金刚石表面真空镀镍的工艺探讨

万容兵[1]，何健霞[2]，赵涛[1]

（1.浙江瑞翌新材料科技股份有限公司，浙江 嘉兴 314000；
2.浙江瑞度新材料科技有限公司，浙江 嘉兴 314007）

摘　要：目的 探讨金刚石表面真空镀镍的影响因素及其在电镀金刚石线上应用的可行性。**方法** 采用不同的镍源及 EDTA 二钠、有机酸、氧化铝，按照不同的配比配制镀液，在 720 ℃、真空度 6×10^{-2} Pa 条件下镀覆，保温 2.5 h，通过粒度分析、快速振动球磨机、能谱分析、三维数字显微镜、磁性测试、镀层快速腐蚀测试等表征手段，探讨不同的工艺对金刚石表面镀层性能的影响。**结果** 镀覆后，金刚石中心粒径 D50 和峰宽（峰宽 D95-D5，中心粒径 D50 是粒度分布曲线中累积分布为 50%时的最大颗粒的等效直径，D5、D95 分别是分布曲线中累积分布为 5%、95%时的最大颗粒的等效直径）随着氯化镍含量的增加而增大，随着 EDTA 二钠含量的增加而减小。有机酸对镀覆反应的促进为：柠檬酸＞氯乙酸＞乳酸。通过真空镀镍获得的镀层表面为镍金属层，具有磁性。金刚石的强度没有受到石墨化的影响而下降，镀层与金刚石之间结合较为牢固，且耐酸液腐蚀性能远好于化学镀镍。以氯化镍为镍源的真空镀镍金刚石，采用埋砂法在电镀金刚石线设备进行上砂测试，在 10 m/min 的走线速度下，0.4 mm 长度钢线表面的金刚石约 60 颗，约为化学镀镍金刚石上砂颗粒数的 30%。**结论** 通过真空镀覆方式能够在金刚石表面沉积金属镍层，经初步测试，可以在电镀金刚石线中使用。

关键词：金刚石镀覆；真空镀镍；干法镀镍；镍源；EDTA 二钠；有机酸；电镀金刚石线

中图分类号：TG174.44　**文献标识码：**A　**文章编号：**1001-3660(2019)03-0234-06

DOI：10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2019.03.032

Discussion on the Technology of Vacuum Nickel Plating on Diamond Surface

***WAN Rong-bing*[1], *HE Jian-xia*[2], *ZHAO Tao*[1]**

(1.Zhejiang Ruiyi New Material Technology Co., Ltd, Jiaxing 314000, China;
2.Zhejiang Ruidu New Material Technology Co., Ltd, Jiaxing 314007, China)

ABSTRACT: The work aims to investigate the influencing factors of vacuum nickel plating on diamond surface and the feasibility of its application on diamond plating line. EDTA disodium, organic acid and aluminum oxide were coated with different nickel sources according to different mixing ratios at 720 ℃and 6×10^{-2} Pa vacuum for 2.5 h. The effects of different processes on coating on diamond surface were discussed by characterizing means such as particle size analysis, rapid vibration ball mill, energy spectrum analysis, three-dimensional digital microscope, magnetic test and rapid corrosion test. The diamond centre diameter D50 and peak width (D95-D5, the diamond centre diameter D50 was the maximum equivalent diameter of the diamond particles with a cumulative distribution of 50% in the particle size distribution curve. The D5 and D95 were the maximum equivalent diameters when the cumulative distribution was 5% and 95% in the distribution curve, respectively) increased with the increase of nickel oxide content after plating. D50 and peak width decreased with the increase of EDTA disodium. Organic

