六方 BN 微颗粒表面化学镀镍

李 钒 , 张登君 , 李报厚 , 罗世民

(中国科学院过程工程研究所,北京 100080)

摘 要:研究了以肼为还原剂、氨为配合剂的六方 BN 微颗粒表面化学镀纯镍反应新体系. 热力学 计算表明,此镀镍体系是可行的. 实验发现,新的镀液体系比传统酒石酸盐镀液体系具有更好的热 稳定性和化学稳定性. 镀层的 XRD 分析表明,不同体系镀层相结构相同. SEM 观测和 EDS 分析显 示,新体系镀层更为致密.

关键词:BN 微颗粒;化学镀镍;氨配合体系;结构

中图分类号:TQ153.1⁺2 文献标识码:A 文章编号:1009-606X(2002)05-0425-06

1 前 言

六方 BN(Boron Nitride, 氮化硼)为类石墨结构,具有良好的可磨耗性和自润滑性能.近年来金 属或合金包覆 BN 复合粉末材料被广泛用于航空、航天涡轮发动机许多部件的低、中、高温可磨 耗封严涂层.因此,研究作为涂层前驱体的金属镍镀覆 BN 微颗粒过程具有重要意义.在制备金属 或合金包覆 BN 复合粉末材料时,传统的以次亚磷酸盐和硼烷衍生物为还原剂的镀镍层中均含有 一定量的单质元素 P 和 B,经长期高温使用会在镀层中产生 Ni₃P 和 Ni₃B 等中间相,且 B 元素还 易引起晶间强化^[1].这些中间相对金属陶瓷复合涂层的自润滑和可磨耗性有害,因此必须研究化学 镀镍的新还原体系,以避免有害中间相的产生.

以肼为还原剂的化学镀镍体系中虽可以得到纯的金属镍镀层,但目前在此还原体系中使用的 配合剂如酒石酸钾钠、EDTA、乙醇酸等都存在镀液不稳定、工艺上可操作性差、特别是工业上应 用成本太高等问题^[2-7].由于这一系列原因,人们认为以肼为还原剂的化学镀工艺在工业中几乎没 有应用前景^[8].于是,寻找适合工业化的化学镀纯镍反应体系显得非常重要.本工作对以肼为还原 剂、氨为配合剂的化学镀镍新体系进行了研究,以探求此新镀液体系的优点.类似工作尚未见报道.

2 氨络合体系化学镀的热力学计算

首先用热力学分析以肼为还原剂、氨为配合剂能否实现化学镀镍. 已知肼在碱性环境中为强还 原剂¹⁹,其反应为

$$N_2 + 4H_2O + 4e \leftrightarrow N_2H_4 + 4OH^-, \qquad \varphi^\circ = -1.16 V.$$
 (1)

在 250°C 或有活性金属表面催化作用下其分解如下:

$$2N_2H_4 \leftrightarrow N_2 + H_2 + 2NH_3, \quad \Delta G^0 = -231.31 \text{ kJ/mol.}$$
 (2)

碱性环境中镍离子易形成 Ni(OH)₂^[10]而沉淀, Ni(OH)₂的 K_{sp}=2.0×10⁻¹⁵. 镍离子的标准还原电位^[9]

收稿日期:2001-12-10,修回日期:2002-04-28

作者简介:李钒(1973-),男,北京市人,在职硕士研究生,研究实习员,化学工艺专业.

 $Ni^{2+}+2e \leftrightarrow Ni, \quad \varphi^0=-0.23 \text{ V.}$ (3)

由于化学镀过程需要镍在镀液中以离子态存在,为此需要加入镍离子水解的抑制剂与配合剂, 形成配合离子,以保持镀液澄清.用 NH₃、柠檬酸根离子 Cit³⁻、酒石酸根离子 T²⁻作配合离子的还 原电位分别为:



图 1 碱性条件下不同配合离子的电位—pH 图 Fig.1 φ -pH diagram of Ni²⁺ in alkaline solution

 $[Ni(NH_3)_6]^{2+}+2e \leftrightarrow Ni + 6NH_3, \ \varphi^0 = -0.49 \text{ V}, \quad (4)$

- $[\text{NiCit}^{3-}]^- + 2e \leftrightarrow \text{Ni} + \text{Cit}^{3-}, \ \varphi^0 = -0.37 \text{ V}, \qquad (5)$
- $[NiT^{2-}] + 2e \leftrightarrow Ni + T^{2-}, \ \phi^0 = -0.34 \text{ V.}$ (6)

文献^[3]认为,化学镀镍的最大沉积速率在镍离 子浓度为 0.1 mol/L 附近,依此计算了在碱性溶液 中以 0.1 mol/L Ni²⁺分别与不同的配合剂形成配合 离子的还原电位. 根据计算和文献数据作电位 φ -pH 图(见图 1),图中虚线为不同还原剂的氧化 电位 –pH 曲线. 由图可以看出,肼可以还原 [Ni(NH₃)_n]²⁺.

