

金刚石表面电镀镍铁合金工艺研究

孙刚, 陈超, 彭放, 王江华, 张美光, 黄帅, 牛秋林
(四川大学原子与分子物理研究所, 四川 成都 610065)

[摘要] 在金刚石表面镀一层均匀的镍铁合金镀层, 以增强金刚石颗粒的物理化学性能。重点介绍了在金刚石颗粒上实现高质量镍铁合金镀层需要注意的一些问题。设计一种改进的滚镀装置, 解决了传统金刚石电镀装置的弊病。在金刚石表面化学镀一层很薄的金属镍, 然后利用滚镀装置并严格控制一定的工艺, 在60~70目的金刚石颗粒表面获得了一层镀层均匀、厚度达10~200 μm 、含铁量在20%~25%的高硬度镍铁合金。试验的关键因素是要控制好温度、pH值、电流密度以及防止铁阳极污染镀液。

[关键词] 金刚石; 化学镀; 电镀; 镍铁合金

[中图分类号] TQ153.3

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2007)04-0049-03

Electrodeposition of Ni and Fe Alloy on Diamond Grains

SUN Gang, CHEN Chao, PENG Fang, WANG Jiang-hua, ZHANG Mei-guang, HUANG Shuai, NIU Qiu-lin

(Institute of Atomic and Molecular Physics, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

[Abstract] To improve the quality of diamond grain, a even alloy film of Ni and Fe was plated on diamond grain. Some problems about high quality alloy film of Ni and Fe was discussed. A improved plating facility was designed, which solve the disadvantage of the traditional facility for electrodepositing diamond. Firstly a very thin coating of Ni was plated on diamond grain. Then a even alloy film was achieved by the plating facility under some techniques controlled strictly. Fe content of the film is 20%~25% and the thickness is 10 μm to 200 μm . The key factor of this experiment is that temperature, pH value and current density should be control well. Moreover, Fe anode should be prevented from polluting the plating solution.

[Key words] Diamond; Chemical plating; Electroplating; Ni and Fe alloy

0 引言

在金刚石颗粒表面覆一层金属可以提高金刚石的强度、增强金刚石与基体的界面结合能力、隔氧保护、减轻金刚石热损伤程度、改善金刚石与基体界面的物理化学性能, 还能提高金刚石工具的耐磨性和切削能力。以前有人选择在金刚石表面镀金属镍, 而镍铁合金比起单质金属镍更具优势: 1) 含铁20%~25%的镍铁合金镀层硬度达HV550~650, 耐磨性能较好^[1]; 2) 用廉价铁部分地代替镍节约了贵金属镍, 降低了成本; 3) 镀层韧性好, 与基体结合牢固。所以本试验尝试在金刚石表面镀一层镍铁合金。设计了一种改进的电镀装置, 解决了传统电镀金刚石工艺中存在的漏镀问题。本文重点介绍了控制镀层铁含量(20%~25%)的具体方法以及在电镀镍铁合金中应注意的问题, 也简单介绍了电镀金刚石工艺中的化学镀、电镀工艺的规范和要注意的一些问题。

1 电镀金刚石装置

目前文献介绍的金刚石表面电镀(滚镀)装置, 普遍使用细

金属丝(除底部暴露外, 其余部分全部绝缘)插入金刚石层做阴极。由于金刚石为颗粒状, 颗粒之间接触不良, 因而即使通过化学镀镀上了一层导电层, 金刚石颗粒之间的导电性仍然不好。实验中发现, 在1cm金刚石之间电阻高达100 Ω 以上, 特别是粗颗粒金刚石导电效果更差。阴极电流很难通过金属丝底部传导至各金刚石颗粒。没有阴极电流通过的金刚石颗粒在溶液中将作为原电池的负极, 造成表面镀层溶解, 而出现大量漏镀^[2]。

改进后的金刚石电镀装置主要部件如图1所示, 主要由七部分组成: 恒温水箱、镀液槽、电动机、带槽金属圆盘(阴极)、金属板(阳极)、转轴及稳压电源。

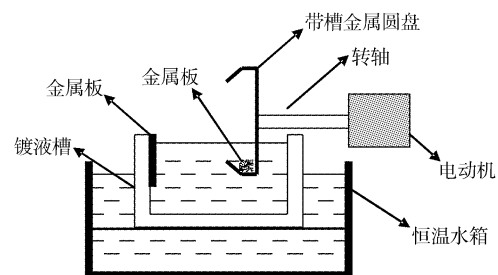


图1 电镀金刚石装置

Figure 1 Facility for electrodepositing diamond

这种电镀装置最大的优点是增大了阴极(带槽金属圆盘)与金刚石颗粒之间的接触面积, 以增强金刚石颗粒之间的导电

[收稿日期] 2007-03-13

[基金项目] 四川大学学生创新基金资助项目(2006L005)

