doi: 10.3969/j.issn.1007-9289.2013.04.009

金刚石表面非均匀形核法包覆氧化铝的动力学*

张尚文,朱永伟,刘蕴锋,王 成,刘婷婷,李 军 (南京航空航天大学 机电学院,南京 210016)

摘 要:采用非均匀形核法在金刚石颗粒表面包覆了一层 Al₂O₃ 层,研究溶液 pH 值和 Al(NO₃)₃ 的滴加 量对其包覆率和覆层形貌的影响,分析其包覆的动力学方程。采用扫描电子显微镜(SEM)观察不同包覆阶 段颗粒表面的覆层形貌。结果表明:当 pH 在 4.5~5.5 范围内,pH 值越大,晶体长大系数越大,生长速率越快;溶液析晶过程受过饱和度影响,过饱和度越大,析晶驱动力越大。晶核孕育期受 pH 影响,滴加量相同的 条件下,当 pH 在 4.5~5.5 范围内,pH 值越大,晶核孕育期越短。

关键词:非均匀形核;Al₂O₃覆层;金刚石颗料;动力学方程;析晶驱动力;晶核孕育期 中图分类号:TG174.44 **文献标识码:A 文章编号:**1007-9289(2013)04-0060-06

Dynamics of Alumina Coating on Diamond Particles by Heterogeneous Nucleation

ZHANG Shang-wen, ZHU Yong-wei, LIU Yun-feng, WANG Cheng, LIU Ting-ting, LI Jun (College of Mechanical and Electrical Engineering, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016)

Abstract: Diamond particles with Al_2O_3 coating were prepared by using heterogeneous nucleation process. The effect of system pH and added amount of $Al(NO_3)_3$ on coating rate and its morphology were studied. Particle morphology was analyzed by scanning electron microscopy (SEM). The results show that in a certain range from pH 4.5 to 5.5, pH value affects the growth coefficient of crystal, the higher the system pH, the greater the growth coefficient. The crystallization process is related to the degree of supersaturation, the bigger the supersaturation of system, the greater the crystallization driving force. In a certain range from pH 4.5 to 5.5, higher pH is helpful for the nucleation process of alumina on diamond particles.

Key words: heterogeneous nucleation process; Al₂O₃ coating; diamond particles; dynamic equation; crystallization driving force; nucleation incubation period

0 引 言

人造金刚石表面存在较多缺陷,在空气中加 热到 600 ℃时就开始氧化,降低了其使用寿 命^[1-2]。通过在金刚石表面镀覆金属的方法来提 高金刚石抗氧化性能。同时,该工艺也可以增加 金刚石工具中磨粒与结合剂之间的结合强度。镀 覆 Ni、Cu 的金刚石只适用于树脂结合剂金刚石 砂轮,镀钛金刚石适用于制备金属基金刚石工 具^[3-6]。上述镀层并不适用于陶瓷金刚石工具和 树脂研磨工具。研磨过程中,金刚石磨粒的受力 状况远好于金刚石锯片和金刚石砂轮,磨料颗粒 表面的金属镀层虽可增强磨粒与基体之间的结合 力,但大大降低了磨粒的锋利度,另外,钝化后的 磨粒如果无法及时脱落,会影响其修正过程。

液相化学沉积法具有独特的原理,且工艺和 设备简单,成本低廉,因而可以实现包覆厚度可 控。液相化学沉积法主要包括化学镀法^[7]、非均 匀形核法^[8]、超声化学法^[9]以及非均匀凝相法^[10]

收稿日期: 2013-05-07; **修回日期**: 2013-06-27; **基金项目**: * 国家自然科学基金(51175260); 中央高校基本科研业务费专项资金资助 (NP2012506)

作者简介:张尚文(1989一),男(汉),山东青岛人,硕士生;研究方向:微细颗粒的表面改性及化学复合镀技术

网络出版日期: 2013-07-01 13: 22; 网络出版地址: http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3905.TG.20130701.1322.007.html 引文格式: 张尚文,朱永伟,刘蕴锋,等.金刚石表面非均匀形核法包覆氧化铝的动力学 [J].中国表面工程,2013,26(4):60-65.