在有肼存在、温度 343~353 K, [Ni²⁺]=0.1 mol/L 及 pH=8.0~10.0 的条件下,有反应:

 $2[Ni(NH_3)_6]^{2+}+N_2H_4+4OH^- \leftrightarrow N_2+4H_2O+2Ni+12NH_3, △G^0 = -370.27 ~ -427.59 kJ/mol ≪ 0, (7) 反应自发地向右进行,因此以肼作还原剂、氨作配合剂实现化学镀纯镍是可行的.$

3 实验

3.1 化学镀镍实验

六方 BN 经表面亲水化处理,并浸润在氯化钯溶液中,使其表面活化. 然后将防水解剂 A 和 1/3 用量的还原剂肼配制成 0.1 mol/L NiSO4 镀液,加热至 343~353 K,并用氨水调节 pH=8.0~10.0. 按 Ni²⁺/BN=1:3.5(质量比)加入活化后的六方 BN. 在反应过程中再加入剩余的还原剂肼. 反应结束 后,沉淀分离,洗涤烘干.

3.2 镀镍液的稳定性测试

3.2.1 镀镍液的热稳定性测试

取待测试的化学镀镍液 50 ml,盛于 100 ml 试管中,浸入水浴加热器中,试管内液面低于水浴液面 2 cm. 升温速率分别为 2.5 和 0.2 K/min,全程搅拌镀镍液,记录镀液发生改变的最低温度. 3.2.2 镀镍液的工业稳定性测试^[1]

取实验用化学镀镍液 50 ml,盛于 100 ml 试管中,浸入已恒温至(333±1)K 的水浴中(试管内液 面低于恒温水浴面 2 cm). 0.5 h 后,在搅拌情况下,用移液管量取浓度为 100×10⁻⁶ 的氯化钯溶液 1 ml 置于试管中.记录自注入氯化钯溶液起至该化学镀液发生浑浊(产生沉淀)的时间(以秒计).

3.3 XRD 分析

不同镀覆方式得到的 Ni/BN 复合颗粒,用日本理学 Rigaku D/MAX-2400 型 X 射线衍射仪进行 XRD 衍射分析.

3.4 SEM 观测

将镀覆前、后颗粒样品及包埋在环氧树脂中经磨抛制出的颗粒剖面样品,用配有 VANTAGE

2卷

DI4105 型能谱仪的 JEOL JSM-840 型扫描电镜 SEM 观察并拍摄二次电子像和背散射电子像及进行一些区域的元素分析.

4 结果与讨论

根据前述实验步骤,得到了具有良好镀覆效果的镍包覆六方 BN 复合颗粒.此系列镀镍液与文献[6]提供的目前常用的硫酸镍-水合联氨-酒石酸钾钠-氢氧化钠镀液体系、0.1 mol/L NiSO4和0.15 mol/L 酒石酸钾钠、0.25 mol/L 氢氧化钠及适量的肼进行一系列对比实验.

4.1 稳定性对比

将本实验所用一系列镀镍液与上述酒石酸盐体系进行稳定性对比实验,结果示于表1.

表 1	不同镀液的稳定性
-----	----------

	Table 1 Contrast of li		
	Thermal stability test result (K)	Result of industrial stability test (s)	Hydrazine/nickel
Tartrate system	348 ¹⁾ , 343 ²⁾	714	2
Ammonio quotom	$h = 266 - 260^{3}$	15513)	15

Note: 1) At 2.5 K/min test; 2) At 0.2 K/min test; 3) The range for multiple samples.

由表 1 可以看出,酒石酸盐体系具有明显的自形核趋势,在 343 K 温度下,可自发还原生成 金属镍核.而新的以氨为配合剂的体系,达到溶液沸点后性质仍不改变.由于实验所用镀镍液体系 中防水解剂 A 与氨水用量不同,沸点在 366~368 K 范围内.

