

## (SiC)<sub>p</sub> 表面低成本化学改性的研究

宿辉<sup>1</sup>, 王桂芳<sup>2</sup>, 栾凤虎<sup>2</sup>, 胡胜鹏<sup>1</sup>

(1. 黑龙江工程学院材料与化学工程系, 黑龙江 哈尔滨 150050;

2. 哈尔滨工程大学材料科学与工程系, 黑龙江 哈尔滨 150001)

**[摘要]** 为解决裸(SiC)<sub>p</sub> 在应用中存在的不足, 提出(SiC)<sub>p</sub> 表面低成本化学改性的思路。采用简单的化学镀技术, 改进氧化、亲水、敏化和活化前处理工艺, 对(SiC)<sub>p</sub> 进行表面化学改性。确定了最佳的试验工艺, 获得了镀层连续、无光滑(SiC)<sub>p</sub> 裸露的较高质量的碳化硅复合粉体[简称为(Ni/SiC)<sub>p</sub>]。通过 SEM、EDS、XRD、TEM 等测试, 结果表明: 改性后的(Ni/SiC)<sub>p</sub> 较改性前的(SiC)<sub>p</sub> 导电性有所提高, 形貌、组成发生改变。同时分析了热处理对(Ni/SiC)<sub>p</sub> 的影响, 结果表明: 随着温度的升高, (Ni/SiC)<sub>p</sub> 表面改性层中的镍由非晶态转化为晶态。

**[关键词]** (SiC)<sub>p</sub>; 碳化硅复合粉体; 表面改性; 化学镀; 热处理

**[中图分类号]** TQ153.3

**[文献标识码]** A

**[文章编号]** 1001-3660(2007)02-0021-03

## Study on Low Cost Chemistry Modification on (SiC)<sub>p</sub>

XU Hui<sup>1</sup>, WANG Gui-fang<sup>2</sup>, LUAN Feng-hu<sup>2</sup>, HU Sheng-peng<sup>1</sup>

(1. Department of Materials and Chemistry Engineering, Heilongjiang Engineering Institute, Harbin 150050, China;

2. Department of Materials Science and Engineering, Harbin Engineering University, Harbin 150001, China)

**[Abstract]** For solving shortage of naked (SiC)<sub>p</sub> in the application, the surface low cost chemistry modification on (SiC)<sub>p</sub> was expound. The simple electroless plating improved the pre-treatments technology including oxidation, getting close to water, sensitization and activation process. The continual, non-lubricous and high quality decoration of (SiC)<sub>p</sub> (abbreviate as (Ni/SiC)<sub>p</sub>) was obtained. Experiment results of SEM, EDS, XRD and TEM indicate that the electric functions of (Ni/SiC)<sub>p</sub> is much higher than those of unembellished (SiC)<sub>p</sub>, and morphology and structure of (Ni/SiC)<sub>p</sub> are changed. The effect of heat treatment on (Ni/SiC)<sub>p</sub> was also analyzed. The result expresses that along with the temperature, the non-crystalline state nickel in surface modified layer on (Ni/SiC)<sub>p</sub> becomes crystalline state nickel along with the going up of temperature.

**[Key words]** (SiC)<sub>p</sub>; (Ni/SiC)<sub>p</sub>; Surface modification; Electroless plating; Heat treatment

## 0 引言

(SiC)<sub>p</sub> 是一种性能非常优良的陶瓷材料, 被广泛地用作颗粒增强体来制备金属基复合材料, 同时也是制备先进功能材料、结构材料的重要原料, 在航天、航空、电子、化工等领域, 有可观的应用价值<sup>[1-3]</sup>。但当裸(SiC)<sub>p</sub> 直接使用时, 还存在一些关键的技术问题需要解决, 例如: (SiC)<sub>p</sub> 增强金属基复合材料时, (SiC)<sub>p</sub> 的共价键与金属基体的金属键之间的本质差别, 使界面润湿性能很差<sup>[4-5]</sup>; (SiC)<sub>p</sub> 与金属基体接触时, 高温下会发生显著的固相界面反应, 改变金属基体的微结构与性能, 使其硬度及耐磨性降低<sup>[6]</sup>; (SiC)<sub>p</sub> 作为介电和微波等功能材料使用时, 其介电损耗及微波响应特性还不能满足应用要求等<sup>[7]</sup>。为了更好地发挥(SiC)<sub>p</sub> 的性能, 一般需要

