

α -SiC 粉体化学镀铜及其对铁基复合材料性能的影响

种详远¹, 甄明晖¹, 仇溢¹, 宗亚平², 曹新建², 张跃波²

(1. 山东金麒麟股份有限公司, 山东 德州 253000;

2. 东北大学 各向异性与织构教育部重点实验室, 沈阳 110819)

摘要: 目的 优化 α -SiC 颗粒化学镀铜工艺, 改善 α -SiC/Fe 之间的界面浸润性和匹配性, 提高 α -SiC/Fe 复合材料的力学性能。研究 α -SiC 粒径大小和镀液工艺对镀铜的影响以及镀铜对 α -SiC/Fe 复合材料力学性能的影响。**方法** 在对 α -SiC 颗粒粗化、敏化和活化后, 采用化学镀覆的方式对 5、10、15、20 μm 四种不同粒径的 α -SiC 进行表面镀铜。采用 SEM 和 XRD 对镀层的表面形貌和物相进行表征, 采用 SEM 对 α -SiC/Fe 复合材料的显微组织进行观察。**结果** 4 种粒径的 α -SiC 表面都成功地镀上了铜, 且 α -SiC 颗粒粒径越小, 表面积越大, 镀速越高。确定了化学镀液的最佳工艺: 温度 65 $^{\circ}\text{C}$, 溶液 pH 值 9~11, SnCl_2 加入量 9 g/L, PdCl_2 加入量 1.5 g/L。镀层形貌为凹凸不平的铜粒子集合体, 物相为 α -SiC、Cu 和少量的 Cu_2O 。5、10、15、20 μm 的 α -SiC 颗粒镀铜提高了 α -SiC/Fe 复合材料的致密度、抗拉强度和延伸率, 镀铜后致密度分别提高了 0.62%、0.73%、0.95%、1.06%, 抗拉强度分别提高了 5.58%、10.97%、11.63%、13.02%, 延伸率分别提高了 6.35%、12.35%、10.19%、10.37%。**结论** α -SiC 的粒径和镀液工艺显著地影响着镀速和镀层形貌。镀铜能够有效地改善 α -SiC/Fe 复合材料的界面缺陷, 提高其力学性能。

关键词: α -SiC 颗粒; 化学镀铜; 镀速; 镀层; 铁基复合材料; 力学性能

中图分类号: TQ153.14 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2018)03-0244-06

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2018.03.039

Electroless Copper Plating on α -SiC Powder and Its Effect on Properties of α -SiC/Fe Composites

CHONG Xiang-yuan¹, ZHEN Ming-hui¹, QIU Yi¹, ZONG Ya-ping², CAO Xin-jian², ZHANG Yue-bo²

(1. Shangdong Gold Phoenix Co. Ltd, Dezhou 253000, China; 2. Key Laboratory for Anisotropy and Texture of Materials of Ministry of Education, Northeastern University, Shenyang 110819, China)

ABSTRACT: The work aims to optimize electroless copper plating process of α -SiC particles, enhance interfacial wettability and compatibility between α -SiC and Fe, and improve mechanical properties of α -SiC/Fe composites. Besides, it aims to study effects of α -SiC particle size and plating process on copper plating, and effects of copper plating on mechanical properties of α -SiC/Fe composites. After roughening, sensitization and activation of α -SiC particles, α -SiCs with different particle size of 5, 10, 15 and 20 μm were copper-plated by electroless plating. Surface morphology and phase of the coatings were characterized with SEM and XRD. Microstructures of α -SiC/Fe composites were observed with SEM. As a result, the four kinds of α -SiC surfaces were successfully copper-plated. The smaller the particle size was, the larger the surface area and the higher the plating

收稿日期: 2017-10-25; 修订日期: 2017-11-30

Received: 2017-10-25; Revised: 2017-11-30

基金项目: 山东省技术创新项目 (201620113027, 201620113028)

Fund: Supported by the Program for Shandong Province Technology Innovation (201620113027, 201620113028)

作者简介: 种详远 (1985—), 男, 硕士, 工程师, 主要研究方向为汽车制动摩擦材料。

Biography: CHONG Xiang-yuan (1985—), Male, Master, Engineer, Research focus: automotive brake friction material.

