

SiC 颗粒的表面修饰及结构表征

Surface Decoration and Characterizations on Silicon Carbide Particles Based on Electroless Plating

宿 辉^{1,2}, 曹茂盛^{1,3}, 王正平¹, 邹桂真³

(1 哈尔滨工程大学材料科学与工程系, 哈尔滨 150001;

2 东北农业大学, 哈尔滨 150030;

3 北京理工大学材料科学与工程学院, 北京 100081)

SU Hui^{1,2}, CAO Mao-sheng^{1,3}, WANG Zheng-ping¹, ZOU Gui-zhen³

(1 Department of Materials Science and Engineering,

Harbin Engineering University, Harbin 150001, China;

2 Northeast Agricultural University, Harbin 150030, China;

3 School of Materials Science and Engineering,

Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

摘要: 利用简单的化学镀方法, 实现了 SiC 颗粒的表面化学修饰。通过对酸性、碱性修饰液的比较研究, 证实在相同条件下, 碱性镀液的修饰效果较好; 采用 SEM, TEM, EDS 和 XRD, 对修饰前、后的 SiC 颗粒的物相、晶形、成分等进行了研究, 初步表征了 Ni/SiC 颗粒复合粒子的微结构; 并考察了热处理对修饰后 SiC 颗粒的影响。

关键词: SiC 颗粒; 表面修饰; 化学镀; 热处理

中图分类号: TQ 174.75+8.12 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381 (2005) 02-0037-04

Abstract: The surface of silicon carbide particles was decorated by electroless plating. It has been proved that the plating in basic bath has better decorating silicon carbide than that of plating in acidic bath under the same condition. The surface of silicon carbide particles before and after decoration, including phase, crystalline, nickel and its compounds, and feature of decorated coating, is investigated. The microstructures of Ni/SiC_p is characterized preliminarily by means of SEM, TEM, EDS and XRD. In addition, the heat treatment effect on silicon carbide particles after decoration is studied.

Key words: silicon carbide particle; surface decoration; electroless plating; heat treatment

SiC 颗粒具有十分优异的特性, 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, 有十分可观的应用价值^[1,2]。随着 SiC 颗粒的尺寸、组分和结构的变化, 其比表面积、化学稳定性等本征性质都表现出许多特殊的性质, 国内外许多学者都在积极致力于 SiC 颗粒的应用基础研究。而 SiC 颗粒作为先进功能材料或结构材料的原料直接使用时, 存在着许多关键的科学技术问题需要解决, 例如: 由于 SiC 颗粒小尺寸效应, 表面能非线性增大, 物理化学性质极不稳定, 因此极易团聚、吸附其它物质或微粒, 导致很多优异性能丧失^[3,4]; SiC 颗粒作为增强金属的复合材料使用时, 由于 SiC 颗粒的共价键与金属基体的金属键之间的本质差别, 界面润湿性能很差, 并且 SiC 颗粒与金属基体接触时, 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^[5]; SiC 颗粒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^[6]。为了解决 SiC 颗粒在应用中存在的关键技术问题, 需要对 SiC 颗粒进行表面修饰或表面改性处理, 从而更充分地发挥 SiC 颗粒的优异性能^[7,8]。

采用操作简单的化学镀方法, 对价格低廉的 SiC 颗粒粗料进行了表面修饰, 并采用多种仪器进行结构表征, 其结果显示通过表面修饰后的 SiC 颗粒表面状态、物理与化学性质及应用性能明显得到改善, 为研究制备低成本复合材料提供了技术基础。

1 实验

1.1 试剂与原料

所用试剂包括次亚磷酸钠 ($\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)、硫酸镍 (NiSO_4) 等, 均为分析纯。实验中使用的微米级

SiC 颗粒为日本依据日本标准, 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废料。

1.2 实验步骤

1.2.1 SiC 微粒的前处理

为了达到较好的修饰效果, SiC 颗粒必须进行修饰前处理, 此过程主要包括 SiC 颗粒的氧化处理、亲

水处理、敏化处理和活化处理。

1.2.2 SiC 微粒的修饰过程

称取一定质量的前处理后的 SiC 颗粒, 加入到已配置好的镀液中, 超声波分散数分钟, 然后机械搅拌, 施镀温度为 82^o, 溶液的 pH 值调节到 8.75~9.0。