对其进行表面改性以改善性能, 这也是国内外材料科学、界面与表面科学等领域的又一热点研究课题<sup>[8-9]</sup>。

本文采用操作简单的化学镀方法, 对(SiC)<sub>p</sub> 进行了低成本表面改性, 并采用多种仪器进行结构表征, 其结果显示通过表面改性后, (SiC)<sub>p</sub> 的表面状态、物理与化学性质得到明显改善, 为研制低成本复合材料提供了一定的技术基础。

## 1 试验

### 1.1 试验所用试剂与原料

试剂包括次亚磷酸钠(NaH<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O)、硫酸镍(NiSO<sub>4</sub>)等, 均为分析纯。试验中使用的微米级(SiC)<sub>p</sub> 是依据日本标准, 在日本生产1200#单晶硅的过程中, 通过雷蒙机和超音速气流粉碎产生的粗料。

### 1.2 试验步骤

1) (SiC)<sub>p</sub> 的前处理过程 (SiC)<sub>p</sub> 首先进行改性前处理, 此过程主要包括(SiC)<sub>p</sub> 的氧化处理、亲水处理、敏化处理和活化处理。

**[收稿日期]** 2006-10-27

**[基金项目]** 黑龙江省科技攻关项目(GC06A208); 学院优秀青年基金(Q06002); 黑龙江省自然科学基金(E2004-20)

**[作者简介]** 宿辉(1971-), 女, 山东莱州人, 副教授, 博士, 现从事纳米、微米陶瓷材料的研究、应用工作。

2) (SiC)<sub>p</sub> 的改性过程 称取一定质量的前处理后的 (SiC)<sub>p</sub>, 加入到已配制好的镀液中, 超声波分散数分钟, 然后机械搅拌, 施镀温度为 42℃, 溶液的 pH 调节到 8.5~9.0。

综上所述, (SiC)<sub>p</sub> 的表面改性过程见图 1。

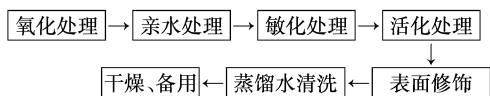


图1 (SiC)<sub>p</sub> 表面改性流程图

Figure 1 The processing of surface decoration for (SiC)<sub>p</sub>

3) 表征方法 通过 S-570 型扫描电子显微镜、JEM-1200ES 透射电子显微镜观察改性前后 (SiC)<sub>p</sub> 的形貌, 用 KYKY 型能量分散仪、D/mas-rB 型 X-Ray 射线仪表征改性前后 (SiC)<sub>p</sub> 的组成及物相变化。

## 2 试验结果与分析

### 2.1 前处理对 (SiC)<sub>p</sub> 表面改性的影响

为研究前处理过程对 (SiC)<sub>p</sub> 表面改性的影响, 我们进行了对照试验, 对两组试验的结果进行 EDS 分析, 用 EDS 中 Ni 的相对含量来表征前处理对 (SiC)<sub>p</sub> 表面改性的影响 (见图 2、图 3)。结果显示: 前处理过程是 (SiC)<sub>p</sub> 进行表面改性不可缺少的一个试验步骤。