[作者简介] 彭放(1960-), 男, 四川成都人, 副教授, 博士, 从事超硬材料研究。

性及改善电流分布。在原装置中,由于金刚石位于锥形瓶最底端,阳极产生的阳极泥渣会落到金刚石上并混在一起。本装置阳极(金属板)和金刚石之间的距离可以调节,避免了阳极泥渣的影响。

2 试验

2.1 镀前预处理及化学镀

镀前对金刚石进行清洗、粗化、敏化、活化及还原等处理,再进行化学镀镍。工艺流程:金刚石原料→除油→水洗→敏化→水洗→活化→水洗→还原→化学镀镍→水洗→烘干。

2.1.1 镀前预处理

- 1) 除油 采用碱性除油,将金刚石放入 10% NaOH 溶液中,并加入少量的非离子表面活性剂煮沸 30min,用蒸馏水冲洗 2~3 次,除去金刚石表面的油脂等污物。
- 2) 粗化 用稀 HNO₃ 煮沸 20min,蒸馏水洗 2~3 次。
- 3) 敏化 10g/L SnCl₂·2H₂O、20mL/L HCl,时间 3~5min,蒸馏水洗净。
- 4) 活化 0.5g/L PdCl₂、10mL/L HCl,时间 4min。
- 5) 还原 30g/L NaH₂PO₂·2H₂O,时间 3min^[3]。

2.1.2 化学镀镍

镀液组成:

NiSO ₄ ·7H ₂ O	30g/L
NaH ₂ PO ₂ ·2H ₂ O	30g/L
主络合剂	25g/L
辅助络合剂	10g/L
稳定剂	适量
pH 值	4.8~5.2
温度	(88±3)℃,且要不断搅拌。

随硫酸镍质量浓度增加,镀速加快。但当硫酸镍的质量浓度超过 20g/L 时,沉积速度增加得不明显;当质量浓度超过 30g/L,镀液不稳定,镍易析出,镀速低。次亚磷酸钠是镀液中的主要还原剂。随次亚磷酸钠质量浓度的升高,沉积速度增加。这是因为随次亚磷酸钠质量浓度升高,氧化还原反应电位增加,反应的自由能向负方向变化,所以沉积速度加快。但当次亚磷酸钠超过 30g/L,镀液稳定性降低,镀速减慢^[4]。

2.2 电镀液及电镀条件

2.2.1 镀液配方及操作条件

电镀液的配方和工艺参数见表 1。

2.2.2 镀液中各成分的作用及影响

- 1) 镀液中 Ni²⁺ 与 Fe²⁺ 浓度之比对镀层成分的影响较大。另外,若 Fe³⁺ 含量超过 Fe²⁺,会严重影响镀液的整平能力和电流效率,使镀层韧性下降。一般情况下,Fe³⁺ 的质量分数不应超过总铁量的 30%。
- 2) 柠檬酸钠 柠檬酸钠是稳定剂,用来配合 Fe³⁺,防止生成 Fe(OH)₃。随着柠檬酸钠含量的增加,镀层含铁量降低。
- 3) 氯化钠 氯离子是阳极活化剂,它能使阳极正常溶解,增加镀液的导电性,加快沉积速度。
- 4) 硼酸 硼酸是缓冲剂,可以使 pH 值在一定范围内保持

表 1 镍铁合金镀液的组成和操作条件
Table 1 Composition and operation condition of electrolyte for Ni and Fe alloy