收稿日期：2018-09-05；修订日期：2018-11-23
Received：2018-09-05；**Revised**：2018-11-23
作者简介：万容兵（1985—），男，硕士，主要研究方向为金刚线、金刚石的研究与开发。邮箱：wanrb554433@163.com
Biography：WAN Rong-bing (1985—), Male, Master, Research focus: diamond and diamond wire saw. E-mail: wanrb554433@163.com

acid promoted the plating reaction: citric acid>chloroacetic acid>lactic acid. Plating surface obtained by vacuum nickel plating was magnetic nickel metal layer. Diamond strength was not affected by graphitization and did not decline. The bonding between coating and diamond was firm, and acid corrosion resistance was much better than that of electroless nickel plating. The vacuum nickel-plated diamond with nickel chloride as nickel source was sanded on the equipment of buried-sand electroplating diamond wire. The number of diamond particles on 10 m/min, 0.4 mm length and 65 μm bus was 60, which was about 30% of that on electroless nickel-plated diamond. Metal nickel layer can be deposited on the diamond by vacuum plating and can be used in the production of electroplated diamond wire.

KEY WORDS: diamond coating; vacuum nickel plating; dry nickel plating; nickel source; EDTA disodium; organic acid; electroplated diamond wire

电镀金刚石线锯使用的金刚石一般是通过化学镀的方法在金刚石表面镀覆镍磷合金，而金刚石表面的镀覆效果是决定电镀线质量的关键因素[1]。化学镀的镀覆过程分为活化、敏化、还原、化学镀镍等步骤，由于其影响因素较多，使镀覆质量难以控制[2]。此外，过程中会使用到大量的重金属离子，对环境不可避免地产生影响。金刚石真空镀覆法是在真空度 6×10^{-2} Pa、温度 600~900 ℃下，通过金属粉末与活性剂之间的相互作用，在金刚石表面形成金属碳化物或者金属层的方法。该法以操作简单、环境友好、质量稳定、成本低、单次镀覆量大等优势，在金刚石镀覆行业得到了广泛应用[3]。但文献[4-6]中以碳化合物形成 Ti、Cr、Mo、W 元素的报道居多，鲜有非碳化合物元素 Ni 的真空镀覆报道出现。因此，探讨真空镀镍的影响因素，并探索该镀覆方法在电镀金刚石线生产中使用的可行性，非常有必要。

1　试验

1.1　材料与方法

金刚石微粉为市售单晶 3 型料，规格 6~12，中心粒径为 7.513 μm，峰宽 3.228 μm，对比市售单晶 3 型料的化学镀镍样品，其增重 30%。裸金刚石微粉的中心粒径 D50 7.51 μm。实验中使用 200 目的雾化镍粉，纯度 99.5%以上。氯化镍为六水结晶分析纯，乙酸镍、EDTA 二钠、乳酸、柠檬酸、氯乙酸等均为分析纯试剂。氧化铝为棕色 46#，用纯水超声清洗数次至上清液透明，150 ℃下烘干。真空镀覆温度为 720 ℃，时间为 2.5 h，真空度为 6×10^{-2} Pa。

镀覆质量配比如表 1 所示，共 9 个配方。加料顺序为镍粉/氯化镍/乙酸镍、乳酸/柠檬酸/氯乙酸、EDTA 二钠、氧化铝，块状有机酸在加入前用研钵研磨成细小粉末。以上物料混合均匀后，最后加入金刚石混匀。其中，镍粉、氯化镍、乙酸镍提供镍源；EDTA 二钠与有机酸为络合剂，加速镍元素在金刚石表面的沉积；氧化铝为填料，防止金刚石在高温镀覆过程中板结。

1.2　性能测试

金刚石镀覆后使用 1200 目超声振动筛筛分，用纯水清洗 3 次，去除表面残留的离子，100 ℃下烘 2 h，待检测。

使用粒度分析仪（Multisizer 3 Coulter Counter）检测金刚石镀覆前后的粒度分布，分散介质为生理盐水。使用 3D 显微镜（KH7700，700~7000 倍）观察镀覆后金刚石的表面形貌。使用快速振动球磨机（MSK-SFM-3）测试镀覆前后金刚石的冲击强度，球磨时间 30 min。使用能谱分析仪（Bruker X flash 6130）测试镀覆后金刚石表面镀层的元素构成。使用