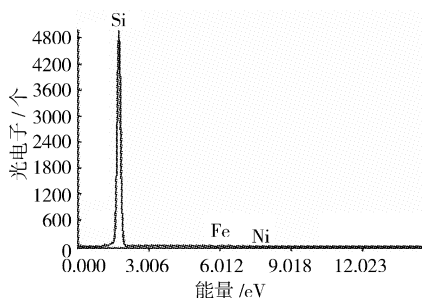


图2 未进行前处理的 (SiC)<sub>p</sub> 能量分散谱

Figure 2 EDS of (SiC)<sub>p</sub> before pre-treatments

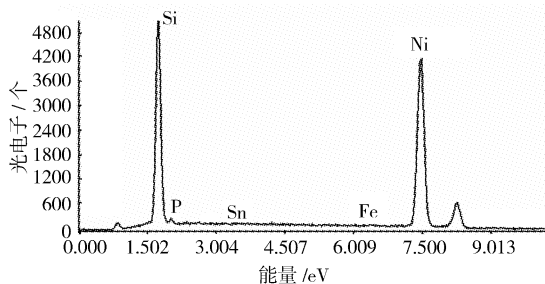


图3 前处理过的 (SiC)<sub>p</sub> 能量分散谱

Figure 3 EDS of (SiC)<sub>p</sub> after pre-treatments

### 2.2 改性前后 (SiC)<sub>p</sub> 的结构表征

#### 2.2.1 改性前后 (SiC)<sub>p</sub> 的形貌表征

改性前后 (SiC)<sub>p</sub> 的 SEM 测试结果 (见图 4) 表明: (SiC)<sub>p</sub> 的原粉形状不规则, 有三角形、片状、菱形等多种形状; 表面光滑, 无颗粒沉积; 其表面可能由于吸附了一些杂质, 使部分的 (SiC)<sub>p</sub> 失去活性, 导电性差。改性后的 (SiC)<sub>p</sub> 颜色明显变深,

(SiC)<sub>p</sub> 表面均匀沉积了衬度高于它的其它物质, 且镀层连续, 无光滑 (SiC)<sub>p</sub> 裸露, 整体的导电性明显提高。图 5a 为改性前 (SiC)<sub>p</sub> 的 TEM, 由图可见, 改性前的 (SiC)<sub>p</sub> 衬度较低且形状不规则。TEM 照片 (图 5) 中的块状物为 (SiC)<sub>p</sub>, 改性后的 (SiC)<sub>p</sub> 表面衬度明显提高。为了验证 (SiC)<sub>p</sub> 表面沉积物的成分, 又对其进行了 EDS 分析 (见图 3), 图中存在明显的 Ni 峰, 说明改性后的 (SiC)<sub>p</sub> 中含有 Ni, 金属 Ni 确实已沉积在 (SiC)<sub>p</sub> 表面。即得到了较高质量的改性 SiC 复合粉体 [简称为 (Ni/SiC)<sub>p</sub>]。

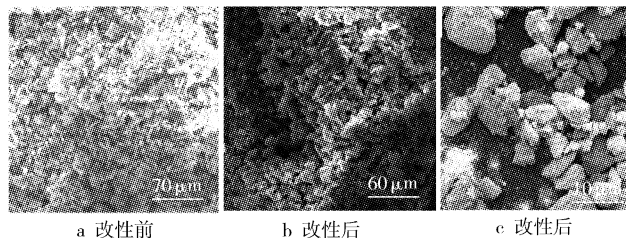


图4 改性前后的 (SiC)<sub>p</sub> 的 SEM

Figure 4 SEM of (SiC)<sub>p</sub> before and after decoration

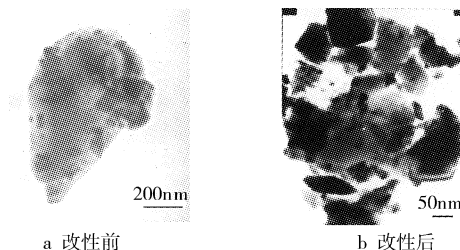


图5 改性前后 (SiC)<sub>p</sub> 的 TEM

Figure 5 TEM of (SiC)<sub>p</sub> before and after decoration

#### 2.2.2 改性前后 (SiC)<sub>p</sub> 的组成及物相表征

为了研究改性前后 (SiC)<sub>p</sub> 组成、物相的变化, 我们对表面改性前后的 (SiC)<sub>p</sub> 进行了 EDS、XRD 分析。从改性前后的 EDS 可观察到: 原粉 (SiC)<sub>p</sub> 中仅含有硅, 金属 Ni 的含量为零 (见图 6); 改性后的 (SiC)<sub>p</sub> 中除了硅以外, 还有镍、磷等其它元素, 且 Ni 的含量明显增高 (见图 3)。