rate were. The optimum process of electroless plating solution was determined as follows: temperature of 65 °C, solution pH of 9~11, SnCl_2 amount of 9 g/L, and PdCl_2 amount of 1.5 g/L. Morphology of the coatings was aggregate of rugged copper particles, phases were α -SiC, Cu and a small amount of Cu_2O . Electroless plating of α -SiCs with different particle size of 5, 10, 15 and 20 μm improved density, tensile strength and elongation of α -SiC/Fe composites. The density increased by 0.62%, 0.73%, 0.95% and 1.06%, respectively; tensile strength by 5.58%, 10.97%, 11.63% and 13.02%, respectively; and elongation by 6.35%, 12.35%, 10.19% and 10.37%, respectively. Particle size of α -SiC and plating solution process significantly affect plating speed and coating morphology. Copper plating can effectively improve interface defects of α -SiC/Fe composites and enhance mechanical properties.

KEY WORDS: α -SiC particle; electroless copper plating; plating rate; coating; iron-based composites; mechanical property

α -SiC 陶瓷颗粒增强的铁基复合材料具有高强度、高硬度、耐磨和耐高温等优点,应用前景广阔^[1-6]。近年来, α -SiC 增强金属基复合材料已成为一种重要的增强型材料,广泛应用于航空、航天、电子和汽车工业^[7-8]。但是由于 α -SiC 与基体浸润性差,高温制备时颗粒与基体易发生界面反应,并且 α -SiC 的热膨胀系数、应变系数与基体差异较大,和基体之间容易发生失配^[9],而界面反应和失配都会恶化材料的性能。采用化学涂覆,在陶瓷颗粒上包覆金属,可以很好地解决陶瓷颗粒和基体间的界面问题和匹配问题^[10-12]。

因此,本文对 5、10、15、20 μm 四种不同粒度的 α -SiC 陶瓷颗粒进行了表面化学镀铜,研究了 α -SiC 镀速的影响因素,并且对镀层的表面形貌和成分进行了简要分析,研究了 α -SiC 表面镀铜对复合材料力学性能、显微组织缺陷和界面性能的影响。

1 试验材料与方法

本文中用到的 α -SiC 的粒径分别为 5、10、15、20 μm ,纯度均高于 99.0%。基体材料为工业还原铁粉,粒径为 51 μm ,纯度高于 99.1%。复合材料试样有化学镀铜的 α -SiC 和未镀铜的 α -SiC 增强铁基复合材料两类,增强颗粒体积分数为 15%。

α -SiC 预处理工艺流程为:除油→水洗→粗化→水洗→敏化→水洗→活化→水洗→干燥。水洗采用去离子水进行 2~3 次超声波清洗。除油是选用无水乙醇和丙酮溶液进行超声波清洗,以除去表面的有机物质。粗化选用 HF 溶液,目的是增大陶瓷表面的粗糙度,提高与溶液的接触面积和浸润性。敏化采用 SnCl_2 溶液,目的是在 α -SiC 颗粒表面吸附 Sn^{2+} 还原离子,以便对 Pd^{2+} 还原,获得 Pd 催化中心。活化选用 PdCl_2 溶液,目的是使陶瓷颗粒表面产生足够的 Pd 晶体生长点,确保铜原子化学沉积的连续进行。目前应用最广泛的化学镀活化方式就是采用 SnCl_2 结合 PdCl_2 溶液^[13-15]。 α -SiC 化学镀铜的原理示意图如图 1 所示,本文的化学镀铜原理与参考文献[14]和[16]一致。

镀液配方如表 1。将预处理好的 α -SiC 颗粒加入配制好的镀液中,水浴恒温的过程中机械搅拌,待反应完成涂镀结束后,进行抽滤、蒸馏水清洗,在 65~80 °C 下进行 3~6 h 的干燥处理,并称量。

本文采用质量沉积速率对化学镀铜的镀速进行测量,镀速的计算按照公式 $V = \frac{\Delta m \times 60}{t}$ 来计算,式中, V 为镀速 ($\text{g} \cdot \text{h}^{-1}$), Δm 为镀铜前后的质量差 (g), t 为反应时间 (min)。

