

热处理温度对表面涂覆 TiO₂ 薄膜的 金刚石成键及抗氧化性能的影响

刘小磐^{1,2}, 宋冬冬¹, 万 隆¹, 庞先兵¹, 李 争¹

(1. 湖南大学, 湖南 长沙 410082)

(2. 广东风华高科技材料股份有限公司, 广东 肇庆 526000)

摘 要: 利用溶胶-凝胶法在金刚石表面涂覆一层 TiO₂ 薄膜, 通过扫描电镜、红外光谱、拉曼光谱、X 射线衍射、光电子能谱、综合热分析、破裂强度试验等测试方法, 表征了热处理温度对金刚石表面 TiO₂ 薄膜的形貌、相组成、相变、与基体金刚石的成键和涂膜后金刚石抗氧化性能的影响。结果表明: 热处理温度上升到 600℃时, 金刚石表面的 TiO₂ 薄膜会由无定型态转变为致密的锐钛矿相薄膜, TiO₂ 与金刚石基体形成 Ti-O-C 化学键合; 热处理温度为 800℃时, TiO₂ 薄膜依然为锐钛矿相, 金刚石基体产生石墨化, 石墨 C 也能与 TiO₂ 薄膜形成 Ti-O-C 化学键合, 但薄膜开始出现裂纹。同时, TiO₂ 薄膜的热处理温度对金刚石在空气中的抗氧化性能有较大影响, 当热处理温度在 600℃时, 金刚石的起始氧化温度达到最大值 754℃, 在空气中 800℃氧化 0.5 h 金刚石的氧化失重率达到最小值 6.7%, 抗压强度达到最大值 15.7 N。

关键词: 金刚石; TiO₂; 薄膜; 热处理; 抗氧化性

中图分类号: TG731; TG74⁺3

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2017)01-0195-06

金刚石为目前已知最硬的物质, 是制造耐磨工具的理想材料。大多数金刚石工具的制备方法都是将粉末状的金刚石与结合剂混合均匀后, 通过压制和烧结, 制备成具有一定形状和强度的金刚石工件。但是金刚石的热稳定性差, 在制备工具的烧结过程中会被空气气氛氧化, 在保护气氛中易发生石墨化转变^[1,2]。同时金刚石与大多数结合剂润湿性差, 所以工程上经常对金刚石砂轮所用金刚石进行表面改性。目前常用的表面改性方法为电镀法, 通过对电镀液加上直流电压, 使金属单质沉积于阴极附近的金刚石磨料表面。通过该方法可以在金刚石表面镀覆 Cr、Ni、Cu、Al 等金属。但是大量研究表明, 在制备陶瓷结合剂金刚石磨具过程中, 金属镀层在烧结过程中容易被氧化而脱落, 另外金属镀层与陶瓷结合剂的润湿性也较差, 对该类工具的使用寿命提高有限^[3,4]。本研究采用溶胶-凝胶工艺在金刚石表面涂覆致密的 TiO₂ 薄膜, 探讨了热处理温度对金刚石表面 TiO₂ 薄膜的化学键形成和涂膜后金刚石抗氧化性的影响, 为开发实用性的金刚石材料表面改性技术提供了一条新思路。

1 实 验

实验用原料规格如表 1 所示。

表 1 实验原材料规格

Table 1 Chemical formula and purity of the raw materials

Name	Chemical formula	Purity
Diamond (45#/50#)	C	Industrial grade
Butyl titanate	C ₁₆ H ₃₆ O ₄ Ti	C P
Diethanol amine	HN(OC ₂ H ₅) ₂	A R
Absolute ethyl alcohol	CH ₃ CH ₂ OH	A R
Hydrochloric acid	HCl	A R
Acetone	CH ₃ COCH ₃	A R

实验以钛酸丁酯 (Ti(OC₄H₉)₄)、无水乙醇、去离子水和二乙醇胺[HN(OC₂H₅)₂]为原料制备 TiO₂ 溶胶, TiO₂ 溶胶的化学组成 (物质的量之比) 为 Ti(OC₄H₉)₄: C₂H₅OH:H₂O:HN(OC₂H₅)₂=1:26.5:1:1。其制备方法如下: 在搅拌下将钛酸丁酯溶于无水乙醇中, 接着加入二乙醇胺, 待溶液混合均匀后, 再滴加体积比为 H₂O:C₂H₅OH=1:10 的乙醇水溶液, 继续搅拌 1 h, 室温下陈化 24 h, 获得浅黄色溶胶。

