

化学镀法制备 B_4C/Ag 金属陶瓷复合粉体工艺的研究

袁允社, 李国禄, 薛跃腾, 纪刚

(河北工业大学材料工程学院, 天津 300130)

[摘要] 为改善 B_4C 与其它金属的结合性能, 采用化学镀法在 B_4C 粉体上镀 Ag 制备包覆型陶瓷颗粒。通过粗化、敏化、活化表面镀前处理, 用硝酸银镀液成功地得到在 B_4C 上均匀镀 Ag 的包覆粉体, 利用 SEM 观察到包覆程度可达 95%, 通过详细讨论镀液的配方、助剂、镀液与 B_4C 粉体的配比对包覆效果的影响, 最终得到硝酸银用量控制在 $8 \sim 12\text{g/L}$ 能得到所控制的沉积反应速度; 包覆反应过程中助剂控制在聚乙二醇 $8 \sim 10\text{g/L}$ 、乙醇 $3 \sim 5\text{mL/L}$ 较为合适。

[关键词] 化学镀; B_4C ; 复合粉体; 包覆; 镀银

[中图分类号] TQ153.3

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2007)02-0035-02

Study on Fabrication of B_4C/Ag Composite Powder by Chemical Plating

YUAN Yun-she, LI Guo-lu, XUE Yue-teng, JI Gang

(School of Materials Engineering of Hebei University of Technology, Tianjin 300130, China)

[Abstract] In order to modify the bonding property of B_4C with metal, the coated ceramic powder is prepared using chemical plating to coat B_4C powder Ag. Through roughing, sensitizing and activation, and with $AgNO_3$ plating reagent, B_4C powder covered rate can get to 95%. The effect of formulation of plating solution, assistant reagent and proportion of B_4C and plating solution on coating is discussed in detail. The proportion of $AgNO_3$ is controlled at $8 \sim 12\text{g/L}$ which is benefit to the velocity of reaction. It is suitable to reaction when assistant reagent PEG is selected as $8 \sim 10\text{g/L}$ and EOH is selected as $3 \sim 5\text{mL/L}$.

[Key words] Chemical plating; B_4C ; Composite powder; Coating; Silver plating

0 引言

目前, 复合材料具有完备优异的性能, 成了科技研究工作者的关注热点。金属陶瓷就是一种新兴的高技术复合材料。然而, 金属陶瓷复合材料的性能很大一部分上取决于金属与陶瓷间的物理、化学匹配性。如何提升金属陶瓷界面结合强度是困扰复合材料研究者的主要问题。例如碳化硼, 研究金属基 B_4C 颗粒增强复合材料的最大难题是界面问题: 其一是因为 B_4C 属共价键化合物 (共价键在 90% 以上)^[1], 在 B_4C -Me 材料体系中, 难以与金属键的金属 Me 形成键合, B_4C 几乎和所有的金属都不润湿。其二是因为存在界面反应 $B_4C + Me \rightarrow Me_xB_y + C$ (石墨), 石墨的出现将极大地损害材料的性能^[2]。这些缺点制约了碳化硼陶瓷材料的进一步应用, 然而, 复合材料理论与技术的不断进步为碳化硼材料的发展提供了新的契机。近年来, 人们发现用包覆的办法制备金属陶瓷的粉体, 不但可以增强复合材料界面的结合强度, 还可以控制粉体的团聚能力, 改善其分散特性, 提高金属、陶瓷的均匀混合程度。包覆技术是颗粒表面改

性技术之一, 即将所需要的晶界组成均匀包裹在主体粉体颗粒的表面, 在烧结过程中, 颗粒表层的包覆层形成所需的晶界, 从而达到控制晶界、改善陶瓷性能的目的。粉体包覆的技术关键是在基体上获得包覆均匀连续、与基体结合紧密的具有一定厚度的包覆层。目前采用的包覆技术有: 沉淀法、溶胶-凝胶法、溶胶法、醇盐水解法、非均相凝固法等^[3], 我们所要研究的是寻找一种简便易行的包覆方法, 在 B_4C 上较好地包覆上金属银。