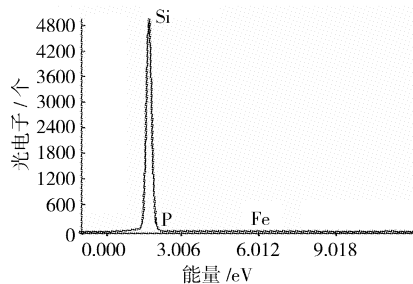


图6 改性前 (SiC)<sub>p</sub> 的 EDS

Figure 6 EDS of silicon carbide particles before decoration

改性前后的 XRD (见图 7) 结果表明: 原粉为 α-(SiC)<sub>p</sub> 的一系列晶体 (见图 7a), 为以后的试验提供了参比对象。改性后的 (SiC)<sub>p</sub> 已镀上了金属 Ni 及 Ni 的化合物。但 Ni 及 Ni 的化合物的峰较宽 (见图 7b), 说明 (SiC)<sub>p</sub> 的表面镀层中 Ni 的化合物结晶较差, 含有较多 Ni 的非晶化合物。

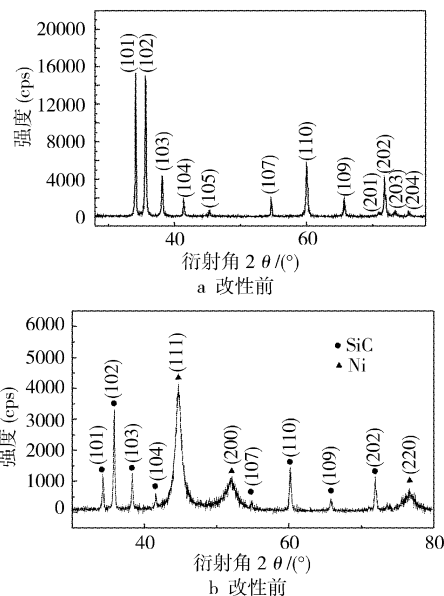


图7 改性前后的 $(\text{SiC})_p$ 的XRD

Figure 7 XRD of  $(\text{SiC})_p$  before and after decoration

### 2.3 热处理对 $(\text{Ni}/\text{SiC})_p$ 的影响

对 $(\text{Ni}/\text{SiC})_p$ 分别进行400、800℃的热处理,并进行XRD测试,结果见图8。由图8a可以看出,在无保护气的情况下,经400℃的热处理后,金属Ni部分被氧化成NiO;由图8b可以看出,在无保护气的情况下,经800℃的热处理后,金属Ni全部被氧化成NiO。图7b为未经热处理的 $(\text{Ni}/\text{SiC})_p$ ,其结晶差,存在大量镍的非晶化合物,而经过热处理后 $(\text{Ni}/\text{SiC})_p$ 的XRD图中镍峰变得窄而尖锐,说明 $(\text{Ni}/\text{SiC})_p$ 的改性层中大量镍的非晶化合物已转化为结晶化合物。

