

文章编号: 1001-3849(2009)11-0014-03

# 磨削切削工具电镀 (Ni-Co-Mn)-金刚石复合镀层

杨瑞辰

(中国人民解放军第三五二二工厂, 天津 300161)

**摘要:** 介绍了复合电镀 (NiCoMn)-金刚石复合镀层工艺、溶液配方、设定思路以及镶嵌镀加工现场注意要点, 采用 (NiCoMn)-金刚石复合镀层的切削、磨削工具在磨削切削硬度高的石材时, 较目前普遍使用的 NiCo合金为基质金属耐磨性提高, 提供了镶嵌较高品级金刚石的基质金属在工具使用中匹配消耗, 延长使用寿命。NiCoMn合金镀层中  $w(\text{Mn})$  为 0.1% 以下时便可将合金中  $w(\text{Co})$  从 22% 以上降到 4% 左右, 节省了约 80% 价格昂贵的 Co。由于 Mn 的引入引起韧性变劣, 可通过添加剂满足 NiCoMn 合金对延展性的要求。

**关键词:** 复合电镀; (NiCoMn)-金刚石复合镀层; 延展性; 使用寿命

**中图分类号:** TQ153.2 **文献标识码:** A

## (NiCoMn)-Diamond Composite Coating Electroplating for Cutting and Grinding Tools

YANG Ruichen

(3522 Factory of the Chinese People's Liberation Army, Tianjin 300161, China)

**Abstract:** (NiCoMn)-diamond composite electroplating technology directions for producing the bath process design and notice points for the composite plating locale were introduced. Wear resistance of the cutting and grinding tools plated with the composite coating used for stone machining was higher than that of the tools with NiCo alloy cover. A composite plating cover containing a higher grade diamond (higher than MB6) was fabricated on the tools to prolong their life time. The content of Co in the cover was decreased from 22% to 4% when the content of Mn in the cover was low enough to 0.1%, and then 80% of cobalt could be saved. Since the toughness of the cover could be tuned down with addition of Mn, some special additives were used to improve the ductibility of the cover.

**Keywords:** composite electroplating; (NiCoMn)-diamond composite plating; ductibility; life time

## 引言

金刚石工具是在预先加工成型且形状各异的金属基体表面, 用复合电镀的方法镶嵌一层 (表镶) 或多层 (孕镶) 金刚石颗粒而制成, 如金刚石磨具和钻具。在生产现场将复合镀层中的基质金属称作胎

体, 最常用的为 Ni-NiCo-NiFe 和 NiMn 合金以及近年来引起重视的 NiCoMn 合金。胎体各具特性, 在制造复合电镀金刚石工具时对复合镀层的硬度、平整性、金刚石与基质金属间的结合力及使用寿命有很高的要求, 一般多采用  $w(\text{Co})$  为 30% 以下的 NiCo 合金做基质金属。

收稿日期: 2009-03-09 修回日期: 2009-04-06

作者简介: 杨瑞辰 (1941-) 男, 天津人, 中国人民解放军第三五二二工厂高级工程师 (已退休)。

$\text{NiCo}$ 合金胎体中的  $\text{Co}$  是以向镀液中添加  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  实现的, 为了保证胎体的韧性和其对金刚石的结合强度,  $\text{Co}$  的补充应控制在稳定范围内, 使镀层中  $w(\text{Co})$  在 22% 左右。在加工一些硬度较高的材料时选用品级较高的金刚石以提高磨削、切削能力。但往往出现因操作中磨屑的反磨削力增大造成胎体不能与金刚石匹配, 提早被磨损, 导致相当一部分金刚石颗粒脱落, 使工具工作效率下降以致提早报废。为此许多金刚石复合镀层制品从业者做了大量工作,  $\text{NiCoMn}$  三元合金胎体的引入是研究的一个方向。