表 1　镀覆样品物料配比表

Tab.1 Formula table of plating sample

Sample	Nickle powder/g	Nickel dichloride/g	Nickel acetate/g	Alumina/g	EDTA disodium/g	Lactic acid/g	Citric acid/g	Chloroacetic acid/g	Diamond powder/g
1#		0.5		2	0.5	0.5			10
2#		1		2	0.5	0.5			10
3#		2		2	0.5	0.5			10
4#		1		2	0.25	0.5			10
5#		1		2	1	0.5			10
6#	10			2	0.5	0.5			10
7#			1	2	0.5	0.5			10
8#		1		2	0.5		0.5		10
9#		1		2	0.5			0.5	10

振动样品磁强计（MPMS3 SQUID-WSM）测试镀覆后金刚石的磁性能，测试条件为：常温，快扫，磁场强度范围 0~1 T。使用酸液加速腐蚀法，在 20 mL 的硝酸（22.7%）中加 1 g 镀覆后的样品，浸泡 24 h，观察过程中的反应和金刚石颜色的变化。选择 2#配方，在采用立式埋砂工艺的电镀线设备上测试上砂效果。镀覆金刚石在使用前超声清洗 5~10 min，之后用镀液活化 2 h。测试条件为：母线直径 65 μm，上砂电流 0.5 A，流量 2 L/min，走线速度 10 m/min。24 h 后，取上砂槽中金刚石观察腐蚀情况。

2　结果及分析

2.1　粒度与镀覆粘连检测

不论是化学镀覆，还是真空镀覆，都不可避免会产生连晶。连晶在树脂金刚石线和电镀金刚石线的生产中都是应当尽量避免的。好的金刚石镀覆要求表面镀层厚度尽可能均匀，连晶少，峰宽窄。本文采用的粒度分析仪为电阻测试法，其测试原理为：悬浮在电解液中的颗粒在负压作用下通过由红宝石制成的小孔，两个铂电极组成的电阻式传感器分别插浸在小孔的两侧，颗粒通过小孔时，电极间电阻增大，产生一个电压脉冲。脉冲的幅度值对应颗粒的体积和相应的粒径，脉冲的个数对应颗粒的个数。对所有测量到的脉冲计数并确定其幅值，即可得出颗粒的大小，最后统计粒度的分布。电阻法是迄今为止分辨率最高的粒度分析技术[7]。通过对比镀覆前后峰型、峰宽以及超过粒度范围的颗粒占比数据，可以判断镀覆连晶的多少。下文采用体积峰 D50、峰宽以及体积峰大于 10 μm 的比例作为评价指标。样品镀覆前后的金刚石粒度检测数据如表 2 所示。

在镍源为 Nickel dichloride 的样品中，随着 Nickel dichloride 含量的增加，镀覆后，金刚石的 D50、体积分布中大于 10 μm 的比例增大；在 Nickel dichloride 含量一定的情况下，随 EDTA disodium 含量的增加，镀覆后，金刚石的 D50、体积分布中大于 10 μm 的比例减小，如图 1 和图 2 所示。在这两种情况中，峰宽变化趋势与对应 D50 的变化趋势一致，如表 2 数据所示。镍盐在高温下分解成镍原子，在络合剂的作用下，沉积在金刚石表面。随着 Nickel dichloride 含量增加，体系镍原子浓度变大，金刚石表面的镀覆镍原子增加，这体现在镀覆后的峰宽、D50 以及体积分布中大于 10 μm 的比例上。镀覆过程中，当 EDTA disodium 的浓度过量时，稀释了体系中镍原子的浓度，所以镀覆后，D50、大于 10 μm 的比例、峰宽体现出相反的趋势。

表 2　金刚石镀覆前后粒度检测数据

Tab.2 Size analysis data before and after diamond plating

Sample	Volume distribution			Number distribution	
	D50/μm	Peak width/μm	>10 μm/%	D50/μm	<5 μm/%
Bare powder	7.513	3.228	2.10	7.177	4.75
1#	7.663	4.015	6.10	7.228	9.93
2#	7.693	4.192	6.88	7.280	7.99
3#	7.818	4.600	8.99	7.246	16.10
4#	7.494	4.899	8.97	7.301	8.31
5#	7.642	3.704	4.91	7.245	8.39
6#	7.698	4.801	9.15	7.243	5.63
7#	7.734	4.508	8.65	7.255	8.65
8#	7.898	9.089	17.40	7.303	8.66
9#	7.787	6.889	13.90	7.259	7.29

