил, что трещины образуются не на металлизированной поверхности, а на самом полимере (см. Таблицу 2). На поверхности химические свойства обоих слоев совпадают. Однако в слоях пластика анализ обнаруживает наличие сульфированных участков, точек максимального содержания сульфидов, активных центров катализации.

ОБРАБОТКА АБС-ПЛАСТИКОВ

Выше описанный травитель с низким содержанием хрома и процесс прямой металлизации с успехом применяется для обработки деталей из пластмасс АБС/РС45.

Обработанные подобным образом образцы проходят испытание на отслаивание с результатом 10 N/25 мм, а также выдержали испытания циклическим температурным воздействием.

Для улучшения адгезии образцов АБС/РС45 обычно используют водный органический кондиционер, добавляемый при предварительной обработке перед травлением. Кондиционер смягчает и пропитывает поверхностный слой отформованной детали, что способствует более глубокому и равномерному травлению. На Рис. 7 и 8 приведены снимки поверхности до и после применения органического кондиционера.



Рис. 7

Пластик АБС/РС до применения кондиционера

Рис. 8

Пластик АБС/РС после применения кондиционера

НАЙЛОН

Растворы травления, не содержащие шестивалентный хром, успешно применяются для подготовки поверхностей деталей, использующихся при изготовлении сантехнических приборов, декоративной отделки в автомобильной отрасли, футляров и упаковок в косметической индустрии.

Основным материалом подложки в этих случаях обычно служит минерализованные нейлоны, такие, как Dupont Minlon™ 73M30 и 73M40. После того, как нейлоновая поверхность была протравлена кислотным водным травителем, сканирующая электронная микроскопия обнаружила на ней лишь незначительные изменения.

Таблица II. Рентгеновская фотоэмиссионная спектроскопия испытательного образца из АБС-пластика, обработанного меднением. Испытания на отслаивание.

	Среднее содержание химических веществ, входящих в состав (процентное соотношение)						Адгезия (N/25 мм)
	C	O	N	SOx	S=	Mx	
CYLOLAC MG7EPgy поверхность пластика	84,3	8,3	4,9	2,4	0,1	0,0	30,5
MG37EPgy металлическая поверхность	84,6	7,8	5,4	2,1	0,1	0,1	30,5
MG37EPyk поверхность пластика	88,8	3,5	6,4	1,1	0,1	0,1	35
MG37EPyk металлическая поверхность	88,8	3,7	6,4	1,0	0,0	0,0	35

Изменение химических свойств выразилось в том, что в результате гидролиза амидов поверхность оказалась сильно смочена водой, что привело к образованию групп карбоновых кислот.



Рис. 9
Найлон 6
перед травлением (2 kX)

На рис. 9 показана поверхность нейлона (MinlonTM 73M30) перед травлением, а на рис. 10 - через 10 минут после обработки 50%-ым органическим кондиционером, растворенным в хлорной кислоте.



Рис. 10
Найлон 6
после травления (2 kX)

В отличие от АБС-пластиков и полипропилена, протравленных традиционным хромовым/серным составом, нейлону не свойственна микропористая структура. Имеющиеся на нем белые разводы вызваны добавлением минеральных веществ, но и этот дефект ликвидируется в ходе последующей ультразвуковой промывки (см. Рис.11).



Рис. 11
Найлон 6

После травления, промывки и нейтрализации, процесс обработки продолжается катализацией ионами палладия и восстановлением палладия. После восстановления палладия деталь помещают в раствор химического никеля для образования тонкого никелевого слоя, а затем наносят декоративные слои меди, никеля и хрома. Найлон характеризуется очень высокими показателями адгезии - до 80 N/25 мм. Однако толщина слоя меди, необходимая для придания яркого, равномерного блеска нейлоновой поверхности, зачастую значительно превышает толщину медного слоя, необходимого для обработки АБС пластика.

ПОЛИОКСИМЕТИЛЕН

Еще один полимер, характеризующийся специфическими физическими свойствами, нашедший широкое применение в производстве бытовых, сантехнических и медицинских приборов, - Dupont Delrin, известный также как полиоксиметилен (POM).

Этот прочный, химически устойчивый пластик обычно обрабатывается препаратами из неорганических кислот. На Рис.12 представлена поверхность Delrin M после травления.

На поверхности протравленного Delrin M образуются микропоры, что в сочетании с высокой смачиваемостью и высокой полярностью ведет к активизации «точек крепления», необходимых для дальнейшего химической и электролитической обработки. Адгезия данного покрытия составляет 5 N/25 мм.

На Рис.13 показан стандартный металлизированный образец для испытания на разрыв после разлома.

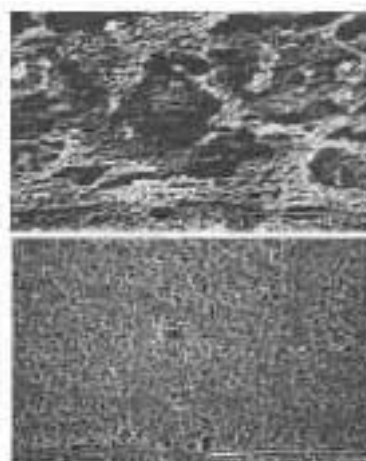


Рис. 12
Delrin M, протравленный Delrin Etch (верхний рис - 5 kX, нижний - 2 kX)



Рис. 13
Delrin M, обработанный Cu/Ni/Cr, после испытания на разрыв, поперечный разрез испытательного образца