复合材料学报 Acta Materiae Compositae Sinica
第30卷 第3期 6月 2013年
Vol. 30 No. 3 June 2013

文章编号：1000-3851(2013)03-0120-05

纳米金刚石-陶瓷结合剂复合粉体的高分子网络凝胶法制备与烧结

赵玉成，王明智*，张贝贝，赵东鹏
（燕山大学 亚稳材料制备技术与科学国家重点实验室，河北 秦皇岛 066004）

摘　要： 采用高分子网络凝胶(P-G)法制备了纳米金刚石-陶瓷结合剂的复合粉体，通过压制成型，低温烧结，获得了纳米金刚石-陶瓷结合剂的复合烧结块体试样；同时与采用高温熔融法制备的陶瓷结合剂，再加入纳米金刚石机械混合后烧结制备的复合烧结块体试样进行对比。通过X射线衍射分析了试样的物相构成，借助场发射扫描电镜对试样断口进行了显微形貌观察，采用三点弯曲法测试了试样的抗折强度，利用阿基米德原理测试了试样的密度和气孔率。结果表明，采用高分子网络凝胶法可以获得纳米金刚石均匀分散的纳米金刚石-陶瓷复合粉体，经过800 ℃/2h烧结后试样的抗折强度为60.41 MPa，密度为1.81 g/cm^3，气孔率为15.67%；而采用高温熔融法+纳米金刚石的工艺获得的纳米金刚石-陶瓷结合剂烧结后试样，其抗折强度、密度和气孔率分别为46.48 MPa、2.23 g/cm^3 和11.75%，其显微结构中可见明显的纳米金刚石团聚体。高分子网络凝胶法可以成为超精磨削用纳米金刚石-陶瓷磨具制备的新方法。

关键词： 纳米金刚石；高分子网络凝胶法；陶瓷结合剂；均匀分散；烧结
中图分类号： TB332；TQ164；TG74　　**文献标志码：** A

Preparation and sintering of nanodiamond-vitrified bond composite powders by polyacrylamide gel method

ZHAO Yucheng, WANG Mingzhi*, ZHANG Beibei, ZHAO Dongpeng
(Key Laboratory of Metastable Materials Science and Technology, Yanshan University, Qinhuangdao 066004, Hebei, China)

Abstract: Nanodiamond-vitrified bond composite powder was prepared by polyacrylamide gel(P-G)method. The powder was pressed and sintered at low temperature, and the nanodiamond-vitrified bond composite sample was obtained. Contrast with this method, vitrified bond was also prepared by melting method, then mixed with nanodiamond and sintered at a proper temperature. The phase constitution and microstructure of sintered samples were characterized by X-ray diffraction and field emission scanning electron microscopy. The flexural strength was measured by three-point bending method. The volume density and porosity were tested according to Archimedes' principle. The results show that nanodiamond-vitrified bond composite powder can be obtained by P-G method, and the flexural strength, volume density and porosity of samples sintered at 800 ℃/2 h are 60.41 MPa, 1.81 g/cm^3 and 15.67%, respectively. When nanodiamond powder is mixed with vitrified bond matrix mechanically, the flexural strength, volume density and porosity of sintered samples are 46.48 MPa, 2.23 g/cm^3 and 11.75%, respectively, and the agglomerate of nanodiamond is clearly observed. P-G method can be used as a new technology for preparing nanodiamond-vitrified composite as ultrafine grinding tools.

Keywords: nanodiamond; polyacrylamide gel method; vitrified bond; homogeneous dispersion; sintering

机械制造业的迅猛发展必将引起超硬材料及其工具的巨大变革，而陶瓷结合剂超硬材料磨具因其优良的性能具有广阔的应用前景[1-3]。但在超精加工过程中，特别是针对单晶硅及多晶硅超精抛磨方面，纳米级磨削的要求越来越多[4-6]，而采用纳米级金刚石制造的陶瓷结合剂磨具还没有令人满意的产品，其主要原因在于纳米级金刚石的分散性太差，在与微米级结合剂粉体的混合过程中，由于颗粒尺寸差异过大，很难

