

人造金刚石表面电镀镍工艺研究

方莉俐, 郑 莲, 池 振

(中原工学院, 郑州 450007)

摘要: 采用电镀工艺对人造金刚石表面镀镍。用扫描电镜及 X 射线衍射方法表征不同增重率的电镀金刚石的形貌和物相; 用金刚石单颗粒抗压强度测定仪测试不同增重率的单颗金刚石的抗压强度。结果表明: 电镀镍金刚石表面粗糙度随镀层增重率的增大而增大; 400 °C 处理 30 min 的电镀镍金刚石样品较未热处理样品的 XRD 图谱中, 金刚石和镍均出现了峰位蓝移的现象; 通过电镀方法制得的不同增重率的电镀镍金刚石样品, 平均抗压强度较未镀镍金刚石有很大提高, 且平均抗压强度随镀层增重率的增大而增大, 经 400 °C 处理 30 min 的电镀镍金刚石平均抗压强度比未热处理的电镀镍金刚石也有略微增大。

关键词: 电镀镍; 金刚石; 抗压强度

中图分类号: TQ164

文献标识码: A

文章编号: 1000-985X(2014)04-0980-06

Study on Electroplating of Nickel on the Surface of Synthetic Diamond

FANG Li-li, ZHENG Lian, CHI Zhen

(Zhongyuan University of Technology, Zhengzhou 450007, China)

(Received 11 August 2013, accepted 14 September 2013)

Abstract: Ni coating was prepared on the surface of man-made diamond by electroplating process. The morphologies and structures of Ni coatings were measured and characterized by scanning electron microscopy (SEM) and X-Ray Diffraction (XRD), and the compressive strength of single diamond grain was tested by diamond single particle compressive strength tester. The results show that the surface roughness of diamond increased with as the weight rate increasing. Compared with the sample before heat treatment, the phenomenon of blue shift is discovered on the diamond and nickel under the condition of heating it to 400 °C and keeping it for 30 minutes. The average compressive strength is greatly improved and it is increased with the increase of weight rate, even it is a little increased after heat treatment.

Key words: electroplating nickel; diamond; compressive strength

1 引 言

人造金刚石作为一种超硬磨料,以其高硬度、高耐磨性等独特性能在磨削、切削、高精度机械加工、电子和光学器件等领域得到广泛的应用^[1]。金刚石超硬磨料用于切削、磨削、抛光、修整工具使用时,由于其颗粒细小,需要依靠金属或树脂作为基体,将金刚石颗粒粘合在一起制成工具,实现对工件的加工。但金刚石与大部分金属、陶瓷等均具有较高的界面能,使得金刚石与基体结合力较差,容易造成金刚石早期脱落^[1,2],从而使磨具的加工效率和使用寿命大大降低。

在常温常压下,人造金刚石是亚稳态晶体,其耐热性差,具有解理性、脆性,还有杂质、气孔、裂纹等缺陷,

收稿日期: 2013-08-11; 修订日期: 2013-09-14

基金项目: 国家自然科学基金(51077134); 河南省科技厅科技攻关项目; 河南省教育厅科技攻关项目

作者简介: 方莉俐(1965-),女,河南省人,教授。E-mail: hnzzfl@126.com

这些缺陷可能会严重影响其性能的充分的发挥^[1]。金刚石表面金属化能赋予金刚石许多新的特性: 提高了金刚石的强度、金刚石与基体的界面结合能力、隔氧保护, 还能提高金刚石工具的耐磨性和切削能力^[2]。目前国内外均采用表面金属化来改善金刚石的性能^[3]。

本文通过化学镀法对金刚石粉体表面进行粗化、活化、敏化等处理, 预镀一层导电薄膜, 再通过电镀加厚方法来实现对金刚石的表面金属化, 以此增强基体与金刚石颗粒的结合力, 提高金刚石利用率, 改善基体与金刚石硬质相的界面润湿性, 进而改善机械性能。

2 实 验

2.1 实验原料及仪器

实验原料: JR1 型人造 120/140 目金刚石, 氢氧化钠, 硝酸, 氯化钯, 氯化亚锡, 盐酸, 氯化镍, 次亚磷酸钠, 琥珀酸钠, 硫酸镍, 硼酸, 去离子水, 镍阳极, 铜线阴极。