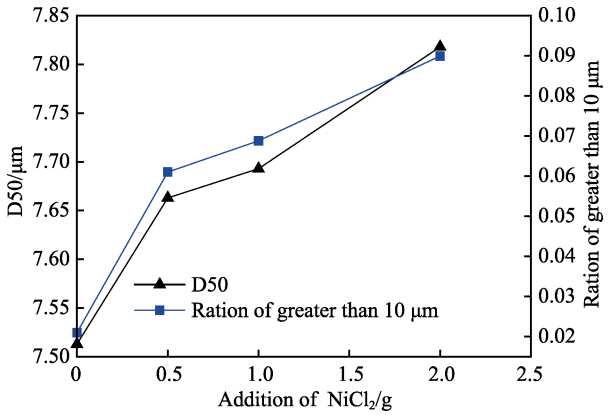


图 1　氯化镍含量与 D50 和大于 10 μm 比例的关系

Fig.1 Relationship between addition of $NiCl_2$ and D50 EDTA disodium and ration of greater than 10 μm

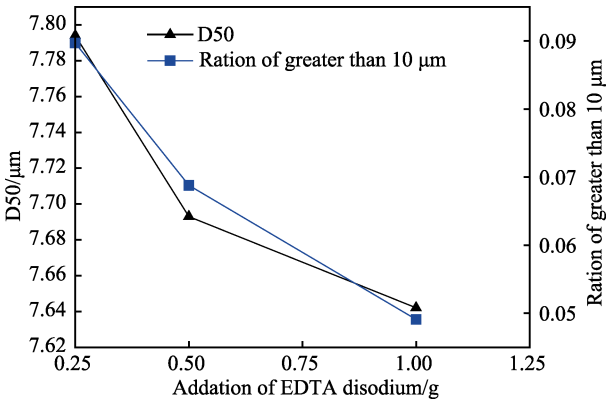


图 2　EDTA 二钠含量与 D50 和大于 10 μm 比例的关系

Fig.2 Relationship between addition of EDTA disodium and D50 and ration of greater than 10 μm

有机酸在化学镀中作为络合剂使用，不同的络合剂对镍的沉积速度表现出不一样的效果。从表 3 可以看出，在配比相同的情况下，有机酸对真空镀镍的影响为：D50 越大，镀覆厚度越大或者连晶情况越严重，其表现在峰宽大小和体积分布中大于 10 μm 的比例上。这说明在真空镀覆方式中，有机酸对镍原子在金刚石表面沉积的促进作用为：柠檬酸 > 氯乙酸 > 乳

