

金刚石的嵌入对其复合镀层的影响分析

李云东, 卢汇洋, 苏宗伟, 丁俊成

(河南农业大学机电工程学院, 河南 郑州 450002)

[摘要] 金属-金刚石共沉积复合镀层, 在不同应用领域(如提高耐磨性、自润滑性、切削性及弥散强化效果等)已得到广泛关注。详述了金刚石的嵌入对复合镀层的影响及其原因。试验发现, 金刚石的嵌入恶化了复合镀层胎体的微观结构, 使得胎体晶粒粗化、镀层和颗粒结合部出现间隙、镀层表面起伏不平并出现节瘤、沟谷及金刚石颗粒表面的过度包镶等现象。分析发现, 以上现象是金刚石晶体内部金属包裹体的磁性, 对运动的阳离子产生洛仑兹力作用, 从而影响电沉积过程的结果。

[关键词] 电沉积; 复合镀层; Ni-Co-金刚石; 显微结构; 金刚石磁性

[中图分类号] TQ153.2

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2007)05-0008-04

Discussions about Effects of Diamond Incorporation on the Microstructure of Electroplated Ni-Co-diamond Composites

LI Yun-dong, LU Hui-yang, SU Zong-wei, DING Jun-cheng

(College of Mechanical and Electrical Engineering, Henan Agricultural University, Zhengzhou 450002, China)

[Abstract] Electrodeposited diamond composite coatings have been widely studied for improving the hardness, wear resistance and self-lubrication. The detrimental impacts of diamond incorporation on the composites microstructure was reported. It is shown that the incorporation significantly worsens the microstructure, like coarsening the matrix grain, inducing gaps between matrix and diamonds, and promoting emergence of domed nodules, valleys and over-plating cases on the fluctuant matrix surface. All the deterioration facts are believed to arise from metallic inclusions trapped in diamond crystals during their synthetic process.

[Key words] Electrodeposition; Composite deposite; Ni-Co-diamond; Microstructure; Metallic inclusion magnetization

0 引言

由于金刚石有优异的性能如高硬度、低摩擦因数和不易受化学试剂侵蚀等, 人们对其共沉积复合镀层在耐磨、自润滑、弥散强化等方面^[1-5]的应用展开了深入研究。另外, 含金刚石的复合镀层已广泛应用于加工石材、水泥、木材、玻璃、超级合金、高性能陶瓷、金属胎体复合镀层等材料中^[6-10]。尤其是当工具对切削速度的要求大于对其寿命的要求时, 往往用电沉积金刚石复合镀层工具, 因为它可以低成本高切削速度地完成较复杂的曲面切削。

电沉积是在低温下进行的, 且金刚石独特的表面性质(不易被湿润), 所以金刚石只是机械地镶嵌在胎体中而不是靠化学键结合在里面^[7-9]。这样就容易因颗粒的脱落而降低工具的使用寿命。为了使金刚石能发挥更大的效能, 研究人员已经做了大量工作, 包括使用不同的金属(Ni、Cr)和合金(Ni-Co、Ni-Mn、Ni-P、Ni-Co-Mn)以及细化胎体晶粒。

通过实验我们发现, 镀层中金刚石颗粒的介入会使胎体微观结构变坏, 其中包括胎体晶粒粗化, 颗粒与胎体结合处出现间隙, 在起伏不平的镀层表面出现节瘤、形状不规则的沟谷及金刚石颗粒的过度包镶。以上任何一种现象无疑对胎体机械性能都是不利的。我们认为这些现象是由于金刚石内部的金属包裹体使其具有磁性, 这些磁性金刚石对阳离子的沉积产生了以上影响。本文首先介绍了观察到的现象, 然后一一进行原因分析, 期望能为改进金刚石复合镀层的性能提供一种新方法。

1 实验

许多因素(如电流密度、温度、pH、电镀液成分、电镀槽形状、阴阳极位置等)都影响到沉积层的微观结构, 所以为了观察金刚石颗粒的介入而引起的胎体微观结构变化, 就要细心设计实验以排除其它因素的影响。

为了更好地观察到显微结构的改变, 本实验用较粗的金刚石颗粒(100~150 μm , 主要是120~130 μm)。为了证明这种结构的恶化不是单纯因为金刚石颗粒的导电性(其晶体内部存在金属包裹体)引起的, 实验前用强酸浸泡金刚石颗粒8h, 用V(HNO_3):V(H_2SO_4)=1:9的强酸以除去颗粒表面的金属包裹体。酸洗后冲洗数遍, 浸泡在蒸馏水中备用。

