

文章编号: 1004 - 0609(2003) 03 - 0713 - 04

氮化硅超细粉钴磷合金镀层的制备^①

张慧泽¹, 刘 涛^{1, 3}, 王幼文², 凌国平¹, 郦 剑¹

(1. 浙江大学 材料科学与工程学系, 杭州 310027; 2. 浙江大学 分析测试中心, 杭州 310027;

3. 中南大学 粉末冶金国家重点实验室, 长沙 410083)

摘 要: 以超声波低温化学镀的方法在纳米 Si_3N_4 粉末表面得到了均匀的钴磷合金镀层。在平行对比实验的基础上, 提出了获得良好钴磷合金镀层的最佳镀液组成和操作条件, 并对得到的复合粉末进行了能谱成分分析、X 射线衍射相分析、TEM 形貌及衍射分析。结果表明, 所得到的粉体镀层均匀, 分散性好。在实验中超声波的引入降低了反应温度, 实现了氮化硅的常温化学镀。

关键词: 化学镀; 氮化硅; 钴磷合金膜; 金属复合陶瓷粉

中图分类号: TQ 153. 2

文献标识码: A

氮化硅的硬度高, 膨胀系数小, 耐磨、耐蚀性好, 在高温中能保持强度稳定, 以其优良的性能在陶瓷发动机、化学工业、机械工业、冶金工业、电子、军事、核工业、航空航天等许多领域得到了广泛的应用^[1]。但是氮化硅难以烧结, 且脆性大, 延性小, 在使用过程中易发生脆性断裂等缺点限制了它的使用。

韧性金属相在陶瓷材料中均匀分散是陶瓷强韧化的有效方法, 均匀存在的金属相既可增加延性, 控制团聚状态, 改善分散特性, 提高均匀混合程度, 促进烧结, 而且可改善陶瓷中结合状态, 降低界面残余应力, 并可使陶瓷具有一些特殊的性能。目前已有制备金属-陶瓷复合材料的方法, 但都存在金属和陶瓷粉末分散不均匀等问题, 难以得到性能优良的复合陶瓷。近来出现了采用金属-陶瓷复合粉末来改性陶瓷的报道^[2], 试图从微观尺度上解决陶瓷和金属之间浸润性的问题, 从根本上解决金属和陶瓷粉末分散不均匀的问题。本文作者采用化学镀的方法在氮化硅粉末表面均匀镀覆一层 Co-P 合金, 得到了均匀、分散性好的纳米氮化硅复合粉末。该复合粉末兼具金属和陶瓷的特点, 为后续氮化硅复合陶瓷的应用奠定了基础。

1 实验

本实验采用的是平均粒径 140 nm 的非晶态氮

化硅超细粉。经粗化、清洗后, 用氯化锡氯化钼胶体进行敏化、活化处理, 将活化后的氮化硅粉末加入配制好的镀液中进行化学镀覆, 其工艺流程是: 粗化→清洗→敏化、活化→清洗→干燥→镀覆→清洗→干燥。氮化硅超细粉比表面积大, 非常容易团聚, 因此为了得到均匀分散的粉末, 粗化、敏化、活化和化学镀覆过程都在超声波中进行, 装置如图 1 所示。

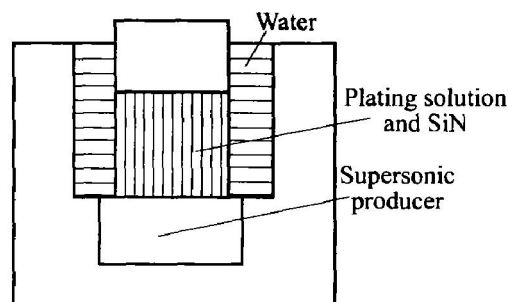


图 1 化学镀装置示意图

Fig. 1 Equipment of electroless plating

在化学沉积过程中, 主盐、还原剂、稳定剂、络合剂、溶液 pH 值以及反应温度等因素都会影响沉积效果和沉积速率。为了获得最佳镀覆效果, 采用正交试验方法对 4 种组分的可选数据(见表 1)进行优化, 并根据沉积效果和反应速度得到了表 2 所列的最佳镀液配方。该配方实现了常温化学镀, 镀覆速率理想, 所得复合粉末镀覆均匀, 分散性好。

经活化的氮化硅粉末加入配制好的镀液中进行镀覆(如表 2 所列), 在经过 5~ 8 min 的孕育期后,

① 基金项目: 国家“八六三”计划资助项目(2002AA332100)

收稿日期: 2002 - 07 - 15; 修订日期: 2002 - 10 - 27

作者简介: 张慧泽(1977 -), 女, 硕士研究生。

通讯联系人: 郦 剑, 教授; 电话: 0571 - 87953119; E-mail: metal@zju.edu.cn

表 1 正交试验可选配方

Table 1 Choices of composition of electroless plating solution on comparison experiment