实验仪器设备: 电子天平, 恒温水箱, 电动搅拌器, 滚镀机。

2.2 样品制备

金刚石颗粒细小且本身不导电, 不宜直接作为阴极, 因此通过化学镀预镀一层镍金属导电薄膜, 再采用滚镀方法进行电镀加厚镀层, 电镀液成分含量如表 1 所示, 采用工艺流程如图 1 所示。

表 1 电镀液配方

Table 1 The formula of electroplating solution

Composition	Concentration / g · L ⁻¹
NiSO ₄	200-300
NiCl ₂	20-40
H ₃ BO ₃	30 ~ 35

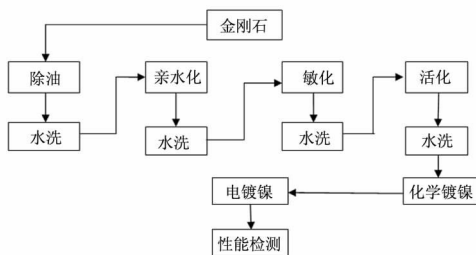


图 1 人造金刚石电镀镍工艺流程图

Fig. 1 The flow chart of electroplating nickel on the surface of diamond

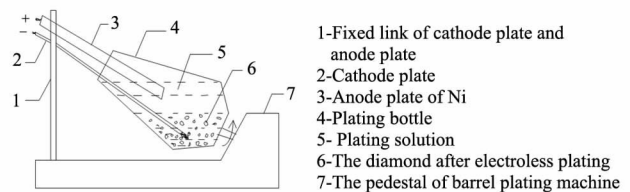


图 2 金刚石表面电镀镍装置示意图

Fig. 2 Diagrammatic sketch of electroplating nickel on the surface of diamond

金刚石在电镀时, 是将金刚石放在电镀装置的玻璃镀瓶中(见图 2), 镀瓶与水平面呈一定倾角, 阴极与阳极从瓶口置于镀液中, 阳极在瓶中悬空, 而阴极底部导电部分则必须与金刚石相接触。当镀瓶旋转时, 阴、阳极不动, 金刚石被带动而进行适当翻滚。该电镀装置电流表量程 10 A, 电压表量程 30 V, 滚镀转速为 0 ~ 23 r/min, 操作方便, 装卸简单, 实用性强。

2.3 表 征

用称量法测定电镀金刚石的镀层增重率。在万分之一精度的电子天平上称出金刚石原料的质量, 镀后再称量出电镀金刚石的质量, 因化学镀镀层很薄, 质量忽略不计, 按下式计算电镀金刚石的镀层增重率。

$$\omega_i = \frac{\omega_l - \omega_0}{\omega_l} \times 100\%$$

式中 ω_i 为电镀金刚石镀层增重率, ω_0 为金刚石原料的质量, ω_l 为电镀金刚石的质量。

用坩埚电阻炉对电镀金刚石进行 400 °C 保温 30 min 的热处理。

用扫描电镜 (SEM) 检测电镀金刚石后的表面形貌; 用 X 射线衍射仪 (XRD) 表征金刚石电镀后的物相; 用金刚石单颗粒抗压强度测定仪检测不同增重率的单颗金刚石的抗压强度。

3 结果与讨论

3.1 电镀镍金刚石热处理前后的显微结构分析

图 3a 为金刚石未镀时的表面形貌。从图中可以看出, 金刚石表面光滑, 棱角清楚; 图 3b ~ f 给出了不同增长率电镀金刚石的表面形貌, 镀后的金刚石呈乌黑色, 镀层致密、均匀, 基本没有漏镀现象, 电镀金刚石表面粗糙度随镀层增重率的增大而增大。电镀时, 镍阳极板面积很大, 而露出的阴极部分面积很小, 阳极溶解的金属离子除少量供阴极沉积外, 还有大量剩余, 必然导致主盐的质量浓度上升, 而主盐浓度过高时镀层粗糙的主要原因^[4], 因此随着电镀时间的延长、镀层增重率的提高, 表面粗糙度也随之增大。以增重率 50% 的电镀金刚石为例, 图 4 给出了热处理前后电镀金刚石的表面形貌, 从图中可以看出, 400 °C 的高温处理对电镀金刚石的表面形貌基本没有造成影响。金刚石在空气中受热到 800 °C 时开始氧化, 电镀镍的熔点为 1045 °C^[5], 400 °C 的温度远低于金刚石的氧化温度和电镀镍的熔点, 因此 400 °C 对电镀金刚石的表面形貌基本不会造成影响。