[收稿日期] 2007-07-03

[基金项目] 河南省自然科学基金项目(0411051300)。

[作者简介] 李云东(1965-), 男, 河南南阳人, 副教授, 硕士生导师, 长期从事复合镀层研究。

为了方便控制沉积层成分和结构,实验中采用了较简单的电解液成分(如表 1)。为了观察到颗粒尺寸和厚度的明显变化,镀液中不采用任何光亮剂。选用 Ni-Co 合金作为胎体金属,因为它能较好浸润金刚石颗粒。采用容积较大的 PVC 电镀槽(盛 1L 电解液),并注意在每一次样品制成后更换电镀液。硼酸用来平衡 pH,使之在 4.4 和 4.6 之间浮动。实验中电镀液的配制均用化学分析纯试剂和蒸馏水。

表 1 电镀液成分及电镀参数

Table 1 Electrolyte composition and plating conditions

$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} / (\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	250
$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} / (\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	40
$\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} / (\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	20
$\text{H}_3\text{BO}_3 / (\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	40
$\theta / ^\circ\text{C}$	30 ± 1
pH	4.4 ~ 4.6
$J_k / (\text{A} \cdot \text{dm}^{-2})$	0.7
金刚石尺寸/ μm	100 ~ 150

阳极为纯度 99.99% 电解镍,其浸入溶液中的面积为阴极的 2 倍,并且用 120 目的尼龙布包裹(以避免阳极上镍颗粒逃逸并共沉积到阴极表面导致更多的节瘤)。阴极为 2.5mm 厚的低碳钢片,待镀件尺寸为 60mm × 20mm,放置在距阳极 300mm 处。电镀槽浸入恒温水容器中,温度控制在 $(30 \pm 1)^\circ\text{C}$,环境温度变动在 20 ~ 25℃。因温差较小,水的蒸发可忽略不计。

为了观察沉积过程中微观结构的演变,我们制备了 4 个不同镀层厚度和不同金刚石覆盖率(如表 2 所示)的样品。电镀中电流保持在 $(85 \pm 5)\text{mA}$,即电流密度 $0.7\text{A}/\text{dm}^2$ 。预镀 10min 后将阴极倾斜放置(大约 30°),其底端悬浮在溶液中。放置好后,小心均匀地把拌有水的金刚石颗粒薄薄地撒在阴极表面。为了对照不含金刚石颗粒沉积层的微观结构,我们留出了一些面积小于 1mm^2 的区域不被金刚石颗粒覆盖。保持 25min 后,阴极重新垂直放置,使已经被粘附到阴极的颗粒不至脱落,没有粘附的颗粒则脱落。之后的电镀时间长短因样品而异,如表 2 所示。制成的样品用蒸馏水清洗后干燥。样品微观结构观察所用设备为光学显微镜和 SEM 电镜。所有的测量和观察都在镀层中间的 40mm × 10mm 区域进行。

表 2 4 个样品的相关信息

Table 2 Samples information.

工艺参数	样品 1	样品 2	样品 3	样品 4
总镀时间/h	2.0	3.0	4.5	7.5
镀层厚度/ μm	18	40	70	100
金刚石覆盖率/%	14.4	32	56	80

2 观察结果

样品 4 表面上的节瘤和过度包镶情况见图 1。在图 1 中可以看出样品 4 表面有很多节瘤,大部分为圆顶形状,且尺寸不一,往往都簇拥在金刚石颗粒的附近。当一个节瘤很大或多个节瘤都簇拥到一个金刚石颗粒附近时,该颗粒就会被完全覆盖,这就是所谓的过度包镶,即图 1 中的大瘤包。图 2 为样品 3 过度包镶形成过程的例子。该颗粒同时被 3 个瘤结所包围,随着