综上所述, SiC 微粒的表面修饰过程可用图 1 所

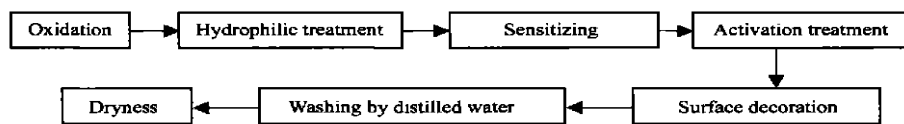


图 1 SiC 颗粒表面修饰流程图

Fig. 1 The processing of surface decoration for silicon carbide particles

示的流程图表示。

2 实验结果与分析

2.1 修饰溶液的选择

本实验采用化学镀方法修饰 SiC 颗粒, 目前常用的化学镀液有酸性镀液和碱性镀液两种, 因此有必要对这两种镀液进行选择。由酸性、碱性镀液修饰后的 SiC 颗粒的 EDS 图 (图 2, 3) 可见, 碱性镀液修饰后的 SiC 颗粒表面镍的沉积量较多, 而经酸性镀液修饰

后的 SiC 颗粒表面镍的沉积量几乎为零。因此, 在 SiC 颗粒表面修饰时应选择碱性镀液。

2.2 修饰前后 SiC 颗粒的结构表征

为了对 SiC 颗粒进行结构表征, 对修饰前后的 SiC 颗粒进行了 SEM, TEM 实验, 观察 SiC 颗粒的形貌、粒度及镀覆镍的情况; 利用能量分散测试确定修饰前后 SiC 颗粒中存在的物相; 借助 X-ray 射线分析 SiC 颗粒中存在的晶形。

2.2.1 修饰前后 SiC 颗粒的扫描电镜图

SEM 测试结果 (见图 4) 表明, SiC 颗粒的原形状不规则, 其团聚现象不明显, 表明其表面可能由于吸附了一些杂质, 如合成时吸附的有机杂质、合成后吸附的一些氧等, 而使部分 SiC 颗粒失去活性, 导电性差。修饰前后的扫描电镜相比, SiC 颗粒的颜色明显变深, 而且从修饰后的扫描电镜照片上可以发现 SiC 颗粒表面已经均匀沉积了衬度高于它的其它物质, 且 SiC 颗粒的导电性提高; TEM 照片 (见图 5) 中较大的颗粒为 SiC 颗粒, 其表面都均匀涂覆上了其它物质; 为了证实沉积在 SiC 颗粒表面上的物质为镍, 又对修饰后的 SiC 颗粒进行了能量分散分析 (如图 3), 图中存在镍峰, 说明 SiC 颗粒中含有镍。从而说明镍确实沉积在 SiC 颗粒表面。

2.2.2 修饰前后 SiC 颗粒的能量散射谱

为了确定修饰前后 SiC 颗粒的成分和修饰后的 SiC 颗粒中是否含有镍, 本研究对表面修饰前后的 SiC 颗粒进行了能量分散分析。从修饰前的 EDS 看出 (如图 6), SiC 原粉颗粒中仅含有硅, 金属镍的含量为零。修饰后的 EDS 结果表明 (如图 3), 修饰后的 SiC 颗粒中除了硅以外, 还有镍、磷等其它元素, 并且从修饰后的 EDS 图中可以看出修饰后的 SiC 颗粒中镍的含量明显增高。

