

文章编号 1004-924X(2002)01-0050-06

# 金刚石热化学抛光的机理研究

蒋中伟, 张竟敏, 黄文浩

(中国科学与技术大学 精密机械与精密仪器系, 安徽 合肥 230026)

摘要: 在完成了金刚石表面的热化学抛光后, 应用原子力显微镜(AFM)观测加工后表面形成的微观结构, 并用扫描电子显微镜(SEM)加以校验。借助X射线光电子能谱(XPS)技术对采样所得铁盘的两个不同区域进行多方面的对比分析, 初步确定了抛光过程中发生的理化反应和结果生成物。并在此基础上对热化学抛光各阶段的工作机理作了深入探讨, 明确了研磨表面平整、出现凹槽等现象的原因。结论与实验分析结果能够较好地吻合。

关键词: 金刚石抛光; 热化学抛光; 原子力显微镜; X射线光电子能谱

中图分类号: TG580.692 文献标识码: A

## 1 引言

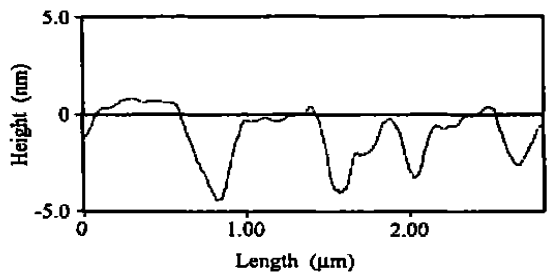
金刚石是单一碳原子的结晶体。由于其晶体结构属于原子密度最大的等轴面心立方晶系, 金刚石具有自然界最高的硬度、刚性和导热系数, 同时又有极高的抗磨损性、抗腐蚀性及化学稳定性。所有这些特性使它在精密和超精密加工领域占有极其重要的地位。目前, 金刚石刀具的刃口半径已可达纳米级<sup>[1]</sup>, 这是与相应的表面加工技术密切相关的。传统的机械研磨法与研磨粉粒度、研磨的力和方向等多种因素有关<sup>[2]</sup>, 而且加工表面往往带有明显的刮削沟槽, 甚至会形成微裂



(a) 金刚石表面的原子力显微镜成像  
(a) AFM image of the diamond surface.



(b) 金刚石表面的扫描电子显微镜成像  
(b) SEM image of the diamond surface.



(c) 金刚石表面的横截面图  
(c) Cross\_section of the diamond surface.

图1 金刚石表面的微观结构

Fig.1 Microstructure of the diamond surface.

纹<sup>[3]</sup>。为了提高研磨质量,许多学者在这方面做了大量工作。作为一种新型的研磨方法,热化学抛光越来越受到人们的重视<sup>[4]</sup>。文献[5]中,作者通过相关实验发现,热化学抛光的金刚石表面整体上比较平整,无明显刮削沟槽,但沿切削方向分布有一些凹坑。在此基础上本文进行了更进一步的实验分析,认为这些微结构的成因是与热化学抛光法的机理相关的。

## 2 实验

选用单晶金刚石的(110)晶面为待加工平面,在氢气的气氛中用加热到 800℃的铁盘进行研磨。为了深入了解热化学抛光的工作机理,进行了如下的实验分析。

### 2.1 金刚石表面的 AFM 成像

测量前,金刚石首先在加工气氛中冷却至室温,然后依次经超声清洗和氮气吹干完成观测样品的制备。所用的设备为美国 DI 公司的 Nano III 型原子力显微镜,观测范围 2.5μm × 2.5μm。同时,为了防止原子力显微镜出现观测假像,我们还用 SEM (Hitachix\_650) 测量上述表面以作校验,SEM 的扫描范围是 7μm × 7μm。

### 2.2 研磨铁盘的 XPS 分析

X 射线光电子能谱(XPS)具有很高的表面灵敏度,在表面元素的定性和定量分析研究中有极其重要的应用<sup>[6]</sup>。本实验激发源为 MgK $\alpha$ ( $h\nu=1253.6\text{eV}$ ),所用仪器为英国 VG Scientific Ltd. 公司的 ESCALab MK<sub>2</sub>,实验分析模式为 Constant Analyzer Energy (CAE) = 20eV。

为了保证分析结果的正确性和完备性,减小外界随机因素对实验结果的影响,选用包含的两个不同区域铁片样品作为观测对象。选择的方法如图2所示:在直径为8mm的铁盘中,边缘约为