1 试验部分

1.1 前处理

前处理是所有的非金属镀件实施化学镀前都要进行的一步, 也是金属沉积成功与否的关键。具体工艺过程如下: 在氢氟酸中粗化 5 min 后清洗 \rightarrow 在 30% 的无水乙醇溶液中进行超声波清洗, 间隔 10 min 更换乙醇溶液 1 次, 如此进行 3~4 次之后清洗 \rightarrow 干燥, 在氯化亚锡溶液中敏化 30 min 后清洗 \rightarrow 在硝酸银溶液中活化 10 min \rightarrow 水洗后在 70°C 左右的干燥箱中烘干。

首先用 HF 酸进行粗化, 令其表面产生锁形凹槽并形成多孔性结构, 提高表面的亲水能力。在粗化完后应进行超声波清洗。往液体中发射超声波时, 将使液体产生超声振荡, 液体内部某一瞬间压力突然减小, 接着瞬间压力突然增大, 如此不断反复。在压力突然减小时, 溶液内会产生很多真空的、很小的空

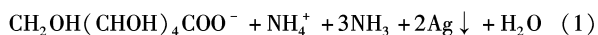
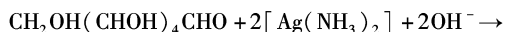
[收稿日期] 2006-10-30

[作者简介] 袁允社 (1978-), 男, 陕西兴平人, 在读硕士, 研究方向: 新型材料成型技术。

穴,溶解在溶液中的气体会被吸入空穴中,形成气泡,小气泡形成后的瞬间,由于压力增大,气泡被压破,并产生冲击波,这种冲击波能使油污脱离工件表面。气泡破裂瞬间,还会产生瞬间高温高压,加速液体内的搅拌和对流。然后用氯化亚锡进行敏化。所谓敏化就是在已粗化后的表面吸附一层易被还原的物质,以便在下道活化处理中通过还原反应使表面附着金属层,能够令化学镀顺利进行。经敏化的颗粒,表面吸附了还原剂,需在含氧化剂的溶液中反应,使金属离子还原成金属,在颗粒表面形成催化中心,以便在化学镀中加速反应。这种在颗粒表面产生一层很薄而具有催化性金属层的工艺称为活化。活化后,置于烘箱中 70°C 干燥。

1.2 试剂及配方

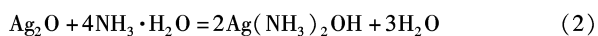
选用硝酸银作为主盐,氢氧化钠调节 pH 值,还原剂一般主要有酒石酸、酒石酸钾钠、葡萄糖。用葡萄糖作还原剂所得镀层的银颗粒堆积紧密度明显较单纯用酒石酸钾钠时为好,且酒石酸和酒石酸钾钠加热煮沸分解后都能对葡萄糖和银氨溶液的氧化还原反应起催化作用,但酒石酸的加入能够显著降低镀液的 pH 值,不利于化学镀反应的进行,而酒石酸钾钠基本上能维持镀液的碱性状态,并且可适度减慢反应速度,有利于镀银层均匀堆积,所以选用酒石酸钾钠和葡萄糖的混合溶液作为还原剂。其中主要的还原反应式为:



聚乙二醇和乙醇是助剂,它们可以影响反应速度和镀层的均匀性。结合晶体学理论,反应速度之所以影响镀层质量,是因为当反应速度慢时,银离子首先在高活性位点被还原,继而在颗粒表面平铺,直到第一层银镀层形成后,后续银镀层才在晶粒间界这些活性位点较高的部位重新形成并铺开;当反应速度快时,大量析出的银来不及平铺,很大一部分在原来形成银的活性位点上沿轴向堆积,进而使这些位点和周围位点的活性差距越来越大。聚乙二醇和乙醇的加入均能使镀层性能有所改善,因为大分子物质能吸附在颗粒表面,有效地降低各活性位点之间的差异,更有利于银的均匀还原吸附。未加入助剂时,由于反应速度过快,银出现大量团聚,并且颗粒表面镀层不均匀。而加入助剂后,银的团聚现象有所减少,通过试验最终确定以下配方: 10g/L 硝酸银、 5g/L 酒石酸钾钠、 4.5g/L 葡萄糖、 8g/L 聚乙二醇、 4mL 乙醇。

1.3 工艺过程

首先配制银液,将硝酸银溶解于蒸馏水中,不断搅拌,缓慢加入氨水直至生成沉淀物。这时的沉淀物为氢氧化银,但是氢氧化银易分解成氧化银,继续添加氨水至沉淀物完全溶解,发生反应见(2)式。之后加入氢氧化钠溶液变黑,这是过量的氢氧根离子导致又生成氢氧化银的结果,继续加入氨水直至沉淀消失,溶液显浅黄色,放置待用。