## 1 两种基质金属的比较

含有极少量  $\text{Mn}$  的  $\text{NiCoMn}$  合金胎体的硬度相当于  $w(\text{Co})$  为 30% 的  $\text{NiCo}$  合金胎体, 但  $\text{Mn}$  的加入使胎体的延展性急剧下降, 在实践中采用  $d=3\text{ mm}$  圆钢按常规工艺方法孕镶二遍品级较高的 ( $\text{MBD}_8$ ) 金刚石颗粒,  $\text{NiCoMn}$  胎体的耐磨性和使用寿命较  $\text{NiCo}$  胎体有很大提高。但经敲击镀覆部位出现片状或块状的爆裂, 资料 [1, 2] 介绍加入韧化剂后胎体延展性得以改善, 基本上与多年使用的  $\text{NiCo}$  合金胎体相当, 能经受标准中规定的复合电镀金刚石镀层结合力的检验。对于改善胎体延展性的韧化剂其机理目前尚未获得确切的解释, 采用资料中推荐的  $\text{Ni}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  作韧化剂系进口产品, 且价格极高 (报价 1 370 元/kg), 于是自行合成韧化剂并按一定比例加入镀液中, 与  $\text{NiCo}$  合金镀液同时作同一工件镶嵌不同品级金刚石的对比试件。试件为  $d=3\text{ mm}$  钢十字端平头钻孔棒。控制胎体中  $w(\text{Co})$  为 23% 的  $\text{NiCo}$  合金和  $w(\text{Co})$  为 4%、 $w(\text{Mn})$  为 0.1% 的  $\text{NiCoMn}$  合金。分别在二种镀液内同时镶嵌  $d=125\sim150\mu\text{m}$  的  $\text{MBD}_8$  及  $\text{MBD}_6$  二个品级的金刚石, 采用完全一样的工艺制作。

根据用户在加工石材作对比表明: 在  $\text{NiCo}$  合金镀液中镀出的  $\text{MBD}_8$  品级试件钻削工具使用率较  $\text{MBD}_6$  品级试件钻削工具低近 20%, 而在后者钻削的磨屑中可见脱落金刚石颗粒, 工具上有凹陷部位。在  $\text{NiCoMn}$  合金镀液中镀出的  $\text{MBD}_8$  品级试件钻削工具使用率与在  $\text{NiCo}$  镀液中镀出的  $\text{MBD}_6$  品级的试件接近, 但随钻削的进行钻削速度变缓, 金刚石刃口被磨平,  $\text{MBD}_6$  品级试件钻削使用率较

$\text{MBD}_8$  试件高 30% 以上, 无金刚石脱落现象。由此可以认为  $\text{NiCoMn}$  合金胎体硬度高于  $\text{NiCo}$  合金胎体, 对金刚石的包覆能力及工具使用寿命满足了用户的要求。

$\text{Ni}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  因用量较大且制作又相当麻烦, 经实验选用了配方中的添加剂代替, 取得了同样的效果, 批量生产的工具供用户加工相应石材, 反馈信息表明与试验样件无异。

## 2 复合电镀 ( $\text{NiCoMn}$ ) 金刚石工艺

### 2.1 镀液配方与工艺条件

复合电镀 ( $\text{NiCoMn}$ ) 金刚石复合镀层镀液配方及工艺条件如下:

$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	260~270 g/L
$\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	8~10 g/L
$\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	1.0~1.1 g/L
$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	30~35 g/L
$\text{H}_3\text{BO}_3$	38~42 g/L
1,4-丁炔二醇 (BOZ)	0.6~0.8 g/L
糖精 (BSI)	1.2~1.5 g/L
烯丙基磺酸钠 (ALS)	0.8~1.0 g/L
丙烷磺酸吡啶盐 (PPS)	0.4~0.5 g/L
998A 稀土镀镍添加剂	0.4~0.5 g/L
添加剂 A	22~25 g/L
添加剂 B	2~3 g/L
$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_3\text{Na}$	0.10~0.15 g/L
$\theta$	43~45℃
pH	4.4~4.6
J	0.5~1.0 A/dm <sup>2</sup>

### 2.2 镀液组成及工艺条件的影响

1) 预镀、上砂及加厚镀采用同一溶液。

2) 开缸配制溶液中主要成分影响三元合金胎体金属含量, 只要准确依照消耗电量及时补加  $\text{Co}$  与  $\text{Mn}$  盐镀液较为稳定。

