

pH 值对 TiCN 粉末表面镀 Co 的影响

附青山^{1,2}, 金永中^{1,2}, 余祖孝^{1,2}, 李明田^{1,2}

(1. 四川理工学院 材料与化学工程学院, 四川 自贡 643000;
2. 四川省腐蚀与防腐重点实验室, 四川 自贡 643000)

摘要: 目的 研究 TiCN 粉末表面镀 Co 时, 镀液 pH 值对施镀过程的影响。方法 采用低温化学镀工艺在 TiCN 粉末表面镀 Co。用氨水调节镀液的初始 pH 值, 考查初始 pH 值对镀层形成速率的影响及 pH 值在施镀过程中的变化情况。分析施镀前后, TiCN 表面相和形貌的变化。结果 在碱性范围内, 随着镀液初始 pH 值的增加, 镀速呈先增大、后减小的趋势。镀液初始 pH 值为 9 时, 镀速最高, 且随着施镀的进行, 镀液 pH 值明显降低, 有大量气泡产生, 大约 0.5 h 后, pH 值趋于稳定。TiCN 表面镀覆了较完整的 Co 层。结论 通过控制镀液的初始 pH 值, 可以调整 TiCN 表面镀 Co 的效率。在 85 °C 的温度下, 镀液 pH 为 9 时, 能得到较高的镀覆效率。

关键词: TiCN 粉末; 化学镀; 镀钴; pH 值

中图分类号: TQ153.1

文献标识码: A

文章编号: 1001-3660(2014)05-0091-04

Effect of pH on Co Plating on TiCN Surface

FU Qing-shan^{1,2}, JIN Yong-zhong^{1,2}, YU Zu-xiao^{1,2}, LI Ming-tian^{1,2}

(1. College of Material and Chemical Engineering, Sichuan University of Science and Engineering, Zigong 643000, China;
2. Material Corrosion and Protection Key Laboratory of Sichuan Province, Zigong 643000, China)

ABSTRACT: **Objective** To study the effect of plating solution pH on the electroless plating process during the Co plating on the surface of TiCN powder. **Methods** Co was coated on the surface of TiCN powder by low-temperature electroless plating. The initial pH of the plating solution was adjusted by ammonium, and the effect of initial pH on the coating formation rate and the change of pH during the plating process were studied. Besides, the changes in phase composition and surface morphology of TiCN before and after plating were analyzed. **Results** Within the alkaline range, the plating rate first increased and then decreased with the increasing initial pH of the plating solution. The highest plating rate was observed when the initial pH of the plating solution was 9. During the plating process, the pH of the plating solution decreased obviously, with the production of a large amounts of bubbles. After 0.5 h, the pH value became stable. A uniform Co coating formed on the surface of TiCN. **Conclusion** By adjustment the initial pH of the plating solution, the efficiency of Co plating on the surface of TiCN. High plating rate was observed at pH=9 and 85 °C.

KEY WORDS: TiCN powder; electroless plating; Co plating; pH

收稿日期: 2014-05-14; 修订日期: 2014-07-07

Received: 2014-05-14; Revised: 2014-07-07

基金项目: 四川理工学院人才引进项目(2012RC04, 012RC08); 材料腐蚀与防护四川省重点实验室项目(2013CL11)

Fund: Supported by the Foundation of Introduced Talent of Sichuan University of Science and Engineering (2012RC04, 2012RC08), and the Foundation of Material Corrosion and Protection Key Laboratory of Sichuan Province(2013CL11)

作者简介: 附青山(1984—), 男, 四川绵阳人, 博士, 讲师, 主要从事碳纳米管、静电纺丝及金属涂层等方面的研究。

Biography: FU Qing-shan (1984—), Male, from Mianyang, Sichuan, Ph. D., Lecturer, Research focus: carbon nanotube, electrospinning and metal coatings.