2.2.3 修饰前后的 SiC 颗粒的 X 射线衍射图

修饰前的 XRD 结果如图 7 所示。由图 7 可见, 原

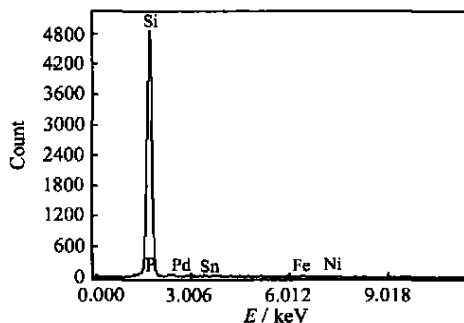


图 2 酸性镀液修饰后的 SiC 颗粒的 EDS

Fig. 2 EDS after decoration in acidic towards silicon carbide particle

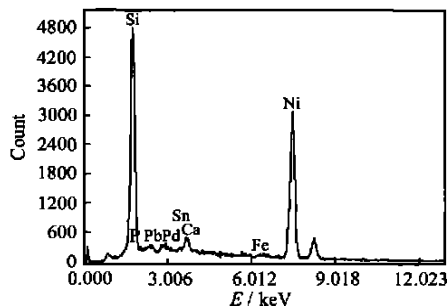


图 3 碱性镀液修饰后的 SiC 颗粒的 EDS

Fig. 3 EDS after decoration in basic towards silicon carbide particles

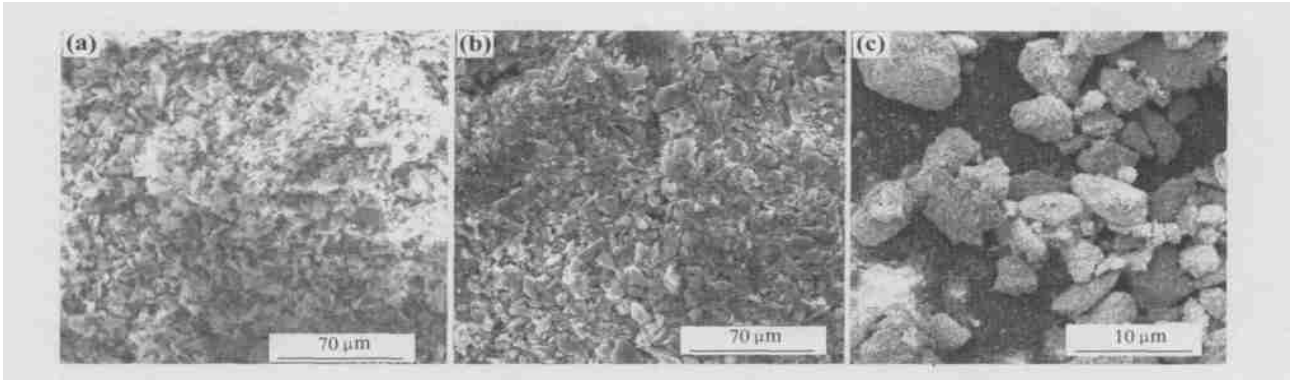


图 4 修饰前、后的 SiC 颗粒的 SEM (a) 修饰前; (b), (c) 修饰后

Fig. 4 SEM of silicon carbide particles before and after decoration (a) before decoration; (b), (c) after decoration

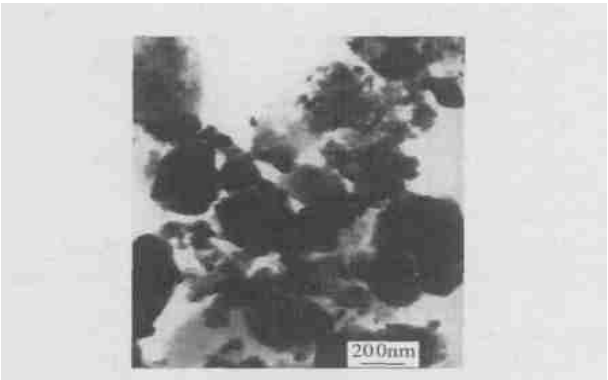


图 5 修饰后 SiC 颗粒的 TEM

Fig. 5 TEM of silicon carbide particles after decoration

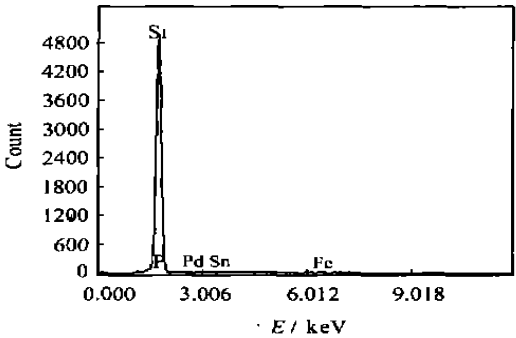


图 6 修饰前 SiC 颗粒的 EDS

Fig. 6 EDS of silicon carbide particles before decoration

粉为 SiC 的一系列晶体, 并为以后的实验提供了参比对象; 对修饰后的 XRD 图进行晶面参数分析可知, 修饰后的 SiC 颗粒已镀上了金属镍及镍的化合物。但镍及镍的化合物的峰较宽, 说明 SiC 颗粒的表面镀层中镍的化合物结晶很差, 含有较多镍的非晶化合物。