3) 阳极活化剂不宜用  $\text{NaCl}$  代替  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  以消除  $\text{Na}^+$  对镀层的不利影响。

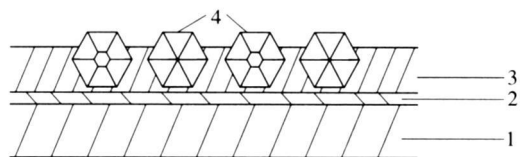
4) 由于磨料参与共沉积, 与一般电镀金属镀层对镀液分散能力、结晶细化及整平性能特别是镀层的延展性提出了更高的要求, 为此在使用 1,4-丁炔二醇及糖精为主的添加剂基础上, 经实验遴选了烯丙基磺酸钠与丙烷磺酸吡啶盐镀镍中间体加入镀液。

5) 稀土元素加入使镀层结晶致密细化, 利于提高镀层硬度, 整平性及镀液深镀能力明显提高, 这些特性符合复合电镀金刚石工具对胎体的需求, 选用了目前已工业化生产的 998A 稀土镍添加剂。

6) 由于 Mn 进入胎体带来的脆性增加是 (Ni-Co-Mn) 金刚石镶嵌镀能否工业化生产的关键, 极少量  $Mn [w(Mn) \leq 0.1\%]$  的加入提高镀层耐磨性与高品级金刚石同步磨耗, 延长了工具的使用寿命, 但 Mn 也使镀层脆性急剧增加, 配方中选用了某有机酸盐和无机酸改善胎体韧性, 从而保证延展性与  $w(Co)$  为 22% 以上的 Ni-Co 合金胎体相近。

7) H<sup>+</sup> 在复合镀液中很大程度上影响着镀层质量, 出于对镀液分散能力及镀层硬度考虑, 选用 H<sup>+</sup> 5.0~5.6<sup>[3,4]</sup>, 实践中发现 H<sup>+</sup> 4.4~4.6 较为适合, 沉积速度、镀层光亮程度及镀液维持正常使用周期都是理想的, 当槽液 H<sup>+</sup> 达 5.2 以上时, 不仅溶液易混浊且在埋砂法上砂时限制了  $\downarrow$  上限, 容易形成氢氧化镍沉淀粘附在受镀面上。

8) 阴极电流密度在预镀、上砂及加厚镀时不能一成不变, 预镀时可达 1.2 A/dm<sup>2</sup> 以上, 对于  $d_{\text{平均}} = 49 \mu\text{m}$  (270/325 粒度) 的金刚石上砂时  $\downarrow \geq 0.5$  A/dm<sup>2</sup>, 而加厚镀时出砂槽的初始阶段无论粒径大小也以  $\downarrow \geq 0.5$  A/dm<sup>2</sup> 为宜, 否则会将粘附不牢的金刚石颗粒被析出的氢气从砂层上吹落。由于金刚石颗粒在复合镀层的占位, 随着加厚时间的推移, 真实面积呈由大到小再渐而增大的变化 (见图 1), 故给电方式亦应适时调整, 使受镀工件在整个加厚镀过程中  $\downarrow$  尽量接近预设值。



1——基体; 2——预镀层; 3——加厚层; 4——金刚石。

图 1 加厚镀面积变化示意图

采用较低电流密度复合镀, 是获得结晶细化、工件能均匀受镀的条件。

### 3 复合镀中的三个关键步骤

#### 3.1 预 镀

复合电镀金刚石工具常用基体材料一般是普通碳钢、65Mn 钢和不锈钢, 其表面的物理机械性能往往是不均匀的, 为了保证镶嵌在胎体内的金刚石颗

粒在磨削压力作用下不致因受力不均刺插到基体表层引起整个复合镀层爆裂, 使部分金刚石颗粒从复合镀层中脱落, 所以在上砂前必须在基体上预镀一薄镀层, 依据待镶金刚石颗粒平均粒径, 选择相应的预镀层厚度, 如  $d_{\text{平均}}$  为 49  $\mu\text{m}$  的金刚石, 预镀层厚度为 3~5  $\mu\text{m}$ ;  $d_{\text{平均}}$  为 196  $\mu\text{m}$  的金刚石预镀层厚度以 10~15  $\mu\text{m}$  为宜。预镀的前处理视基体材质的不同工艺操作要求亦不一样, 在此不做赘述。需强调的是基体表面完全活化后带电入槽预镀是提高镀层结合力的保证。

