

综述·专论

纳米晶多晶体金刚石超细微粉在表面技术中的应用

吴元康

(东南大学材料科学与工程学院, 江苏 南京 210096)

[摘要] 纳米晶多晶体金刚石超细精微粉是一种用动态法爆炸合成的金刚石,它与用静态法压机合成的单晶体金刚石不同,颗粒由纳米晶织构体组成,呈不规则形状,表面凹凸不平,而后者颗粒呈多面体单晶状,表面光滑,棱边平直。作为磨粒,多晶体金刚石具有更多的切削刃,切削效率高。作为复合镀层中的增强粒子,它与镀层金属的接触面更大、机械结合力更强,使用时不易剥落,优势明显。在国外,它广泛应用于硬质合金、人工晶体、玉石、红宝石、蓝宝石和钻石等各种材料的表面精细加工领域中,以及作为电镀和化学镀的增强相。

[关键词] 纳米多晶体金刚石;动态法合成;织构体

[中图分类号] TQ042;TQ153

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2007)06-0064-02

Nano-polycrystal Diamond Superfine Powders and Its Application in Surface Techniques

WU Yuan-kang

(Institute of Materials Science and Engineering, Southeast University, Nanjing 210096, China)

[Abstract] A sort of nano polycrystal diamond superfine powders was synthesized with an explosion shock method, one of dynamic ways. It is different with singlecrystal diamond which synthesized by static pressure way. The polycrystal diamond grains are composed of many nanon sized texture subcrystals. The grains have irregular shapes and their surfaces are rough; Nevertheless the singlecrystal diamond grains have regular polyhedra shapes and their surfaces are smooth. As a sort of grains, the polycrystal diamond has more cutting edges and so it has higher abrasive efficiency. As a sort of strengthen grains in composited electroplating and chemical plating, it has obviously superiority, for the touch area with the plating matel is more wide, the binding force is more powerful, so it was hardly stripped from the coatings. At aborad, usually it is used in fine grind and polich process on the surfaces of hard allowys, jades, sapphies, diamonds and many synthetic crystals, it is also used in electroplating and chemical plating as a sort of strengthen grains.

[Key words] Nano-polycrystal diamond; Diamond synthesized by a dynamic method; Diamond texture.

0 引言

人造金刚石微粒主要的生产方法目前有2种,它们都是通过高压和高温原理把石墨转变为它的同素异晶体——金刚石。目前用得最多的是压力机静压合成法,我国大多数人造金刚石颗粒就是用静压法合成的。由于颗粒大小不同,人造金刚石颗粒通常通过筛网来分级,以便用于不同的加工工艺中。另一种是动态法,即用炸药爆炸的能量产生高温(由摩擦而成)和高压来完成石墨向金刚石的转变^[1]。动态法合成的人造金刚石颗粒很小,一般是微粉级或精微级,国外还有一种纳米粉。二者合成的金刚石形态完全不同,静压合成的金刚石是单晶体;爆炸合

成的金刚石是多晶体,即使是1 μm 尺寸的颗粒,也是多晶体,它是由尺寸10~20nm的纳米晶体组成的^[2]。

静压合成的人造金刚石,根据粒度大小不同,经分级后可用于制造不同的磨具,如勘探用钻头;切割大理石和花岗岩用的圆锯片、磨砂轮、精磨片;用以镍为基体的电镀金刚石磨具等。最细的人造金刚石微粉,通常用作研磨和抛光,也有用作复合电镀层中的增强颗粒。动态合成的都是金刚石微粉或精微粉以及纳米级精粉,目前国外主要用作研磨和抛光膏及电镀层中增强颗粒。本文主要介绍动态合成金刚石精微粉粒子在表面工程中的应用,以及它与静压法合成粒子相比较在性能上的突出优势。

1 动态合成金刚石超细精微粉

1.1 动态合成的金刚石超细精微粉的结构形态

动态合成的金刚石是具有纳米级亚晶结构的多晶体。它可以分为2种:一种是具有纳米级等轴晶结构的超细微粉,主要是由多晶石墨体转变而成。北京中科院力学研究所生产的爆炸

[收稿日期] 2007-07-09

[基金项目] 江苏省应用基础研究基金资助项目(BJ95021)