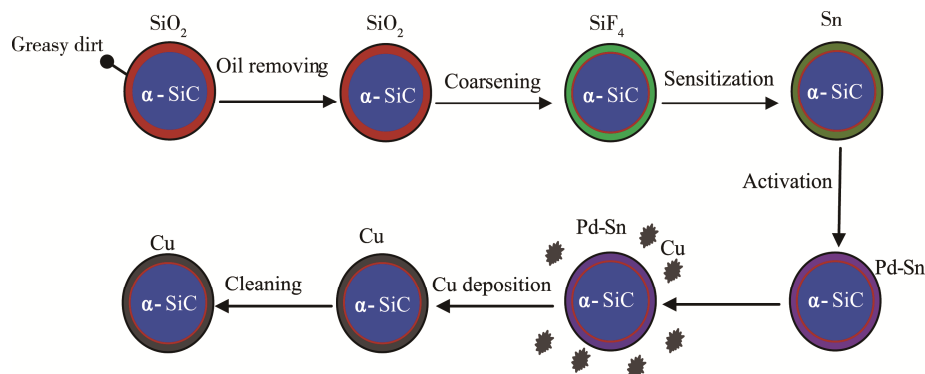


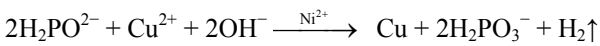
图 1 α -SiC 化学镀铜原理示意图
Fig.1 Schematic diagram of Cu-coated α -SiC formation

表 1 α -SiC 化学镀液成分
Tab.1 Composition of α -SiC electroless plating solution

Chemical agent	Formula	Concentration/(g·L ⁻¹)
Copper salt: Copper(II) sulfate pentahydrate	CuSO ₄ ·5H ₂ O	13~18
Catalyst: Nickel chloride hexahydrate	NiCl ₂ ·6H ₂ O	3~7
Reducing agent: sodium hypophosphite	NaH ₂ ·PO ₂ ·H ₂ O	20~25
Complexing agent: sodium citrate	Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ ·2H ₂ O	12~15
Stabilizer: boric acid	H ₃ BO ₃	15~20

2 实验结果与讨论

化学镀铜的反应式为^[17]:



2.1 α -SiC 粒径对化学镀铜的影响

镀液采用表 1 配方, α -SiC 粒径对镀速的影响如图 2 所示, 可以看出, α -SiC 颗粒粒径越小, 镀速越大。这是因为, 颗粒粒径越小, 实际涂镀的表面积越大, 单位体积镀液的装载量就越大, 镀速越大。将 α -SiC 近似为球形, 根据球体表面积 S 与直径 D 的关系式 $S=\frac{V\times 6}{D}$, 4 种粒径 5、10、15、20 μm 的镀液的实际装载量之比约为 12:6:4:3。

不同粒径 α -SiC 颗粒化学镀铜后的微观照片如图 3 所示, 可知, 镀铜后的 α -SiC 颗粒为多角形, 粒径为 5 μm 的颗粒出现团聚现象, 未涂镀面积较大; 粒径为 10 μm 的颗粒无团聚现象, 部分表面未被包覆;

粒径为 15 μm 颗粒只有部分表面的小块区域未被包覆; 粒径为 20 μm 颗粒表面完全被包覆。 α -SiC 颗粒表面镀层为凹凸不平的颗粒状铜粒子集合体, α -SiC 颗粒尺寸越大, 表面的敏化和活化点的密度越高, 镀层包覆的完整程度越高。