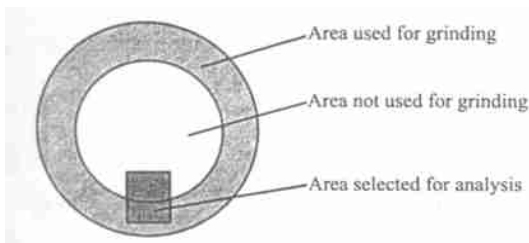
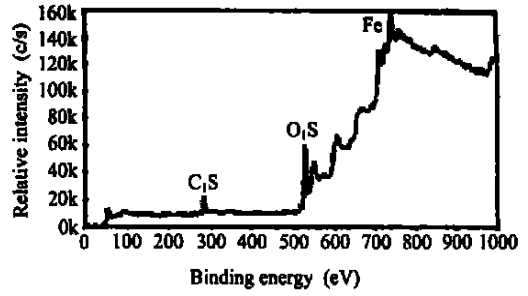


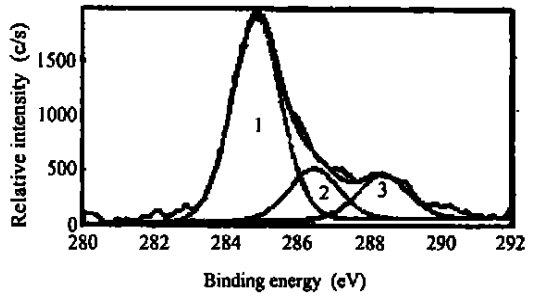
图 2 XPS 分析样品的选取

Fig. 2 Selection of the sample for XPS.



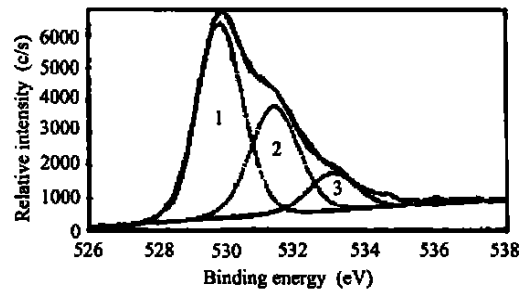
(a) 未参加研磨铁盘表面的整体分析

(a) Integral analysis on the area not used for grinding.



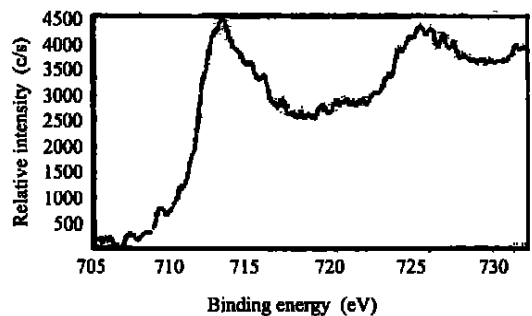
(b) 对碳元素的分析

(b) Analysis on carbon.



(c) 对氧元素的分析

(c) Analysis on oxygen.

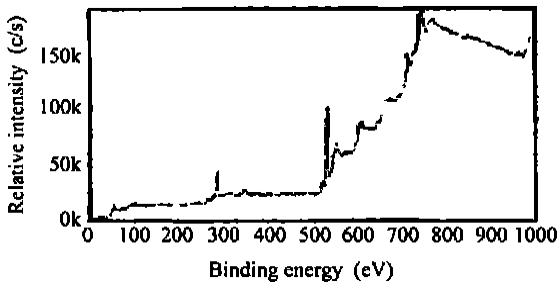


(d) 对铁元素的分析

(d) Analysis on Fe.

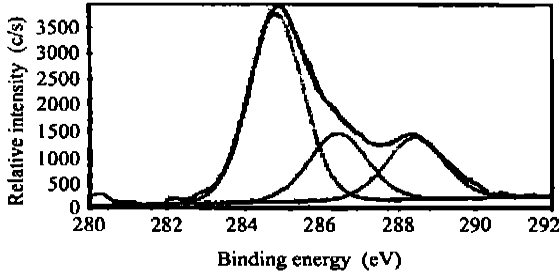
图 3 对未参加研磨铁盘表面的元素成分分析

Fig. 3 Analysis on the elementary composition of iron plate's surface not used for grinding.



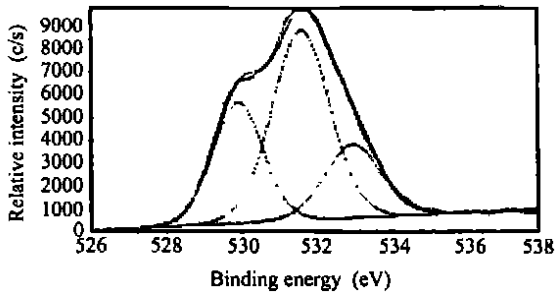
(a) 对参加研磨铁盘表面的整体分析

(a) Integral analysis on the area used for grinding.