金刚石材料处理过程如下: 金刚石颗粒置于小试

收稿日期: 2015-12-13

基金项目: 国家自然科学基金 (51375157); 湖南省科技计划项目 (2012FJ6038); 中央高校基本科研业务费

作者简介: 刘小磐, 男, 1979 年生, 博士, 讲师, 湖南大学材料科学与工程学院, 湖南 长沙 410082, 电话: 0731-88823540, E-mail: liuxiaopanji@126.com

剂瓶中,先用 1 mol/L 的盐酸溶液浸泡 1 h,用去离子水冲洗至冲洗液 pH 值为 7。电热烘干后,浸入丙酮中超声波清洗 1 h,再用去离子水冲洗,烘干备用。实验涂覆 TiO₂ 薄膜时,首先将上述处理的工业金刚石材料浸泡于 TiO₂ 溶胶中,静置 1 min 后用铜网捞出,置于 80 °C 烘箱中干燥 5 min 后再冷却,重复浸渍涂膜 3 次。涂膜完成后,在 N₂ 保护下对金刚石进行后期热处理:先在马弗炉内升温至 100 °C 保温 30 min,然后将炉温以 5 °C/min 的速度升至不同最终热处理温度,保温 1 h 后在炉内自然冷却,制得表面涂覆 TiO₂ 薄膜的金刚石材料。

采用 JSM-6700F 型扫描电镜对金刚石表面薄膜进行形貌观察;采用 D8-ADVANCE 型 X 射线衍射仪 (Cu K α 辐射线, $\lambda=0.1541$ nm) 对金刚石表面薄膜进行 XRD 分析,工作电压 35 kV,工作电流 30 mA。

通过 KBr 压片法在傅里叶红外光谱仪 (SPECTRUM one) 上测量涂膜后的金刚石磨料的红外吸收光谱,测定波数范围 500~4000 cm⁻¹。

在 LABRAM-010 型激光共焦 Raman 光谱仪上测试不同试样的 Raman 谱,通过物质的特征 Raman 振动确定样品的晶型转变。

采用 PHI Quantum2000 型 X 射线光电子能谱分析仪对涂膜金刚石样进行 XPS 分析,X 射线源为 Al K α ,试验真空度 10⁻⁶ Pa,工作电压 20 kV。

称取一定质量的涂膜金刚石样品,置于 NETZSCH--DIL402PC 综合热分析仪中进行热重分析,升温速率为 10 °C/min,气氛为空气,坩埚材质

为 α -Al₂O₃,测试温度范围为室温~800 °C,以试样失重曲线下降段最大斜率与基线交点温度为磨料开始氧化温度。

用陶瓷坩埚装取一定质量的样品,置于马弗炉内,升温至 800 °C 进行氧化试验。每隔一定时间取出坩埚,测量残余样品的质量,计算出样品在不同氧化时间下的氧化失重率。

采用 JLK 型破裂强度试验机,测量 45/50# 单颗金刚石氧化试验后的抗压强度,其强度取 10 颗样品的平均值。

2 结果与讨论

2.1 热处理温度对薄膜显微结构及相组成的影响

不同温度热处理后,金刚石表面 TiO₂ 薄膜的形貌如图 1 所示。未进行热处理时,金刚石表面为 TiO₂ 凝胶膜,薄膜光滑平整,未见有颗粒析出(图 1a)。200 °C 保温后(图 1b),薄膜发生脱水、脱醇反应,但表面依然平整光滑。400 °C 热处理后(图 1c),薄膜中开始析出细小的颗粒,薄膜虽然连续,但存在大量的气孔。这主要是在该温度有大量的结晶水从薄膜中脱除,水蒸气从薄膜挥发后留下的气孔^[5]。600 °C 热处理后(图 1d),薄膜由 100~300 nm 的 TiO₂ 颗粒组成,颗粒之间排列紧密,薄膜致密度高。700 °C 热处理后(图 1e),薄膜中的 TiO₂ 颗粒出现二次晶粒长大,原来细小的 TiO₂ 颗粒之间的界面开始出现烧结的迹象,薄膜局部出现裂纹。800 °C 热处理后(图 1f),薄膜中的 TiO₂ 颗粒间的烧结现象更加明显,晶粒进一步长大,薄膜中的裂纹更加明显。