镀层的生长,这些瘤结就会生长并将该颗粒完全覆盖,在样品 4 中则会呈现为过度包镶。

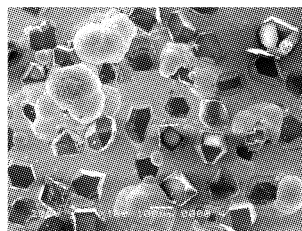


图 1 样品 4 表面上的节瘤和过度包镶

Figure 1 Nodules and over-plating on the surface of sample 4

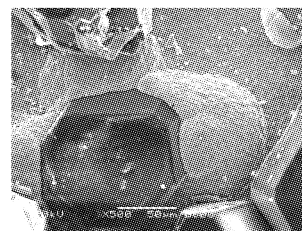


图 2 过度包镶的形成过程例证(样品 3)

Figure 2 An example about over-plating formation

如图 3 所示,样品 4 中镀层表面起伏很大。许多颗粒周围的镀层厚度要比别的地方厚些,如图 3a。当两个或多个被鼓起的镀层包围的颗粒相遇时,颗粒之间就形成了不规则的沟谷,如图 3b 所示。

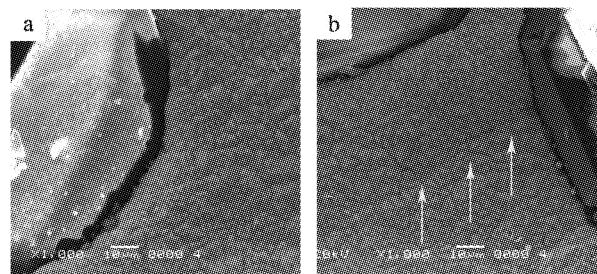


图 3 金刚石颗粒周围的镀层(样品 4)

Figure 3 Deposit around diamond grains

从图 3a 还可以清楚看到,在颗粒与镀层结合处,明显有一道凹形地带,也就是说颗粒与镀层间存在着间隙。毫无疑问这些间隙对颗粒与胎体的结合是有害的。实际上这种现象无论是在用细粒($10 \sim 20\mu\text{m}$)^[5]还是用粗粒($100 \sim 200\mu\text{m}$)^[4]金刚石来进行共沉积实验时都是存在的。另外,对颗粒周围镀层的仔细观察还可以发现,在有金刚石颗粒嵌入的区域,尤其是颗粒周围,沉积层晶粒比没有颗粒介入的地方要粗糙点,见图 4。



图 4 颗粒周围的镀层比远处的一些(样品 4)

Figure 4 Coarser deposit around diamonds than that away from them

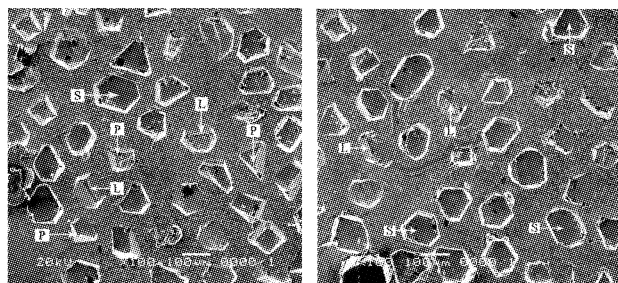
3 原因分析

3.1 人造金刚石的磁性来源

金刚石颗粒一般是经过高温高压制备的,生长过程中一些

金属催化剂(如 Mn、Fe、Ni、Co)及其碳化物作为包裹体被留在了金刚石颗粒内部^[11-14]。因为这些包裹体对金刚石的强度和热稳定性等有负面影响,所以在进入市场之前通常进行磁选以剔除磁性过强的金刚石颗粒。可以设想,磁选过的颗粒也被磁化了。

这个推测可以用我们专门设计的实验证实。实验中阴极被分为相等的两部分,分别植入没有经过和经过进一步处理的金刚石颗粒,进一步处理指的是经过上文实验中酸洗后,在 $V(\text{HNO}_3):V(\text{H}_2\text{SO}_4)=1:9$ 的混合酸中回流条件下煮沸 8h,然后用蒸馏水清洗。样品的电沉积条件与实验章节中样品 1 完全相同。样品制好后小心剥离粘附在阴极表面上的金刚石颗粒,期间尽量避免对胎体表面的损伤,然后观察颗粒留下的坑穴的坑底(如图 5 所示)。从没有经过处理的金刚石颗粒坑穴可以看出,颗粒与基底有较多的点接触和线接触,如图 5a。经过处理的颗粒则是较多的面接触,如图 5b。图中 P、L、S 分别表示点接触、线接触、面接触。