2. 3 热处理对修饰后 SiC 微米颗粒的影响

对修饰后的 SiC 分别进行 400, 800 的热处理,

并进行 XRD 测试, 如图 8 所示。由图 8a 可以看出, 在无保护气的情况下, 经 400 的热处理后, 金属镍部分被氧化成 NiO; 由图 8b 可以看出, 在无保护气的情况下, 经 800 的热处理后, 金属镍全部被氧化成 NiO。在图 7b 中修饰后 SiC 颗粒没有经过热处理, 其结晶很差, 存在大量镍的非晶化合物, 而经过热处理后的 SiC 颗粒 XRD 图中镍峰变的窄而尖锐, 说明 SiC 颗粒

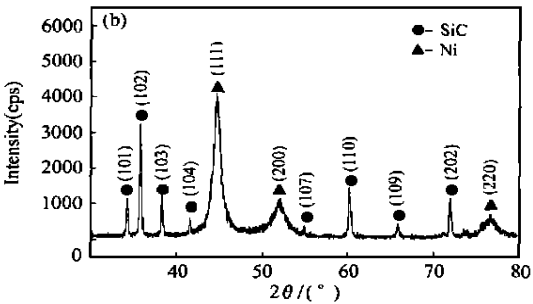
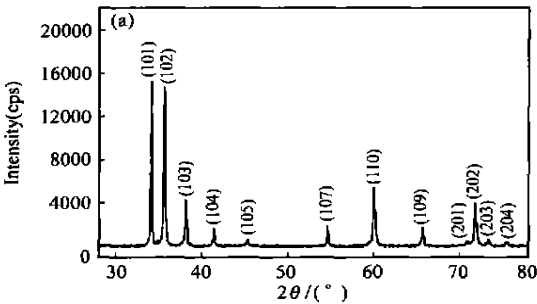


图 7 修饰前、后的 SiC 颗粒的 XRD (a) 修饰前; (b) 修饰后

Fig. 7 XRD of silicon carbide particles before and after decoration

(a) before decoration; (b) after decoration

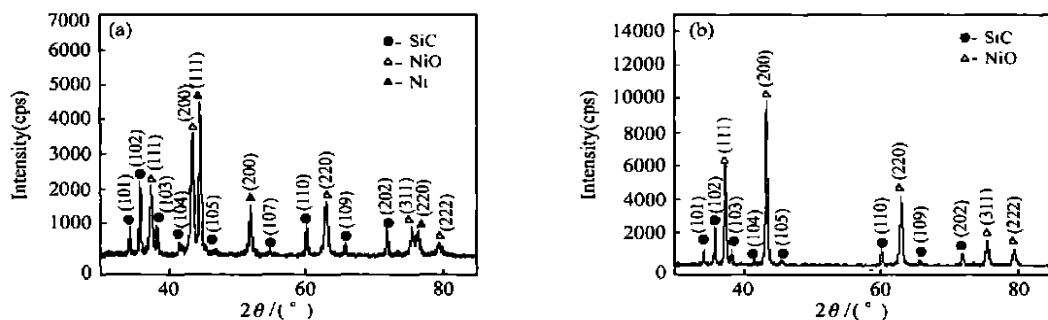


图8 修饰后的SiC微粒经热处理后的XRD (a) 400 热处理; (b) 800 热处理

Fig.8 XRD of decorated silicon carbide particles after heat treatment

(a) heat treatment at 400 ; (b) heat treatment at 800

修饰层中大量镍的非晶化合物经高温处理后转化为结晶化合物。

3 修饰机理

从实验的整个过程分析, SiC 颗粒首先经过氧化, 除去其中的有机杂质, 并在 SiC 颗粒表面发生部分氧化, 形成一些网状的二氧化硅点, 为 SiC 颗粒的亲水性处理做准备; 然后经过盐酸和氢氟酸的腐蚀反应, 又使其亲水性得到提高, 敏化过程使锡沉积在 SiC 颗粒的表面, 由于锡具有还原性, 有利于镀液中镍的沉积。修饰后 SiC 颗粒经高温处理, 使 SiC 颗粒表面修饰层中镍的非晶化合物转化为结晶化合物。