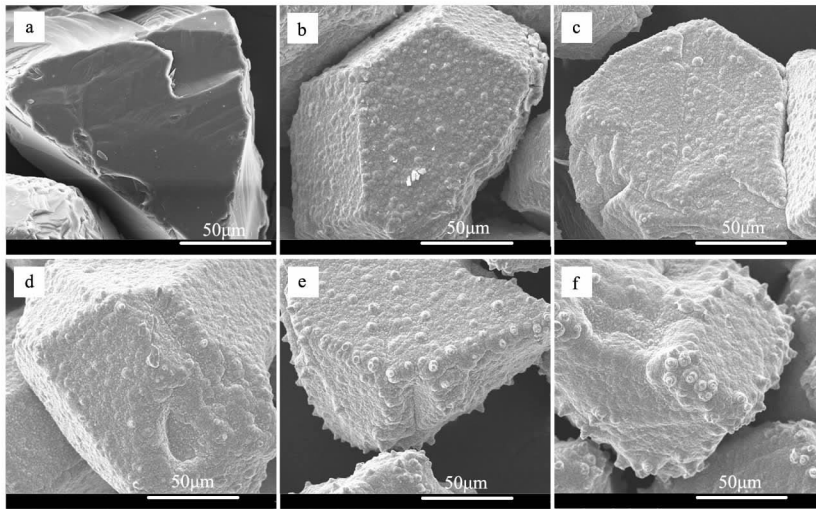


图 3 热处理前不同增重率的电镀金刚石表面形貌

(a) 未增重; (b) 增重率 20%; (c) 增重率 30%; (d) 增重率 40%; (e) 增重率 50%; 增重率 60% (f)
 Fig. 3 SEM images of electroplating diamond without electroplating (a), with 20 rate of weight gain (b), with 30 rate of weight gain (c), with 40 rate of weight gain (d), with 50 rate of weight gain (e), with 60 rate of weight gain (f) before heat treatment

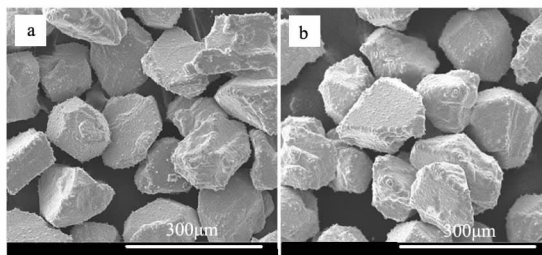


图 4 热处理前 (a) 后 (b) 电镀金刚石的表面形貌

Fig. 4 SEM image of diamond before (a) and after (b) heat treatment

3.2 物相分析

采用 X 射线衍射法 (XRD) 对不同增重率的电镀金刚石进行物相分析, 并将 400 °C 保温处理 30 min 的样品与常温下的样品检测结果进行对比。图 5 给出了不同增重率电镀金刚石的 XRD 检测结果, 其中 A1、B1、C1、D1、E1 为常温下的样品图谱, A2、B2、C2、D2、E2 为 400 °C 保温处理 30 min 的样品图谱。经比较发现, 400 °C 处理电镀镍金刚石的 XRD 图谱相较未热处理电镀镍金刚石的图谱, 金刚石和镍均出现了峰位蓝移。这是因为: 静压法合成的金刚石是立方结构, 其空间点阵是面心立方^[5], 非合金化的镍也是面心立方结构^[6], 对于立方晶系, 晶面间距为 $d_{hkl} = a / \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$, 其中 a 为晶格常数^[7], 对于同一个晶面族 $\{hkl\}$, 晶面间距 d 与晶格常数 a 成线性关系。X 射线衍射仪的衍射几何原理满足布拉格关系, 即 $2d\sin\theta = n\lambda$, 其中 d 为晶面间距, θ 是入射线或反射线与晶面的夹角, λ 为仪器所带靶材质的波长, n 为整数^[7]。当温度升高后, 晶体膨胀, 晶格常数 a 增加^[8], 相对应的面间距 d 也增大, 对于同一个 n 、 λ 来说, 面间距 d 增大, $\sin\theta$ 必定减小, 则 θ 角减小, 表现在 XRD 图谱上, 即为峰位蓝移。