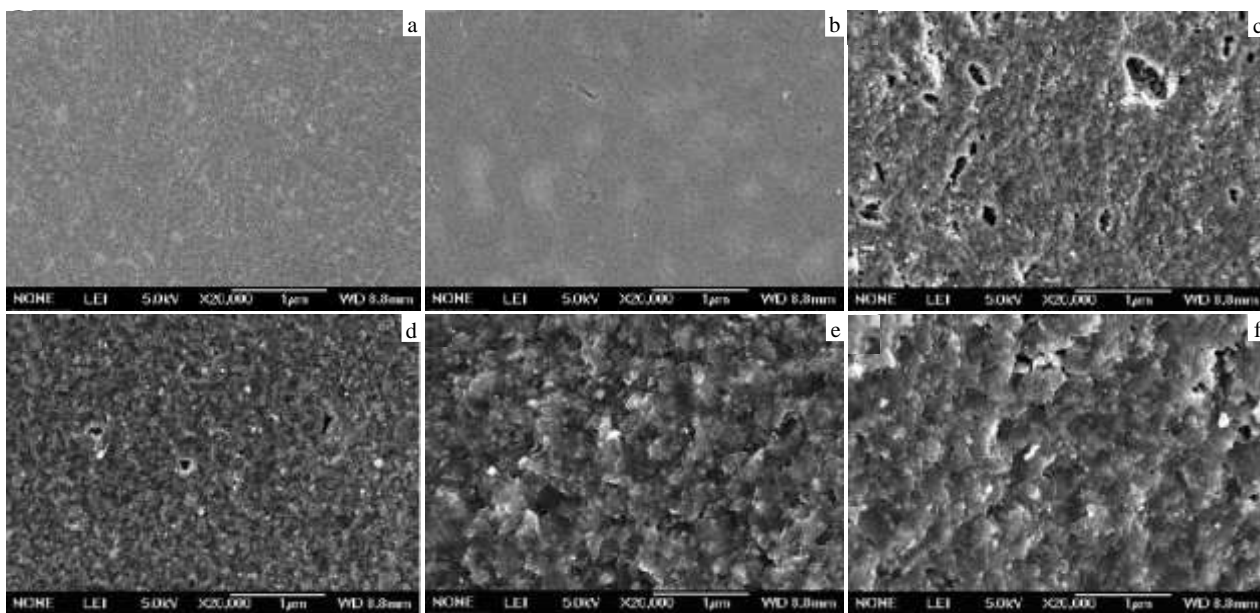


图 1 不同温度热处理薄膜的形貌 (N₂ 气保护下保温 1 h)

Fig.1 Film topography heated at different temperatures: (a) untreated, (b) 200 °C, (c) 400 °C, (d) 600 °C, (e) 700 °C, and (f) 800 °C

图 2 为不同温度热处理后金刚石表面 TiO₂ 薄膜的 XRD 图谱。由图可以看出：当热处理温度低于 400 °C 时，TiO₂ 为无定型结构；当温度升高到 600 °C 时，薄膜 XRD 图谱中含有少量锐钛矿相 TiO₂ 的衍射峰。随着热处理温度的升高，衍射峰强度慢慢增强，结晶化程度逐渐提高；热处理温度升高到 800 °C，锐钛矿的峰变得较尖锐，但没有出现晶相转变^[6-8]。

图 3 为不同温度热处理后金刚石表面 TiO₂ 薄膜的拉曼图谱。当热处理温度低于 400 °C 时，并没有观察到任何拉曼吸收峰，表明此时薄膜为无定形态；600 °C 热处理后，薄膜在 398、515 和 640 cm⁻¹ 处出现对称性较差的拉曼峰。以上 3 个波数对应的均为锐钛矿相 TiO₂ 的拉曼峰，说明此时薄膜开始析出锐钛矿相，但结晶度较差；随着热处理温度的升高，薄膜在 398、515 和 640 cm⁻¹ 处出现对称性高，且强度逐渐增强的拉曼峰。但是未在其他位置出现拉曼峰，说明随着热处理温度的升高，薄膜中锐钛矿相增多，结晶度提高^[9]。