收到初稿日期： 2012-06-07；**收到修改稿日期：** 2012-09-12；**网络出版时间：** 2013-01-11 10:36:00
网络出版地址： http://www.cnki.net/kcms/detail/11.1801.TB.20130111.1036.004.html
基金项目： 河北省自然科学基金(E2010001177；E2009000367；E2012203116)
通讯作者： 王明智，研究员，博士生导师，主要研究方向：超硬材料、超硬复合材料及特种化合物　E-mail：wmzw@ysu.edu.cn

在结合剂中分布均匀，因而严重影响制品的磨削效果，这已成为制约这一产品发展的关键环节。纳米级金刚石由于单位表面积巨大，活性高，抗氧化温度低，对于侵蚀金刚石的有害元素更为敏感，使一些成熟的低温陶瓷结合剂的使用受到限制，因此，如何将纳米金刚石均匀分散并与结合剂粉体均匀混合以及在较低温度下进行良好烧结成为制备纳米金刚石陶瓷结合剂磨具需要解决的关键技术问题。

高分子网络凝胶法(polyacrylamide gel method，P－G 法)是一种制备纳米陶瓷粉体的新方法[7-10]。它将水溶性丙烯酰胺单体，N，N′-亚甲基双丙烯酰胺网络剂及过硫酸铵引发剂溶于可溶性无机盐水溶液中；通过水浴处理，丙烯酰胺自由基发生聚合，同时与 N，N′-亚甲基双丙烯酰胺构成网络，使无机盐水溶液均匀地分散在其中，并被网络隔离；在干燥和煅烧过程中，粒子接触和聚集的机会减少，减小了颗粒的团聚，从而可获得颗粒尺寸小、分散均匀的超细粉体。

本文中将经过离子极性处理和超声分散的纳米金刚石悬浮液引入 P－G 法制备纳米粉体的流程，经过煅烧处理后获得了纳米金刚石-陶瓷结合剂复合粉体，通过低温烧结获得其烧结体；同时与采用熔融法制备陶瓷结合剂，再与纳米金刚石粉体机械混合烧结所得复合烧结体进行对比，探索 P－G 法制备纳米金刚石-陶瓷超精磨具的可行性。

1 实验材料及方法

1.1 原材料

本实验制备纳米陶瓷结合剂粉体的实验原料和陶瓷结合剂配方分别如表 1 和表 2 所示，其中化学试剂均购自天津市凯通化学试剂有限公司。

表 1 实验原材料

Table 1 Raw materials in experiment

Reagent	Molecular formula	Purity/%
Tetraethyl orthosilicate	$(C_2H_5O)_4Si$	>99.95
Boric acid	H_3BO_3	>99.5
Sodium nitrate	$NaNO_3$	>99.0
Magnesium nitrate	$Mg(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$	>99.0
Aluminum nitrate	$Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	>99.0
Lithium nitrate	$LiNO_3$	>99.0
N，N'-methylene bisacrylamide	$C_7H_{10}N_2O_2$	≥99.0
Acrylamide	C_3H_5NO	≥99.0
Ammonium persulfate	$(NH_4)_2S_2O_8$	>98.0
Nanodiamond	C	>99.0

表 2 陶瓷结合剂配方

Table 2 Composition of vitrified bond

Component	SiO_2	Al_2O_3	B_2O_3	MgO	R_2O
Mass fraction/%	55	12	14	5	14

Note：$R_2O=Na_2O+Li_2O$.

本实验所用纳米金刚石为宏观颗粒金刚石经过破碎后所得，其粒度范围为 20～200 nm，购自河南惠丰金刚石有限公司。

1.2 纳米金刚石的表征

通过透射电镜(transmission electron microscopy，TEM)观察纳米金刚石的颗粒形貌，利用 X-射线衍射仪(X-ray diffraction，XRD)考察纳米金刚石的物相构成；利用德国耐驰生产的 STA－449c 型综合热分析仪对纳米金刚石进行 DSC/TG 分析，确定其热稳定性及氧化起始温度。

1.3 纳米金刚石-陶瓷复合粉体的 P－G 法制备

将纳米金刚石粉体用阴离子树脂进行处理，然后在去离子水中超声震荡 20 min，使其均匀分散。按照表 2 的多组分陶瓷结合剂配方计算各种对应的原料量并准确称取；在制备多组分陶瓷结合剂粉体时，各种硝酸盐可直接溶于去离子水中；而正硅酸乙酯则需要在酸或碱的催化作用下进行预水解处理后加入；硼酸需要预先用热水溶解后再加入；在形成凝胶前引入已分散好的纳米金刚石悬浮液，继续快速搅拌，同时迅速升高水浴温度，使溶液快速形成凝胶，其中纳米金刚石质量分数为 32.38%，其制备工艺流程参考文献[11]，将干凝胶在适当温度煅烧处理后得到纳米金刚石与陶瓷结合剂各组分均匀混合的复合粉体。