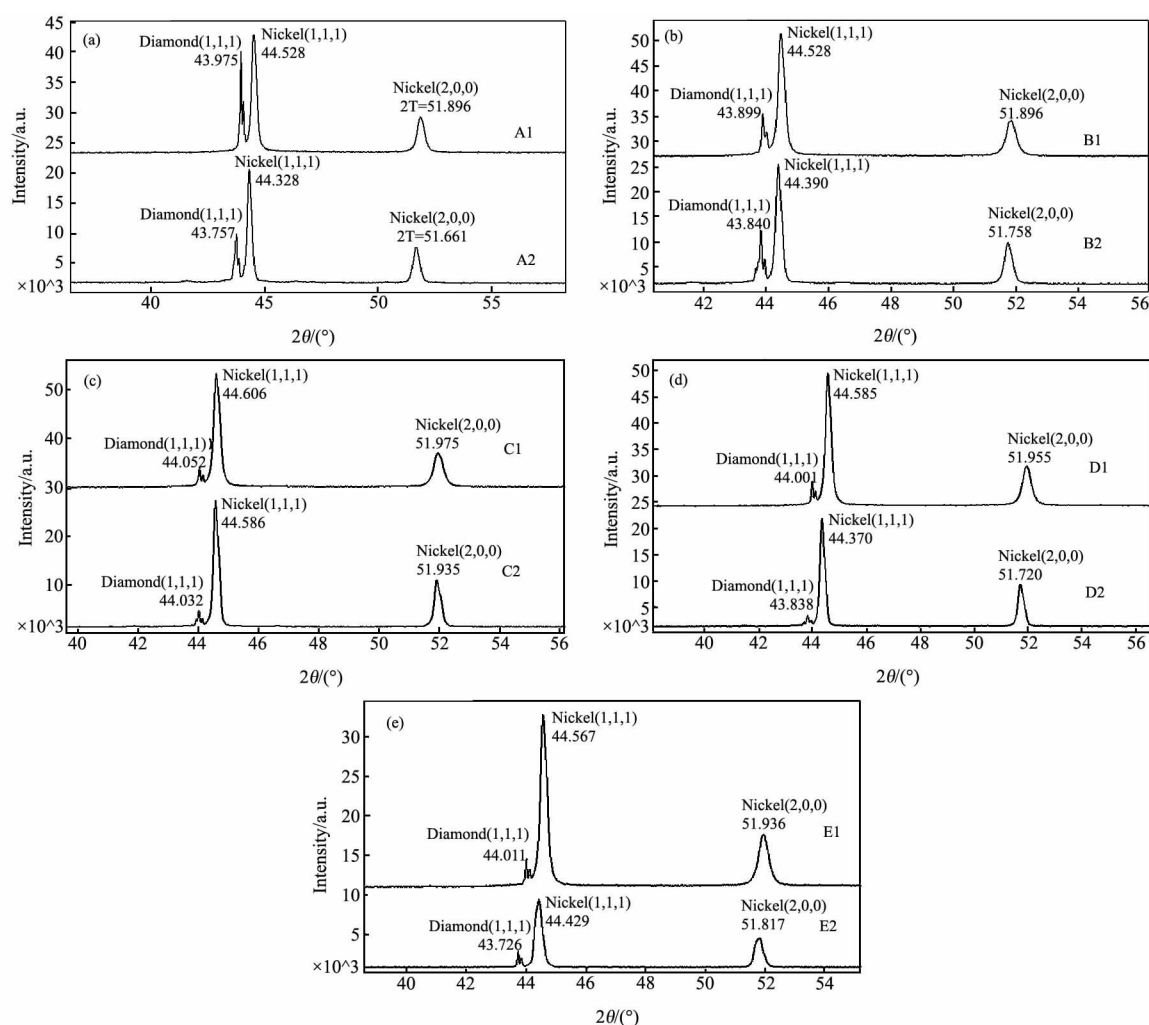


图 5 电镀镍金刚石增重率 20% (a)、增重率 30% (b)、增重率 40% (c)、增重率 50% (d)、增重率 60% (e) 的 XRD 图谱

Fig. 5 XRD patterns with 20% (a), 30% (b), 40% (c), 50% (d), 60% (e) rate of weight gain diamond