TiCN 金属陶瓷材料^[1]具有较高的硬度、耐磨性、红硬性,良好的热导率,极低的摩擦因数等优异性能,因而受到国内外的普遍关注^[2-3]。在实际应用中,越来越多的传统 WC-Co 硬质合金被 TiCN 基金属陶瓷取代,但与 WC-Co 硬质合金相比,TiCN 基金属陶瓷的浸润性较差,与金属的结合强度较低,这大大限制了其使用范围。目前,可以通过在陶瓷表面包覆金属层的方法来改善其浸润性及与金属间的结合力^[4-6]。

在陶瓷表面制备金属包覆层的方法主要有气相沉积、共沉淀、化学镀等。其中化学镀因工艺较易控制,设备简单,镀层厚度均匀,镀层与基底结合力较强等优点,成为了常用的包覆方法。对于陶瓷表面化学镀金属包覆层,有很多因素会对施镀过程产生影响^[7-15],如镀液温度^[16]、镀液 pH 值^[17]、镀液中主盐和络合剂的浓度^[18]等等。文中采用低温化学镀的方法在超细化陶瓷粉体 TiCN 表明镀覆延性金属 Co,主要考查镀液的初始 pH 值对施镀过程的影响,并分析镀液 pH 值在施镀过程中的变化。该研究结果对控制施镀过程具有指导意义。

1 陶瓷粉体化学镀钴

1.1 预处理

陶瓷表面要进行化学镀,必须具有一定的催化活性。陶瓷粉体表面通常不具备这种催化活性,要直接化学镀覆金属层较为困难,因此需进行预处理。实验中的预处理流程为:粗化→敏化→活化。

粗化的目的是增大 TiCN 陶瓷粉体表面的粗糙度,增加其比表面积,从而扩大 TiCN 粉体与 Co 镀层之间的接触面积,加强两者之间的结合力;同时,粗化处理还可以使陶瓷表面由疏水性转变为亲水性,使后续敏化处理中敏化液更易与陶瓷表面接触。实验中粗化液的配制方法如下:将 2 mL HF(质量分数 40%)加入到 50 mL NH_4F 水溶液(0.004 g/mL)中,搅拌均匀,并定容到 100 mL。粗化处理时,将 TiCN 陶瓷粉体加入到粗化液中,于 25 °C 超声波处理 20 min,然后室温下静置、沉降,分离掉上层液体,最后用去离子水冲洗粉体 3 次,于 60 °C 烘干。

敏化的目的是使具有还原能力的胶体物质吸附在粗化处理后的 TiCN 陶瓷粉体表面。敏化液的配制方法如下:将 10 g 氯化亚锡加入到 20 mL 盐酸中,再加去离子水定容至 500 mL。活化液的配制方法如下:

将 0.25 g 氯化钯加入到 5 mL 盐酸中,再加去离子水定容至 500 mL。敏化与活化的处理过程与粗化相同。

1.2 施镀

镀 Co 镀液配方为:24 g/L 硫酸钴(主盐),70 g/L 柠檬酸三钠(络合剂),20 g/L 次亚磷酸钠(还原剂),70 g/L 硫酸铵(稳定剂),适量氨水(调节 pH)。

用氨水将镀液的 pH 值分别调整到 7,9,11,13。在镀液温度为 85 °C 时,把预处理好的 TiCN 陶瓷粉体放入具有不同 pH 值的镀液中,连续搅拌施镀,考查镀液初始 pH 值对镀 Co 速率的影响。镀 Co 速率以单位施镀时间内陶瓷粉体质量的变化表示。此外,用 XRD 和 SEM 分别对陶瓷粉体施镀前后的晶体结构和表面状态进行表征。

2 结果与讨论

2.1 初始 pH 值对镀覆速率的影响

镀覆速率与镀液初始 pH 之间的关系如图 1 所示。随着镀液初始 pH 值的增大,镀速增加;超过 9 后,随着 pH 值的增加,镀速又减小。在初始 pH 值为 7 的镀液中,镀覆速率很低。初始 pH 值为 9 时,镀覆速率最高,反应过程中有大量气泡产生,pH 值随着镀覆的进行而明显下降。初始 pH 值为 11 时,反应时间较短,粉体质量略有增加,镀覆速率较快,反应过程中有气泡产生。初始 pH 值为 13 时,反应速率非常缓慢。

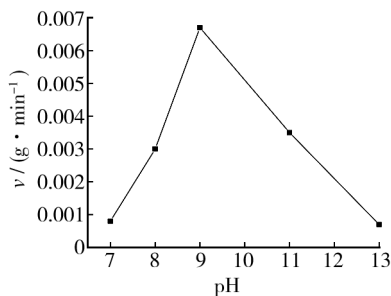
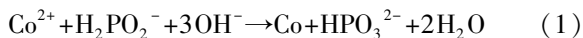