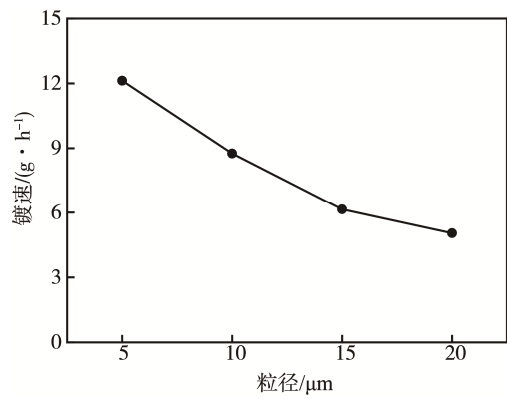


图 2 α -SiC 粒径对镀速的影响
Fig.2 Effects of particle size on plating rate

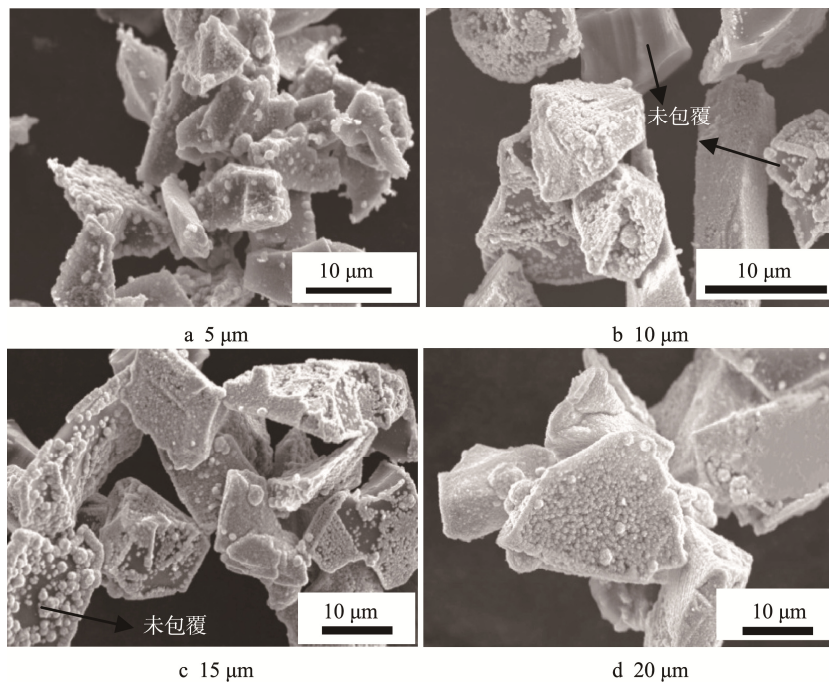


图 3 不同尺寸 α -SiC 颗粒化学镀铜后的微观照片
Fig.3 Microscopic image of different size of copper-plated α -SiC particles

2.2 镀液温度、pH 及敏化活化对化学镀铜的影响

由表 2 可以看出, 温度低于 65 ℃ 时, 随着温度的升高, 镀速增大, 温度高于 65 ℃ 后镀速降低, 温度为 65 ℃ 时, 镀速最高。这是因为, 当温度在 50~65 ℃ 时,

热力学角度提高镀速; 温度高于 65 ℃ 时, 镀液易分解, 镀速降低。pH 值低于 9 时, 随着 pH 的升高, 镀速增大; pH 高于 11 时, 镀速降低; pH 为 9~11 时镀速最高。当 pH 值在 7~11 时, 热力学和动力学角度都会提高化学镀的镀速, 但是 pH 值高于 11 时, 铜离子与碱性镀液的负反应增多, 镀液易分解, 镀速降低, 镀层发暗。

表 2 温度和 pH 对化学镀铜镀速的影响
Tab.2 Effects of temperature and PH on electroless copper plating rate

样品粒径/ μm	镀速/ $(\text{g}\cdot\text{h}^{-1})$					镀速/ $(\text{g}\cdot\text{h}^{-1})$			
	50 ℃	55 ℃	60 ℃	65 ℃	70 ℃	pH=7	pH=9	pH=11	pH=13
5	6.15	7.80	9.69	12.12	10.66	10.80	12.00	12.12	10.66
10	5.87	6.12	7.14	8.75	7.83	8.12	8.34	8.75	7.83
15	5.06	5.62	5.86	6.15	6.04	5.12	5.26	6.15	6.04
20	4.86	5.43	5.57	6.01	5.89	5.10	5.13	6.06	5.96

注: 不同温度时 pH=10, 不同 pH 时温度为 65 ℃

镀铜前后 α -SiC 的微观表面形貌如图 4 所示。由图可见, 镀铜前, α -SiC 颗粒表面光滑, 镀铜后 α -SiC 颗粒表面的颗粒状镀层清晰可见。SnCl₂ 质量浓度为 9 g/L、PdCl₂ 质量浓度为 1.5 g/L 时, 镀层的包覆程度和致密性最好。敏化和活化液低于此浓度时, 随着浓度的提高, 铜离子沉积点增多, 镀层的包覆完整性和致密度均提高; 高于此浓度时, 由于敏化点和活化点