2.2 热处理温度对 TiO₂ 薄膜化学键形成的影响

图 4 为涂覆 TiO₂ 薄膜的金刚石经不同温度热处理

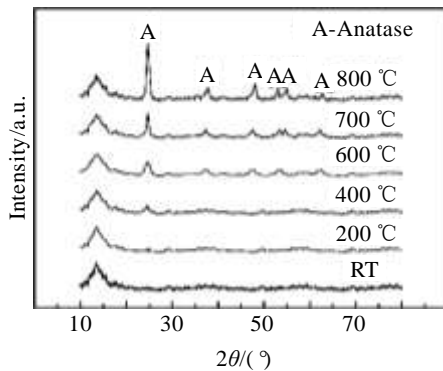


图 2 不同温度热处理后金刚石表面 TiO₂ 薄膜的 XRD 图谱
Fig.2 XRD patterns of TiO₂ films heated at different temperatures

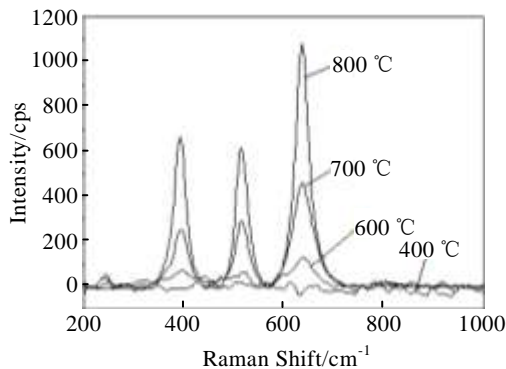


图 3 不同热处理温度下 TiO₂ 薄膜的拉曼图谱
Fig.3 Raman spectra of TiO₂ films heated at different temperatures

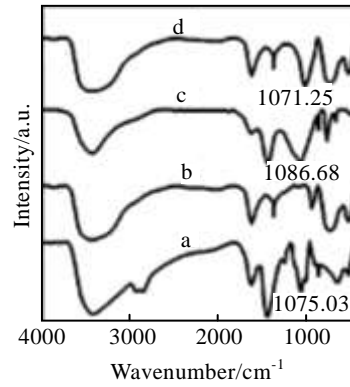


图 4 不同热处理温度下 TiO₂ 薄膜的红外光谱

Fig.4 IR spectra of TiO₂ films heated at different temperatures (-a 200 °C, -b 400 °C, -c 600 °C, -d 800 °C)

后的红外光谱。a, b, c, d 谱线中 3080~3415 cm⁻¹ 处的吸收峰是 -OH 基团伸缩振动引起的，是由吸附水产生；1639 cm⁻¹ 处为 H-O-H 的弯曲振动，与结构水有关；1450 cm⁻¹ 处的吸收峰为 CO₃²⁻ 中 C-O 振动，由涂膜溶胶的有机前驱体引入^[10]。a 谱线中 2862~2922 cm⁻¹ 处的吸收峰是由亚甲基 -CH₂- 的弯曲振动所产生的，b, c, d 谱线中未出现此峰，样品经 400 °C 以上热处理后该有机基团被排除。a 谱线中 1075 cm⁻¹ 处的吸收峰代表 Ti-O-C 化学键的特征振动，该基团是 TiO₂ 与其表面有机团中游离的 C 在 200 °C 时反应形成。当热处理温度上升到 400 °C 时，绝大部分游离 C 在热处理条件下不再形成 Ti-O-C 键，该特征峰消失（如 b 谱线）。600 °C 热处理后，c 谱线在 1086 cm⁻¹ 处出现较强吸收峰。根据文献[10]报道，此为 Ti-O-C 基团的特征振动。Ti-O-C 基团中的 C 为基底金刚石中的 C，其峰值比 a 谱线中的峰值后移 10 cm⁻¹，可解释为金刚石中的 C，其化学环境与 a 谱线中 TiO₂ 表面有机团中游离的 C 不同，造成 Ti-O-C 化学键的特征振动频率改变。800 °C 热处理后，d 谱线在 1071 cm⁻¹ 处出现较强吸收峰，对应的也为 Ti-O-C 基团的特征振动峰，但是比 c 谱线前移了大约 5 cm⁻¹。

