

综述与专论

金刚石复合镀层的研究现状

吕正茂,李成明,吕反修

(北京科技大学材料科学与工程学院,北京 100083)

[摘要] 综述了化学复合镀、复合电沉积法制备金刚石复合镀层的研究现状。阐述了复合镀层制备的机理,应用及制备中存在的主要问题,并为今后的研究提出了建议。

[关键词] 金刚石复合镀层;化学镀;复合电镀;纳米金刚石复合镀层

[中图分类号] TQ153

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2003)06-0001-03

Study on Composite Coatings With Diamond

LV Zheng2mao, LI Cheng2ming, LV Fan2xiu

(Inst. of Material Science and Engineering, Beijing Univ. Science and Technology, Beijing 100083, China)

[Abstract] This paper summarized on electroless and electrodeposited composite diamond coatings, and expatiated the theory of coatings preparation, and pointed the main problem of application. The suggestions for the further study are given.

[Keywords] Composite coatings with diamond; Electroless; Electrodeposition; Composite coatings with nanodiamond

0 引言

工业上应用的材料经常是根据对强度的要求来选用的,但其表面性能,例如耐磨损性、抗腐蚀性、耐擦伤性、导电性不一定能满足要求。因此,需要选择不同的镀层以满足表面性能的要求。镀层的制备可通过机械镀、摩擦电喷镀、流镀、激光镀、浸镀、电泳涂装、复合电镀等技术来实现^[1]。

近年来,高速发展起来的复合镀层以其独特的物理、化学、机械性能成为复合材料的新秀,得到广泛的关注,并已经被公认为一种生产技术。复合镀层是通过金属电沉积或共沉积的方法,将一种或数种不溶性的固体颗粒、纤维均匀地夹杂到金属镀层中所形成的特殊镀层。以超硬材料作为分散微粒,与金属形成的复合镀层称为超硬材料复合镀层。文中介绍的金刚石复合镀层就属于这一类^[2,3]。金刚石复合镀层的制备方法主要有化学复合镀和复合电沉积法。

1 金刚石颗粒与金属离子共沉积机理

在复合镀液中加入的金刚石颗粒具有很强的化学稳定性,施镀过程中它不参与任何化学反应,只是与化

学(电化学)反应产生的金属离子共同沉积在基体的表面上。故化学镀和电沉积复合镀层都可用相同的机理来解释。

在研究复合电镀共沉积过程中,人们曾提出3种共沉积机理,即机械共沉积、电泳共沉积和吸附共沉积。

目前较为公认的是由N. Guglielmi在1972年提出的两段吸附理论^[4]。Guglielmi提出的模型认为,镀液中的微粒表面为离子所包围,到达阴极表面后,首先松散地吸附(弱吸附)于阴极表面,这是物理吸附,是可逆过程。其次,随着电极反应的进行,一部分弱吸附于微粒表面的离子被还原,微粒与阴极发生强吸附,此为不可逆过程,微粒逐步进入阴极表面,继而被沉积的金属所埋入。

该模型对弱吸附步骤的数学处理采用Langmuir吸附等温式的形式。对强吸附步骤,则认为微粒的强吸附速率与弱吸附的覆盖度和电极与溶液界面的电场有关。王森林等^[5]研究耐磨损性镍2金刚石复合镀层的共沉积过程,结果表明:镍2金刚石共沉积机理符合Guglielmi的两步吸附模型,其速度控制步骤为强吸附步骤。

到目前为止,复合电沉积和其它新技术、新工艺一

[收稿日期] 2003-08-21

[作者简介] 吕正茂(1978-),男,山东滕州人,在读硕士生,从事复合电镀纳米金刚石镀层的制备及其性能的研究。

样,实践远远地走在理论的前面,其机理的研究正在不断的发展之中。

2 金刚石复合镀层的制备及应用

2.1 化学复合镀金刚石

化学镀是不外加电流,在金属表面的催化作用下经控制化学还原法进行的金属沉积过程。在镀液中加入不溶性微粒,使之与金属共沉积,即可得到复合镀层。化学复合镀不需电源和辅助阳极,不受基体材料形状的影响,可在材料的各部位均匀沉积,镀层致密硬度高,以及自润滑性、耐热性、耐腐蚀性和特殊的装饰性。在航空、机械、化工、冶金及核工业等方面有广泛的应用。

复合化学镀镍镀层的性质随着选用微粒种类不同而异。金刚石有多种类型,大致可分为两类:单晶和多晶。制备复合材料所选用的金刚石类型取决于复合材料的最终用途。单晶金刚石适用于研磨和磨削,因其表面特征是具有尖锐的边角。金刚石锉和砂轮等是用复合镀层作为功能面,易采用天然单晶金刚石。耐磨的复合材料不能含有单晶金刚石,因其粗糙的表面易磨损配对面,一般采用爆炸法人造多晶金刚石。