数量过剩, 会产生一定程度的团聚, 且团聚体的包覆程度较高。

图 5 为 α -SiC 化学镀铜前后的 XRD 图。从图中峰值可以明显地看出, 镀铜前的物相主要是 α -SiC, 镀铜后的主要物相为 α -SiC、Cu 和少量的 Cu₂O。这说明 α -SiC 颗粒的表面已经化学沉积了 Cu, 但是在化学镀的过程中有少量的 Cu 被氧化成了 Cu₂O。

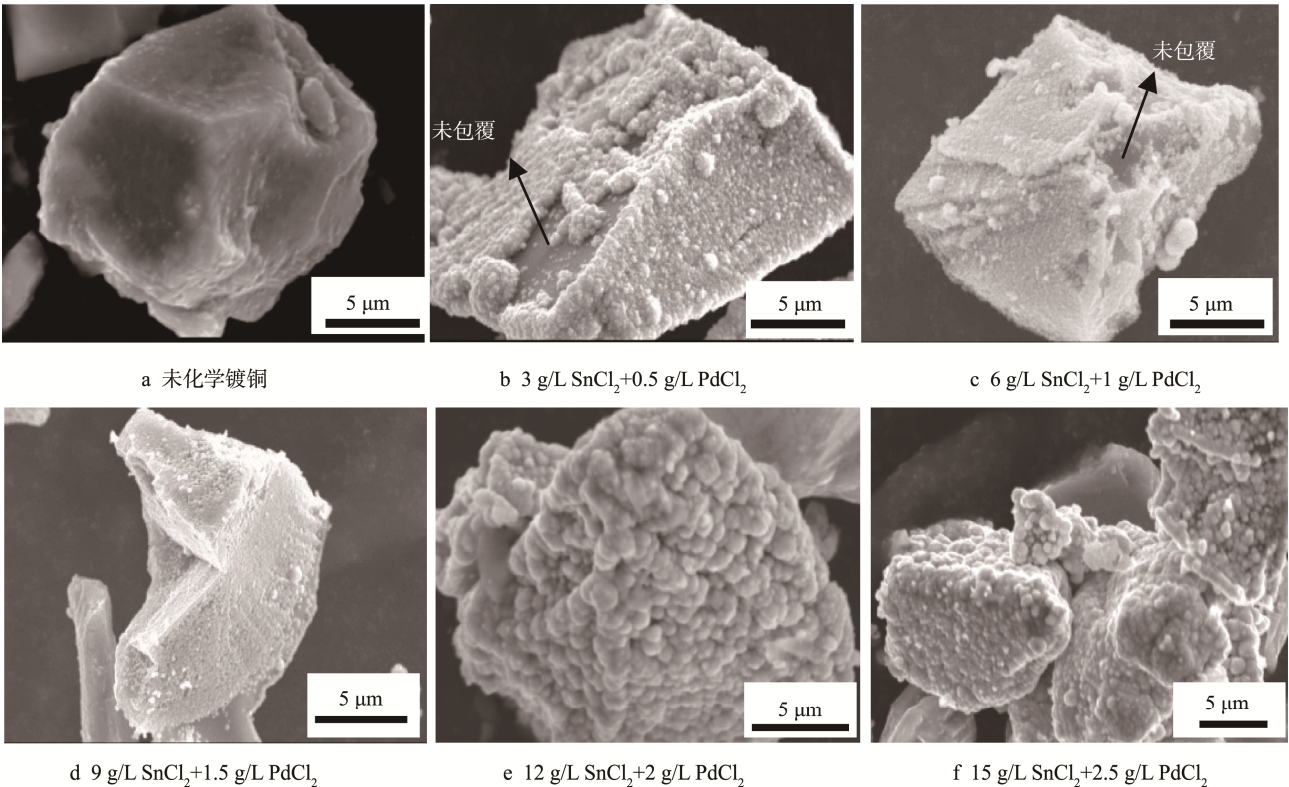


图 4 不同浓度敏化和活化液镀铜后的表面形貌 (15 μm 颗粒为例)