#### 3.2 上 砂

一般加工玉雕的磨具钻具形状繁杂, 尺寸各异, 大都采用埋砂法, 给工具基体上粘上一层金刚石, 即将固定于夹具上的待镀件预镀后, 置于盛有金刚石, 溶液可以自由流通的非金属砂槽内, 在镀液中依金刚石的平均粒径, 电镀时间, 使金刚石被镶于工件表面, 一般掌握嵌入率达到 10% 左右即可, 嵌入率太低, 对金刚石的粘附欠牢, 加厚镀时易被吹落, 过厚则易“糊”活, 且往往会使磨粒搭桥架空, 在加厚镀时覆盖在工具上的金属镀层, 在磨削时将在该处造成爆裂。镶砂的  $\downarrow$  应依据金刚石平均粒径控制, 如金刚石颗粒  $d$  为 49  $\mu\text{m}$  的上砂  $\downarrow$  用 0.5 A/dm<sup>2</sup> 电镀 25~30 min; 金刚石颗粒  $d$  为 196  $\mu\text{m}$  的上砂  $\downarrow$  用 0.75 A/dm<sup>2</sup> 电镀 60 min 为常用, 以使金刚石尽可能单层均布于待镶工作部位。

#### 3.3 加厚镀

上砂完成后工件自砂槽内取出, 将表面浮砂轻轻冲至砂槽内, 立即带电转入镀液内进行加厚镀, 初始阶段用较低  $\downarrow$  施镀, 避免因析氢将粘附未牢的金刚石吹落或浮起, 随后依设定值逐渐提高  $\downarrow$  至接近金刚石平均粒径 40% 左右的厚度时, 应降低  $\downarrow$ , 镀层厚度达平均粒径 60% 左右时, 再渐次提高  $\downarrow$ , 依工件要求的包覆程度出槽, 即随实际受镀面积的增减调整  $\downarrow$ , 对于孕镶工具当嵌入率达到 55%~65% 时进行下一次上砂, 以保证叠加砂层的结合力。

### 4 镀液维护管理

#### 4.1 镀液中原料补加及工艺控制

根据消耗电量 (用安培小时计控制), 将 Co 盐和 Mn 盐按一定质量浓度配成的合剂与 BOZ、BSI、PPS、ALS 和 998A 按一定质量浓度配成的单一添加剂, 适时定量添加于镀液中, 随时保持镀液工作温度和 H<sup>+</sup>, 特别注意砂槽内镀液及时更新, 以保持与整槽镀液一致。

(下转第 21 页)