化学镀镍-多晶金刚石复合材料具有良好的表面防护和抗擦伤性能。薄层的化学镀镍-金刚石作为中间层可以提高镍铬电镀沉积物的抗腐蚀性,是最早镀制的化学镀复合材料之一,现在此种镀层则主要用于抗磨。表1是Taber实验机测定金刚石镀层耐磨性结果^[6],较对比试样硬铬高4倍,也优于工具钢及硬质合金。

表1 化学镀镍P金刚石耐磨性

材料	磨损率 $10^4 \times (25.4\mu\text{m})^3/\text{Pl000r}$	相对于金刚石
化学镀镍($3\mu\text{m}$)多晶金刚石(20%~30%)	1.159	1.00
电镀硬铬	4.699	4.05
工具钢(RC60)	12.815	13.25
硬质合金(88WC,12Co)	2.746	2.37

国内有不少学者都研究过化学镀金刚石复合镀层。吴玉程等^[7]研究表明在镍磷合金沉积溶液中加入金刚石颗粒(平均尺寸 $14\mu\text{m}$),可以明显的强化镀层,提高耐磨性能。王正等^[8]研究表明金刚石复合镀层除

了硬度高,耐磨性好之外,还具有优良的导热性和耐腐蚀性,因此可以大幅度提高铸造模具和冷加工模具的使用寿命。张信义等^[9]研究表明热处理工艺对Ni2P2金刚石($<1\mu\text{m}$)化学复合镀层结构及性能的影响,研究表明复合镀层在镀态具有非晶态特征,镀层在300开始晶化,在200~400镀层有良好的耐磨性能。

2.2 复合电镀金刚石

用电镀的方法将金刚石固结在金属镀层中得到金刚石复合镀层。在实际工作中,金属镀层起结合剂的作用,金刚石起主要作用。

我国金刚石电镀制品是与树脂结合剂和青铜结合剂金刚石磨具一起,于60年代发展起来的。后来逐渐开发了各种非磨削工具。现已形成了比较成熟的工艺。金刚石电镀制品现已广泛的应用在机械加工业、电器电子工业、光学玻璃工业、地质钻探工业、建筑工业、工艺美术及日用品工业。起着不可替代的作用。

电镀金刚石复合镀层在新领域的应用也是现在研究的热点。于金库等^[10]研究表明复合电刷镀金刚石制造工艺简单,得到的镀层硬度耐磨性良好,具有广泛的工业应用前景。余焜等^[11]对银基金刚石复合镀层的性能进行了研究,其研究表明复合镀层中金刚石含量越高,粒径越小,其磨损率越小,接触电流较大时效果更明显,从而提高了接触头的使用寿命及其耐大接触电流的能力。李云东等^[12]提出了一种能很好的适应电镀金刚石工具要求的新型镀层镍钴锰三元合金镀层。研究结果表明,镍钴锰三元合金镀层具有比镍钴或镍锰镀层更高的综合机械性能和低得多的钴含量,更适用于制造电镀金刚石工具,是一种有发展前途的更新替代镀层。王维等^[13]针对硬齿面齿轮加工中的刮削,磨削等加工方法中存在的问题,提出了在滚齿机上用金刚石镀层蜗杆珩轮强制珩磨硬齿面的新方法。结果表明工具加工表面质量好,加工效率高。周振君等^[14]将金刚石复合镀层应用到柔性磨具上,结果表明复合镀层提高了磨具寿命及磨削效率。此外,用复合镀法制造的高硬度的梯度功能材料,如Ni2金刚石、Co2金刚石已经成功的在航空航天领域得到了应用。

2.3 复合镀纳米金刚石

复合镀早期添加的金刚石大多是微米级的。随着纳米材料与纳米技术研究的不断深入,把纳米级的金刚石微粒引入到复合镀层中已成为复合镀发展的新趋势。

纳米金刚石具有超微粒子的一般性质,如体积效应、表面效应以及小尺寸量子效应等。同时它还具有

金刚石的一般性质,如高硬度、高导热性、高弹性模量、高耐磨性、低的比热容与极好的化学稳定性。近年来,俄罗斯、西方各国竞相研究开发纳米金刚石工业产品,并在复合镀层、研磨、抛光、润滑、高强度树脂和橡胶等领域得到了广泛的应用,我国也有多家单位从事这方面的研究^[15]。

纳米金刚石兼备超硬材料和纳米颗粒的双重特性。具有减磨耐磨,自润滑性,在刀具、研磨、复合镀、润滑、摩擦等方面,都会有广泛的应用^[16]。特别是对于精密仪器、高光洁度表面精细加工用刀具等方面纳米金刚石具有其它材料无法比拟的特性^[17]。表2列出了有铬2纳米金刚石镀层零件的使用期限与普通表面硬化方法的对比数据。