图1 镀液初始 pH 值对镀 Co 速率的影响

Fig. 1 Effect of initial pH of the plating solution on the Co plating rate

在陶瓷表面化学镀 Co 的原理是:镀液中的还原剂次亚磷酸钠将 Co 离子还原成金属 Co,并沉积在陶瓷表面,形成稳定的镀层。镀覆过程中,硫酸钴是复合粉体钴镀层的来源,钴的生成反应为:



镀液中生成[H]的反应为:

$$\text{H}_2\text{PO}_2^- + \text{OH}^- \rightarrow 2[\text{H}] + \text{HPO}_3^{2-} \tag{2}$$

由式(1)可知,OH⁻促进了 Co 的沉积。OH⁻的浓度越高,反应越易朝着 Co 析出的方向进行,单位时间内沉积在陶瓷粉体表面的 Co 就越多,镀覆速率增大。同时,在施镀过程中,H₂PO₂⁻和 OH⁻反应产生 H(公式(2)),消耗了镀液中的 OH⁻,使得沉积 Co 的反应速度下降。为了缓解镀液 pH 值降低引起的镀覆速率下降,缩短反应时间,需要镀液具有较高的初始 pH 值,使 OH⁻浓度维持在一个较高的水平。不过,镀液的 pH 值也不能过高。经研究发现,当镀液的初始 pH 值大于 9 时,镀覆速率反而下降;当镀液的初始 pH 值为 13 时,镀液会变浑浊,产生沉淀。这主要是因为高 pH 值的镀液会发生分解而失效。因此,为了保证施镀过程高效、顺利地进行,镀液的 pH 值应选择 9 左右。

2.2 镀液 pH 值随施镀时间的变化

在初始 pH 值为 9 的镀液中施镀,考查镀液 pH 值随施镀时间的变化。如图 2 所示,当镀液初始 pH 值为 9 时,pH 值在反应过程中逐渐降低,大约 30 min 后趋于稳定。反应开始 5 min 时,pH 值降至 7;30 min 时,pH 值降至 5;40 ~ 60 min,pH 值一直保持在 5 左右。这说明在初始阶段(pH=9),镀覆速率较高,因此在较短时间内引起了镀液 pH 较大的变化。随着镀覆的进行,反应中需要持续消耗 OH⁻,镀液的 pH 值逐渐降低。当主盐浓度足够,镀覆完成后,镀液 pH 值降低到 5 左右,复合粉体表面不再沉积金属 Co。因此,如果要维持一个较高的镀覆速率,可以在镀覆过程中添加适量的氨水来调节镀液 pH,使其稳定在 9 左右。

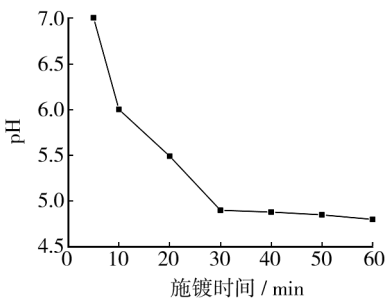


图 2 初始 pH 为 9 的镀液 pH 值随时间的变化
Fig. 2 Change of pH with time in the plating solution with an initial pH of 9

2.3 物相及元素分析

图 3 是陶瓷粉体施镀前后的 X 射线衍射结果。

可以看出,镀 Co 前只存在 TiC_{0.7}N_{0.3} 相;镀 Co 后,除了 TiC_{0.7}N_{0.3} 相的衍射峰外,还在 45° 和 47° 附近出现了 Co 的衍射峰,证明有 Co 相存在,说明镀后粉末由 TiCN-Co 复合相组成。