Component	A	B	C	D
$\rho(\text{CoSO}_4) / (\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	14	16	18	26
$\rho(\text{NaH}_2\text{PO}_2) / (\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	20	26	30	40
$\rho(\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6) / (\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	100	120	135	140
$\rho((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4) / (\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	45	55	60	65
pH	9.0	9.6	10.2	10.5
Temperature/ $^{\circ}\text{C}$	35	45	55	65

表 2 在 35~ 45 $^{\circ}\text{C}$ 、pH10.2 条件下的最佳镀液配方及反应条件Table 2 Optimum composition of electroless plating solution at 35~ 45 $^{\circ}\text{C}$ and pH10.2

$\rho(\text{CoSO}_4) / (\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	$\rho(\text{NaH}_2\text{PO}_2) / (\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	$\rho(\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6) / (\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	$\rho((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4) / (\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$
16~ 20	24~ 30	135	60

反应剧烈进行,有大量氢气逸出,镀液迅速变黑,15~ 20 min 后反应完毕,静置 15 min 左右,沉降完全,氮化硅白色粉末完全变黑,镀液变成无色澄清溶液。粉末烘干后待用。

在本实验中,用 Philips EM430 型高分辨率透射电镜(HRTEM)观察复合粉体的形貌。试样的制备如下:将镀覆后的粉体加入酒精中,在超声波下预分散 10 min,用特制的铜膜取适当样品,待酒精挥发后可用于作透射电镜观察。用 D/3AX 3B 型 X 射线衍射仪作物相分析。用 PV9900 型能谱仪作粉末能谱分析。

2 化学镀机理

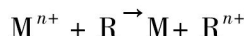
2.1 敏化活化机理

由于氮化硅粉末本身不具备自催化性质,因此在进行化学镀之前必须进行表面粗化、敏化、活化处理^[3]。在本实验中结合超声波,用氯化锡氯化钯胶体进行敏化、活化处理,取得了较好的活化效果。当经过预处理的粉末进入胶体钯液时,表面会很快吸附被四价锡离子包围着的胶体钯粒子,而这些胶体钯粒子就是随后的化学镀的催化形核中心。活化液中的 Sn^{2+} 离子将 Pd^{2+} 离子还原成胶体钯,其自身转化为 Sn^{4+} 包围着胶态钯离子,起到稳定胶态分散体的作用,此外超声波的引入也可以增加活化液中胶态钯的分散度。而活化液中胶态钯的分散度越高,则活化表面吸附层中的催化活化中心就越细小、量多而致密,活化效果越好^[4]。

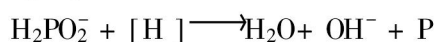
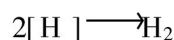
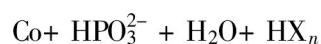
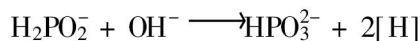
2.2 Co-P 化学镀机理

化学镀的反应机理,已提出了许多理论,如原子氢态理论、氢化物理论、电化学理论及镍的水合物理论等,目前较为众人所接受的是自催化理论^[5~8]。

化学镀是液相中的金属离子 M^{n+} 通过液相中的还原剂 R 在金属表面或其他材料表面上的还原沉积:



在本实验中 Co-P 合金化学镀是利用强还原剂次亚磷酸盐使钴离子还原成金属钴,并提供镀层磷原子形成 Co-P 合金镀层,反应过程如下^[9~12]:



式中 $[\text{CoX}_n]^{(2-n)+}$ 为络离子;X 为配位体。

化学镀必须要有催化剂才能顺利进行。在试验中当活化后的氮化硅颗粒加入镀液时,其表面吸附的胶体钯粒子起到催化作用;随着反应的进行,当氮化硅颗粒表面被镀层完全覆盖后,则钴具有的自催化能力,可以使得化学镀过程继续进行,直到反应结束。

3 结果及分析

3.1 复合粉体能谱分析结果

化学镀中,镀液 $\text{Co}^{2+} / \text{H}_2\text{PO}_2^-$ 比值、pH 值、镀覆温度、镀覆速度,甚至稳定剂、分散剂等因素都会影响复合粉体成分含量。表 3 列出了低磷配方所得复合粉体的成分含量,图 2 所示是对应的能谱图。复合粉体镀覆层磷含量较低,这与镀液 pH 值较高有关,镀液 pH 值与镀层中的磷含量呈反比关系。

3.2 XRD 相分析

图 3 所示是复合粉体的 X 射线衍射谱。室温时磷在钴中的溶解度很低,且钴的原子半径与磷的原子半径相差 12.8% (小于 15%),两者有形成置换固溶体倾向。因此一般镀态下化学镀钴磷合金镀层