表 3　有机酸种类与镀覆后 D50、峰宽和体积峰大于 10 μm 比例的关系

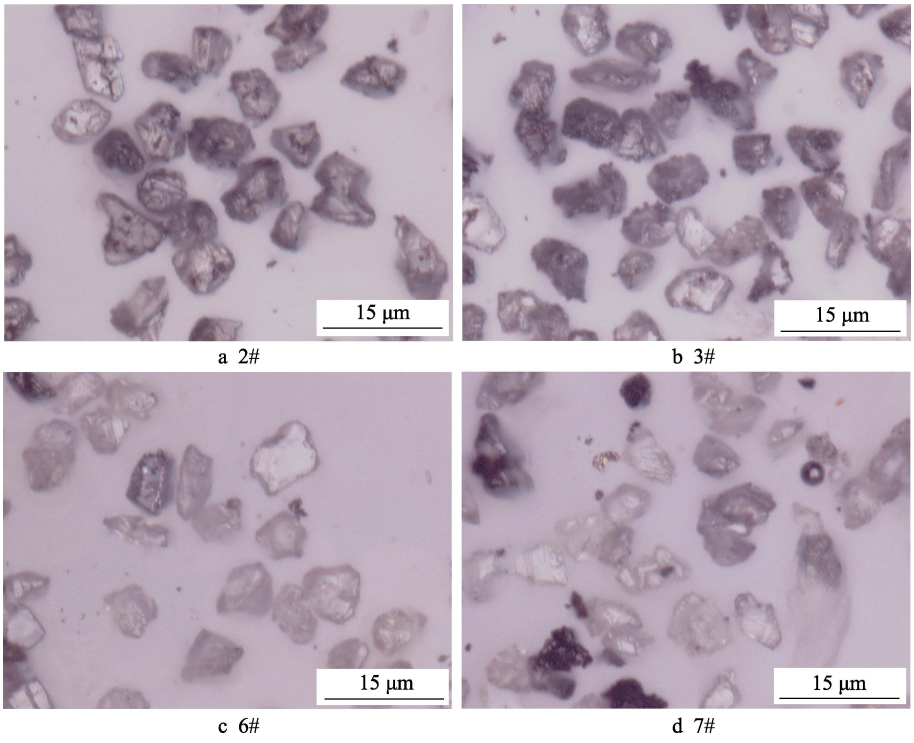
Tab.3 Relationship between the type of organic acid, D50, peak width and volume peak with ration of greater than 10 μm after plating

Organic acid	D50/μm	Peak width/μm	>10 μm/%
Lactic acid	7.693	4.192	6.88
Chloroacetic acid	7.787	6.889	13.90
Citric acid	7.898	9.089	17.40

酸。其中，乳酸为弱络合剂，柠檬酸为强络合剂，氯乙酸的络合作用介于两者之间[8]。在真空镀覆方式中，有机酸俘获并络合镍原子，然后吸附沉积在金刚石表面，越强的络合剂表现出越强的镍沉积效果，这与化学镀中络合作用对镀速的影响相反[9]。

2.2　镀层形貌与结构分析

4 种金刚石的元素分析、矫顽力和饱和磁化强度数据如表 4 所示。金刚石表面的 EDS 测试，结果表明，只含有 C、O、Ni 三种元素，裸金刚石微粉表面无 Ni，三种镍源（Nickel chloride、Nickel powder、Nickel acetate）镀覆后，金刚石表面 Ni 的质量分数分别为 6.29%、0.47%、1.39%，其余为 C 和少量的 O。在化学镀中，随着磷含量的增加，镀层的铁磁性受到抑制。纯镍的饱和磁化强度为 0.616 T，而当磷质量分数大于 11%时，镀层的饱和磁化强度降至 1.28×10^{-4} T 以下[10]。金刚石表面镍元素含量与矫顽力、饱和磁化强度成正比关系。三种镀覆的金刚石中，Nickel chloride 镀覆表面镍元素含量最高，为 6.29%，对应的矫顽力和饱和磁化强度最大，其次为 Nickel acetate 和 Nickel powder。Bare power 矫顽力非常小，为 Nickel chloride 镀覆金刚石的 2%左右，其可以判定为非磁性材料。由镀覆后金刚石的 3D 显微图片能比较直观地看到（图 3a、c、d），Nickel chloride 镀覆的颜色最黑，Nickel acetate 次之，Nickel powder 最浅，这和镀层厚度以及元素含量、磁性强度结论一致。同时，表 4 中数据说明金刚石表面的镀覆层为金属镍，具有铁磁性。



a 2#　　b 3#

c 6#　　d 7#

图 3　不同镍源金刚石镀覆的金刚石显微图片

Fig.3 Surface morphology of diamond plating with different nickel sources

表 4　金刚石镀覆前后 EDS 和 VSM 磁性测试

Tab.4 EDS analysis and VSM magnetic testing of diamond before and after plating

Nickel source	Carbon/%	Oxygen/%	Nickel/%	Coercive force/(emu·g^{-1})	Saturated magnetization /(emu·g^{-1})
Bare powder	99.52	0.48	0	0.620×10^{-3}	
Nickel chloride	92.52	1.19	6.29	320×10^{-3}	1.300
Nickel powder	98.49	1.03	0.47	26×10^{-3}	0.151
Nickel acetate	96.16	1.39	2.46	142×10^{-3}	0.718