等,其中非均匀形核法由于具有包覆粒子分布均匀,包覆厚度和化学组分可调,工艺简单经济等特点,成为应用较为成功的一种颗粒表面改性技术[11-14]。

通过非均匀形核法在金刚石颗粒表面沉积氧 化物层(如氧化铝、氧化镍等),不仅不会降低磨粒 的锋利度,其本身也具有一定的切削能力;另外, 涂层与基体的结合力适中,是金刚石研具中磨粒 的理想改性方法。

目前,超微颗粒的包覆改性研究主要集中在 包覆工艺参数的优化与性能评价方面^[15],对其包 覆的动力学过程研究极少,不利于从理论上指导 包覆工艺的参数优化。文中以金刚石表面非均匀 形核法包覆 Al₂O₃ 为例,探索其包覆动力学过程 规律,研究 pH 值和 Al(NO₃)₃ 滴加量对其包覆 率和表面形态的影响,为包覆工艺的优化创造 条件。

1 试验方法

1.1 金刚石颗粒的表面改性

将平均粒径为 0.5 μ m 的金刚石微粉先用质 量分数为 20%的 H₂SO₄ 溶液处理 30 min,去离 子水冲洗并烘干后,加入到一定 pH 的 HAC – NaAC 缓冲液中进行滴加包覆,将 Al(NO₃)₃ 溶 液逐滴加入至缓冲溶液并剧烈搅拌。包覆结束后 离心,再超声漂洗,经 120 C烘干 24 h,500 C热 处理 2.5 h后,制得包覆 Al₂O₃ 的金刚石超微粉 体。大粒径颗粒表面包覆 Al₂O₃ 以后,更利于通 过 SEM 观测到颗粒表面的形貌变化和成膜过 程。文中选用 20 μ m 金刚石进行包覆试验,用于进 行观察颗粒表面的成膜过程。处理条件与 0.5 μ m 的金刚石微粉完全相同。

1.2 试验设计与性能评价

包覆装置为本课题组自行设计的搅拌复合镀 设备,详见文献[16]。研究两种 pH 值条件下和 不同 Al(NO₃)。滴加量对包覆率的影响,试验设 计见表 1。以金刚石颗粒表面包覆 Al₂O₃ 的质量 占粉体的总质量百分比为包覆率,来评估 Al₂O₃ 在颗粒表面的包覆程度。包覆率采用 Sartorius BS-224s 型精密天平称重计算得到,采用 SEM 观测不同包覆后金刚石颗粒的表面形貌,包覆时 间分别为 10、30、60、120 和 240 min,包覆结束 后,经 500 ℃热处理 2.5 h。

表1试验因素及水平设计

Table 1 Factors and levels in deposition test

Sample	А	В
	pН	$V_{\rm (Al(NO_3)_3)}/{ m mL}$
A ₁		60
A_2		80
A_3	4.5	100
A_4		120
A_5		150
B ₁		20
B_2		35
B_3	5.5	60
B_4		80
B_5		100
B_6		120

2 结果与讨论

2.1 不同 pH 条件下的颗粒包覆增重

包覆增重的试验结果如图 1 所示。不同 pH 条件下,粉体增重 Δm 与滴加量 V 之间呈现明显 的线性关系。通过线性回归,得到了两种 pH 条 件下的粉体增重 Δm 与滴加量 V 的函数关系式 (式(1)与式(2)):其斜率反映了金刚石表面沉积 Al_2O_3 层的速率, pH 为 5.5 的沉积速率远大于 pH 为 4.5 的沉积速率。

 $\Delta m = 0.0015V - 0.0663$ (pH=4.5) (1)



图 1 金刚石粉体增重与 Al(NO₃)₃ 滴加量的关系 Fig. 1 Relationship between diamond weight gain and added quantity of Al(NO₃)₃

$$\Delta m = 0.0103V - 0.1278$$
 (pH=5.5) (2)

2.2 颗粒包覆增重的动力学模型

假设金刚石颗粒为球形,成膜厚度 d 与增重 存在下列关系^[17]:

$$d = \frac{\Delta m}{m_{\rm c} \cdot S_{\rm c} \cdot \rho_{\rm A}} \tag{3}$$

式中, Δm 为氧化铝膜的质量,即粉体增重, 可由式(1)和(2)计算得; m_c 为金刚石粉末质量, 3g; S_c 为金刚石颗粒的比表面积; ρ_A 为氧化铝膜 的密度,3.986 g/cm³。