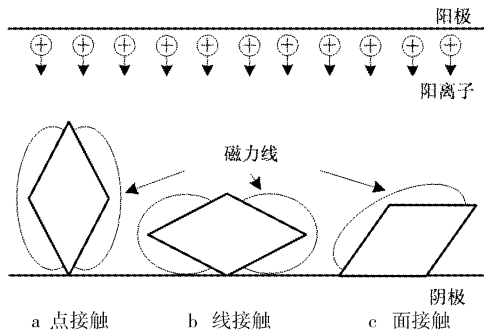


a 未经处理的金刚石 b 处理过的金刚石

图 5 金刚石颗粒在镀层中留下的坑穴

Figure 5 Pits left by diamonds in coating

当金刚石颗粒刚被撒到基底表面时,形成面接触应当是重力作用的自然结果,所以,我们认为点接触和线接触可能是金刚石颗粒磁性与运动阳离子之间电磁相互作用的结果。图 6 显示了金刚石颗粒在阴极表面几种可能的接触状态:点接触、线接触、面接触。电磁相互作用的结果会使刚被引入的自由金刚石颗粒向作用力较弱的地方调整,而该相互作用与阳离子运动速度和垂直于离子运动方向的磁场分支成正比。很明显,点接触情况下,磁场主要是平行离子运动方向,此时,电磁相互作用力最小。因此,磁性强的金刚石颗粒容易形成点接触,磁性较弱的颗粒容易形成介于点接触和面接触之间的线接触,磁性最弱的



a 点接触 b 线接触 c 面接触

图 6 金刚石与基底的 3 种接触方式

Figure 6 Illustration of three possible standing patterns for a diamond grain

则形成面接触。

没有经过处理的金刚石颗粒有较多的点和线接触,这意味着没有处理过的金刚石中磁性颗粒比处理过的金刚石要多,这一点也可以从磁铁对金刚石的吸附多少得到证实。强酸对金刚石颗粒磁性的减弱作用,可能是由于强酸煮沸条件下对颗粒表面金属杂质的强烈溶蚀引起的^[15]。

3.2 磁性金刚石颗粒对阳离子运动的影响

磁性金刚石颗粒对阳离子运动的影响见图 7。阳离子在离开阳极向阴极运动并接近金刚石颗粒时(图中 a 点),受到 B_1 (垂直于阳离子运动方向的磁场分支)产生的 Lorentz 力 L_1 ,在 L_1 的作用下离子绕着金刚石颗粒作逆时针旋转运动。同时这个旋转运动又受到平行磁场分支 B_2 的作用。这样阳离子就受到一个迫使其离开颗粒的排斥力 L_2 。即在金刚石颗粒磁场的作用下,离子会逆时针旋转向下运动,其运动半径逐渐增加。

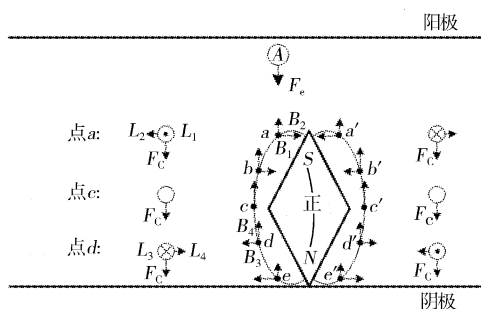


图 7 金刚石的磁性对阳离子运动的影响

Figure 7 Effect of a magnetic diamond on the movement of cation A

当离子到达中部时(图中点 c,此时磁场平行于离子运动方向),离子不再受 L_1 和 L_2 作用。经过中部之后(点 d),垂直于离子运动方向的磁场分支改变了方向(记为 B_3),离子受到另外一对力的作用:旋转力 L_3 和吸引力 L_4 (此二力分别与 L_1 、 L_2 方向相反)。也就是离子顺时针旋转向下运动,且旋转半径逐渐减小。

如果颗粒两磁极交换,也可以分析到相似的运动形式。显然,旋转力 L_1 与 L_3 、排斥力 L_2 与吸引力 L_4 和金刚石颗粒磁性、离子的运动速度(也就是电流密度)成正比。