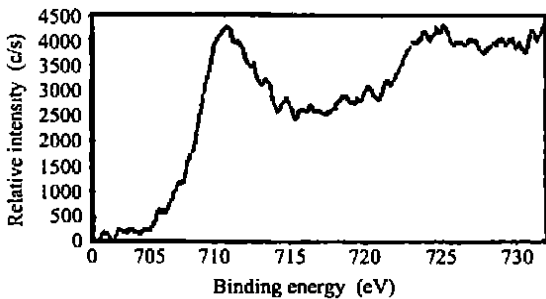
(b) 对碳元素的分析

(b) Analysis on carbon.



(c) 对氧元素的分析

(c) Analysis on oxygen.



(d) 对铁元素的分析

(d) Analysis on Fe.

图 4 对参加研磨铁盘表面的元素成分分析

Fig. 4 Analysis on the elementary composition of iron plate's surface used for grinding.

从中分离出一块  $3\text{mm} \times 2\text{mm}$  矩形铁片, 分离时要求样品同时包含参加和未参加研磨的铁盘部分。将样品整体放入 XPS 分析室内可实现对两个区域的对比分析。因为在研磨加工、预处理和样品制备过程中, 两个区域所处的实验条件均完全相同, 这有利于对实验结果进行有效的、归一化的对比分析。图 3 为未参加研磨区域的 XPS 分析图而图 4 为参加研磨区域的分析图。从两组图的对比中可以了解到研磨过程中发生的变化。

### 3 实验结果分析

从 AFM 的观测图中可以看出, 加工后的金刚石表面比较平坦, 无明显的刮削沟槽。但沿切削方向不均匀地分布着一些凹坑, 这些坑的边缘都比较平整, 并无明显毛刺。另外, 从图 1 的截面结构图中可估计出坑深约为  $4\text{nm}$ 。可以认为, 金刚石表面凹坑的出现与热化学抛光的工作机理有着必然的联系, 同时它也可以作为机理推断的一个重要依据。

图 3 和图 4 是 XPS 对铁盘样品表面元素成分分析的实验结果。从未研磨区域的表面 XPS 分析中发现: 铁盘表面的主要组成元素有 Fe、C、O 三种, 而每一种元素又对应着多种不同的化学形态: 碳元素的主要键合形式包括:  $\text{C-C}$ 、 $\text{C-O}$  和  $\text{CO}_3^{2-}$ ; 氧元素在铁盘表面以三种形态存在: 金属氧化物 ( $\text{O-Fe}$ )、 $\text{O-H}$  (主要以水的形式存在)、 $\text{CO}_3^{2-}$ ; 铁元素的存在形态主要为  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  和信号极弱的纯铁。

与图 3 相对照, 参加研磨的铁盘表面元素组成情况并未发生明显的变化。但对于同一种元素而言, 不同键合形态所对应的原子数之比却有了不同程度的改变。从图 4(a) 中可以发现, 三种形态碳元素的含量较研磨前都有了一定的提高; 图 4(b) 所反映出的氧元素变化较大, 其中  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的信号有明显减弱, 而  $\text{O-H}$  键信号则大大加强; 图 4(c) 所描述的铁元素的特征曲线变化不大, 但从中已很难再发现纯铁的信号。

为了更进一步地说明样品两个不同区域之间存在的差异, 可以根据它们对应波形曲线的特征值和元素所特有的灵敏度, 计算出不同形态元素之间的原子数之比 (AT%), 详见表 1 (未研磨区域的表面) 和表 2 (参加研磨区域的表面)。在表中

2mm 宽的环形部分为参加研磨的区域。在完成了冷却、清洗等预处理工艺后, 用机械切割的方法

C1s(I) 代表碳元素的第一种键合形式, 即 C<sub>2</sub>C 或 C<sub>2</sub>H, 余下各项所表示的意义可依次推出。从两表所给出的对比数据中可以发现以下几个特点: (1) 三种形态的碳元素在铁盘中所占的原子数之比分别提高至 26.04、10.09 和 9.24。特别是 C<sub>2</sub>C 的存在形态, 它的提高是在原先 24.46 的基础上发生的, 说明这类反应相对比较活跃。(2) 从 O(I) 和 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的含量中都可以发现 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 明显减少, 其中 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 由 12.48 降低到 6.30, 这说明在抛光过程中存在较强的还原反应。(3) C1s(II)、C1s(III) 和 O1s(III) 的增加说明碳在抛光过