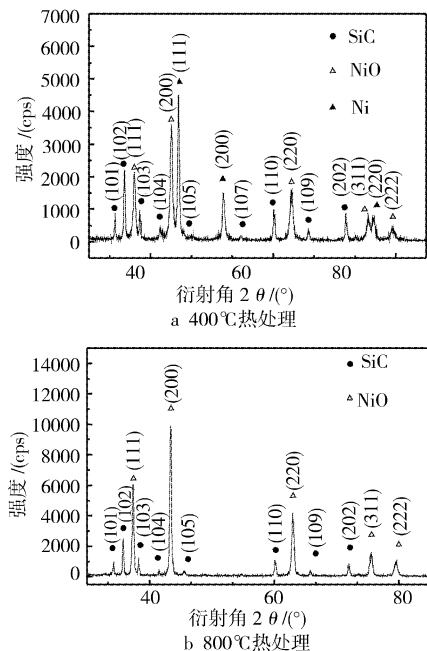


图8  $(\text{Ni}/\text{SiC})_p$ 经热处理后的XRD

Figure 8 XRD of  $(\text{Ni}/\text{SiC})_p$  after heat treatment

### 3 改性机理分析

从试验的整个过程分析, $(\text{SiC})_p$ 首先经过氧化,除去其中的有机杂质,并在 $(\text{SiC})_p$ 表面发生部分氧化,形成一些网状的 $\text{SiO}_2$ ,为 $(\text{SiC})_p$ 的亲水性处理做准备。然后经过HF的腐蚀反应,又使其亲水性得到提高,敏化过程使Sn沉积在 $(\text{SiC})_p$ 的表面,由于Sn具有还原性,有利于镀液中镍的沉积。改性后 $(\text{SiC})_p$ 经高温处理,使 $(\text{SiC})_p$ 表面改性层中镍的非晶化合物转化为结晶化合物。

### 4 结论

本文利用简单的化学镀方法,选取低成本的原料,实现了 $(\text{SiC})_p$ 的表面化学改性,试验研究结果表明:

1) 改性前处理(氧化处理、亲水处理、敏化处理和活化处理),是 $(\text{SiC})_p$ 表面改性不可缺少的重要步骤。

2) 同原粉对比,经EDS、TEM、SEM、XRD表征,结果显示: $(\text{SiC})_p$ 表面镀上了金属镍及镍的化合物,且导电性增强,表面改性效果较好。得到了较高质量的改性碳化硅复合粉体[简写为 $(\text{Ni}/\text{SiC})_p$ ]。

3) 在无保护气下对 $(\text{Ni}/\text{SiC})_p$ 进行热处理,400℃热处理后,金属Ni部分被氧化成NiO,800℃热处理后,金属Ni全部被氧化成NiO,且改性层中的化合物结晶性增强,晶形逐渐完善。

#### [参考文献]

- [1] Lee Y F, Lee S L, Chuang C L, et al. Effects of SiC reinforcement by electroless copper plating on properties of Cu/SiC composites [J]. Powder Metallurgy, 1999, 42(2): 147-152
- [2] Haug S H, Yang T J. Study of the Composite Coating of SiC Particles Dispersed in an Electroless Nickel Matrix [J]. Key Engineering Materials, 2003, 49(2): 195-198
- [3] Petrova M, Petrov C, Schmidt C. Electroless deposition of nickel-matrix composite coatings on plastics - Part 1: Micro-scale dispersoids [J]. Galvanotechnik, 2000, 91(5): 1262-1270
- [4] Kindl B, Liu Y L, Nyberg E. The control of interface and microstructure of SiC/Al composites by solgel techniques [J]. Composites Science and Technology, 1992, 78(4): 85-93
- [5] Chen C K, Feng H M, Lin H C. The effect of heat treatment on the microstructure of electroless Ni-P coatings containing SiC particles [J]. Thin Solid Films, 2002, 11(416): 31-37
- [6] Swindlehurst S J. Thermal treatment effects in SiC/Al metal matrix composites [J]. Journal of Material Sci., 1994, 29(4): 1075-1077
- [7] Leonca H E, Drewal J M. Preparation of nickel coated powders as precursors to reinforce M Cs [J]. Mater Sci., 2000, 85(3): 4763-4768
- [8] Delannay F, Froyen L, Deruyttee A. Review the wetting of solids by molten metals and its relation to the preparation of metal matrix composites [J]. J Mater Sci, 1987, 48(2): 1111-1115
- [9] Chen Yujin, Cao Maosheng, Xu Qiang, et al. Electroless nickel plating on silicon carbide nanoparticles [J]. Surface and Coatings Technology, 2003, 172(8): 90-94