Fig.4 Surface morphology of particle copper-plated in different concentration of sensitizing and activation solution (15 μm particle as an example)

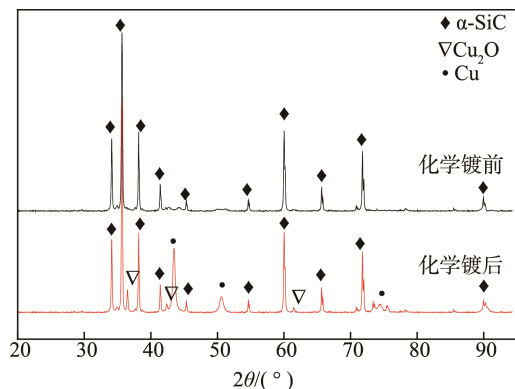


图5 镀铜前后的 α -SiC-Cu复合粉体的X射线衍射谱(15 μm 颗粒为例)

Fig.5 X-ray diffraction spectrum of before and after copper plating α -SiC-Cu composite powder (15 μm particle as an example)

2.3 化学镀铜对 α -SiC增强铁基复合材料力学性能的影响

图6为不同粒度 α -SiC镀铜前后复合材料(颗粒体积分数15%)的致密度变化。粒度为5、10、15、20 μm 时,镀铜前对应的致密度分别为97.3%、95.5%、94.7%、94.3%,镀铜后对应的致密度分别为97.9%、96.2%、95.6%、95.3%,可见镀铜后致密度均有一定程度的提高,分别提高了0.62%、0.73%、0.95%、1.06%,其中20 μm 下提高的幅度最大。可见,对不

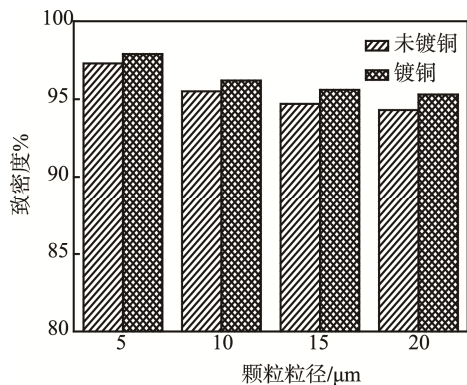


图6 镀铜对复合材料致密度的影响

Fig.6 Effects of copper plating on density of composites

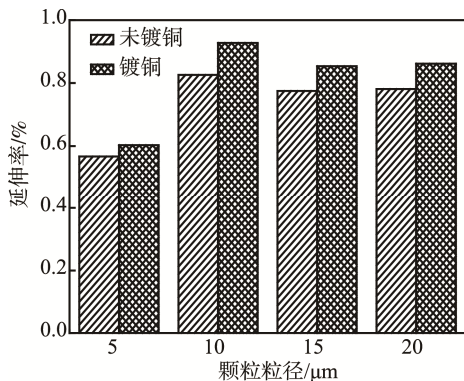


图8 镀铜对复合材料延伸率的影响

Fig.8 Effects of copper plating on elongation of composites

同粒径 α -SiC进行化学镀铜对 α -SiC/Fe复合材料致密度的提高均有明显的作用,颗粒越大,化学镀铜的完整性越高,对致密度的影响越大。

图7为不同粒度 α -SiC镀铜前后复合材料(颗粒体积分数15%)的抗拉强度变化。粒度为5、10、15、20 μm 时,镀铜后对应的抗拉强度分别提高了5.58%、10.97%、11.63%、13.02%,可见镀铜后抗拉强度均有一定程度的提高,其中粒度5 μm 下提高的幅度相对较小。这可能是由镀铜后颗粒的团聚导致的。

图8为不同粒度 α -SiC镀铜前后复合材料(颗粒体积分数15%)的延伸率变化。粒度为5、10、15、20 μm 时,镀铜后对应的延伸率分别提高了6.35%、12.35%、10.19%、10.37%,可见镀铜后延伸率均有一定程度的提高,其中粒度5 μm 下提高的幅度相对较小,10 μm 下提高的幅度最大。