表2 铬2纳米金刚石镀层零件与普通表面硬化方法
零件的使用寿命对比

零件	普通硬化法	铬2纳米金刚石镀层对比
锯条	淬火	4~8倍
用于深度冷压		
延金属的磨具	渗铬	2.5~4.0倍
丝锥	淬火	4~5倍
钻头(用于玻璃钢)	淬火	10~30倍
扩孔钻	淬火	50倍
手术刀	淬火	11倍
牙钻	渗铬	5~12倍
内燃机配气缸	渗铬	2.0~2.5倍
摩托车内燃机气缸	渗铬	2~3倍
锉	淬火	2.5~4.0倍

此外,纳米复合镀在电接触材料中也大有发展前途。吴元康等^[18]使用纳米金刚石颗粒来增强银基镀层,降低了电磨损率,提高了电触头的使用寿命及耐大电流强度的能力。国内在该领域的研究尚在探索起步阶段。加快这方面的研究并尽快将其投入使用,不论对国防和民用都具有重要意义。现在研究中存在的主要问题有:

(1) 纳米金刚石在镀液中的分散。纳米级金刚石粉现在主要是由爆炸法制备。平均粒径4~10nm。复合电镀要求将金刚石粉均匀的分散在镀液中,按照胶体分散体系的定义(半径为 $10^{-9} \sim 10^{-7}$ m),此时镀液应为胶体分散体系。溶胶中胶团的结构较为复杂,从真溶液到溶胶是从均相到开始具有相界面的超微不均匀相,且由于分散相的颗粒小,表面积大,其表面能也高,这就使得胶粒处于不稳定状态,它们有相互聚结起来变成较大的粒子而聚沉的趋势。实验表明掺有金刚

石微粉的镀液其团聚情况严重^[19],且得到的镀层中,纳米级金刚石粉团聚情况也很严重,这很大程度上影响了纳米金刚石粉在实际中的应用。

(2) 分散剂及分散方法的选择。由于纳米金刚石粉在镀液中极易发生粒子团聚,影响其实际应用效果。因此,将粉体分散在介质(镀液)中制成高稳定性,低粘度的悬浮体显得尤为重要。金刚石在镀液中有些团聚是由物理上的键合(如范德华力)引起的,称为软团聚;有些是由化学上的键合(如氢键)引起的团聚,称为硬团聚。打开软团聚的方法有多种,如:机械搅拌、磁力搅拌、气体搅拌、超声波分散等。对于硬团聚,除使用上述方法外,还必须针对它们的键合类型进行特殊处理。要解决纳米金刚石粉在镀液中的分散问题,最有效的方法是对粉体的表面进行表面改性处理^[20]。其中表面活性剂的选择和分散方法的设计尤为重要。现有的资料表明^[21],阴离子型表面活性剂(如十二烷基硫酸钠)可较好的提高纳米金刚石粉在镀层中的含量。但效果还不令人满意。为提高复合镀层中纳米金刚石的含量,仍需进一步研究不同的镀覆工艺和摸索有效的表面活性剂。

3 结束语

金刚石复合镀层发展至今,已取得了长足的进步,并在很多领域得到了广泛的应用。随着研究的进一步深入,相信将会取得更大的进展,以满足工业发展的需要。

[参考文献]

- [1] 范玉殿等译. 表面改性技术[M]. 北京: 清华大学出版社, 1992.
- [2] 郭鹤桐, 张三元. 复合镀层[M]. 天津: 天津大学出版社, 1991.
- [3] Marco Musiani, Electrodeposition of composite : an expanding subject in electrochemical materials science [J], *Electrochimica Acta*, 2000, 45:3397~3402.
- [4] 陈亚. 现代实用电镀技术[M]. 北京: 国防工业出版社, 2003.
- [5] 王森林, 曹学功. 镍-金刚石复合电镀的研究[J]. 华侨大学学报, 1998, 19(14):354~357.
- [6] 姜晓霞, 沈伟. 化学镀理论及实践[M]. 北京: 国防工业出版社, 2000.

(下转第10页)

面漆,要长期接受紫外线照射和大气腐蚀,因此对其物理机械性能要求较高,从目前应用情况来看,红外涂料存在的主要问题是涂层的物理机械性能和附着力偏低,所以红外隐身涂料仍处在研制之中。