程中参加还原反应, 并相应地生成了带有 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 的物质。

虽然通常情况下 X 射线光电子能谱技术并不是很好的定量分析方法<sup>[6]</sup>, 但用热化学抛光法加工金刚石时, 所发生的理化反应基本上集中在浅层表面上, 这也符合 XPS 进行表面成分分析的要求。另外, 表中的给出数据主要是用于两个不同区域所进行对比分析, 因此, 实验仪器和周围环境都属于共同的影响因素, 对比较结果并不会有明显影响。

表 1 未参加研磨样品表面的各种元素成分比较

Table 1 Comparison among all elements on the sample's surface not used for grinding

Peak_ID	AT%	Center	FWHM	Area	Normal	S.F	Stoic
C <sub>1s</sub> (I)	24.46	284.90	1.68	3215	12860	0.25	1.000
C <sub>1s</sub> (II)	6.20	286.50	1.70	815	3259	0.25	0.253
C <sub>1s</sub> (III)	5.26	288.40	1.70	691	2763	0.25	0.215
O <sub>1s</sub> (I)	28.83	529.80	1.60	10003	15156	0.66	1.179
O <sub>1s</sub> (II)	16.85	531.32	1.70	5846	8857	0.66	0.689
O <sub>1s</sub> (III)	5.92	533.00	1.70	2055	3113	0.66	0.242
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12.48	710.80	3.90	13118	6559	2.00	0.510

表 2 参加研磨样品表面的各种元素成分比较

Table 2 Comparison among all elements on the sample's ground surface

Peak_ID	AT%	Center	FWHM	Area	Normal	S.F	Stoic
C <sub>1s</sub> (I)	26.04	284.90	1.70	6466	25862	0.25	1.000
C <sub>1s</sub> (II)	10.09	286.50	1.90	2506	10024	0.25	0.388
C <sub>1s</sub> (III)	9.24	288.45	1.90	2294	9176	0.25	0.355
O <sub>1s</sub> (I)	13.85	529.92	1.69	9078	13754	0.66	0.532
O <sub>1s</sub> (II)	25.07	531.62	1.93	16432	24897	0.66	0.963
O <sub>1s</sub> (III)	9.41	533.05	1.90	6169	9346	0.66	0.361
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6.30	710.80	3.90	12513	6256	2.00	0.242

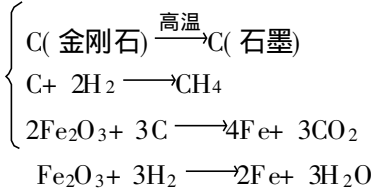
## 4 研磨机理讨论

对精密加工而言, 金刚石表面的加工质量将直接影响到刀具的切削性能, 为此深入了解热化学抛光的工作机理, 研究工艺控制方法是提高质量的关键。结合原子力显微镜显示的微结构图及 XPS 实验结果, 可以大体上推断出热化学抛光的工作机理。首先根据研磨前金刚石表面的特征, 将表面的不平整性分为两类: 一般不平整和异常不平整。一般不平整指峰值不大、高度变化平缓的区域特征; 异常不平整则指高度变化剧烈的奇点特征, 另外还包括表面存在的晶格缺陷和杂质等特征。

在研磨初期, 铁盘和金刚石表面都存在较大的起伏。它们同时包含了两种类型的表面不平整, 进入接触状态时相互间必然会产生较大的冲击, 此时的研磨形式也主要以机械磨削为主。由于异常不平整与周围环境间过渡剧烈, 因而容易产生局部应力或与环境连接不紧密的现象, 这导致大尺寸颗粒整体脱落成为可能。这一点可以在参加研磨铁盘的整体 XPS 分析中反映出的杂质(如钙)信号得到印证。这也是形成加工后表面出现凹坑并沿切削方向呈不均匀分布的主要原因之一。一般不平整在这一阶段参加的研磨所占比重相对较小, 效果也不是十分明显。

随着研磨过程的继续, 异常不平整在研磨初期已基本消除, 研磨表面相互间也由点接触逐步

演进为面接触。这种情况下,一般不平整成为我们考虑的主要对象。由于加工过程中速度、压力等因素,预热铁盘与金刚石之间的温度迅速升高,并根据相互间不同的接触形式而呈现不均匀分布。此时,物质间的化学反应和分子转移也逐渐活跃起来,并成为研磨工艺的主要形式。其中的主要过程有:金刚石表面碳原子的石墨化;碳原子向铁盘的扩散;碳原子与周围氢气的反应;高温下氢气、碳与  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  所发生的还原反应。其中绝大多数的反应都是以碳原子的扩散为前提,而氢气和  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的存在又使得扩散目标区的 C 浓度保持在较低的水平,一定程度上保证了碳扩散的持续进行。这些反应过程可用以下的方程式来表示:



从上述分析可知,在加工中期热化学抛光主要依靠金刚石表面碳原子的扩散来实现平整。由于铁盘和金刚石接触区域温度分布的不平衡,碳原子扩散的速度也存在差异:金刚石表面凸起的区域与铁盘接触应力较大,温度较高,扩散的速度也较快。而周边环境温度较低,扩散的速度相对较慢。这将最终导致这些区域趋向平整,整个接触表面的扩散速度趋于一致。当抛光工艺结束后,随着气氛温度的降低,加工气氛中夹杂的水会吸附到研磨后的金刚石表面,并有少量的

#### 参考文献:

- [1] 孙涛,谭久彬,董申. 天然金刚石刀具的研磨及其刀口半径检测技术[J]. 制造技术与机床, 1998, (8): 24- 26.
- [2] 张竞敏. 单晶金刚石刀具的研磨工艺[J]. 工具技术, 1999, (9): 14- 16.
- [3] 张启彬,李曼,李亨德,张弘韬. 聚晶金刚石刀具的刃磨机理[J]. 工具技术, 1998, 32(4): 7- 11.
- [4] Grigoriev A P, Kovalsky V V. Working of diamond with metal[J]. *Indiaqua*, 1984, 39: 3.
- [5] 黄文浩,张竞敏,阎立峰,陈宇航,褚家如. 原子力显微镜在金刚石表面微结构分析中的应用[J]. 电子显微学报, 2001, 20(5): 649- 653.
- [6] 陈培榕,邓勃. 现代仪器分析实验与技术[M]. 北京:清华大学出版社, 1999.

$\text{CO}_2$  和  $\text{CH}_4$  溶解其中。值得注意的是,随着研磨时间的推移,铁盘会由于颤振而出现爬行现象。可以认为这归结于以下原因:在经过较长的研磨时间后,铁盘与金刚石的接触面积随之增大,较高的温度环境也会使铁盘的表面活性增强,同时出现一定的塑性变形,这些将导致研磨表面之间发生粘接而影响抛光质量。较强的粘接力不仅影响了加工的平稳性,同时也与加工后金刚石表面出现的凹坑有直接联系。

影响热化学抛光质量的因素是多种的。研磨铁盘表面的质量、金刚石的纯度、研磨方向与各晶面的相对位置、研磨的时间和力等等都有待于认真的研究。

## 5 结 论

本文通过对原子力显微镜 AFM 观测图和 XPS 实验结果的分析,明确了金刚石研磨表面的微观结构和研磨铁盘表面的元素组成情况。利用未研磨铁盘区和研磨铁盘区进行对比,分析了研磨过程中发生的理化反应,并进一步对热化学抛光的机理作了详细的论述。

致谢: 在本次研究工作中,我们得到了中国科技大学选键化学开放实验室阎立峰老师和结构分析开放研究实验室季明荣老师的大力支持,他们分别在原子力显微镜观测和 X 射线光电子能谱分析中给予我们很大的帮助,在此谨对他们所做的工作表示感谢。

## Mechanism research on thermo- chemical polishing of diamond

JIANG Zhong\_wei, ZHANG Jing\_min, HUANG Wen\_hao

*(Department of Precision Machinery and Instrumentation, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)*

**Abstract:** Having finished thermo\_chemical polishing on diamond's surface, the authors used an atomic force microscope to observe the microstructure on its surface, and made a checkout on the result with scanning electronic microscopy. By using X\_ray photon\_electronic spectrum technology, the authors made a comparative analyses on each of the two different zones of the iron plate in several aspects, and preliminarily ascertained the physical and chemical reactions and resultants during the polishing process. Based on the work, the authors systematically probed into the mechanism of the thermo\_chemical polishing. Finally, the reasons for flat ground surface and grooves appearing on the diamond's surface were found out. The given explanation matches well with the observed results.

**Key words:** diamond polishing; thermo\_chemical polishing; atomic force microscopes; X\_ray photoelectric spectrum

作者简介: 蒋中伟(1976-), 男, 江苏宜兴人, 中国科技大学博士研究生, 主要从事生物样品检测、扫描隧道探针技术的研究。