金刚石粒径 d。与比表面积 S。存在如下关系:

$$d_{\rm c} = \frac{6}{\rho_{\rm c} \cdot S_{\rm c}} \tag{4}$$

将式(4)带入式(3)得:

$$d = \frac{\Delta m \cdot d_c \cdot \rho_c}{6m_c \cdot \rho_A} \tag{5}$$

式中, *d_c* 为 0.5 μm, *ρ_c* 为 3.515 g/cm³。 由式(1)和式(5)得:

$$d = -1.624 + 0.036 \ 7V \tag{6}$$

同理,由式(2)和式(5)得:

$$d = -3.131 + 0.252V \tag{7}$$

通常情况下晶粒的直径 D 与其生长时间 t 满 足如下表示式^[18]:

$$D = D_0 + k_0 t^n \tag{8}$$

其中,D。为晶核直径,对照式(6)、(7)与(8), 成膜厚度 d 与晶粒直径之间仍有一定的可比性。 式(6)与式(7)反映了金刚石表面形成氧化铝膜 时,成膜厚度 d 与沉积反应进行时间的关系,包括 了形核与长大过程,两个公式中,常数项均为负 数,这表明形核需要一个孕育期,晶核尺寸小于临 界尺寸时,晶核是不稳定的,可能消失。式(6)与 式(7)中,滴加量较少时,d 处于小于 0 的阶段,就 是金刚石颗粒表面形核阶段。随着 Al(NO₃)。滴 加量的进一步增加,金刚石表面的 Al(OH)。晶核 尺寸超过了临界尺寸,进入了晶粒长大阶段,涂层 厚度与滴加量成线性关系,线性系数的大小即为 其生长速率,或者说为晶体长大系数。

式(6)及式(7)中,以滴加量V作为自变量,

由于 Al(NO₃)₃ 的滴加过程基本上是一个均匀的 过程,通过换算,滴加速度为 0.8 mL/min,则:

$$V = 0.8t \tag{9}$$

将式(9)代入式(6)和式(7),可得:

$$d = -1.624 + 0.029\ 36t \tag{10}$$

 $d = -3.131 + 0.201 \ 6t \tag{11}$

说明体系 pH 值对金刚石表面氧化铝的生长 过程影响极大,pH 为 5.5 时的晶体生长速率是 pH 为 4.5 时的 8~10 倍。

根据公式[19]:

$$r^* = \frac{2\sigma_{\rm LS}\Omega_{\rm s}}{-kT\Delta} \tag{12}$$

式中,r^{*},临界晶核的半径; Ω_{s} ,单个原子的体 积,此处表示 Al₂O₃的分子体积,4.25×10⁻²⁹ m; σ_{LS} ,Al₂O₃与溶液的比表面自由能,10³ erg;*k*,波尔 兹曼常数,1.38×10⁻²³;T,热力学温度,333.15 K。 Δ ,过饱和度,根据公式(18)及后续所得 C₀(Al³⁺) 和 C₁进行计算,pH 为 4.5 和5.5时的 Δ 分别为 2.062 和 551.415。代入式(12)中可得,pH 为 4.5时, r_{A}^{*} 为5.11×10⁻⁹ m;pH 为 5.5 时, r_{B}^{*} 为 0.586×10⁻⁹ m。由此可见,提高体系的 pH 值, 可大幅降低氧化铝的临界晶核尺寸。

2.3 过饱和度对析晶过程的影响

热力学中,相平衡时理想溶液(稀溶液)中溶 质 *i* 在溶液中和晶体中的化学势必须相等^[20]:

$$\mu_{i}^{L} = \mu_{i}^{S} = \mu_{i}^{0}(PT) + RT \ln C_{0}$$
(13)

式中, µⁱ 为纯溶质 i 的化学势, µⁱ 为溶质在 溶液中的化学势, µ^s 为溶质在晶体中的化学势。 假设溶液饱和浓度为 C₀,在等温等压条件下,溶 液浓度为 C 的过饱和溶液中生成一摩尔晶体时, 其体系自由能的降低为:

$$\Delta G = \mu_{i}^{L}(C_{1}) - \mu_{i}^{L}(C_{0})$$
$$= RT \ln \frac{C_{0}}{C} = RT \ln (1 - \frac{\Delta C}{C}) \qquad (14)$$