由表 1 镀液的工业稳定性测试结果可以看出,酒石酸盐化学镀体系经 714 s 时间即产生游离金 属镍颗粒;而新体系在 1551 s 后仅产生絮状浑浊. 从图 1 可知, 0.1 mol/L 的镍离子与酒石酸根离 子配合的还原电位高于与氨配合的还原电位,故其具有更大的反应趋势. 肼作为还原剂时,需要溶 液提供大量的 OH⁻. 在酒石酸根为配合剂的反应体系中,以 NaOH 为 OH⁻来源,由于 NaOH 为强 电解质,在溶液中全部离解为钠离子和氢氧根离子,因此在反应初期具有很高的 pH 值. pH 值越 高,其氧化还原反应的电位差就越大,反应趋势也越大. 而在氨配合体系存在以下平衡:

$$[\operatorname{Ni}(\operatorname{NH}_3)_n]^{2+} + n\operatorname{H}_2O \leftrightarrow \operatorname{Ni}^{2+} + n\operatorname{NH}_3 \cdot \operatorname{H}_2O \leftrightarrow \operatorname{Ni}^{2+} + n\operatorname{NH}_4^+ + n\operatorname{OH}^-.$$
(8)

在整个还原反应过程中,体系 pH 值保持在 8~10. 所以镍酒石酸根配合离子比镍氨配合离子 更易被肼还原.

实验还发现,还原同样化学计量的镍离子,氨体系的还原剂用量仅是酒石酸根体系的 75%. 其原因是:在活性金属镍表面催化下,低温可发生反应(3).酒石酸根配合体系反应前期产生大量 的金属镍核,反应后期,随 OH⁻消耗,一部分新生镍成为肼自分解反应的催化活性表面,副反应 速率相对提高;而在氨配合体系中,由于 OH⁻浓度变化不大,肼在镍表面催化自分解的几率降低. 4.2 物相结构分析

对两种不同化学镀体系得到的 Ni/BN 复合颗粒进行 XRD 衍射分析,结果示于图 2. 由图可以 看出,无论采用何种化学镀镍体系,得到的复合颗粒主晶相都是由六方相氮化硼和立方相的金属 镍组成.

4.3 镀层的 SEM 形貌与 EDS 分析

将制得的不同颗粒试样,用扫描电镜(SEM)和电子能量散射谱(EDS)对镀层表面及剖面进行形 貌观察和元素分布测定.由包覆前后 BN 颗粒形貌的二次电子像可以看出,包覆后颗粒的表面形态 发生改变,粗糙度下降,表面变得光滑(见图 3).







(a) Before chemical plating

(b) After chemical plating

2卷



由新体系包覆颗粒的剖面二次电子像与背散射电子像可以看出,二次电子像颗粒边缘衬度较 白;由于金属耐磨性高于六方 BN 陶瓷,中心 BN 磨蚀较多,衬度较深.此外由于 BN 外部均匀包 覆一层金属镍层,背散射电子像颗粒边界清晰,可看出颗粒分散较好,多为近球形,偶见棒状. 能 谱的线扫描分析结果表明(见图 4),颗粒边缘富集镍元素,中间镍元素偏低,这是由于试样在磨抛 过程中部分包覆金属镍磨蚀的结果. 由此可见, 镍层完全包覆了 BN 陶瓷颗粒.

对以酒石酸钾钠为配合剂和氨为配合剂的化学镀镍体系生成的表面镀层进行二次电子像观 察,发现酒石酸钾钠为配合剂体系生成的镍镀层颗粒为片状,颗粒较大,并且在镀层表面的局部 区域有微裂纹[图 5(a)].根据前面分析,这是由于下面两个因素相互作用的结果:一是酒石酸根配 合体系,反应前期在 BN 表面大量成核并长大,而 BN 颗粒的表面凹凸不平,在凸出部分形核的 金属镍颗粒长大较快,凹处的晶核生长速度相对较慢,生长过程中晶粒相互挤压产生应力;二是 凹处晶粒生长过程中产生的氮气和氢气的排出通道受阻 ,产生较大的附加应力. 这与文献⁽³⁾报道的 该体系产生的镀层内应力较大相一致. 而氨为配合剂体系生成的镍镀层结构致密[图 5(b)], 颗粒尺 寸较小 ,分布均匀. 取两图中相同电子束照射区域进行 EDS 能谱分析的结果见表 2 ,图 5(a)所示镀 镍层中检测到区域含有少量的活化剂 Pd,可能是由于存在贯穿的微裂纹(即裂纹直通到镍与 BN 接 触部位)所致. 而图 5(b)所示镀镍层中则为纯的金属镍.