1.4 纳米金刚石-陶瓷复合体的烧结

称量一定量的由 P－G 法制备的纳米金刚石-陶瓷复合粉体，加入适量临时粘结剂，通过冷压成型，得到 50 mm×5 mm×5 mm 样条。而采用熔融法得到的结合剂粉体需要先与纳米金刚石进行机械混合，其中纳米金刚石的质量分数为 32.38%，然后采用同样方法冷压成型获得样条。样条干燥后分别按图 1 所示烧结工艺曲线进行烧结。

1.5 纳米金刚石-陶瓷复合烧结体的性能测试

利用三点弯曲法测试纳米金刚石-陶瓷复合烧结体的抗折强度 σ；依据阿基米德原理测试试样的密度 ρ 和气孔率 p；通过场发射扫描电镜(field emission scanning electron microscopy，FESEM)

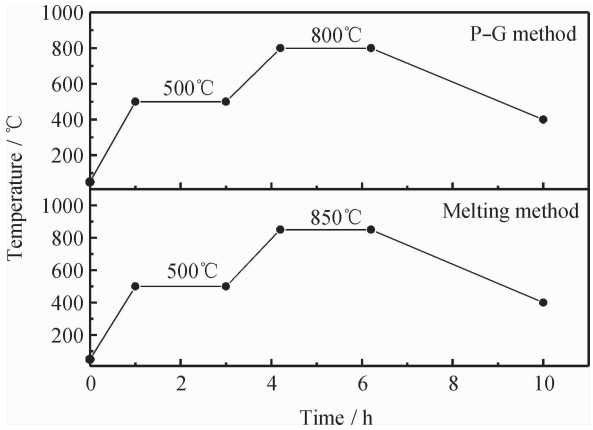

图 1　纳米金刚石-陶瓷复合体烧结曲线

Fig. 1　Sintering curves of nanodiamond - vitrified bond composites

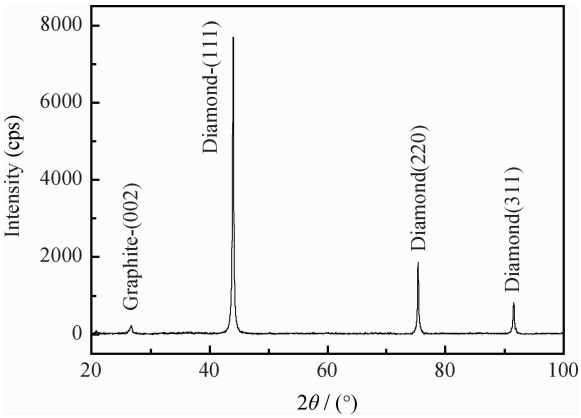

图 3　纳米金刚石粉末的 XRD 衍射图

Fig. 3　XRD pattern of nanodiamond powder

观察试样断口的显微形貌，借助 XRD 分析试样的物相构成。

2　结果与讨论

2.1　纳米金刚石的表征

图 2 是纳米金刚石的 TEM 图片，可以清晰地看到纳米金刚石颗粒基本呈不规则碎片状。纳米金刚石的最大和最小颗粒尺寸约为 200 nm 和 20 nm，平均粒径为 50 nm 左右。本实验所用纳米金刚石为宏观块体金刚石经过物理破碎得到的，因此其颗粒形貌不同于爆轰法获得的纳米金刚石的类球形颗粒，而是呈现不规则碎片形状，粒度及均匀度稍差。