式中 $\Delta C = C - C_0$,将 $\ln(1 - \frac{\Delta C}{C})$ 作幂级数 展开,忽略高次项得:

$$\Delta G \approx -RT \frac{\Delta C}{C} \tag{15}$$

由相变热力学知,非均匀形核势垒为:

$$\Delta G_{\rm he} = \Delta G_{\rm ho} \bullet f(\theta)$$

= $\frac{16\pi\gamma_{\rm LS}^3\Omega_{\rm s}^2}{3\Delta G_{\rm v}^2} \times \frac{(2+\cos\theta)(1-\cos\theta)^2}{4}$ (16)

其中, γ_{LS} 为液固界面能,数值上与 σ_{LS} 相等; ΔG_{ho} 为均匀形核势垒; ΔG_v 为除去界面能时单位 体积自由能的变化; θ 为新相核与成核基体的接 触角。将式(15)带入式(16)得:

$$\Delta G_{\rm he} = \frac{16\pi\gamma_{\rm LS}^3\Omega_{\rm s}^2C^2}{3(RT\Delta C)^2} \bullet f(\theta) \qquad (17)$$

过饱和度 Δ :

$$\Delta = \frac{\Delta C}{C_0} = \frac{C - C_0}{C_0} \tag{18}$$

将式(18)带入式(17)可得:

$$\Delta G_{\rm he} = \frac{16\pi\gamma_{\rm LS}^3 \Omega_{\rm s}^2}{3(RT)^2} \bullet f(\theta) \bullet (1 + \frac{1}{\Delta})^2 \quad (19)$$

由式(19)可知,过饱和度可作为溶液析晶推 动力,且相对过饱和度 Δ 越大, ΔG_{he} 越小,越有利 于溶液的析晶。

溶度积 $K_{sp} = c(Al^{3+}) \cdot c^3(OH^-)$ 表示难溶 物溶解的趋势,试验温度下的 K_{sp} 为^[20]:

$$\ln \frac{K_{T_1}}{K_{T_2}} = \frac{\Delta H}{R} (\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2})$$
(20)

其中, ΔH 为生成焓, R 为气体常数, $T_1 \, {}_{,T_2}$ 分别为初始温度和试验温度, $K_{T_1} \, {}_{,K_{T_2}}$ 分别为初 始温度和试验温度下的溶度积。当 25 ℃时, Al(OH)₃的溶度积 $K_{T_1} \, {}_{,H_2} \, {}_{,H_3} \,$

若确保包覆过程中不发生均匀形核(溶液中 无白色絮状 Al(OH)₃ 生成),可以将包覆结束后 溶液中含有的 Al³⁺ 作为发生非均匀形核的临界 Al³⁺浓度 C_1 :

$$C_1 = \frac{N - \frac{\Delta m}{102}}{V} \tag{21}$$

式中, V, 包覆液体积; N, 滴加的 Al³⁺ 的物质的量; 500 ℃热处理后, 颗粒增重为 *Δm*。 对表 1 中两组数据进行计算后取均值, 得 pH 分别为 4.5

和 5.5 的过饱和溶液中临界 $C_1(Al^{3+})$ 分别为 2.6×10⁻²mol/L 和 4.69×10⁻³mol/L。由式(18) 计算得知,它们相应的过饱和度分别为 2.062 和 551.415。pH=5.5 的包覆体系中发生非均匀性 形核的过饱和度比前者大 2 个数量级,因此 pH 为 5.5 时更利于溶液析晶的进行。

2.4 颗粒表面的成膜过程

对平均粒径为 20 μm 的金刚石进行包覆,图 2 为不同 pH 值体系下,经过不同包覆时间后金 刚石颗粒表面形貌。

假定氧化铝颗粒均匀在金刚石颗粒表面形核 与长大,可将金刚石颗粒表面的氧化铝层厚度近 似地看成其颗粒直径,则根据式(10)和式(11),当 $d < 2r_A^*$ 或 $2r_B^*$ 时为晶核孕育期;考虑到本阶段试 验中采用 20 μ m 粒度的金刚石颗粒,将 0.5 μ m 金 刚石替换为 20 μ m 金刚石时,假定相同 pH 条件 下,金刚石增重过程相同,式(10)和式(11)变为:

- d = -64.962 + 1.175 8t (pH=4.5) (22)
- d = -125.093 + 8.0737t (pH=5.5) (23)

pH为4.5时的孕育时间 t为55.25 min,pH 为5.5时 t为15.49 min。由于临界曲率半径量 级太小,所以形核长大和成膜开始时间基本一致, 也就是说,当时间为55.25 min 时,pH为4.5的 金刚石表面开始沉积 Al(OH)₃,同时形核长大, 即A组中金刚石表面应出现微小附着物;当时间 为15.49 min 时,pH为5.5的金刚石表面开始沉 积 Al(OH)₃,同时形核长大,即B组中金刚石表 面应出现微小附着物。说明当 pH 在 4.5~5.5 范围内,pH 越大度过孕育期所需时间越短。

通过观察 A、B 两组图像,10~60 min 时 A 组金刚石表面未出现微小附着物,到 120 min A 组表面才出现微小附着物,说明 60~120 min 间某 处 A 度过孕育期,开始晶核长大阶段;10 min 时 B 组金刚石表面未出现微小附着物,30 min 时 B 组金 刚石表面已出现较多微小附着物,说明 30 min 左 右晶核开始进入长大阶段,与理论分析相符。A 组包覆 120 min 后,颗粒表面的微小附着物开始 明显增多,240 min 后,包覆膜清晰可见,热处理后 失水形成鳞片状包覆层;B 组经30 min后,已形成 部分鳞片状膜,包覆 60 min 后,金刚石表面已形成 较薄层膜,当包覆时间为 120 min,颗粒已被完全包



(a) pH=4.5 (a₁) 10 min (a₂) 30 min (a₃) 60 min (a₄) 120 min (a₅) 240 min
(b) pH=5.5 (b₁) 10 min (b₂) 30 min (b₃) 60 min (b₄) 120 min (b₅) 240 min
图 2 不同 pH 和包覆时间金刚石的表面形貌
Fig. 2 Morphologies of coated diamond at different pH and time

覆,最终在金刚石颗粒表面均匀包覆了一层鳞片 状 Al_2O_3 。通过 A、B 两组不同 pH 条件相同时间 节点下,包覆 Al_2O_3 的金刚石的 SEM 图片对比 可发现, pH 为 4.5 的金刚石表面晶核数量远小 于 pH 为 5.5 的金刚石表面晶核数量,即 pH 为 4.5 时 Al_2O_3 的包覆速度远慢于 pH 为 5.5 的 Al_2O_3 包覆速度, pH=5.5 时更易包覆 Al_2O_3 。 可见,当 pH 在 4.5~5.5 范围内, pH 越大, 过饱 和度越大,越有利于析晶,晶核生长速度越快,与 前面讨论相符。

3 结 论

(1)利用非均匀形核法,将 Al₂O₃ 包覆到金 刚石表面。通过两种 pH 条件下不同 Al(NO₃)₃ 滴加量得到的试验结果,计算得到两种 pH 的金 刚石表面包覆 Al₂O₃ 的动力学方程:

> d = -1.624 + 0.02936t (pH=4.5) (24) d = -3.131 + 0.2016t (pH=5.5) (25)

(2)通过对动力学方程的分析可以得到,晶体长大系数越大,其生长速率越快,pH为4.5时的晶体长大系数小于 pH为5.5时的情形。

(3)溶液析晶受过饱和度影响,过饱和度越大,析晶驱动力越大,因为 pH 为 4.5 时过饱和度为 2.062,pH 为 5.5 时过饱和度为 551.415。

(4)不同 pH条件下,晶核孕育期不同,当
 pH为4.5~5.5范围内,pH越大,晶核孕育期越短,晶核开始长大时间越早。

参考文献

- [1] Tonshoff H K, Apmann H H, Asche J. Diamond tools in stone and civil engineering industy:cutting principles, wear and applications [J]. Diamond and Related Materials, 2002, 11 (3): 736-741.
- [2] Klauser Fredrik, Ghodbane Slimane, Bouk-herroub Rabah, et al. Comparison of different oxidation techniques on single crystal and nano-crystalline diamond surface [J]. Diamond and Related Materials, 2010, 19(5/6): 474-478.
- [3] Liu X F, Li Y Z. The microanalysis of the bonding condition between coated diamond and matrix [J]. International Journal of Refractory Metal and Hard Materials, 2003, 21 (3): 119-123.
- [4] Wang Y H, Zang J B, Wang M Z, et al. Properties and applications of Ti-coated diamond grits [J]. Journal of Materials Processing Technology, 2002, 129(1/2/3): 369-372.
- [5] Zhang X H, Wang Y H, Zang J B, et al. Effect of Si coat-