图 5 为不同温度热处理后镀膜金刚石的拉曼光谱。图 5 显示，经过 600 °C 热处理的涂膜金刚石在 1325 cm⁻¹ 处出现尖锐峰（图 5a），该特征震动峰对应于金刚石晶体。当涂膜后的金刚石在 800 °C 进行热处理后，拉曼光谱在 1372 和 1597 cm⁻¹ 处出现了宽化的特征峰（图 5b），该宽化峰是由石墨、类金刚石碳和金刚石碳共同形成的^[11]。拉曼光谱表明，涂膜后的金刚石在 800 °C 热处理时，部分金刚石发生了相变，转变为石墨相，部分石墨 C 与薄膜中的 Ti 元素形成 Ti-O-C 化学键，引起了红外吸收峰位移^[12]。

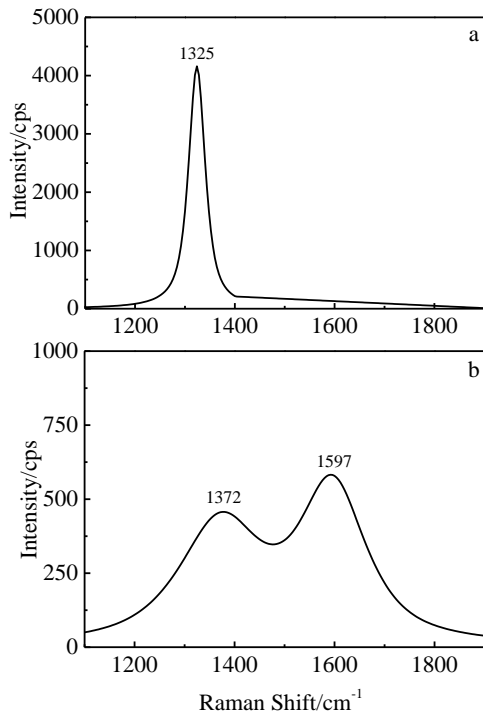


图 5 不同热处理温度下涂膜金刚石的拉曼光谱

Fig.5 Raman spectra of diamond coated TiO₂ films heated at different temperature: (a) 600 °C and (b) 800 °C

图 6 为不同温度热处理后 TiO₂ 薄膜中 Ti 元素的 XPS 图谱。数据表明，当薄膜在 400 °C 进行热处理后薄膜中主要存在 Ti⁴⁺和 Ti³⁺，只有少量的 Ti²⁺。当薄膜在 600 °C 以上进行热处理后薄膜中主要存在 Ti⁴⁺和 Ti²⁺，只有少量的 Ti³⁺。这主要是因为薄膜在 600 °C 以上进行热处理后，薄膜中游离 C 被大部分去除，TiO₂ 薄膜开始与金刚石基体产生 Ti-O-C 键合，所以薄膜中 Ti³⁺含量减少，Ti²⁺含量增加^[13]。