表 3 复合粉体的成分

Table 3 Components of composite powder

Element	Mass fraction/ %	Mole fraction/ %
Si	18.66	32.35
Co	77.77	64.26
P	1.66	2.62
Sn	1.90	0.78

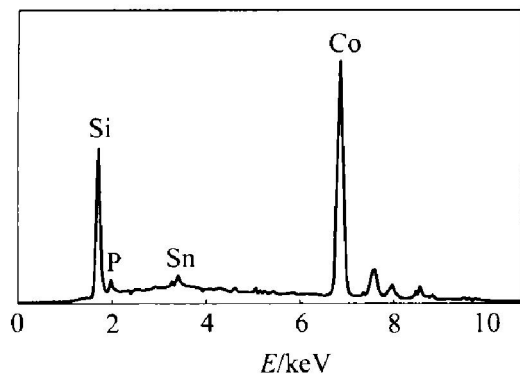


图 2 复合粉体能谱图

Fig. 2 EDX pattern of composite powders

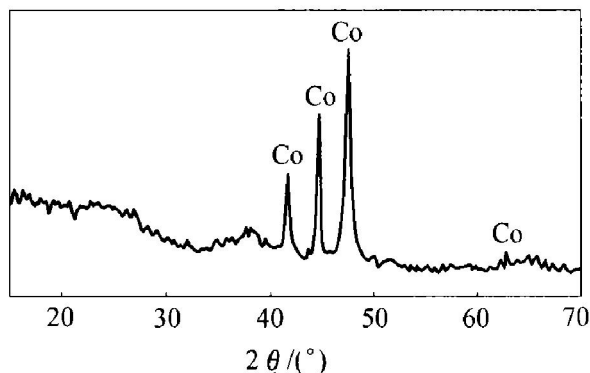


图 3 复合粉体 X 射线衍射图

Fig. 3 XRD pattern of composite powders

都为磷在钴中的过饱和置换固溶体, 过饱和的磷原子固溶于密排六方的 α -Co 中。与图 3 对应的复合粉体镀层中磷含量较低, 钴磷合金以晶态存在。

在对比试验中发现随镀层磷含量的增加, 镀层逐渐显示非晶特征。

3.3 TEM 形貌照片

图 4 所示为氮化硅超细粉原始粉末在 TEM 下的形貌, 粉末平均粒径为 140 nm(90~160 nm), 颗

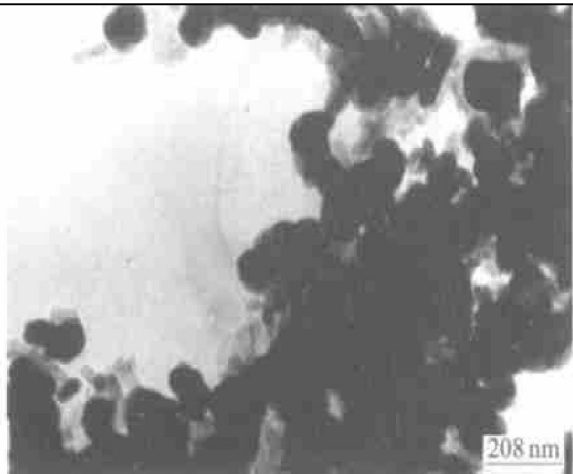


图 4 氮化硅粉末 TEM 照片

Fig. 4 TEM image of silicon nitride powders

粒成球形。图 5 所示为镀覆后复合粉末在 TEM 下的形貌, 从中可清晰的看出: 氮化硅表面完整, 均匀镀覆了 Co-P 合金镀层, 且镀层很薄, 表面光滑平整, 粉末分散性较好, 平均粒径为 160 nm(100~180 nm)。

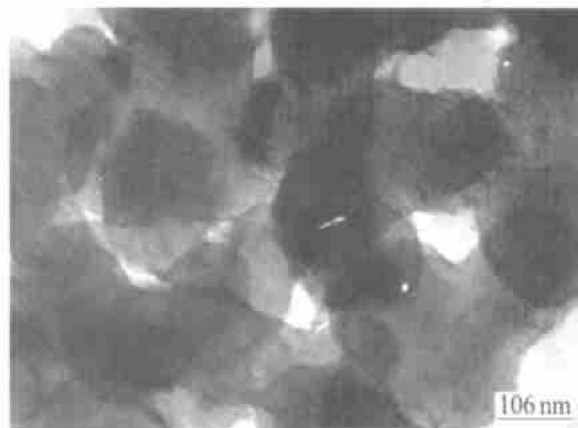


图 5 镀覆后复合粉末的 TEM 照片

Fig. 5 TEM image of composite powders after electroless cobalt plating

4 结论

- 1) 通过正交试验, 找到了氮化硅超细粉末的 Co-P 化学镀的最佳镀覆配方及工艺条件。
- 2) 化学镀过程中使用超声波, 降低了化学镀温度, 实现了氮化硅粉末的常温化学镀。