在高温下，金刚石表面金属原子沉积的数量受金属原子浓度、温度、络合剂和活性剂类型的影响[11]。金属镍的沸点为 2732 ℃，在这个温度下，金刚石周围的镍蒸汽浓度极低，镍元素的扩散补充能力影响了沉积在表面的金属原子数量。氯化镍和乙酸镍的分解则相对容易，分解产生的活性镍原子吸附在金刚石表面，并在络合剂的作用下，沉积在金刚石表面。Ni 原子直径较大，同时与金刚石亲和力差，这些因素制约了镍原子在金刚石表面的扩散与沉积，导致表面镍元素含量不能进一步增加。

2.3　金刚石、镀层力学性能及耐酸腐蚀性能分析

有文献研究发现，当含有铁、镍、钴元素的金刚石镀层受热时，其表面会变成无定型碳，使金刚石遭受腐蚀，强度下降[12]。通过微粉快速振动球磨机对金刚石微粉进行球磨破碎实验，对比破碎前后 *D*50 的变化，可以对金刚石的强度性能进行检测[13]。强度指数越大，表明金刚石越不容易受力破碎，强度越大。表 5 中金刚石在镀覆前的强度指数为 0.936，1#、2# 样品强度指数高于裸粉，3#、6#、7#强度略小于裸粉，但所有镀覆后的金刚石冲击破碎的 D50 均大于裸金刚石微粉破碎的 D50（7.037 μm）。镀覆后的金刚石微粉强度和裸金刚石微粉基本一致，说明在这个镀覆条件下，金刚石没有受到镍粉或者镍元素石墨化的影响。同时，以镍粉为镍源的金刚石表面并未观察到腐蚀产生的麻坑（图 3c）。

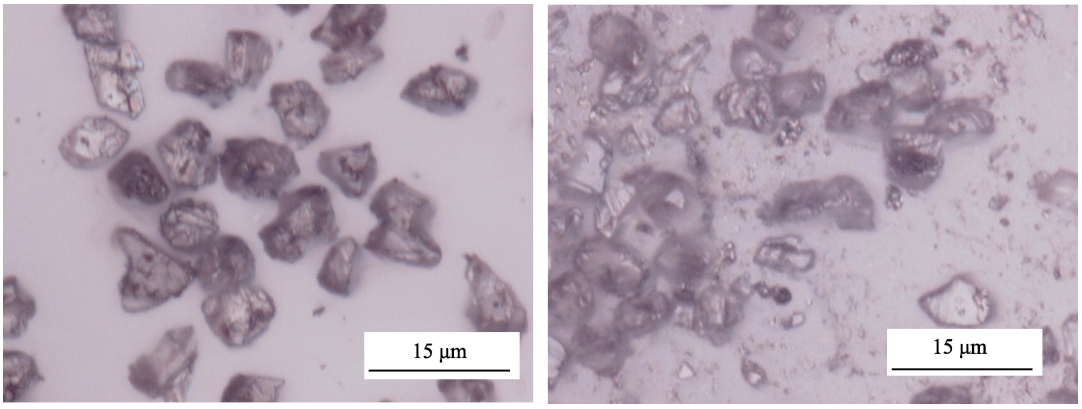
表 5　金刚石镀覆前后强度检测数据

Tab.5 Strength test data of diamond before and after plating

Sample	D50-before	D50-after	Strength index
Bare powder	7.513	7.034	0.936
1#	7.663	7.200	0.940
2#	7.693	7.253	0.943
3#	7.818	7.274	0.930
6#	7.698	7.188	0.934
7#	7.734	7.207	0.932