2.3 TiO₂ 薄膜热处理温度对金刚石抗氧化性能和力学性能的影响

表 2 为不同温度热处理后镀 TiO₂ 薄膜的金刚石的抗氧化性能。数据表明，金刚石表面的 TiO₂ 薄膜的热

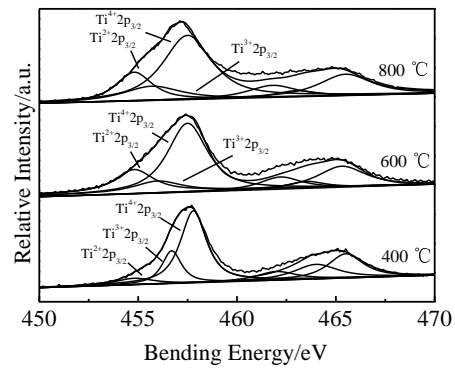


图 6 不同温度热处理后 TiO₂ 薄膜中 Ti 元素的 XPS 图谱

Fig.6 XPS spectra of Ti in TiO₂ films heated at different temperatures

处理温度对金刚石的抗氧化性能有较大影响。结合图 1，当 TiO₂ 薄膜热处理温度在 400 °C 以下时，金刚石表面的薄膜为无定形态，由于有机物和水的挥发，薄膜中存在大量气孔，致密度差，涂膜后金刚石的起始氧化温度有小幅上升；当热处理温度在 600 °C 时，金刚石表面的薄膜为锐钛矿型 TiO₂，晶粒细小结构紧密，此时金刚石的起始氧化温度达到最大值 754 °C（图 7），随着热处理温度的进一步升高，基体金刚石开始向石墨相转变，薄膜与金刚石基体的结合力下降，薄膜出现裂纹。在 800 °C 处理后，金刚石的起始氧化温度下降到 727 °C。实验所用的 45#/50# 金刚石未热处理的单颗抗压强度为 24.6 N，800 °C 氧化 0.5 h 后未涂膜金刚石的抗压强度为 0，而 600 °C 热处理后金刚石的强度还能达到 15.7 N。

图 8 为不同温度热处理后涂 TiO₂ 薄膜的金刚石在空气中 800 °C 下保温的失重率曲线。在氧化实验的前 0.5 h，当热处理温度低于 600 °C 时，随着热处理温度的升高，样品氧化失重率下降；当热处理温度为 600 °C 时，样品的氧化失重率达到最低值 6.7%；继续升高热处理温度，样品的氧化失重率随着热处理温度的升高而上升。

表 2 不同温度热处理后镀 TiO₂ 薄膜的金刚石的抗氧化性能

Table 2 Anti-oxidation of diamond coated TiO₂ films heated at different temperatures

Heat treatment temperature/°C	Initial oxidation temperature/°C	Mass loss rate of diamond oxidized at 800 °C for 0.5 h in air/%	Mass loss rate of diamond oxidized at 800 °C for 2 h in air/%	Compressive strength of diamond oxidized at 800 °C for 0.5 h in air/N
Untreated	687	24.3	74.7	0
200	692	21.4	72.8	2.4
400	702	16.7	68.4	5.3
600	754	6.7	60.2	15.7
700	748	8.9	63.9	12.3
800	727	10.1	65.2	10.7

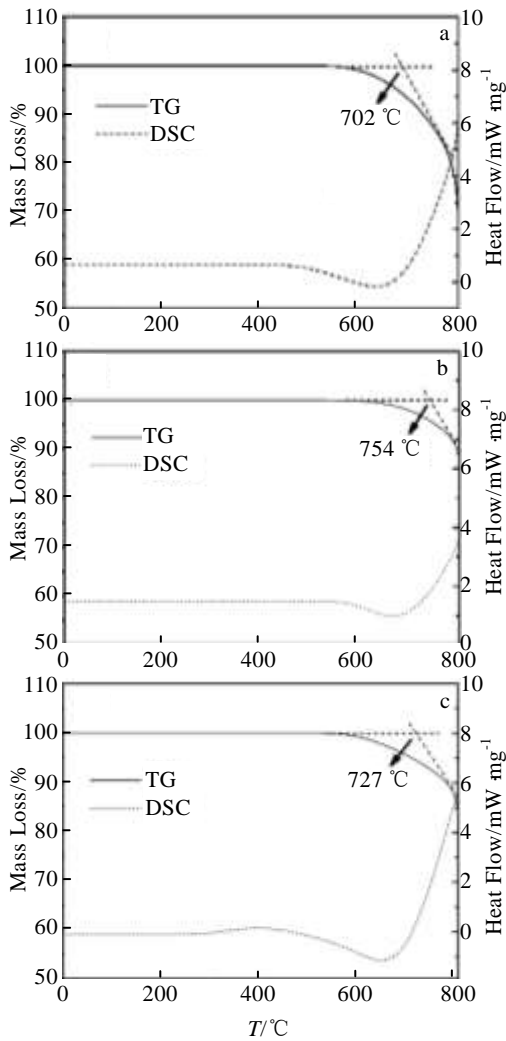


图 7 不同温度热处理后镀 TiO₂ 薄膜金刚石的 DSC-TG 曲线

Fig.7 DSC-TG curves of diamond coated TiO₂ films heated at different temperatures: (a) 400 °C, (b) 600 °C, and (c) 800 °C