3.3 对实验现象的解释

第一,使离子旋转运动的磁场力起到了机械搅拌的作用,使溶液导电性和极限电流密度升高,最终导致金刚石附近沉积层晶粒粗化。

第二,在磁性颗粒对离子的吸引力作用下,更多的离子被吸引并沉积到颗粒附近,造成颗粒附近沉积层比其它区域的要厚,最终形成样品 4 中起伏的镀层表面和不规则的沟谷。

第三,分散在金刚石颗粒晶体内部的包裹体尺寸从 10nm 到 100nm 不等,有时达到几微米。在沉积层生长并接近这些导电性包裹体时,在电场力和电磁吸引力的共同作用下,离子就容易集中地沉积到其上,结果就形成了节瘤。

最后,因为排斥力的存在,沉积物并不直接接触金刚石颗粒表面,这就形成了沉积层与金刚石间的间隙,此现象以前被认为是金刚石表面差的润湿性导致的^[5]。我们的解释将为提高金刚石与胎体的结合提供一种新途径。

4 结 论

1) Ni-Co-金刚石镀层中因金刚石颗粒的介入导致了胎体微观结构的恶化,包括出现了:(1)圆顶形节瘤,其常附着于金刚石颗粒边缘,甚至当其过大或多个节瘤簇拥时会将该金刚石颗粒彻底包覆,成为更大的瘤包;(2)不规则形状的沟谷;(3)金刚石颗粒与沉积层结合部的间隙;(4)胎体表面起伏不平;(5)胎体晶粒的粗化,尤其在金刚石颗粒周围。

2) 所有这些现象可能是源自于金刚石在生产过程中残留其中的金属包裹物。它们使金刚石颗粒在磁选过程中被磁化。这些磁性金刚石颗粒可以在电沉积过程中,改变阳离子的运动:当其在金刚石颗粒上半部区域运动时,离子受到反时针旋转力和离开颗粒的排斥力;当在其下半部运动时,则受到顺时针旋转力和靠近颗粒的吸引力。旋转运动造成了镀层的晶粒粗化,排斥力造成了颗粒与镀层间隙的出现,吸引力使金刚石颗粒周围的镀层有相对鼓起。最后,在电场吸引力和电磁吸引力的作用下,金刚石颗粒表面分散的金属导电质点就产生了瘤结和过度包镶。

[参 考 文 献]