[作者简介] 吴元康(1937-),男,江苏南京人,教授,研究方向:表面技术。

超细微粉即属于这一种,粒度在200nm以下,是由更细的1~25nm等轴形亚晶构成的多晶体,其形态如同葡萄串(见其产品介绍说明书)。另一种是由单晶石墨片转变而成,由于单晶石墨片在合成时的滑移,常常形成多晶织构体粒子。颗粒大小根据石墨片大小而定,大的10~20 μm ,小的0~10 μm 。它们大都是由呈定向排列的10~25nm级织构晶粒组成的多晶体粒子,详见参考文献[2]。图1为动态和静态法人工合成的金刚石在电镜TEM中的外部形态,图1a为具有纳米结构的动态合成金刚石粒子,图1b为静态合成的金刚石单晶体。图2为动态合成的金刚石的X射线衍射曲线,图2中衍射峰宽较大的宽度也显示了纳米亚晶粒的明显特征^[3]。

从图1a和图1b的TEM照片比较可知,静态法合成的单晶金刚石具有光滑、表面平直的棱边和几何状多边形形状,而动态合成的金刚石具有更多的亚晶条和孔隙,其边缘呈凹凸不平的形状。

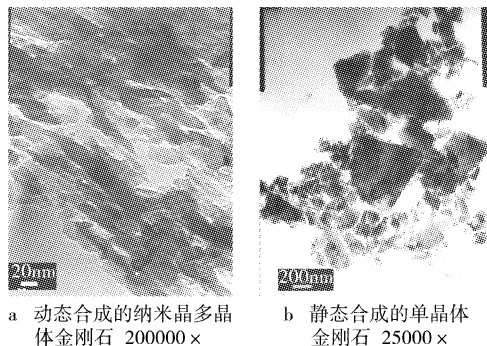


图1 金刚石微粒在电镜(TEM)中的形态

Figure 1 TEM micrographs of diamonds used in composited coatings

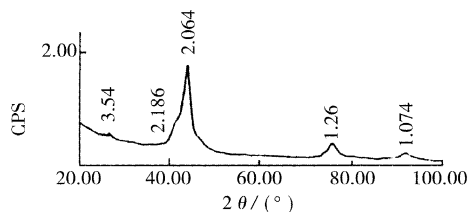


图2 爆炸合成的金刚石X射线衍射谱

Figure 2 X-ray diffraction pattern of diamond synthesized by an explosion method

1.2 动态法合成人造金刚石超细微粉的性能

动态法与静态法合成的人造金刚石同天然金刚石一样具有立方金刚石结构。此外,动态法合成的金刚石还有一种六方结构(见图2的2.186衍射峰),其每一个碳原子同相邻碳原子的距离都是一样的,这样要破坏碳原子间的共价结合是很困难的。因此金刚石是迄今地球上存在的最硬物质,它可轻易在我们熟知的玻璃、瓷器和各种宝玉上划痕和雕刻加工。

由于动态法合成的金刚石是多晶体,它不像单晶体金刚石那样致密、透明和无晶体缺陷,而是在颗粒内含有更细小的纳米级亚晶。这样,亚晶界、晶内位错和孔隙等晶体缺陷就使得动态法合成的金刚石抗压强度比单晶金刚石低。其中具有定向排列纳米晶的多晶体金刚石强度更低,更易在磨削加工(研磨)工艺过程中压裂。但是,这种看起来的缺点却在某些高技术产品的研磨加工中展示了它独特的优越性。

2 金刚石颗粒在表面工程中的应用简介

2.1 金刚石粒子在电镀和化学镀层中的应用

在工业中单独使用金刚石粒子较难,常见的是用同金属粉一起烧结和树脂粘接的方法制成工具,采用电镀和化学镀的工艺形成金属和金刚石复合镀层的工艺则是用得最普遍、最有效的工艺之一,已有几十年的发展历史了。常见的是在电镀液中置入金刚石粉粒进行复合电镀,在镍基金属中均匀分布了许多金刚石颗粒(约10%),制成各种磨具(钻头、金刚石滚轮、什锦锉等),这些工具早已在工业中得到应用。

2.2 金刚石的真空镀膜

由于所用的金刚石增强粒子都是静压合成的单晶体,它们同基体金属(如镍)的结合是纯粹的机械结合,使用时金刚石粒子很容易从基体金属中剥落,使工具的使用寿命降低。近年来,金刚石真空镀膜中的真空物理气相镀(PVD,包括真空蒸发镀、真空溅射镀和真空离子镀等)、真空化学气相镀(CVD)和真空微蒸发镀都发展较快,目的是提高金刚石与基体金属间的结合力,减少金刚石在磨削使用时的剥落^[4]。