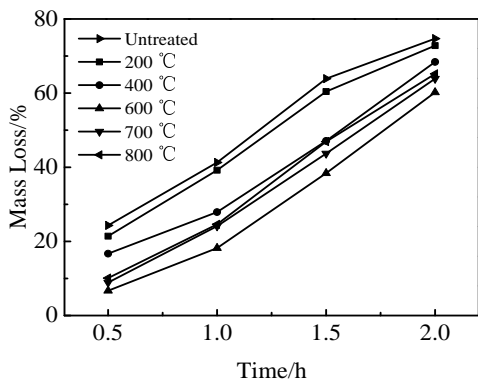


图 8 不同温度热处理后涂膜金刚石在空气中 800 °C 下氧化失重率曲线

Fig.8 Mass loss of diamond coated TiO₂ films heated at different temperatures after oxidation at 800 °C in air

图 9 为不同温度热处理后镀膜金刚石在空气中 800 °C 保温 0.5 h 的表面形貌。未镀膜金刚石 (图 9a) 的氧化腐蚀相当严重, 磨料中出现了很深的氧化腐蚀裂纹, 有些碎裂成了小块; 400 °C 热处理后 (图 9b), 金刚石氧化现象有所改善, 金刚石表面的 TiO₂ 薄膜完全脱落, 金刚石尖角被完全氧化, 本来光滑的磨料表面由于氧化出现起伏的台阶和圆形的氧化孔, 这些孔洞的出现主要是由于金刚石中存在大量的螺旋位错缺陷, 而这些缺陷会优先与氧气反应, 在位错附近产生孔洞^[14]; 600 °C 热处理样品 (图 9c), 表面依然存在连续的 TiO₂ 薄膜, 但是薄膜已开始龟裂, 部分出现了薄膜剥落的趋势; 800 °C 热处理样品 (图 9d), 表面开始被氧化得高低不平, 但棱角还存在, 同时表面存在许多球形颗粒, 能谱表明该球形颗粒为 TiO₂。由此可推断, 随着氧化时间的进一步延长, 金刚石表面的 TiO₂ 薄膜会完全脱落, 失去了对金刚石基体的保护, 因此当氧化时间超过 0.5 h 后, 所有的金刚石样品均表现为加速氧化 (图 8)。

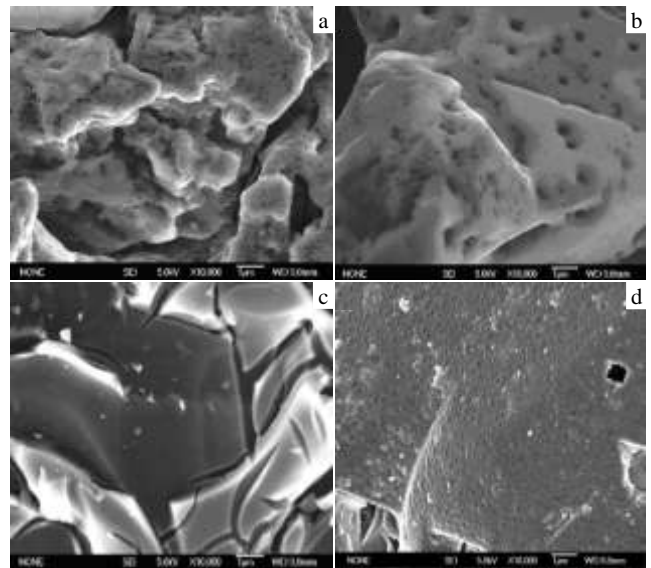


图 9 不同温度热处理后镀膜金刚石在空气中 800 °C 保温 0.5 h 的表面形貌

Fig.9 Surface morphologies of diamond coated TiO₂ films heated at different temperatures after oxidation at 800 °C for 0.5 h in air: (a) uncoated, (b) 400 °C, (c) 600 °C, and (d) 800 °C

3 结 论

1) 当热处理温度低于 600 °C 时, 金刚石表面 TiO₂ 薄膜为无定型, 薄膜中存在大量气孔; 热处理温度为 600 °C 时, 薄膜转变为致密的锐钛矿相薄膜; 热处理

温度为 800 °C 时, TiO₂ 薄膜依然为锐钛矿相, 薄膜开始出现裂纹。

2) 涂膜后金刚石经过 400 °C 热处理, TiO₂ 薄膜与金刚石基体未形成化学键; 600 °C 热处理后, TiO₂ 薄膜能与金刚石基体形成 Ti-O-C 化学键合。当经 800 °C 热处理时, 金刚石基体产生石墨化, 石墨 C 也能与 TiO₂ 薄膜形成 Ti-O-C 化学键合。