ing on prevention of diamond degradation in diamond/glass composite [J]. Surface and Coatings Technology, 2010, 204(16): 2846-50.

- [6] 胡伟达,万隆,刘小磐,等.金刚石表面涂覆 TiO₂/Al₂O₃ 薄膜及性能 [J].硅酸盐学报,2011,39(5):829-835.
- [7] 程志鹏,徐继明,朱玉兰,等.化学镀法制备纳米 Ni-B包 覆 Al 复合粉末 [J].材料工程,2010,320(1):19-22.
- [8] 庄志强,苏滔珑,刘波. La 掺杂 BaTiO₃ 陶瓷的制备与性质(I)——非均匀形核表面淀积包覆法[J]. 华南理工大学学报:自然科学版,2005,33(2):1-5.
- [9] 黄培云. 粉末冶金原理 [M]. 北京:冶金工业出版 社, 1997.
- [10] Gursoy Arslan, Ferhat Kara, Servert Turan. Quantitative X-ray diffraction analysis of reactive infiltrated boron carbide-aluminium composites [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2003, 23(8): 1243-55.
- [11] 段仁官,梁开明. CaO/Al₂O₃/SiO₂ 系玻璃非均匀形核的研 究[J]. 清华大学学报:自然科学版,1998,38(6):86-89.
- [12] 刘勇,庄志强,王歆. 钇掺杂工艺对 Y-BT 陶瓷性能的影响
 [J]. 华南理工大学学报:自然科学版,2009,37(3):29-33.
- [13] 佟铭明, 莫春立, 李殿中, 等. 用 Monte Carlo 法模拟纯铜的 静态再结晶 [J]. 材料研究学报, 2002, 16(5): 485-489.
- [14] Zhang J X, Gao L Q. Nanocomposite powders from coating with heterogeneous nucleation processing [J]. Ceramics International, 2001, 27(2): 143-147.
- [15] 刘蕴锋,朱永伟,刘平,等. MoS₂ 颗粒表面包覆 Al₂O₃ 及其 在镀层中的应用 [J]. 中国表面工程, 2012, 25(2): 97-102.
- [16] Zhu Y W, Chen Y J, Zhu C H. Ni-P-nanodiamond composite electroless plating [J]. Acta Metallurgica Sinica (English Letters), 2010, 23(6): 409-415.
- [17] 张巨先, 侯耀华, 高陇桥, 等. 非均匀形核法涂覆改性纳米 SiC 粉体表面研究 [J]. 硅酸盐学报, 1998, 26(6): 762-767.
- [18] 唐建成,邓意达,李军,等. 均匀沉淀法制备 ZnS 粉末的 动力学 [J]. 中国有色金属学报,2007,17 (1):75-79.
- [19] 姚连增. 晶体生长基础 [M]. 合肥: 中国科学技术大学出版社, 1995: 266-267.
- [20] 武汉大学 等. 无机化学(第三版) [M]. 北京:高等教育出版社, 1994: 321-322.
- [21] 姚允斌,谢涛,高英敏.物理化学手册 [M].上海:上海科 学技术出版社,1985:839.
- [22] 蒋淑英,李世春. Ni-Al系金属间化合物价电子结构计算 及界面反应预测 [J]. 稀有金属材料与工程,2011,40 (8):1355-60.
- [23] 赵定国, 郭培民, 赵沛. 金属间化合物的标准生成焓估算模型 [J]. 中南大学学报:自然科学版, 2011, 42(6): 1578-83.

作者地址:南京市白下区御道街 29 号 210016 南京航空航天大学机电学院 Tel: (025) 8489 2804 E-mail:fengyangtiandi@163.com