组成及工艺	低铁合金	高铁合金
NiSO ₄ ·7H ₂ O/(g·L ⁻¹)	180~220	180~220
FeSO ₄ ·6H ₂ O/(g·L ⁻¹)	10~20	30~40
NaCl/(g·L ⁻¹)	25~30	25~30
H ₃ BO ₃ /(g·L ⁻¹)	40~45	40~45
Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ ·2H ₂ O/(g·L ⁻¹)	15~20	20~30
C ₆ H ₅ SO ₂ Na·2H ₂ O/(g·L ⁻¹)	0.3~0.5	0.3~0.5
791 光亮剂/(mg·L ⁻¹)	4~6	4~6
糖精/(g·L ⁻¹)	3~5	3~5
十二烷基硫酸钠/(g·L ⁻¹)	0.1~0.3	0.1~0.3
pH 值	3.0~3.7	3.0~3.7
温度/℃	55~65	55~65
阴极电流密度/(A·dm ⁻²)	2~5	2~5
Ni,Fe 阳极面积比	(6~8):1	(6~8):1

恒定。电镀镍铁合金溶液的 pH 值控制比镀镍更重要。但 pH 值超过 3.7 时,Fe²⁺ 易氧化,生成氢氧化铁沉淀夹杂在镀层中。

- 5) 十二烷基硫酸钠是湿润剂,防止镀层产生孔隙^[1]。

3 试验结果与讨论

3.1 工艺条件对镀层质量的影响

1) 阴极电流密度 电流密度过大容易烧焦镀层,所以应该在镀覆速度达到要求的前提下控制在一定范围内。

2) 温度 镀液温度一般在 55~65℃,从镍铁镀液情况看,温度较高,合金镀层中 Ni 含量相对提高,温度降低,则 Fe 含量提高。如果过低,则会妨碍 Ni-Fe 合金共沉积。过高,Fe³⁺ 含量上升较快,原因是 Fe³⁺ 含量与温度关系极大,在总铁量中它是随溶液温度升高而增加的。为了使 Fe³⁺ 浓度不至于太高,温度以 54~58℃ 为好^[5]。

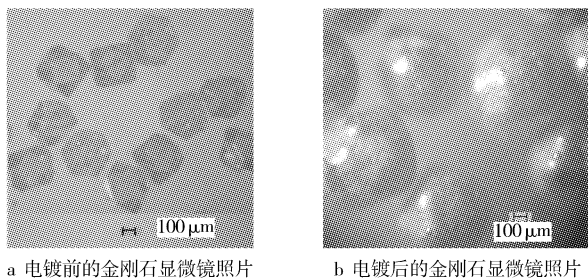
3) pH 值 pH 值是镍铁镀液稳定 Fe³⁺ 含量的重要工艺参数。工艺确定 pH 值一般在 3~3.7 之间,要求严格。低于 3 时,会加速阳极的化学溶解,阴极上产生大量气泡使阴极电流效率降低;超过 3.7 时,会加速 Fe³⁺ 的形成,使镀层产生毛刺。电镀过程中 pH 值一般都会上升,这是由于电镀时,阴极上有 H₂ 析出,溶液 pH 值不断上升,特别是阴极扩散层中(即紧靠阴极那一部分)溶液的 pH 值往往比主体溶液高很多。尽管有 H₃BO₃ 作缓冲剂,它的波动也较大。试验中发现,电镀一段时间后电镀溶液出现浑浊,测试发现 pH 明显升高,加入稀酸后沉淀消失。所以,很可能是溶液 pH 值升高后生成氢氧化铁沉淀。氢氧化铁沉淀会在电镀过程中夹杂在镀层中影响镀层质量。因此需经常调整 pH 值,可以配一些稀硫酸,每隔一段时间加入少许^[5]。

4) 阳极 阳极采用镍和铁分挂,不需要单独控制电流密度,但分布应尽量均匀,保证有一定量的电流通过阳极。铁阳极一般会含有一定量的杂质,所以最好放入阳极袋中,以免污染镀液。

3.2 试验结果

3.2.1 金刚石颗粒电镀前后形貌对比

将电镀前后的金刚石颗粒放在显微镜下进行拍照,见图2。



a 电镀前的金刚石显微镜照片

b 电镀后的金刚石显微镜照片



c 从电镀金刚石中取出金刚石后金属壳的显微镜照片

图2 金刚石电镀前后形貌对比

Figure 2 Comparison of morphology between the unelectrodeposited diamond and the electrodeposited diamond

图2a是电镀前的金刚石照片,从图上可以看出粒径在250~300 μm 左右。图2b是电镀一段时间后的照片,可以看出颗粒明显增大,而且形状趋于圆滑,表面有金属光泽。图2c是将金刚石去掉后剩下的金属壳照片,可以看出金属壳厚度比较均匀。