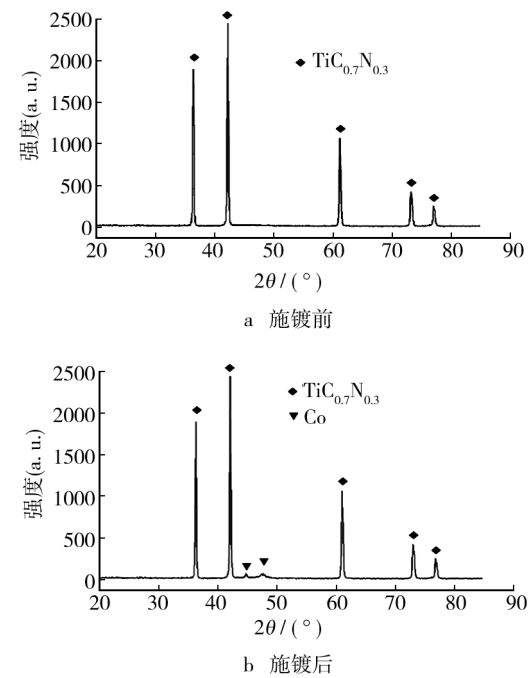


图 3 陶瓷粉体表面的 XRD 分析
Fig. 3 XRD patterns of the surface of TiCN powder

如图 4a 所示,TiCN 粉体镀前为灰色多角状,棱角尖锐;如图 4b 所示,TiCN 粉体镀 Co 后,表面呈金属光泽,大部分颗粒棱角变圆滑,粒径略有增加。对镀 Co 前后的粉末表面进行 EDS 分析(分析区域为方框内),可以明显看到粉末镀 Co 后,表面有 Co 的存

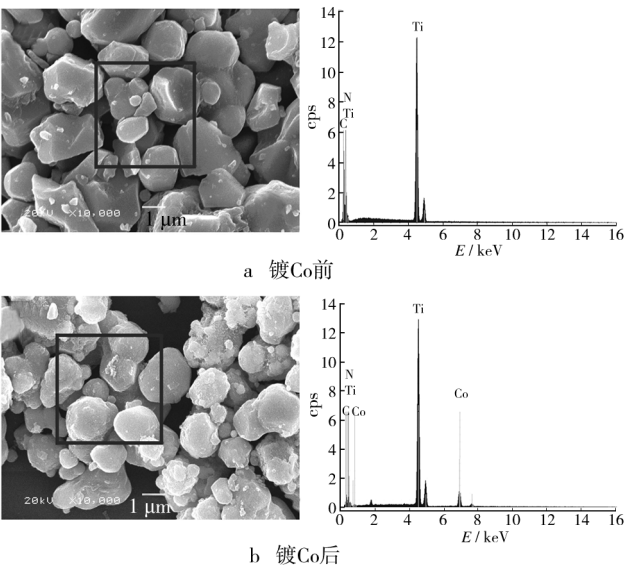
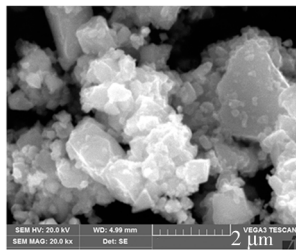


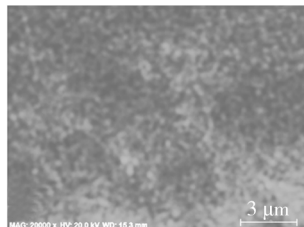
图 4 TiCN 粉末的 SEM 形貌对比和 EDS 分析
Fig. 4 SEM morphology and EDS analysis of TiCN powder

在,说明 Co 在 TiCN 粉末上形成了较完整的包覆层。

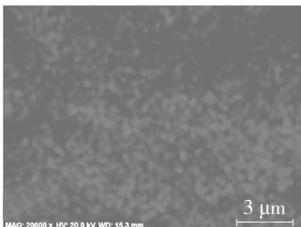
图 5a 为 TiCN 粉末镀 Co 后的 SEM 形貌,在其所示区域内进行了元素分布面扫描分析,如图 5b—e 所示。由图 5 可以看出,镀 Co 后明显出现了 Co 的分布,并且 Co 元素在某些区域分布较多。这说明施镀过程中不是在所有表面同时、均匀地形成 Co 层,Co 会在某些颗粒的表面优先形成。这可能与颗粒表面的结构和能量状态有关,具体的机理需要进一步深入研究。



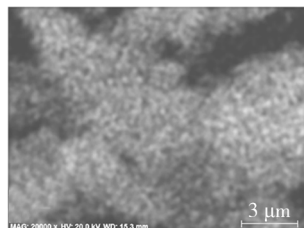
a SEM形貌



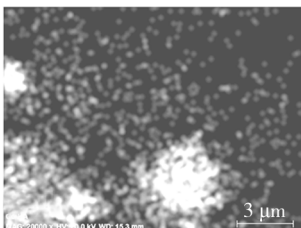
b C-KA



c N-KA



d Ti-KA



e Co-KA

图5 TiCN 粉末镀 Co 后 SEM 形貌及表面元素分布

Fig. 5 SEM morphology and element distribution analysis of TiCN powder surface after Co plating