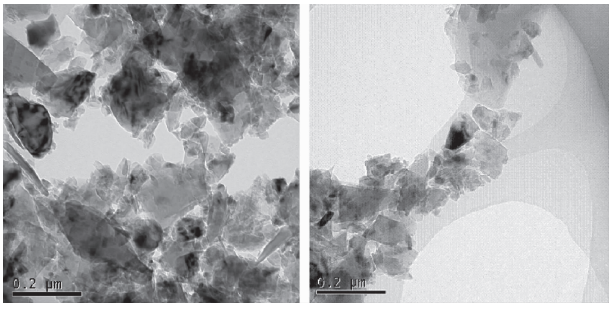

图 2　纳米金刚石的 TEM 图片

Fig. 2　TEM images of nanodiamond powder

图 3 为纳米金刚石的 XRD 图谱。可知该纳米金刚石为立方结构的金刚石，但在 $2\theta=26.4°$处出现了一个非常弱的衍射峰，对照 JCPDF 卡片可知，该峰是石墨的(002)衍射峰。这可能是由纳米金刚石中未除尽的微量石墨杂质引起的。

图 4 是纳米金刚石在空气气氛下的 DSC/TG 曲线。从图中的 DSC 曲线可以看到，在 664.8 ℃出现一个宽化放热峰，对应纳米金刚石的氧化过程。而在 522.9 ℃ 和 722.1 ℃ 处出现两个拐点，表明纳米金刚石在空气中的起始氧化温度为 522.9 ℃，终止氧化温度为 722.1 ℃。这表明纳米金刚石在空气中的起始氧化温度比块体金刚石的低得多，这是由纳米金刚石较小的颗粒尺寸、大的比表面和表面缺陷等导致。从图中的 TG 曲线可以看到，加热到 722.1 ℃后纳米金刚石失重率几乎达到了 100%，说明纳米金刚石在空气中加热到高于 722.1 ℃已全部氧化。

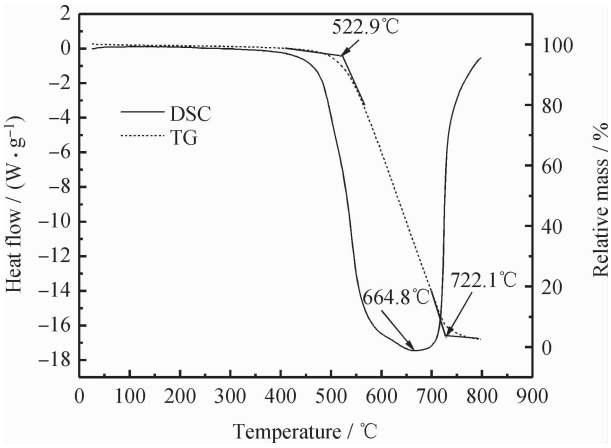

图 4　纳米金刚石在空气中加热到 800℃的 DSC/TG 曲线

Fig. 4　DSC/TG curves of nanodiamond heated to 800 ℃ in air

2.2　纳米金刚石-陶瓷复合烧结体的物相分析

图 5 是 P - G 法和熔融法制备的纳米金刚石-陶瓷复合烧结体试样的 XRD 图谱。由图 5 中曲线(a)可以看出，衍射背底呈弥散状，说明烧结后试样的陶瓷结合剂为非晶态结构；而且在 XRD 图谱

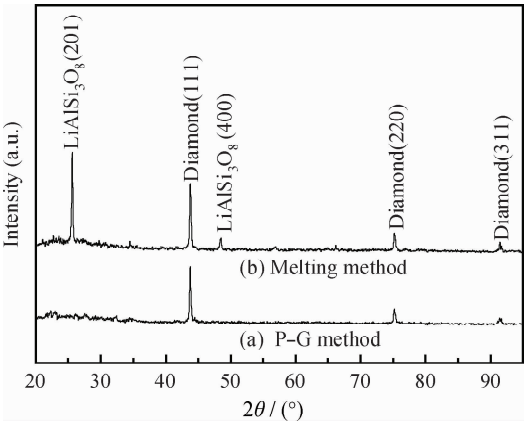

图 5　P－G 法和熔融法制备的纳米金刚石-陶瓷复合烧结体的 XRD 衍射图

Fig. 5　XRD pattern of nanodiamond-vitrified bond composite prepared by P－G method

中没有出现明显的石墨(002)衍射峰，说明在该温度下烧结时，金刚石未发生明显的石墨化。

图 5 中曲线(b)是熔融法制备的纳米金刚石-陶瓷复合烧结体试样的 XRD 图谱。可以看出，试样中含有两种主要晶相，分别为金刚石晶相以及从陶瓷结合剂中析出的 $LiAlSi_3O_8$ 晶相，另外，从较高的弥散状衍射背底可以分析得出，在陶瓷结合剂中还含有相当数量的非晶相，同样在该试样中纳米金刚石也没有出现明显的石墨化现象。