3 金刚石微粉在表面工程中的应用

用静态法合成的人造金刚石通过颗粒筛分,最后成为细粉料。通常粒径在54 μm 以下的粉状金刚石称为微粉,粒径小于5 μm 的称为精微粉,粒径小于1 μm 至毫微米的称为纳米级超精微粉^[4]。图1显示了动静两态合成的纳米级超精微粉形貌。

3.1 研磨膏的应用

市场上有通过自然沉降法和离心沉降法分级后的金刚石各级微粉和各种研磨膏,根据国标GB6966-86标准分为主系列8级、补充系列10级,共18级品种,粒度大小级别互有交叉。但目前仍有工厂延用1979年的老标准12级,如W2即粒径小于2 μm 。我国市场主要应用静态法合成的单晶微粉,而国外市场还常用动态法合成的多晶微粉。单独用微粉来研磨,操作很难,粉粒易甩落,而制成膏剂就方便得多。通用的膏剂有油性研磨膏和水性研磨膏两种。油性研磨膏多用于硬质合金和超硬金属的研磨,水性研磨膏多用于非金属材料光学玻璃和硬宝石的研磨。水性研磨膏黏性小、研屑易排出,效率高,光洁度好。油性研磨膏黏性大,磨粒使用时间长,但磨屑不易排出。各有优缺点。

动态法合成的金刚石微粉通过球磨可获得平均粒径为2 μm 的精微粉,若球磨时间延长也可获得粒径小于1 μm 的纳米级超精微粉。动态合成的金刚石微粉晶内缺陷较多,为了提高使用时的抗压强度,通过球磨使强度低、空隙多的大颗粒,特别是长条形颗粒破碎成较稳定的等轴形颗粒,然后制成研磨膏。

国外使用者发现动态合成的多晶精微粉与单晶精微粉比较有以下优点^[5]:

1) 具有较强的研磨效率。因为该金刚石为多晶体结构、晶棱较多,每条晶棱都具有切削能力,把被磨材料的凸起部分切

(下转第69页)

- [23] Lackner J M, Waldhauser W, Ebner R, et al. Pulsed laser deposition of titanium oxide coatings at room temperature-structural mechanical and tribological properties [J]. Surface and Coatings Technology, 2004, 180/181: 585-590
- [24] Sharma A K, Thareja R K, Ulrike Willer, et al. Phase transformation in room temperature pulsed laser deposited TiO₂ thin films [J]. Applied Surface Science, 2003, 206(1-4): 137-148
- [25] 种法国, 赵景联. 微波水热晶化制备纳米二氧化钛光催化剂[J]. 高校化学工程学报, 2006, 20(1): 138-141
- [26] Caruso F. Studies on alkali thickening and film forming abilities of carboxylated polymer emulsion [J]. Chem Eur, 2000, 6:413
- [27] 宋秀芹, 张雪红, 王新, 等. 纳米结构 TiO₂/SiO₂ 的逐层自组装[J]. 化学学报, 2003, 9: 123-126
- [28] Seok S I, Joo Hyun Kim. TiO₂ nanoparticles formed in silica sol-gel matrix [J]. Materials Chemistry and Physics, 2004, 86(1): 176-179
- [29] Tao Nannan, Zhao Jingzhe, Guo Yupeng, et al. Preparation and characteristics of core-shell rutile titania/wallastonite at room temperature [J]. Materials Chemistry and Physics, 2004, 82(1): 58-62
- [30] Malitesta C, Tepore A, Valli L, et al. X-Ray photoelectron spectroscopy characterisation of Langmuir-Blodgett films containing TiO₂ nanoparticles grown by room-temperature hydrolysis of TiO (C₂O₄)₂²⁻ [J]. Thin Solid Films, 2002, 422(1/2): 112-119

(上接第65页)

除。在用1 μ m粒径的3种金刚石精微粉抛光硬质合金(WC-6%Co)时,在经过1min抛光后,动态多晶粉可磨去0.8 μ m,静态单晶粉只能磨去0.4 μ m,而天然单晶粉只磨去0.3 μ m。动态多晶粉的这种优势在硬度高的宝玉、宝石和光学镜面研磨过程中更为明显。而研磨较软的材料如3041不锈钢时,其切削能力优势并不明显。