3.3 抗压强度分析

对电镀金刚石镀层增重率不同的样品进行抗压强度检测, 表 2 给出每种样品 40 颗热处理前后金刚石单颗粒抗压强度的平均值。

表 2 电镀金刚石不同增重率的平均抗压强度值

Table 2 The average compressive strength of diamond with different rate of weight gain

Sample number	The rate of weight gain	The average compressive strength before heat treatment/N	The average compressive strength after heat treatment/N
A	0	13.975	13.5
B	20%	26.8	27.15
C	30%	28.2	29.25
D	40%	28.825	33.3
E	50%	32.15	34.375
F	60%	33.95	36.725

图 6 中 1 是热处理后平均抗压强度曲线, 2 是热处理前平均抗压强度曲线, 可以看出, 不论是热处理处理前后, 电镀后金刚石的抗压强度比原始金刚石的抗压强度都有明显提高, 且金刚石的抗压强度随增重率的增加而增加。这是因为金刚石表面镀上一层镍层后, 金属以填隙、补平或包覆等方式, 消除或减少了金刚石表面的裂纹、气孔等缺陷, 减少了受力时的应力集中, 因此提高了金刚石的抗压强度^[9]。金刚石的增重率越高, 镀层对金刚石的包覆作用越强, 金刚石表面缺陷愈合得越好, 因而单颗粒金刚石的抗压强度增加的越明显; 热处理后的平均抗压强度比热处理前的平均抗压强度有略微增大, 这是由于镀层在加热的条件下发生了二次强化效应, 热处理消除了镀层中的氢原子, 降低了压应力和松弛力, 组织变得更加细密均匀^[10]。

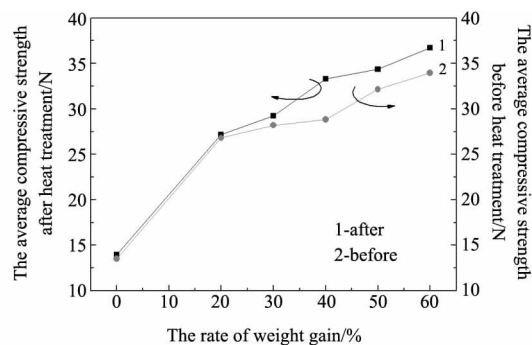


图 6 电镀金刚石增重率与抗压强度的关系

Fig. 6 The relation between rate of weight gain and average compressive strength

4 结 论

(1) 镀层粗糙度随电镀金刚石镀层增重率的增加而增大, 400 °C 的高温处理对电镀金刚石的表面形貌不会造成影响。

(2) 400 °C 处理 30 min 的电镀金刚石样品较未热处理样品的 XRD 图谱, 金刚石和镍均出现了峰位蓝移的现象。

(3) 通过电镀方法制得的不同增重率的金刚石样品, 平均抗压强度相较未镀覆金刚石有很大提高, 且平均抗压强度随镀层增长率的增加而增大; 经 400 °C 处理的同等增重率电镀金刚石较热处理前有略微增大。

(4) 本实验所用滚镀装置装卸简单、操作方便、费用低廉、实用性强, 适用于工业生产。

参 考 文 献

- [1] 关长斌, 于金库, 孙丽君. Ni-P 合金镀层对人造金刚石性能的影响[J]. 表面技术, 1994, 16(1): 13-15.
Guan C B, Yu J K, Sun L J. Effect of Ni-P Alloy Coating on Properties of Synthetic Diamond[J]. *Plating and Finishing*, 1994, 16(1): 13-15 (in Chinese) (in Chinese).
- [2] 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.
Chen C, Peng F, Zhang M G. Well-proportioned Electrodeposition on Diamond Grains[J]. *Surface Technology*, 2006, 35(1): 40-43 (in Chinese).
- [3] 高涛, 彭伟, 姚春燕. 金刚石表面处理的应用和发展[J]. 金刚石与磨料磨具工程, 2004, 141(3): 6-9.
Gao T, Peng W, Yao C Y. Application and Progress of Diamond Surface Treatment[J]. *Diamond & Abrasives Engineering*, 2004, 141(3): 6-9 (in Chinese).
- [4] 霍苗, 杨建桥. 复合电镀镍-金刚石工艺及其故障处理[J]. 电镀与环保, 2010, 30(3): 10-11.
Huo M, Yang J Q. Process and Fault Handling of Nickel-Diamond Composite Coating[J]. *Electroplating & Pollution Control*, 2010, 30(3): 10-11