(a) SEM image of Ni/BN particles





(c) Path way of EDS on-line analysis



图 4 Ni/BN 颗粒的剖面形貌及 EDS 线扫描分析 Fig.4 Morphology of a section of Ni/BN particles and EDS on-line analysis



(a) Sodium potassium tartrate system

Table



(b) Ammoniacal system

图 5 不同体系化学镀镍层形貌及分析

Fig.5 Morphology and analysis of nickel plating layer in different systems

Table 2 Results of EDS analysis on model plating surface									
Sodium potassium tartrate system			Ammonia system						
Element	x (i)	Compound	w (i)	Element	x (i)	Compound	w (i)		
Ni	0.994	Ni	0.988	Ni	1.000	Ni	1.000		
Pd	0.006	Pd	0.012	Pd	0.000	Pd	0.000		
Total	1.000	Total	1.000	Total	1.000	Total	1.000		

表 2 镍镀层表面的能谱分析结果 Results of EDS analysis on pickel plating surface

100 µm

5 结论

(1) 热力学分析表明,以氨为配合剂的新化学镀镍体系,在 pH=8.0~10.0、工作温度 343~353 K 及[Ni²⁺]=0.1 mol/L 条件下,可实现化学镀镍;实验得到较好的 BN 微颗粒表面镀覆镍效果,证实 了热力学分析的可靠性.

(2) 以氨为配合剂的新化学镀镍体系与酒石酸钾钠体系相比,具有较好的化学稳定性和热稳定性,传统体系 348 K 即开始失效反应,而新体系到达溶液沸点后性质仍不发生改变.

(3) 不同化学镀镍体系镀层的物相相同,但以酒石酸钾钠为配合剂的传统体系的镀层晶粒尺寸 较粗大,呈片状,而且由于存在内应力而产生微裂纹;而以氨为配合剂的新化学镀镍体系镀镍层 结构均一、致密,且晶粒尺寸较小.

参考文献:

- [1] 姜晓霞,沈伟. 化学镀理论及实践 [M]. 北京:国防科学技术出版社,2000.100-103,211.
- [2] 曲敬信,汪鸿宏.表面工程手册 [M].北京:化学工业出版社,1998.179-180.
- [3] 钱苗根. 材料表面技术及其应用手册 [M]. 北京:机械工业出版社, 1988. 202.
- [4] Dini J W, Coronado. Thick Nickel Deposits of High Purity by Electroless Method [J]. P. R. Plating, 1967, 54(3): 385-390.
- [5] 梁焕珍,孙京成,黄建忠,等. 高均匀性薄层涂层复合粉末的研制—铜镍包钨粉末的制取 [J]. 化工冶金, 1984, 5(3):
 18-24.
- [6] 张冠东. 纤维镍电极金属氢化物电池研究 [D]. 北京:中国科学院化工冶金研究所, 1999. 66-67.
- [7] 邵忠财,田彦文,翟玉春,等.ZrO2微粉表面化学镀镍动力学研究 [J]. 无机材料学报,1999,14(3):397-402.
- [8] Dennis J K, Sheikh T E. 镀镍和镀铬新技术 [M]. 孙大梁译. 北京:科学文献出版社, 1990. 330.
- [9] 朱元保, 沈子琛, 张传福, 等. 电化学数据手册 [M]. 长沙:湖南科学技术出版社, 1985. 131-132
- [10] 梁英教,车荫昌.无机物热力学数据手册 [M]. 沈阳:东北大学出版社, 1993. 624-625.

A New Chemical Plating System for Hexagonal Boron Nitride Particles

LI Fan, ZHANG Deng-jun, LI Bao-hou, LUO Shi-min

(Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China)

Abstract: A new chemical plating system for hexagonal boron nitride particles with hydrazine as the reductive agent was studied. The thermodynamic calculation confirmed that the new complexing agent ammonia was reasonable for this chemical plating system. From the experimental results, better thermal stability and chemical stability than the traditional sodium potassium tartrate system was observed. Analyzed by XRD, the physical phases of nickel coating obtained from different systems were the same. From observation with SEM and analysis by EDS, the coating layer by the new system was finer and denser than that by the old system.

Key words: boron nitride micro-particle; chemical plating of nickel; ammonia complexing system; structure