Ti、Cr、Mo、W 为碳化物形成元素，在真空镀覆中与碳反应生成相应的金属碳化物，有文献[14]研究表明，真空镀覆的 Ti 与金刚石之间形成化学键，结合力高达 140 MPa。Ni 为非碳化物结合元素，化学镍与金刚石之间只是机械包裹，结合力较差。在显微镜下，裸金刚石微粉透光，表面呈透明状，而有镀层存在的金刚石颜色偏灰黑色。金刚石在快速球磨中受到钢球的强烈冲击，结合差的镀层会出现脱落迹象。通过破碎前后的金刚石表面颜色变化可以大致判断镀层与金刚石之间的结合力。从图 4b 中可以看到，球磨破碎后的金刚石表面镀层并未脱落（裸金刚石微粉的表面呈透明状，有镀层存在金刚石颜色偏黑色），说明镀层与金刚石之间的结合较为牢固。

通过在一定浓度的酸液中浸泡，可以反映镀层的耐酸腐蚀性能。本文采用 22.7%的硝酸，将普通化学镀镍 N30 增重的金刚石在酸液中浸泡，5 min 内镀层完全溶解；真空镀镍的金刚石在酸液中浸泡 72 h，镀层几乎没有溶解迹象，如图 5 所示。这是因为，在



a 球磨前　　b 球磨后

图 4　2#样品球磨振动前后的表面形貌显微图片

Fig.4 Surface morphology of sample 2# before (a) and after (b) vibration by ball milling: a) before vibration by ball milling; b) after vibration by ball milling



a 2#　　b 6#　　c 7#　　d N30 化学镀覆

图 5　真空镀覆金刚石与化学 N30 镀覆的金刚石在酸液中浸泡 72 h

Fig.5 Vacuum plating diamond and chemical N30 coated diamond in dilute nitric acid for 72 hours: d) electroless plating of N30

720 ℃高温下，通过镍盐或者金属镍微蒸发产生的蒸汽沉积在金刚石表面形成致密的晶体结构，增强了对酸液的耐腐蚀能力[15]。

2.4　上砂测试

选择配方 2#镀覆的金刚石在埋砂法电镀线设备上测试上砂性能。在 10 m/min 的走线速度下，0.4 mm 长度钢线表面的金刚石约 60 颗，为同等条件下化学镀镍上砂金刚石数量的 30%。进一步优化镀覆工艺、改进金刚石上砂时的活化方式，可以增加上线数量。金刚石在加入镀液 72 h 后取出，颜色、表面镀层的形貌没有发生明显改变，说明其耐镀液腐蚀性能较好，未受到阳极化效应和镀液的腐蚀影响。

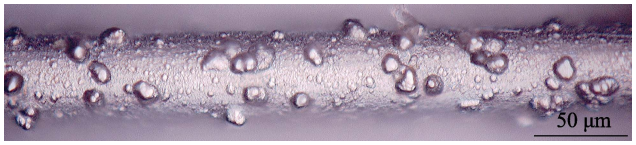


图 6　真空镀镍金刚石上砂测试图片
Fig.6 Sanding test on vacuum nickel plated diamond

3　结论

1）采用不同的镍源及 EDTA 二钠、有机酸、氧化铝，按照不同的配比配制溶液，在温度 720 ℃、真空度 6×10^{-2} Pa 条件下镀覆 2.5 h 后，可以在金刚石表面镀上一层镍。镀覆后金刚石 D50 和峰宽随着氯化镍含量的增加而增加，同时镀覆后产生的镍渣也增多；D50 和峰宽随着 EDTA 二钠的增加而降低。有机酸对镀覆反应的促进作用依次为：柠檬酸 > 氯乙酸 > 乳酸。

2）通过真空镀镍获得的镀层表面为镍金属层，具有磁性；在 720 ℃、2.5 h 下真空镀镍，金刚石的强度没有受到石墨化的影响而下降，镀层与金刚石之间结合较为牢固，同时镀层耐酸液腐蚀性能远好于化学镀镍。

3）以氯化镍为镍源的真空镀镍金刚石，采用埋砂法在电镀金刚石线设备上进行上砂测试，在 10 m/min 的走线速度下，0.4 mm 长度钢线表面的金刚石约 60 颗，约为化学镀镍金刚石的 30%。

参考文献：

[1] SUNG C M. Superabrasive wire saw and associated methods of manufacture: U S, 6915796B2[P]. 2005.