2) 具有优质抛光效果。用1 μ m动态多晶精粉对蓝宝石抛光时,30s后,原曾用天然金刚石(15 μ m)抛光后表面留下许多道痕的宝石表面已基本没有了道痕。磨1min后,在放大350倍的显微镜下就找不到任何道痕了,但是用同样1 μ m大小的天然和人造单晶精粉去抛光,多长时间也消除不了原有的道痕。因为在微粉的各国国标分级中,允许有3%的大于该级别的微粉存在。如1 μ m的精粉,允许粗粒的最大尺寸为1.4 μ m。虽然只有3%,但由于单晶颗粒的抗压强度很大,在抛光的压力下会造成被抛面的几道刻痕。这样,中国的蓝宝石档次就上不去,外销就受影响。对于要求精度极高的天文望远镜镜头,其抛光质量的要求更高,能担当此项任务的当属动态合成的多晶金刚石粉。它在抛光受压时,其中3%的粗粒子因强度较单晶低,会被压碎成更小的粒子,新的裂面具有更多的锋利的切削棱。既保证了加工面质量,又提高了研磨切削加工效率。

3.2 电镀和化学镀中复合镀层表面的增强微粒

金刚石微粉作为增强相用于电镀和化学镀层可使产品耐磨性大为增强,这方面的应用已逐渐增多^[46]。但是国内应用的都是静态合成的单晶微粒,而单晶粒子的平滑表面、较规则的外形常使其同电镀基体金属间的机械结合不牢固,使用时很易剥落。用动态合成的金刚石精粉作电镀层的增强相,国外有所报道^[7],效果较好。国内迄今只有笔者1篇研究文章,介绍过用含有纳米晶织构的金刚石精粉来作银镀层的增强相^[8]。从图1a可知动态合成的微粉表面凹凸不平。在电镀银基复合材料表层中,它与银基体接触面大,接合牢固,使用时不会轻易剥落。我们在制作金相样品时发现单晶金刚石都剥落了,而纳米织构体金刚石都牢固接合在样品表面(详见文献[8])。2种金刚石微粒在银镀层中对电磨损率影响的试验结果比较,如图3所示。

试验表明,在各项电镀参数相同时,若电镀接触负荷电流相同,静态合成的单晶金刚石和银复合镀层比动态合成的多晶金刚石和银复合镀层的电磨损率大得多,在电接触电流较大时更明显。其机理主要是:

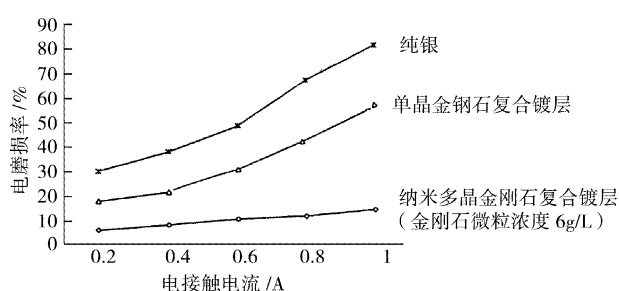


图3 两种金刚石微粒在银镀层中对电磨损率的影响
Figure 3 The influence of two sorts of diamonds on the electro-abrasive ratio of silver composite coatings

- 1) 多晶金刚石与基体结合强度大,使镀层整体硬度增加,耐磨性提高,减少了触头的机械磨损。
- 2) 金刚石粒子弥散分布在银基体上,使接触电弧由集中电弧变为分散细弧、减少了电磨损。
- 3) 金刚石优良的导热率,使触头散热快、熔蚀少^[4]。显然,多晶金刚石精微粒用作银基电接触镀层的增强粒子,具有良好的应用前景。

随着科学技术在我国的日益发展,相信动态法合成的纳米晶金刚石微粉将在材料的表面工程应用中得到开发与发展。

[参 考 文 献]

- [1] 吴元康. 爆炸法合成人造金刚石[J]. 人工晶体, 1984, 13(1): 41-45
- [2] 吴元康, 张谨平. 冲击合成金刚石中的纳米级多晶结构[J]. 磨料、磨具与磨削, 1994, 84(1): 10-14
- [3] 余焜. 材料结构分析基础[M]. 北京: 科学出版社, 2000. 184-189
- [4] 王光祖, 院兴国. 超硬材料[M]. 郑州: 河南科学技术出版社, 1996. 275-284, 293
- [5] Bergmann O R, Bailey N F, Coverly H B. Polishing performance of polycrystalline diamond produced by explosive shock synthesis [J]. Metallography, 1982, 15: 121-139
- [6] 郭鹤桐, 张三元. 复合镀层[M]. 天津: 天津大学出版社, 1991. 214-262
- [7] Archibald L C, E Belon P R. Electrocomposite a new opportunity for metal finishers [J]. Metal Finishing, 1992, 90(2): 512-519
- [8] 吴元康, 余焜, 熊晓辉, 等. 纳米晶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, 21(3): 6-11