3.2.2 镍铁镀层的形貌及组成

将电镀好的金刚石颗粒表面研磨、抛光后进行SEM分析,见图3。中间圆形部分为抛光后的金属壳,图中方框内为测量区域。由表2可以看出,测得铁成分的质量分数为22.90%,符合高硬度(HV550~650)镍铁合金含铁量20%~25%的要求。

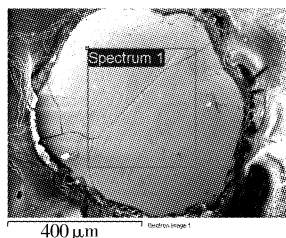


图3 镍铁金属壳的SEM照片

Figure 3 SEM photograph of Ni and Fe alloy films

表2 镍铁合金中的成分

Table 2 Element of alloy films of Ni and Fe

元素	质量分数/%	原子数分数/%
铁	22.90	23.79
镍	77.10	76.21
总量	100.00	100.00

4 结论

1) 通过试验研究,获得了镀层均匀、厚度达10~200 μm 、含

铁量在20%~25%的高硬度镍铁合金电镀金刚石。

2) 在镍铁合金金刚石电镀工艺中,最关键的因素是要控制好温度、pH值、电流密度以及防止铁阳极污染镀液,以保证电镀液稳定以及控制 Fe^{3+} 的含量。

3) 采用本试验设计的装置可以减少杂质和金刚石的接触机会,避免了各种杂质夹杂在镀层中,保证了镀层的纯度。并且由于金刚石和阴极接触面积增大,改善了电流分布,减少了漏镀的现象。

[参考文献]

- [1] 安茂忠. 电镀理论与技术[M]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学出版社, 2004. 212-214
- [2] 胡国荣, 杨凯华, 汤凤林, 等. 金刚石表面电镀铁钨合金的研究[J]. 电镀与涂饰, 1999, 18(2): 7-9
- [3] 陈超, 彭放, 张美光, 等. 金刚石颗粒表面均匀电镀工艺研究[J]. 表面技术, 2006, 35(1): 40-43
- [4] 徐恩霞, 辛荣生, 潘月红. 金刚石表面化学镀镍工艺[J]. 材料保护, 2000, 33(2): 19-20
- [5] 曾祥德. 电镀镍铁合金常见故障分析排除[J]. 表面技术, 1989, 18(5): 9-14



安美特收购了德国 KUNZ GmbH 公司及 SIDA S. A. 公司的锌薄片涂装及电镀部门

安美特于2007年4月16日宣布成功收购位于德国 Trebur 的 KUNZ GmbH 公司,其中包括与 KUNZ GmbH 连关的 ICP GmbH, UCI GmbH 及 DCS GmbH, 以及位于西班牙巴塞罗那 SIDASA 公司的锌薄片涂装及电镀部门。此项收购增强了安美特于全球市场的领导地位,巩固了安美特于耐腐蚀电镀方面的阵容,如锌薄片涂装技术 Zintek、先进的电镀及后处理技术。此项策略性的收购行动造就了安美特成为汽车工业及其供应商全球的合作伙伴,为表面处理行业提供领先的技术及优质的本地服务。收购了 KUNZ 及 SIDASA 后,安美特成为唯一能为耐腐蚀性镀层提供锌薄片涂装及电镀技术的供应商。而安美特亦成为 SIDASA 锌薄片涂装设备的指定分销商。

KUNZ 位于 Trebur 的总部,会与安美特核心架构融合,成为锌薄片涂装及封闭产品研发及生产基地。而 SIDASA 电镀及锌薄片涂装的各人员已加入了安美特西班牙、意大利及法国公司。而 KUNZ 及 SIDASA 客户均会受惠于安美特全球的销售及服务网络及一系列电镀解决方案。

KUNZ GmbH 成立于1988年,生产及销售用于电镀及锌薄片涂装的一般五金电镀产品。多年来, KUNZ 的耐腐蚀镀层技术已于业界得到广泛认同,并已取得主要的汽车制造商认可。

SIDASA 公司于1952年开始活跃于电镀业,提供锌、镍及铬的电镀化学品。SIDASA 的电镀及锌薄片涂装的业务于西班牙、意大利、法国、葡萄牙及巴西占着重要的地位。