[2] 黄世玲，张迎九，杨德林. 金刚石化学镀镍的研究[J]. 表面技术, 2015(6): 66-69.
HUANG Shi-ling, ZHANG Ying-Jiu, YANG De-lin. Study of electroless planting nickel on diamond surface[J]. Surface technology, 2015(6): 66-69.

[3] WANG Yang-hui, ZANG Jian-bing, WANG Ming-zhi, et al. Properties and applications of Ti-coated diamond grits[J]. Journal of materials processing technology, 2002, 129(1-3): 369-372.

[4] BAILEY M W, COLLIN W D. Dee beers titanized metal bond diamond grit and related investigations into the sawing of stone and concrete[J]. Industiral diamond review, 1978(1): 8-13.

[5] NGUYEN V H, HOANG T N, KWON S C, et al. Study on the properties of chromium matrix composite plated with nanosized diamond powders[J]. Advanced materials research, 2007, 26-28: 1361-1364.

[6] 臧建兵，王艳辉，王明智. Ti、Mo、W、Cr 及其合金镀层与超硬磨料之间结合性能的研究[J]. 金刚石与磨料磨具工程, 1997(2): 6-9.
ZANG Jian-bing, WANG Yan-hui, WANG Ming-zhi. Study on the bonding properties between Ti, Mo, W, Cr alloy coatings and superhard abrasives[J]. Diamond and abrasive tools engineering, 1997(2): 6-9.

[7] 谭立新，余志明，蔡一湘. 激光粒度法测试结果与库尔特法、沉降法的比较[J]. 中国粉体技术, 2009, 15(3): 60-63.
TAN Li-xin, YU Zhi-ming, CAI Yi-xiang. Measurement results comparison between laser analyzer, coulter counter and pipette methods[J]. China powder scienceand technology, 2009, 15(3): 60-63.

[8] 李雨，杨晨，刘定富. 络合剂对化学镀镍-磷合金的影响[J]. 电镀与精饰, 2015, 37(2): 33-36.
LI Y, YANG C, LIU D F. The impact of complexing agents on electroless Ni-P alloy plating[J]. Planting and finishing, 2015, 37(2): 33-36.

[9] HUANG Y S, CUI F Z. Effect of complexing agent on the morphology and microstructure of electroless deposited Ni-P alloy[J]. Surface & coatings technology, 2007, 201 (9): 5416-5418.

[10] BURGSTALLER A, SOCHER W, VOITLANDER J, et al. Magnetic studies of amorphous Ni-P alloys[J]. Journal of magnetism & magnetic materials, 2015, 109(1): 117-123.

[11] 梁振刚，沈明礼，卢旭东，等. 活化剂对渗铬层结构和成分影响[J]. 功能材料, 2015, 46(13): 1106-13110.
LIANG Zhen-gang, SHEN Ming-li, LU Xu-dong, et al. Effect of activators on the microstructure and composition of chromizing coatings in pack cementation method[J]. Functional materials, 2015, 46(13): 13106-13110.

[12] NAIDICH Y V, KOLESNICHENKO G A. Investigation of the wetting of diamond and graphite by molten metals and alloys[J]. Soviet powder metallurgy & metal ceramics, 1966, 5(2): 156-158.

[13] 陶刚，王松娟，吕国强，等. 人造金刚石微粉颗粒强度检测方法的研究[M]. 杭州：浙江大学出版社，2014: 179-186.
TAO Gang, WANG Song-juan, LYU Guo-qiang, et al. Study on the method of testing the particle strength of artificial diamond powder[M]. Hangzhou: Zhejiang University Press, 2014: 179-186.

[14] WANG Yan-hui, ZANG Jian-bing, WANG Ming-zhi , et al. Relationship of interface microstructure and adhesion strength between Ti coating and diamond[J]. Key engineering materials, 2003, 250(1): 41-45.

[15] MOUSAVI A S H, MASOUD S, ROGHANI Z M, et al. The effect of electroless bath parameters and heat treatment on the properties of Ni-P and Ni-P-Cu composite coatings[J]. Materials research, 2018, 21(2): e20170973.