然后配制还原剂。将酒石酸钾钠和葡萄糖溶于蒸馏水中,加热沸腾 5min ,冷却待用。

将配制好的银液缓慢加入还原剂中,并不断搅拌,进行混合。镀液配制完后,立即将处理过的碳化硼、聚乙二醇和乙醇加入到镀液中,并机械搅拌,此后会有气泡产生,意味着氧化还原

反应开始,大约 30min 后反应完成,可以利用盐酸检验反应是否完全。之后将粉料和镀液分离, 80°C 左右干燥后进行性能分析。

2 影响化学镀反应的因素

2.1 硝酸银用量

当溶液的 pH 值控制在工艺范围内时,提高溶液中的银含量,沉积速度有所增加,但溶液自然分解的倾向随之增大,故我们选择硝酸银用量控制在 10g/L ,能得到所控制的沉积反应速度。图 1、图 2 分别为加入不同量硝酸银后的 SEM 结果。

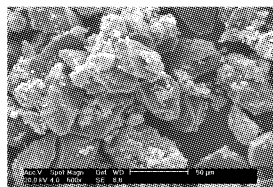


图 1 加入 15g/L 硝酸银
镀后 SEM 结果

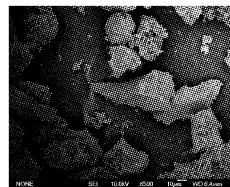


图 2 加入 10g/L 硝酸银
镀后 SEM 结果

Figure 1 The proportion of $AgNO_3$ is controlled at 15g/L Figure 2 The proportion of $AgNO_3$ is controlled at 10g/L

可以看出,当硝酸银的量增大以后,由于沉积速度增加,所以大量的银来不及在碳化硼表面平铺,造成大量的团聚。而当调节为 10g/L 时,基体上的银虽然沉积密度不是很致密,但每个颗粒表面基本都有银的存在,并且比较均匀。

2.2 助剂的影响

聚乙二醇使反应速度明显减慢,乙醇则使反应在刚开始时速度增加,很快达到平稳。图 3、图 4 是未加入和加入助剂的结果比较,可以看出,加入助剂以后,虽然仍然有团聚,但明显每个碳化硼颗粒表面都沉积上一层比较致密均匀的银层。

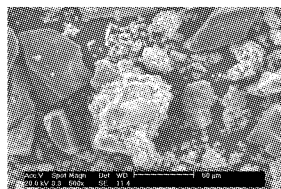


图 3 未加入助剂的碳化
硼颗粒镀层 SEM 图

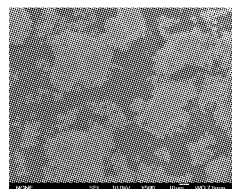


图 4 加入助剂的碳化硼
颗粒镀层 SEM 图

Figure 3 Electrodeposited coating of B_4C powder without assistant reagent Figure 4 Electrodeposited coating of B_4C powder with assistant reagent

另外, pH 值对银的还原反应也有很大的影响,当 pH 值低于 11 时,银的还原反应进行得非常缓慢,随着 pH 值的升高,还原反应速度明显加快。

3 包覆结果

SEM 及 XRD 能谱结果如图 5 ~ 图 9 所示,从中可以看出,黑色的 B_4C 颗粒表面 95% 以上的区域都覆盖上了一层白色的银,包覆效果较好。通过能谱面扫描分析可以看出在该区域表面存在大量银元素,而且分布比较均匀。相比之下硼元素的能谱点较少,可以得出碳化硼表面确实存在均匀的银镀层。需要

(下转第 53 页)