3 陆军地面武器装备应用雷达隐身涂料的技术现状和存在问题

雷达吸波涂料是一种能够吸收电磁波、降低目标雷达特征信号,使其具有难以被发现、识别的功能性材料,是实现武器装备雷达隐身的主要途径之一,也是对军事设施进行隐身化改造的重要技术措施。它是由吸收剂和粘接剂组成,其中,吸收剂不仅要在尽可能宽的频带内具有优良的吸波性能,而且吸收剂的重量和涂层的厚度应控制在允许的范围内,即具有“薄、轻、宽”的特点,因此吸收剂是雷达吸波涂料研究的基础。其次是粘接剂,它决定了吸波涂层的物理机械性能和施工性能。国外对雷达吸波涂料的研究和应用都非常广泛,如美国的 F-117、B-2,俄罗斯的 T-72、T-80等。国内对吸波涂料的研究起步较晚,经过 15 年的发展,研制的吸波涂料近几年也在陆军地面武器的新型号上开始应用,如 XXX 坦克、XXX 重弹发射车等。从应用情况来看,都存在不少问题,其中最主要的是涂层物理机械性能偏低,产品单一,没有隐身效果验证措施等。

4 结论

(上接第 3 页)

- [7] 吴玉程,叶敏,范文芳,等. 化学镀镍基金刚石复合材料涂层的制备与性能研究[J]. 材料科学与工艺,1999,7(3):97~100.
- [8] 王正,任晨星,徐向俊. 金刚石复合镀层的研究[J]. 腐蚀与防护,2001,22(7):283~286.
- [9] 张信义. 热处理对 Ni₂P₂金刚石复合镀层结构及性能的影响[J]. 热加工工艺,1996,3:32~33.
- [10] 于金库,赵玉成,高聿为,等. 复合电刷镀 Ni₂金刚石的工艺研究[J]. 金刚石与磨料磨具工程,2001,2:7~9.
- [11] 余焜,施智祥. 银基金刚石复合镀层的性能研究[J]. 功能材料,2001,32(2):169~171.
- [12] 李云东,江辉,李根生,等. 电镀金刚石工具中新型镀层的研究[J]. 材料保护,2002,12,35(12):31~32.
- [13] 王维,许虹,郑鹏,等. 金刚石镀层蜗杆珩轮珩磨硬齿面齿轮的实验研究[J]. 组合机床与自动化加工技术,1999,8:28~30.

由于现代高技术战争实质上是一场信息战争,信息的获取和及时传递,对作战进程影响重大甚至决定战争结局。因此,隐身已成为作战保障的重要组成部分,它在现代战争中举足轻重的作用已被大量战争实践所证实,越来越引起世人瞩目。在海湾战争和科索沃战争中,伊拉克和南斯拉夫采用多种隐身措施对其武器装备、军事设施进行了周密、细致的伪装防护,有效地抵御了多国部队的空袭,证明了隐身是保存自己、掩盖作战意图和达到战斗突然性的重要手段,具有其它军事技术难以替代的作用。根据新时期军事发展战略,我军如何在现代和未来高技术战争中提高我军部队、武器装备和军事设施的防护能力及生存能力是伪装发展面临的一个重大课题。隐身技术研究涉及到物质的光学、红外、雷达波、热学和力学等特性研究,应用对象的目标特性研究和使用环境的背景特性研究,属于多学科交叉的综合性和边缘性研究领域。它的发展一直受到国内外的高度重视,研究取得很大突破。针对目前陆军地面武器装备应用隐身涂料存在的问题,作者认为应从以下几方面入手,加快隐身技术及工程化应用的研究进程。

(1) 研制吸波涂料、红外隐身涂料、迷彩伪装涂料系列化产品;(2) 开展多频谱兼容涂料研究,以满足涂层多功能化、智能化要求;(3) 加强隐身涂料的工程应用研究,使涂层物理机械性能达到陆军武器要求; 制定适合陆军武器要求的隐身效果评价标准。

- [14] 周振军,关长斌. 精磨用电镀柔性金刚石磨具的研究[J]. 磨床与磨削,1994,1:57~58.
- [15] 全毅,陈鹏万,恽寿榕,等. 爆轰合成超微金刚石及其在复合镀层中的应用[J]. 材料保护,1999,32(6):29~30.
- [16] Mandich N V,Dennis J K. Codeposition of nano~diamond with chromium[J]. Metal Finishing,2001,99(6):117~119.
- [17] 王先逵,赵彤. 精密特种加工是先进制造技术的重要发展方向[J]. 电加工与磨具,2002,1:1~4.
- [18] 吴元康,余焜,雄晓辉,等. 纳米金刚石织构粒子增强银基电接触复合镀层的研究[J]. 电镀与涂饰,2002,6,21(3):6~11.
- [19] 顾宝珊,纪晓春. 化学镀镍2磷2超微金刚石复合镀层初探[J]. 电镀与精饰,1999,21(5):9~11.
- [20] 黄辉,林志成. 表明活性剂在 Ni₂SiC 复合电镀中的作用及机理[J]. 材料保护,1997,30(1):14~16.
- [21] 相英伟,张晋远,金成海. 化学复合镀纳米金刚石粉的研究[J]. 材料工程,2000,4:22~25.