- [1] 吕正茂,李成明,吕反修. 金刚石复合镀层的研究现状[J]. 表面技术, 2003, 32(6): 1-3
- [2] 钟世安,彭漪. 工艺条件对电沉积镍-金刚石复合镀层性能的影响[J]. 电镀与涂饰, 2006, 25(8): 9-12
- [3] 郑广花,张守学. 精密内镀铰刀金刚石复合镀层制备工艺[J]. 表面技术, 2005, 34(4): 48-50
- [4] Sung C M. Brazed diamond grid: a revolutionary design for diamond saws [J]. Diamond and Related Materials, 1999, 8: 1540-1543
- [5] Lin C R, Kuo C T. Improvement of mechanical properties of electroplated diamond tools by microwave plasma CVD diamond process [J]. Surface and Coatings Technology, 1998, 110: 19-23
- [6] 唐春华. 电镀金刚石工具工艺[J]. 电镀与涂饰, 2004, 23(4): 61-64
- [7] Li Y D, Li G S, Jiang H, et al. New type of matrix material for the manufacture of electroplated diamond tools [J]. Industrial Diamond Review, 2002, 62: 259-262
- [8] Li Y D, Jiang H, Pang L J. Novel application of nanocrystalline nickel electrodeposit: Making good diamond tool easily, efficiently and economically [J]. Surface and Coatings Technology, 2007, 201: 5925-5930
- [9] Sato K, Yokoyama T, Suzuki K. Production of electrodeposited diamond wheels and grinding performance for hard metals and ceramics [J]. J. Mater. Processing Technology, 1996, 62: 303-308
- [10] Sato K, Suzuki K, Yokoyama T, et al. Some problems in the manufacturing of an electro-deposited diamond wheel [J]. J. Mater. Processing Technology, 1997, 63: 829-832
- [11] 李享德,张红稻. 人造金刚石的磁性对其强度及热稳定性的影响[J]. 金刚石与磨料磨具工程, 1997, 98(2): 2-5
- [12] 罗中平. 人造金刚石磁分离研究[J]. 超硬材料与工程, 1999, (3): 10-13
- [13] 彭放,张美光,陈超. 人造金刚石合成中黑色低磁金刚石的研究[J]. 高压物理学报, 2006, 20(2): 179-182
- [14] 罗湘捷,丁立业,蔡民东. 人造金刚石铁磁性杂质的 EPR 谱特性分析[J]. 成都科技大学学报, 1993, 73(6): 62-68
- [15] Fitzgerald C B, Venkatesan M, Douvalis A P. Magnetic properties of carbonado diamonds [J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2006, 300: 368-372
- [16] 罗湘捷,丁立业,蔡民东. 人造金刚石铁磁性杂质的 EPR 谱特性分析[J]. 成都科技大学学报, 1993, 73(6): 62-68
- [17] Fitzgerald C B, Venkatesan M, Douvalis A P. Magnetic properties of carbonado diamonds [J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2006, 300: 368-372
- [18] Song G L, Atrens A, StJohn D. An hydrogen evolution method for the estimation of the corrosion rate of magnesium alloys [A]. Magnesium Technology 2001 [C]. J. Hryn, TMS (The Minerals, Metals & Materials Society), 2001. 255
- [19] Song G, Atrens A, StJohn D, et al. The electrochemical corrosion of pure magnesium in 1 N NaCl [J]. Corrosion Science, 1997, 39(5): 855-875
- [20] Fukumoto S, Yamamoto A, Terasawa M, et al. Microstructures and corrosion resistance of magnesium implanted with nitrogen ions [J]. Materials Transactions, 2001, 42(7): 1232-1238
- [21] Subramanian R, Sircar S, Mazumder J. Laser cladding of zirconium on magnesium for improved corrosion properties [J]. Journal of Materials Science, 1991, 26(4): 951-956
- [22] Rudd A L, Breslin C B, Mansfeld F. The corrosion protection afforded by rare earth conversion coatings applied to magnesium [J]. Corrosion Science, 2000, 42(2): 275-283
- [23] Zozulin A J, Bartak D E. Anodized coating for magnesium alloys [J]. Metal Finishing, 1994, 34(3): 39-44
- [24] Lee M H, Bae I Y, Kim K J, et al. Formation mechanism of new corrosion resistance magnesium thin films by PVD method [J]. Surface & Coatings Technology, 2003, 169/170(6): 670-674
- [25] 霍宏伟,李瑛,王福会. AZ91D 镁合金化学镀镍[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2002, 22(1): 14-16
- [26] 高瑾,涂运骅,李青. 镁合金涂装保护体系失效特性及铬酸盐转化膜的影响[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2005, 17(3): 169-171
- [27] 赵明,吴树森,罗吉荣,等. 镁合金磷酸盐-高锰酸盐化学转化处理工艺研究[J]. 特种铸造及有色合金, 2005, 25(6): 328-329
- [28] Kouisni L, Azzi M, Dalard F, et al. Phosphate coatings on magnesium alloy AM60 Part 2: Electrochemical behavior in borate buffer solution [J]. Surface & Coatings Technology, 2005, 192(3): 239-246
- [29] Song G L, Atrens A, StJohn D. An hydrogen evolution method for the estimation of the corrosion rate of magnesium alloys [A]. Magnesium Technology 2001 [C]. J. Hryn, TMS (The Minerals, Metals & Materials Society), 2001. 255
- [30] Song G, Atrens A, StJohn D, et al. The electrochemical corrosion of pure magnesium in 1 N NaCl [J]. Corrosion Science, 1997, 39(5): 855-875

(上接第3页)

专利名称: 新型钽化合物、其制备方法和膜的制备方法
专利申请号: 200410032544.2 公开号: CN1539841
申请日: 2004-04-08 公开日: 2004-10-27
申请人: 日本东曹株式会社

本发明提供在 CVD 法成膜中, 具有优良气化特性和热稳定性的新型钽化合物、其制备方法和膜的制备方法。还提供下述钽化合物、其制备方法和成膜法, 其特征在于, 如式 1、式 5、式 9 所示, 式中, R^1 、 R^7 表示低级烷基, R^2 、 R^8 、 R^{12} 及 R^{13} 表示低级烷基、低级烷氧基等, m 表示取代基 R^{12} 的数目, 为 0~5, n^1 、 n^2 、 n^3 分别表示取代基 R^2 、 R^8 和 R^{13} 的个数, 为 0~4, $R^3 \sim R^6$ 、 $R^9 \sim R^{11}$ 、 R^{14} 和 R^{15} 表示氢、低级烷基等(其中排除特定取代基的组合)。