图9为体积分数为15%的 α -SiC颗粒增强铁基复合材料的显微组织照片,其中 α -SiC的颗粒粒径为15 μm 。可以看出,镀铜前的缺陷比较多,尤其是 α -SiC与铁基体界面处的微孔洞和微裂纹较多(图9a),镀铜后界面结合较好,缺陷较少(图9b)。这是因为镀层可以作为增强颗粒和基体间的过渡,高温烧结时填充粒子界面结合处的微孔洞和微裂纹,高温烧结后可形成强化粒子间过渡性的金属连接,从而降低增强颗粒与基体的失配。

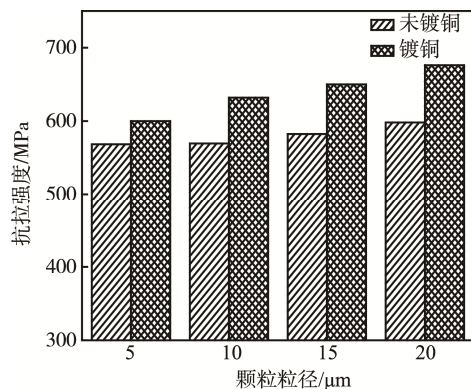


图7 镀铜对复合材料抗拉强度的影响

Fig.7 Effects of copper plating on tensile strength of composites

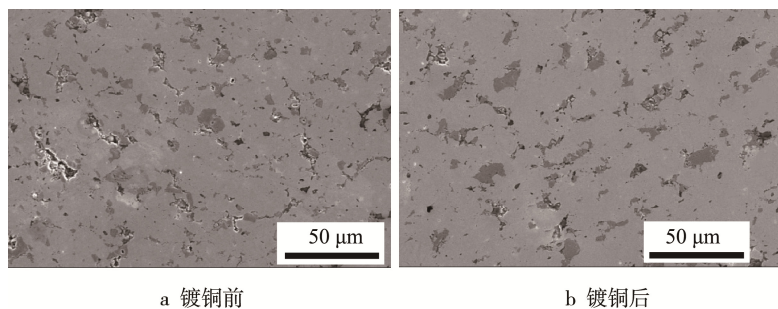


图9 15%的 α -SiC镀铜前后铁基复合材料的显微组织(15 μm 颗粒为例)
Fig.9 Microstructure of iron-based composite uncoated and coated with 15% α -SiC particles: a) uncoated; b) coated

3 结论

1) 粒度不同的 α -SiC 化学镀铜的镀速不同, 粒径最小的 α -SiC 表面积最大, 镀速最高。

2) 因为动力学、热力学和镀液的稳定性, 镀液温度和 pH 会对化学镀铜的镀速产生影响。镀液敏化和活化程度影响化学镀铜沉积点密度, 因此对镀层形貌影响显著, 敏化和活化越充分, 镀层的包覆程度越高, 但是过度敏化活化会使镀铜颗粒发生团聚。

3) α -SiC 表面镀铜提高了 α -SiC/Fe 复合材料的致密度、抗拉强度和延伸率, 对改善铁基复合材料界面的显微组织缺陷, 降低增强颗粒与基体界面的反应和失配有显著作用。

参考文献:

- [1] WEBER S, THEISEN W. Sintering of High Wear Resistant Metal Matrix Composites[J]. *Advanced Engineering Materials*, 2010, 9(3): 165-170.
- [2] MIRACLE D B. Metal Matrix Composites—From Science to Technological Significance[J]. *Composites Science and Technology*, 2005, 65(15-16): 2526-2540.
- [3] KACZMAR J W, PIETRZAK K, WŁOSIŃSKI W. The Production and Application of Metal Matrix Composite Materials[J]. *Journal of Materials Processing Tech*, 2000, 106(1): 58-67.
- [4] 杨序纲. 复合材料界面[M]. 北京: 化学工业出版社, 2010.
YAGN Xu-gang. *Interface of Composite Material*[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2010.
- [5] 陈剑锋, 于志强, 武高辉. 金属基复合材料强度的影响因素[J]. *金属热处理*, 2003, 28(2): 1-9.
CHEN Jian-feng, YU Zhi-qiang, WU Gao-hui. Factors Influencing on the Strength of Metal Matrix Composites[J]. *Heat Treatment of Metals*, 2003, 28(2): 1-9.
- [6] 张跃波, 宗亚平, 曹新建, 等. 碳化硅颗粒化学镀镍对铁基复合材料性能的影响[J]. *材料研究学报*, 2012(5): 483-488.
ZHANG Yue-bo, ZONG Ya-ping, CAO Xin-jian, et al. Effects of Chemical Ni Plating of Reinforcing Particles on Properties of SiC_p/Fe Composite[J]. *Chinese Journal of Materials Research*, 2012(5): 483-488.
- [7] 赵丹, 宋红章, 孙洪巍, 等. 化学镀法制备铜包覆 SiC 颗粒的研究[J]. *表面技术*, 2012, 41(3): 105-108.
ZHAO Dan, SONG Hong-zhang, SUN Hong-wei, et al. Study on the Preparation of Cu-coated SiC Particles by Electroless Plating[J]. *Surface Technology*, 2012, 41(3): 105-108.
- [8] 熊海平, 萧以德, 伍建华, 等. 化学镀铜的进展[J]. *表面技术*, 2002, 31(6): 5-6.
- [9] XIONG Hai-ping, XIAO Yi-de, WU Jian-hua, et al. Development of Electroless Copper Plating[J]. *Surface Technology*, 2002, 31(6): 5-6.
- [10] DAEHN G. Microstructural Design of Metal Matrix Composites for High Temperature Strength and Superplastic Behavior by Strain Mismatch[J]. *Reference Module in Materials Science and Materials Engineering*, 2017, 4: 242-274.
- [11] 曹新建, 金剑锋, 张跃波, 等. 陶瓷颗粒表面镀铜对陶瓷颗粒增强铁基复合材料性能的影响[J]. *材料研究学报*, 2015, 29(1): 17-24.
CAO Xin-jian, JIN Jian-feng, ZHANG Yue-bo, et al. Electroless Copper Plating on Different Types of Ceramic Particles and Its Effects on Mechanical Properties of Particulate Reinforced Iron Matrix Composites[J]. *Chinese Journal of Materials Research*, 2015, 29(1): 17-24.
- [12] 种详远. 不同类型表面镀铜陶瓷颗粒混合增强铁基复合材料的性能研究[D]. 沈阳: 东北大学, 2013.
CHONG Xiang-yuan. *Properties of Iron Matrix Composites Hybrid Reinforced by Different Types of Copper Plating Ceramic Particles*[D]. Shenyang: Northeastern University, 2013.
- [13] 许少凡, 许少平, 江洋, 等. 导电陶瓷 Ti₃SiC₂-Cu-C 复合材料的制备与性能研究[J]. *材料热处理学报*, 2009(5): 35-38.
XU Shao-fan, XU Shao-ping, JIANG Feng, et al. Preparation and Properties of Conductive Ceramic Ti₃SiC₂-Cu-C Composites[J]. *Transactions of Materials and Heat Treatment*, 2009(5): 35-38.
- [14] HANNA F, HAMID Z A, AAL A A. Controlling Factors Affecting the Stability and Rate of Electroless Copper Plating[J]. *Materials Letters*, 2004, 58(1): 104-109.
- [15] UYSAL M, KARSLIOĞLU R, ALP A, et al. Nanostructured Core-Shell Ni Deposition on SiC Particles by Alkaline Electroless Coating[J]. *Applied Surface Science*, 2011, 257(24): 10601-10606.
- [16] MEENAN B J, BROWN N, WILSON J W. Characterisation of a PdCl₂/SnCl₂ Electroless Plating Catalyst System Adsorbed on Barium Titanate-based Electroactive Ceramics[J]. *Applied Surface Science*, 1994, 74(3): 221-233.
- [17] ZHU S L, TANG L, CUI Z D, et al. Preparation of Copper-coated β -SiC Nanoparticles by Electroless Plating[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2011, 205(8-9): 2985-2988.
- [18] HUNG A, CHEN K M. Mechanism of Hypophosphite-reduced Electroless Copper Plating[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1989, 136(1): 72-75.