REFERENCES

- [1] 颜鲁婷, 司文捷, 苗赫翟, 等. 氮化硅粉体表面化学分析及表面改性[J]. 硅酸盐通报, 2001(6): 25-29.
YAN Lurting, SI Wenjie, MIAO Hezhuo, et al. Surface chemistry analysis and surface modification of Si_3N_4 powder [J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2001(6): 25-29.
- [2] 王玲. 陶瓷微粒表面金属化[J]. 材料保护, 1998, 31(7): 16-17.
WANG Ling. Metal coated of ceramic particulate [J]. Materials Protection, 1998, 31(7): 16-17.
- [3] 郭海洋. 化学镀技术应用新进展[J]. 金属热处理, 2001(1): 9-12.
GUO Haiyang. Current progress of electroless plating technology [J]. Metal Heat Treatment, 2001(1): 9-12.
- [4] 张永峰, 王玲俊, 郭为民, 等. 非金属化学镀的活化工艺[J]. 材料开发与应用, 2000, 15(2): 30-34.
ZHANG Yongfeng, MA Lingjun, GUO Weimin, et al. The activated process for chemical plating of nonmetal mater

- rial[J]. Material Exploitation and Application, 2000, 15 (2): 30-34.
- [5] 孙宏飞, 刘继林, 葛圣松, 等. 化学镀 Ni-C-P 合金 [J]. 材料保护. 1997, 30(5): 11-12.
SUN Hong-fei, LIU Ji-lin, GE Sheng-song, et al. Electroless Ni-C-P alloy plating[J]. Materials Protection, 1997, 30 (5): 11-12.
- [6] Bindra P, Tweedie J. Mechanisms of electroless metal plating [J]. J electrochemical Soc, 1983, 130(3): 1112.
- [7] 孙宏飞, 葛圣松, 万殿茂, 等. 非晶态 Ni-P 合金镀层结合力的研究[J]. 山东科学, 1997, 10(4): 27.
SUN Hong-fei, GE Sheng-song, WAN Dian-mao, et al. Study on the adhesive strength of amorphous nickel-phosphorus alloy plating[J]. Shandong Science, 1997, 10(4): 27.
- [8] Severin J W. A study on changes in surface chemistry during the initial stages of electroless Ni(P) deposition on aluminium [J]. J Electrochemical Soc, 1993, 140(3): 682.
- [9] 曾晓雁, 吴懿平. 表面工程学[M]. 北京: 机械工业出版社, 2001.
- ZENG Xiaoyan, WU Yiping. Surface Engineering[M]. Beijing: Mechanical Industry Press, 2001.
- [10] 姜晓霞, 沈维. 化学镀理论及实践[M]. 北京: 国防工业出版社, 2000.
JIANG Xiaoxia, SHEN Wei. The Fundamental and Practice of Electroless Plating[M]. Beijing: National Defense Industry Press, 2000.
- [11] 赵文珍. 金属材料表面新技术[M]. 西安: 西安交通大学出版社, 1992.
ZHAO Wen-zhen. The New Surface Technology of Metal Material[M]. Xi'an: Xi'an Jiaotong University Press, 1992.
- [12] 宣天鹏, 郑晓华, 邓宗钢. 热处理对化学镀钴磷薄膜组织结构和磁学性能的影响[J]. 电镀与涂饰, 1999, 18(1): 18-20.
XUAN Tian-peng, ZHENG Xiaohua, DENG Zong-gang. The effect of thermal treatment on structure and magnetic properties of electroless deposited cobalt-phosphorus film [J]. Electroplating & Finishing, 1999, 18(1): 18-20.

Electroless plating of Co-P alloy on nano-Si₃N₄ powders

ZHANG Huirze¹, LIU Tao^{1, 3}, WANG Youwen², LING Guoping¹, LI Jian¹

(1. Department of Materials Science & Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China;

2. The Test Center Laboratory, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China;

3. State Key Laboratory for Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: The surface of nano-Si₃N₄ powder was covered successfully with Co-P alloy cladding by low temperature electroless plating in ultrasonic wave. The best composition of electroless plating solution and reaction condition were optimized by comparison experiments. The composite powder was analyzed by EDX, XRD and TEM. The result indicates that the cladding of composite powder is of high uniformity and dispersion.

Key words: electroless plating; Si₃N₄; Co-P alloy coating; metal composited ceramic powder

(编辑 何学锋)