由两种不同工艺制备的纳米金刚石-陶瓷复合烧结体试样的 XRD 衍射图的分析表明，试样中没有出现石墨的(002)衍射峰，说明纳米金刚石在相应的烧结工艺条件下并没有发生明显的石墨化现象。这可能是由于在较低的烧结温度下出现的液相将纳米金刚石颗粒进行包裹，隔绝了纳米金刚石与空气的接触，从而提高了纳米金刚石的石墨化温度。Qiao 等的研究[12]表明，爆轰纳米金刚石在 Ar 气氛中的起始石墨化温度为 1100～1200 ℃，微米级金刚石在 Ar 气氛中于 1400 ℃退火 120 min 仍未发现石墨化；本实验中所采用的纳米金刚石是由微米级金刚石破碎而得，其粒度比爆轰合成的纳米金刚石(2～10 nm)大得多，颗粒表面缺陷少，其稳定性介于爆轰纳米金刚石和微米级金刚石之间，而且在烧结初始阶段出现的液相隔绝了空气，形成了类似于保护气氛的环境，因此在烧结后试样的 XRD 图谱中没有检测到石墨相。

2.3　纳米金刚石-陶瓷复合烧结体的微观结构

图 6 为两种不同工艺制备的纳米金刚石-陶瓷复合烧结体试样断口的显微形貌照片。可以明显看出，P－G 法制备的试样组织均匀性较好，气孔大小和分布都比较均匀，形状比较圆润，没有尖锐棱角，应力集中区域少，纳米金刚石均匀分散在陶瓷结合剂基体中，没有明显的团聚现象；熔融玻璃法制备试样的组织均匀性相对较差，有大小不均的气孔，而且纳米金刚石在试样局部出现较明显的团聚，使结合剂无法较好渗入到团聚体内产生良好的结合，从而在结构中形成弱相区域。

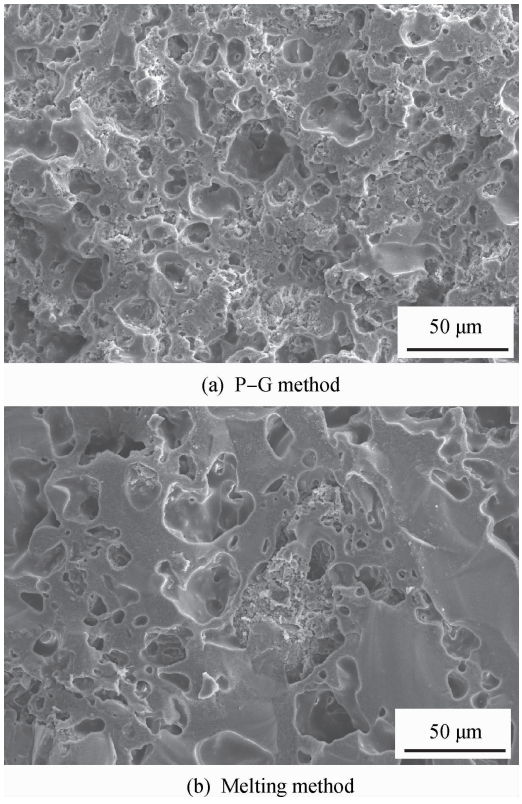

图 6　不同工艺制备的纳米金刚石-陶瓷复合烧结体断口的 FESEM 图像

Fig. 6　FESEM images of fracture surface of nanodiamond-vitrified bond composite sintered by different methods

2.4　纳米金刚石-陶瓷复合烧结体性能测试

表 3 为采用不同工艺制备的纳米金刚石-陶瓷复合烧结体的抗折强度、体积密度和气孔率。可知，试样的抗折强度和气孔率与其显微结构表现出很好的一致性。采用 P－G 法制备的纳米金刚石-陶瓷复合烧结体的抗折强度和气孔率均比熔融法的高，经计算前者比后者的抗折强度高约 30%，气孔率高约 33%，说明采用 P－G 法制备的结合剂桥强度远高于熔融法制备的结合剂桥强度，且较高的气孔率在超精磨具使用时可以起到冷却和容屑作用。