- (in Chinese) .
- [5] 方莉俐. 大面积自支撑金刚石-金属复合膜的电铸研究及其应用[D]. 郑州: 郑州大学博士学位论文, 2006.
- [6] 米远祝, 刘应亮, 肖勇, 等. 溶液热制备条件对镍晶体结构的影响[J]. 无机化学学报, 2005, 21(4): 603-606.
Mi Y Z, Liu Y L, Xiao Y, et al. Effect of Solvothermal Reduction Process on Crystal Phase of Nickel [J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry* 2005, 21(4): 603-606(in Chinese) .
- [7] 周玉. 材料分析方法[M]. 北京: 机械工业出版社, 2010.
- [8] 师瑞霞, 杨瑞成, 周春华, 等. 余氏理论中晶格常数与温度的关系[J]. 山东大学学报, 2004, 34(5): 5-8, 98.
Shi R X, Yang R C, Zhou C H, et al. The Relationship between Lattice Constants and Temperature in EET [J]. *Journal of Shandong University*, 2004, 34(5): 5-8(in Chinese) .
- [9] 全奎, 徐恩霞, 辛荣生, 等. 金刚石表面化学镀镍工艺[J]. 材料保护, 2000, 33(2): 19-23.
Tong K, Xu E X, Xin R S, et al. The Technology of Electroless Ni Plating on Diamond Surface [J]. *Materials Protection* 2000, 33(2): 19-23(in Chinese) .
- [10] 李颖, 李恋晓, 邵文俊, 等. 电刷镀镍基纳米金刚石复合镀层制备工艺的研究[C]. 功能材料, 2010, 115-117.
- [11] 桂阳海, 东方红, 牛连杰, 等. 化学复合镀制备 Ni-P-SiC 包覆立方氮化硼的机理研究[J]. 人工晶体学报, 2011, 40(4): 953-957.
Gui Y H, Dong F H, Niu L J, et al. Mechanism of Ni-P-SiC Coating cBN Abrasives by Electroless Composite Plating [J]. *Journal of Synthetic Crystals* 2011, 40(4): 953-957(in Chinese) .
- [12] 姚怀, 祝要民, 朱广林. pH 值对金刚石表面化学镀镍的影响[J]. 人工晶体学报, 2012, 41(6): 1629-1633.
Yao H, Zhu Y M, Zhu G L. Effect of pH Value on the Electroless Nickel Plating on Surface of Diamond [J]. *Journal of Synthetic Crystals* 2012, 41(6): 1629-1633(in Chinese) .

· 信 息 ·

青岛能源所开发出新型太阳能材料

新型钙钛矿型太阳能电池因成本低廉、光电性能优异, 获评为 2013 年世界十大科学突破, 被认为将促进光伏能源产业产生革命性改变, 有望真正使太阳能发电走向平民化时代。

日前, 中国科学院青岛生物能源与过程研究所先进储能技术中心(青岛储能产业技术研究院) 逢淑平博士领导的研究小组成功开发出新型钙钛矿型太阳能材料($\text{NH}_2\text{CH}=\text{NH}_2\text{PbI}_3$)。该材料因其具有良好的热稳定性和光电转换性能, 在低成本柔性太阳能储能领域(如光伏大棚等) 有着广阔的应用前景, 相关工作发表在 *Chemistry of Materials* 杂志, 得到国际同行的高度评价。

该研究小组正在对钙钛矿材料和器件进行进一步优化, 通过减小晶体内晶格、位错缺陷浓度, 提高载流子的扩散距离; 通过晶界钝化手段, 降低晶界的缺陷能级对载流子的捕获作用, 从而实现光电转换效率的进一步提升。在平面电池结构中, 该材料 11.3% 的光电转换效率已达到该器件结构的世界领先水平。

研究小组还在非铅的环境友好型钙钛矿光电转换材料设计与制备及其器件应用取得新进展。在此基础上采用原子层沉积(ALD) 技术和卷对卷(ROLL TO ROLL) 技术探索制备出低成本、大面积、柔性、高效太阳能电池, 将极大地满足青岛乃至山东地区对低成本柔性光伏大棚等的需求。

(来源: 中国科学院青岛生物能源与过程研究所)