- assium fluoride in electrolytic solution on the structure and properties of microarc oxidation coatings on magnesium alloy [ J ]. *Applied Surface Science* 2005 252 (2): 345-351
- [ 18 ] Ding Jun, Jiang Jun, Hu Litan. Effects of sodium tungstate on characteristics of microarc oxidation coatings formed on magnesium alloy in silicate-KOH electrolyte [ J ]. *Trans. Nonferrous Met. SOC. China* 2007 17: 244-249
- [ 19 ] Zozulín A J, Barák D E. Anodized coatings for magnesium alloys [ J ]. *Met. Finishing* 1994 92 (3): 39-44
- [ 20 ] 黄伟九, 刘明. 镁合金微弧氧化涂层的摩擦学性能研究 [ J ]. *热加工工艺*, 2007 36(2): 44-46
- [ 21 ] Bañ Srñivasan P, Błkwet C, Diezel W. Dry sliding wear behaviour of plasma electrolytic oxidation coated AZ91 cast magnesium alloy [ J ]. *Wear* 2009 266(11-12): 1241-1247
- [ 22 ] Fanya Jip, Paul K, Chu Guidong Xu et al. Structure and mechanical properties of magnesium alloy treated by microarc discharge oxidation using direct current and high-frequency bipolar pulsing modes [ J ]. *Materials Science and Engineering A* 2006 435-436 123-126
- [ 23 ] Jun Jiang, Litan Hu, Jingcheng Hao. Characterization of microarc oxidation coatings formed on AM60B magnesium alloy in silicate and phosphate electrolytes [ J ]. *Applied Surface Science* 2007 253(10): 4490-4496
- [ 24 ] 王立世, 潘春旭, 蔡启舟, 等. 微弧氧化膜层对压铸镁合金拉伸性能的影响 [ J ]. *特种铸造及有色合金*, 2007 27(3): 165-167
- [ 25 ] Khan R H U, Yerdikhin A L, Pilkington T et al. Residual stresses in plasma electrolytic oxidation coatings on Al alloy produced by pulsed unipolar current [ J ]. *Surface & Coatings Technology* 2005 200 (5-6): 1580-1586
- [ 26 ] Nie X, Wilson A, Leyland A. Deposition of duplex  $Al_2O_3$ /DLC coatings on Al alloys for tribological applications using a combined microarc oxidation and plasma immersion ion implantation technique [ J ]. *Surface and Coatings Technology* 2000 121: 506-513
- [ 27 ] Matthews A, Leyland A, Wilson A. Plasma immersion ion implantation as a technique in duplex and hybrid processing [ J ]. *Vacuum* 2003 68 57-64

(上接第16页)

## 4.2 镀液维护与金刚石处理

1) 严防异金属离子特别是  $Cu^{2+}$  带入镀液, 镀液无需经常做除杂处理, 只要按使用周期过滤, 消除有机添加剂的分解产物与三价铁便可。

2) 定期化验主要成分并调整, 对于目前尚不做化验的添加剂可参照  $\rho(NH_4^+)$  及  $\rho(H_3BO_3)$  调整适量补加。

3) 新购入的金刚石应作吸磁处理, 将残留的磁晶吸出, 再用与该粒度接近的筛网将粗晶与细晶分出, 然后用碱液及酸液清洗, 并用水冲洗干净备用。过滤镀液清理落入槽内的金刚石可用  $H_2SO_4$  清除粘附其表面的杂质, 经水洗烘干吸除混在一起的镍渣然后作筛分处理, 分别保存在含有润湿剂的溶液内, 不可干态存放。

## 5 结 语

经过一年多生产, 复合电镀 ( $NiCoMn$ ) 金刚石工具的耐磨性与使用寿命已达到加工硬质石材的要求, 得到用户认可, 胎体内  $w(CO)$  从 22% 下降为

4.5%, 节省了 80% 的  $CoSO_4 \cdot 7H_2O$  镀液成分较  $NiCo$  合金镀液略为复杂。光亮剂及稀土添加剂对维持镀液整平性, 提高对金刚石包覆能力及辅助提高胎体硬度起着很大的作用。实践表明: 只要按正常维护镀液方法管理, 镀液工作是稳定的。解决胎体因  $Mn$  而导致的延展性变劣可加入适当添加剂改善, 这是实现  $NiCoMn$  三元合金基质金属用于复合镀的不可或缺前提。目前虽已投入正式生产, 但还有待时间的验证, 以发现新问题及寻求更进一步提高胎体延展性和使用寿命的途径, 不断扩大使用范围。

## 参考文献

- [ 1 ] 陈天玉. 镀镍合金 [ M ]. 北京: 化学工业出版社, 2007. 28-29 33 211
- [ 2 ] 郭鹤桐, 张三元. 复合电镀技术 [ M ]. 北京: 化学工业出版社, 2007. 289
- [ 3 ] 孙毓超, 刘一波, 王秦生. 金刚石工具与金属学基础 [ M ]. 北京: 中国建材工业出版社, 1999 327
- [ 4 ] 方啸虎. 超硬材料科学与技术 [ M ]. 北京: 中国建材工业出版社, 1998 232