- [9] Shunchao Gu, Junya Onishi. Preparation of multilayered silica-polystyrene core-shell particles by miniemulsion polymerization[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2004, 279 (10): 284-287
- [10] 陈贻焯, 杨春梅, 朱立群. 聚硅氧烷水基乳液处理的 A3 钢的耐腐蚀性研究[J]. 表面技术, 2006, 35(1): 17-19
- [11] Choi Y T, El-Aasser M S. Encapsulation of inorganic particles[J]. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed, 1985, 23: 2973-2978
- [12] 李淑娟, 刘祥萱, 王焯军. 高稳定性有机硅-丙烯酸酯微乳液的合成[J]. 化工新型材料, 2004, 32(12): 26-29
- [13] Zheng Weiming, Gao Feng, Gu Hongchen. Magnetic polymer nanospheres with high and uniform magnetite content[J]. Journal of Mag-

netism and Magnetic Materials, 2005, 288 (2): 403-410

- [14] R Betancourt-Galindo, R Saldívar-Guerrero. Preparation of magnetic latexes using styrene monomer[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2004, 369 (5): 87-89
- [15] Xu Z Z, Wang C C. Encapsulation of nanosized magnetic iron oxide by polyacrylamide via inverse miniemulsion polymerization[J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2004, 277 (7): 136-143
- [16] Kawaguchi, Takasu M. Synthesis of dye-loaded latex with high durability by miniemulsion polymerization[J]. Reprints of 12th polymer microspheres symposium, 2002, 23 (2): 109-112

(上接第36页)

指出的是,该面扫描分布只进行了110s,随着时间的延长,元素的面分布图会更加完善,因此图6、图7只是这两种元素面分布的一个趋势图,并不是真正的面分布图。对照标准能谱图可以发现,银元素的衍射峰分布比较好(如图9中所标示出来的几个峰值均为Ag元素较明显的衍射峰)。利用这样的颗粒制造金属陶瓷复合材料,首先解决了金属与陶瓷的界面结合问题,又能充分保证各相分布的均匀性和连续性,尤其是在烧结过程中 B_4C 颗粒表面包覆起来的银能够再粘接起来,这样就在基体中形成韧性和延展性都非常好的连续的粘接相银;而 B_4C 颗粒本身则成为强度和硬度都很高的弥散相,从而保证了金属陶瓷在应用过程中的稳定性。

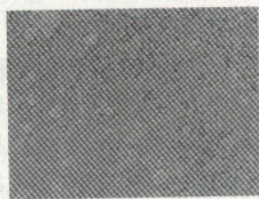


图5 化学镀后的SEM扫描结果图
Figure 5 The result of SEM after chemical plating



图6 银元素的面分布图
Figure 6 The distribution of Ag cover



图7 硼元素的面分布图
Figure 7 The distribution of B cover

4 结论

1) 通过选用合适的配方在碳化硼颗粒表面镀银完全可行。

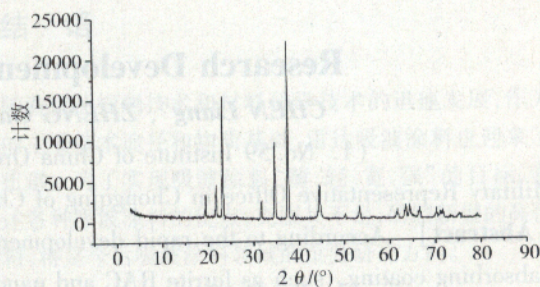


图8 处理前的碳化硼颗粒XRD图
Figure 8 The XRD result before treatment

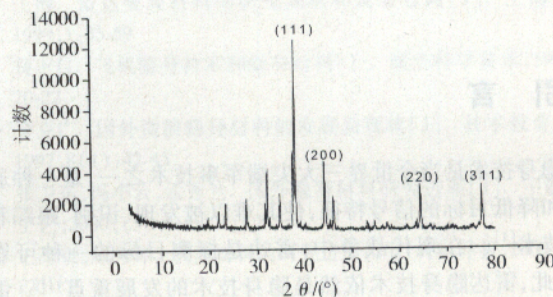


图9 处理后的碳化硼颗粒XRD图
Figure 9 The XRD result after treatment

2) 选择将硝酸银用量控制在10g/L就能得到我们所控制的沉积反应速度。

3) 加入助剂聚乙二醇和乙醇,可以控制反应速度并且得到较好结果。

4) 包覆反应过程中,pH值控制在12较为合适。

5) 检测结果可以看出,黑色的 B_4C 颗粒表面95%以上的区域覆盖上了白色的银,包覆效果较好。

[参考文献]

- [1] 庄伊哲. 超硬涂层刀具材料设计初探[J]. 硬质合金, 1991, 8(3): 1-13
- [2] 李荣久. 陶瓷-金属复合材料[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1995. 307-331
- [3] 张巨先. 包覆型陶瓷粉体的研究进展[J]. 硅酸盐学报, 2000, (2): 53-55