3 结论

1) 在碱性范围内,随着镀液初始 pH 值的增加,镀速呈先增加、后减小的趋势。当镀液初始 pH 值为 9 时,镀速最大。

2) 在镀覆过程中,随着时间的延长,镀液 pH 值明显降低,有大量气泡产生,大约 0.5 h 后,pH 值趋于稳定。

3) 粉末施镀前后的 XRD 衍射图对比分析证明了 Co 相的存在。通过 SEM 显微形貌观察,发现镀后粉末由镀前的多角状变得棱角圆滑而有光泽,粒径略

有增加,形成了较完整的 Co 包覆层。

参考文献

- [1] ETTMAYER P. The Story of Cermets[J]. Powder Metallurgy International, 1989, 21(2): 37—48.
- [2] SHON In-jin, KANG Hyun-su, DU Song-lee, et al. Properties of Nanostructured TiCN and TiCN-TiAl Hard Materials Sintered by the High-frequency Induction-heating[J]. Materials Transactions, 2013, 54(10): 2069—2074.
- [3] SHAN Lei, WANG Yong-xin, LI Jin-long, et al. Tribological Behaviours of PVD TiN and TiCN Coatings in Artificial Seawater[J]. Surface and Coatings Technology, 2013, 226(13): 40—50.
- [4] 柴立元, 张传福, 钟海云. 金属包覆型复合粉末及其应用现状[J]. 材料导报, 1996(3): 77—80.
CHAI Li-yuan, ZHANG Chuan-fu, ZHONG Hai-yun. Metal Coating Composite Powders and Their Application[J]. Materials Review, 1996(3): 77—80.
- [5] 宋桂明, 白厚善, 杨跃平. ZnO 压敏复合瓷粉的制备[J]. 有色金属, 2000, 52(4): 83—86.
SONG Gui-ming, BAI Hou-shan, YANG Yue-ping. Preparation of ZnO Varistor Composite Powders[J]. Nonferrous Metals, 2000, 52(4): 83—86.
- [6] ZHU Liu, LUO Lai-ma, LUO Juan, et al. Effect of Electroless Plating Ni-Cu-P Layer on the Wettability between Cemented Carbides and Soldering Tins[J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2012, 3: 192—195.
- [7] 陈月华, 刘永永, 江德凤, 等. 化学镀镍施镀过程稳定性分析[J]. 表面技术, 2013, 42(2): 74—76.
CHEN Yue-hua, LIU Yong-yong, JIANG De-feng, et al. Evaluation on Plating Stability in Electroless Nickel Deposition[J]. Surface Technology, 2013, 42(2): 74—76.
- [8] 宋秉政, 赵亚萍, 蔡再生. 联氨-氨配合体系化学镀纯镍工艺[J]. 表面技术, 2013, 42(6): 48—51.
SONG Bing-zheng, ZHAO Ya-ping, CAI Zai-sheng. Study on the Process Hydrazine Reduction of Electroless Pure Nickel Plating[J]. Surface Technology, 2013, 42(6): 48—51.
- [9] 吴珺仪, 李忠盛, 吴护林, 等. 铝合金微弧氧化陶瓷膜表面复合化学镀 Ni-P-SiC 的研究[J]. 表面技术, 2013, 42(4): 52—55.
WU Jun-yi, LI Zhong-sheng, WU Hu-lin, et al. Investigation on Electroless Ni-P-SiC Composite Plating on Micro-arc Oxidation Film of Aluminum Alloy[J]. Surface Technology, 2013, 42(4): 52—55.