3) 当热处理温度在 600 °C 时, 金刚石的起始氧化温度达到最大值 754 °C, 在空气中 800 °C 氧化 0.5 h 金刚石的氧化失重率达到最小值 6.7%, 抗压强度达到最大值 15.7 N。

参考文献 References

- [1] Mamalis A G, Horvath M, Grabchenko A I. *Journal of Materials Processing Technology*[J], 2000, 97(11): 120
- [2] Duan Duanzhi(段端志). *Dissertation for Master*(硕士论文)[D]. Nanjing: Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, 2012
- [3] Zhong D, Moore J J. *Electronics Letters*[J], 2003, 63(30): 50
- [4] Dong Hongfeng(董洪峰), Lu Yang(路 阳), Li Wensheng(李文生) *et al. Materials Science and Engineering of Powder Metallurgy*(粉末冶金材料科学与工程)[J], 2013(1): 125
- [5] Yu Kaifeng, Zhao Jingzhe, Tian Yumei *et al. Materials Letters* [J], 2005, 59: 3563
- [6] Wang Ruifen(王瑞芬), Wang Fuming(王福明), An Shengli(安胜利) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2014, 43(9): 2293
- [7] Shang Peng, Xiong Shengming, Li Linghui *et al. Applied Surface Science*[J], 2013, 28: 713
- [8] Yu Chunhang(于春杭), Shao Honghong(邵红红), Xu Xiaojing(许晓静). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2012, 41(2): 321
- [9] Zeng Guang, Li KaiKai, Yang Huagui *et al. Vibrational Spectroscopy*[J], 2013, 68: 279
- [10] Hu Weida, Wan Long, Liu Xiaopan *et al. Applied Surface Science*[J], 2011, 257(4): 5777
- [11] Hu Weida, Wan Long, Liu Xiaopan *et al. Journal of Ceramic Processing Research*[J], 2012, 13(2): 83
- [12] Liu Xiaopan, Qiao Ang, Wan Long. *Journal of Wuhan University Technology*[J], 2014, 43(1): 19
- [13] Wahab A K, Bashir S, Al-Salik Y *et al. Applied Petrochemical Research*[J], 2014, 4: 55
- [14] Lin Kuan-Hong, Peng Shih-Feng, Lin Shun-Tiab. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2007, 25(1): 25

Influence of Heat Treatment Temperature on Bonding and Oxidation Resistance of Diamond Coated TiO₂ Film

Liu Xiaopan^{1,2}, Song Dongdong¹, Wan Long¹, Pang Xianbing¹, Li Zheng¹

(1. Hunan University, Changsha 410082, China)

(2. Guangdong FengHua Advanced Technology (Holding) Co., LTD., Zhaoqing 526000, China)

Abstract: TiO₂ films were prepared on the surface of diamond through a sol-gel method. The effect of heat treatment temperature on morphology, phase composition, phase transition, bonding with diamond, and oxidation resistance of diamond coated with TiO₂ films were characterized through SEM, FTIR, Raman spectroscopy, X-ray diffraction analysis, XPS, TG-DSC and fracturing strength tests. The results show that when the heat treatment temperature rises to 600 °C, TiO₂ film on the diamond surface changes from amorphous state to a dense anatase film and Ti-O-C chemical bond is formed between TiO₂ and diamond substrate. When the heat treatment temperature increases to 800 °C, TiO₂ film is still anatase phase, graphitization of diamond substrate occurs, graphitized C forms Ti-O-C chemical bond with TiO₂ film; however, TiO₂ film begins to crack. Meanwhile, the heat treatment temperature of TiO₂ films has a greater impact on the oxidation resistance of diamond in air. When the heat treatment temperature is 600 °C, the initial oxidation temperature of the diamond reaches a maximum value of 754 °C. After oxidation at 800 °C for 0.5 h in air, the mass loss rate and compressive strength is 6.7 wt% and 15.7 N, respectively.

Key words: diamond; TiO₂; film; heat treatment; oxidation resistance

Corresponding author: Liu Xiaopan, Ph. D., Lecturer, College of Materials Science and Engineering, Hunan University, Changsha 410082, P. R. China, Tel: 0086-731-88823540, E-mail: liuxiaopanjj@126.com