表 3　不同工艺制备的纳米金刚石-陶瓷复合烧结体的性能

Table 3　Properties of nanodiamond-vitrified bond composites prepared by different methods

Technological method	P-G method	Melting method
Flexural strength σ/MPa	60.41	46.48
Porosity p/%	15.67	11.75
Volume density ρ/(g·cm^{-3})	1.81	2.23

3　结　论

(1) 采用高分子网络凝胶(P-G)法可制备出纳米金刚石均匀分散的纳米金刚石-陶瓷复合粉体，经过 800 ℃/2 h 烧结后，纳米金刚石没有发生明显的石墨化，复合烧结体的抗折强度、密度、气孔率分别为 60.41 MPa、1.81 g/cm^3、15.67%；而采用熔融玻璃法制备的纳米金刚石/陶瓷复合烧结体的抗折强度、密度、气孔率分别为 46.48 MPa、2.23 g/cm^3、11.75%；

(2) 采用P-G法制备的纳米金刚石-陶瓷复合烧结体组织均匀，纳米金刚石分散良好。该工艺方法可望用于纳米金刚石陶瓷结合剂超精磨具的制备。

参考文献：

[1] 李志宏，袁启明，杨正方. 陶瓷结合立方氮化硼磨削工具材料制备研究[J]. 复合材料学报，2003，20(5)：39-43
Li Zhihong, Yuan Qiming, Yang Zhengfang. Study on manufacturing technology of vitrified bond cBN grinding tools [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2003, 20(5): 39-43.

[2] Brinksmeier E, Gläbe R, Osmer J. Ultra-precision diamond cutting of steel molds [J]. CIRP Annals - Manufacturing Technology, 2006, 55(1): 551-554.

[3] Sabri L, Mansori El M. Process variability in honing of cylinder liner with vitrified bonded diamond tools [J]. Surface and Coatings Technology, 2009, 204(6/7): 1046-1050.

[4] Wang Y L, Zhao Q L, Shang Y J, et al. Ultra-precision machining of Fresnel microstructure on die steel using single crystal diamond tool [J]. Journal of Materials Processing Technology, 2011, 211(12): 2152-2159.

[5] Zhang Z Y, Huo F W, Wu Y Q, et al. Grinding of silicon wafers using an ultrafine diamond wheel of a hybrid bond material [J]. International Journal of Machine Tools and Manufacture, 2011, 51(1): 18-24.

[6] Huang H, Wang B L, Wang Y, et al. Characteristics of silicon substrates fabricated using nanogrinding and chemo-mechanical-grinding [J]. Materials Science and Engineering A, 2008, 479(1/2): 373-379.

[7] Tahmasebpour M, Babaluo A A, Shafiei S, et al. Studies on the synthesis of α-Al_2O_3 nanopowders by the polyacrylamide gel method [J]. Powder Technology, 2009, 191(1/2): 91-97.

[8] Tahmasebpour M, Babaluo A A, Razavi A M K. Synthesis of zirconia nanopowders from various zirconium salts via polyacrylamide gel method [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2008, 28(4): 773-778.

[9] Fu X Y, Zhang H W, Niu S Y, et al. Synthesis and luminescent properties of SnO_2: Eu nanopowder via polyacrylamide gel method [J]. Journal of Solid State Chemistry, 2005, 178(3): 603-607.

[10] 骆俊廷，张凯锋，曾　甜. 高分子网络凝胶法制备纳米 YAG-Y_2O_3 复合粉体[J]. 硅酸盐通报，2004(4)：95-97.
Luo Junting, Zhang Kaifeng, Zeng Tian. Preparation of YAG-Y_2O_3 nano-sized powders by polyacrylamide gel method [J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2004(4): 95-97.

[11] 宋　英，牛丽丹，卢　艳，等. 高分子网络凝胶法研究进展[J]. 稀有金属材料与工程，2010，39(S1)：280-284.
Song Ying, Niu Lidan, Lu Yan, et al. Research progress on polyacrylamide gel method [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2010, 39(S1): 280-284.

[12] Qiao Z J, Li J J, Zhao N Q, et al, Graphitization and microstructure transformation of nanodiamond to onion-like carbon [J]. Scripta Materialia, 2006, 54(2): 225-229.