4 结论

(1) 在相同条件下, 碱性镀液对 SiC 颗粒表面的修饰效果明显好于酸性镀液。

(2) 在相同条件下与原粉比较, 经 EDS, TEM, SEM, XRD 检测, 证明 SiC 颗粒表面修饰上了金属镍及其镍的化合物, 并且导电性增强, 表面修饰效果较好。

(3) 对修饰后样品在无保护气下进行热处理, 400 热处理后, 金属镍部分被氧化成 NiO, 800 热处理后, 金属镍全部被氧化成 NiO, 且修饰层中的化合物结晶性增强, 晶形逐渐完善。

参考文献

- [1] HAIEH S H, YANG T J. Study of the composite coating of SiC particles dispersed in an electroless nickel matrix [J]. Key Engineering Materials, 2003, 249: 195–198.
- [2] PETROVA M. Electroless deposition of nickel-matrix composite coatings on plastics-part 1: micro-scale dispersoids [J]. Galvanotechnik, 2000, 91 (5): 1262–1270.
- [3] KINDL B, LIU Y L, NYBERGE. The control of interface and microstructure of SiC/Al composites by solgel techniques [J]. Composites Science and Technology, 1992, (43): 85–93.
- [4] 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.

- [5] QIN S. Temperature – dependent Young's modulus of an SiCw/Al₂O₃ composite [J]. Journal of Materials Sci, 1995, 30(20): 5223–5225.
- [6] LEONCA H E. Preparation of nickel coated powders as precursors to reinforce M/Cs [J]. Mater Sci, 2000, (35): 4763–4768.
- [7] DELANNAY F. Review the wetting of solids by molten metals and its relation to the preparation of metal matrix composites [J]. J Mater Sci, 1987, (22): 1111–1115.
- [8] CHEN Yu-jin, CAO Mao-sheng, XU Qiang, et al. Electroless nickel plating on silicon carbide nanoparticles [J]. Surface and Coatings Technology, 2003, 172: 90–94.

基金项目: 科技部 863 专项课题 (2002AA305509)

收稿日期: 2004-09-08; 修订日期: 2004-11-19

作者简介: 宿辉 (1971–), 女, 讲师, 硕士, 现从事纳米材料技术的研究, 联系地址: 东北农业大学应用化学系 (150030)。

* * * * *

(上接第 36 页)

- [10] GEJIMA F, SUTOU Y, KAINUMA R, et al. Magnetic transformation of Ni₂AlMn Heusler-Type shape memory alloys [J]. Metall Mater Trans A, 1999, 30A (10): 2721–2723.
- [11] RESTOTFF J B, WUN – FOGLE M. Magnetostriction of ternary Fe-Ga-X alloys (X= Ni, Mo, Sn, Al) [J]. J Appl Phys, 2002, 91 (10): 8255–8227.
- [12] ENDO K, OIWA K, SHINOBI A. Structural phase transitions and magnetism in Ni₂Mn_{1-x}V_xGa and (Co_{1-x}Ni_x)₂NbSn [J]. J Magn Magn Mater, 1992, 104–107: 2013–2014.
- [13] 郭世海, 赵增祺, 王新林, 等. Ni₄₈Mn₃₃Ga₁₈Tb₁合金的马氏体相变和磁性形状记忆效应 [J]. 稀土, 2002, 23 (2): 26–29.

基金项目: 国家 863 计划新材料领域项目 (2001AA327022)

收稿日期: 2004-03-04; 修订日期: 2004-08-05

作者简介: 郭世海 (1975–), 男, 博士研究生, 主要从事金属功能材料的研究, 联系地址: 钢铁研究总院功能材料所 (100081)。