- PENG Yue-xiang. Study on Laser Surface Hardening of Gear [J]. New Technology & New Process, 2002(1):39—40.
- [44] 花银群,陈瑞芳,杨继昌. 激光淬火和冲击复合强化处理 40Cr 钢的耐磨性能研究[J]. 摩擦学学报, 2003, 23(5): 448—450.
- HUA Yin-qun, CHEN Rui-fang, YANG Ji-chang. Study on Wear-resistance of Laser Quenched and Shocked 40Cr Steel [J]. Tribology, 2003, 23(5): 448—450.
- [45] 马星国,赵国珊. 齿面激光淬火性能试验研究[J]. 北京理工大学学报, 1991, 11(1): 60—67.
- MA Xing-guo, ZHAO Guo-shan. The Performance Test Research of Tooth Surface Laser Quenching [J]. Journal of Beijing Institute of Technology, 1991, 11(1): 60—67.
- [46] 王文健,刘吉华,郭俊. 激光淬火对重载轮轨磨损与损伤性能的影响[J]. 材料科学与工艺, 2012, 20(2): 69—80.
- WANG Wen-jian, LIU Ji-hua, GUO Jun. Effect of Laser Quenching on Wear and Damage Behaviors of Heavy-haul Wheel/Rail [J]. Materials Science & Technology, 2012, 20(2): 69—80.
- [47] 李家汉,杜永春,熊建钢. 汽车用齿轮激光淬火工艺研究[J]. 南昌航空工业学院学报(自然科学版), 2003, 17(3): 56—59.
- LI Jia-han, DU Yong-chun, XIONG Jian-gang. A Study on Laser Quenching Technology of Automobile Gear [J]. Journal of Nanchang Institute of Aeronautical Technology (Natural Science), 2003, 17(3): 56—59.
- [48] 孔德军,华同曙,丁建宁. 激光淬火处理对灰铸铁残余应力与耐磨性能的影响[J]. 润滑与密封, 2009, 34(4): 51—54.
- KONG De-jun, HUA Tong-shu, DING Jian-ning. Effects of Laser Quenching on Residual Stresses and Wear Resistance of Grey Cast Iron [J]. Lubrication Engineering, 2009, 34(4): 51—54.
- [49] 张兴权,何广德,戚晓利. 激光冲击强化对齿轮接触疲劳的影响[J]. 中国激光, 2010, 37(12): 3187—3192.
- ZHANG Xing-quan, HE Guang-de, QI Xiao-li. Investigation on Contact Fatigue Strength of Gear Affected by Laser Shock Processing [J]. Chinese Journal of Lasers, 2010, 37(12): 3187—3192.
- [50] 孔德军,张垒,宋仁国,等. 激光淬火对 40CrNiMo 高强度钢疲劳性能与断口形貌的影响[J]. 中国激光, 2013, 40(11): 1—7.
- KONG De-jun, ZHANG Lei, SONG Ren-guo, et al. Effect of Laser Quenching on Fatigue Properties and Fracture Morphologies of 40CrNiMo High Strength Steel [J]. Chinese Journal of Lasers, 2013, 40(11): 1—7.
- ~~~~~
- (上接第 94 页)
- [10] WILLIS P E, WELHAMA N J, KERR B A. Ambient Temperature Formation of Alumina-Titanium Carbide-Metal Ceramic [J]. European Ceramic Society, 1998(18): 701—708.
- [11] MONDIN G, WISSER F M, LEIFERT A, et al. Metal Deposition by Electroless Plating on Polydopamine Functionalized Micro- and Nanoparticles [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2013, 411(1): 187—193.
- [12] TAO Y, HU A, HANG T, et al. Effect of W Addition on the Electroless Deposited NiP(W) Barrier Layer [J]. Applied Surface Science, 2013, 282(1): 632—637.
- [13] HSU C S, CHEN S T, TANG Y S, et al. Strengthening Electroless Co-based Barrier Layers by Minor Refractory-metal Doping [J]. Thin Solid Films, 2008, 517(3): 1274—1278.
- [14] LUO Lai-ma, LU Ze-long, TAN Xiao-yu, et al. A Specific Chemical Activation Pretreatment for Electroless Nickel Plating on SiC Ceramic Powders [J]. Powder Technol, 2013, 249: 431—435.
- [15] NIAZI A R, LI Shu-kui, WANG Ying-chun, et al. Parameters Optimization of Electroless Deposition of Cu on Cr-coated Diamond [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2014, 24(1): 136—145.
- [16] 张桂敏,谭月华,张安富,等. ZrO₂ 陶瓷表面化学镀镍 [J]. 武汉理工大学学报, 2007, 30(1): 51—55.
- ZHANG Gui-min, TAN Yue-hua, ZHANG An-fu, et al. On the Mechanism of Electroless Ni Plating on ZrO₂ Ceramic [J]. Journal of Wuhan University of Technology, 2007, 30(1): 51—55.
- [17] ZHAO Yan, ZHANG Tong, ZHANG Run, et al. Hollow Ceramic Microsphere Coated with Co by Electroless Plating and Its Electromagnetic Properties [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2010, 39(4): 0587—0592.
- [18] 杨建桥,刘宁,曾华平. 陶瓷表面化学镀工艺研究[J]. 西北轻工业学院学报, 2000, 18(4): 11—14.
- YANG Jian-qiao, LIU Ning, ZENG Hua-ping. The Technique of the Chemical-plating Ceramics Surface [J]. Journal of Northwest Institute of Light Industry, 2000, 18(4): 11—14.