

DOI: 10.11830/ISSN.1000-5013.201812025



溶胶-凝胶抛光膜中磨料-基体 界面结合强度分析

俞能跃, 陆静

(华侨大学 制造工程研究院, 福建 厦门 361021)

摘要: 对粒径分别为 40, 3 μm 的金刚石磨料进行不同的表面处理, 通过测量拉伸强度, 以及扫描电子显微镜、红外光谱等方法分析表面处理对界面结合强度的影响. 研究表明: 在粒径为 40 μm 的金刚石表面镀钛并氧化处理后, 界面结合强度提升 20%; 在粒径为 3 μm 的金刚石表面涂覆 FeOOH, 界面结合强度不会出现明显的变化.

关键词: 磨料; 界面结合; 拉伸强度; 表面处理

中图分类号: TG 731

文献标志码: A

文章编号: 1000-5013(2019)04-0510-05

Analysis of Interface-Bond Strength of Abrasive-Matrix in Sol-Gel Polishing Film

YU Nengyue, LU Jing

(Manufacturing Engineering Research Institute, Huaqiao University, Xiamen 361021, China)

Abstract: Different surface treatments for diamond abrasives with particle sizes of 40 and 3 μm were conducted, and the influence of surface treatment on interface bonding strength was analyzed by means of tensile strength measurement, scanning electron microscopy and infrared spectroscopy. Studies show that the interface bond strength could increase by 20% after the diamond abrasive with a particle size of 40 μm was coated with titanium and oxidized. When the diamond abrasive having a particle size of 3 μm was coated with FeOOH, the interface bond strength would not change significantly.

Keywords: abrasive; interface bonding; tensile strength; surface treatment

由于在晶圆加工过程中具有高精度、低损伤等优点^[1-2], 基于溶胶-凝胶制备而成的生物高分子柔性抛光膜受到广泛关注. 相较于传统的固结磨料与游离磨料抛光工具, 半固结的溶胶-凝胶抛光膜具有一种特有的“容没”效应, 可避免加工过程中的磨粒对加工工件的损伤, 更好地保证工件的加工精度^[3-5]. 在常温下, 金刚石为亚稳定态, 耐热性不高, 加工过程中常发生氧化失质量、石墨化等反应, 从而影响加工效率^[6]. 此外, 由于金刚石是由共价键结合而成的晶体, 它和生物高分子材料的结合较差, 在加工过程中, 会出现磨料脱落等问题. 为了提高磨料与基体的结合, 众多学者选择对金刚石表面进行涂覆处理, 如涂覆金属或金属氧化物等壳层, 从而使磨料与基体更好地结合^[7-9]. 涂覆壳层后, 复合磨料的导热性、分散性、耐磨性及抗氧化性等皆有大幅度提升^[10-14], 可实现磨料与基体的牢固结合, 提高加工效率. 由于在

收稿日期: 2018-12-14

通信作者: 陆静(1981-), 女, 教授, 博士, 主要从事纳米碳材料表面改性、新型研磨抛光工具的制备、光电材料基片的超精密加工的研究. E-mail: lujing26@hqu.edu.cn.

基金项目: 福建省科技计划项目(2010I0009); 福建省厦门市科技计划项目(3502Z20173049)

传统的抛光工具中, 金刚石磨料是镶嵌于陶瓷、金属、树脂等结合剂中, 界面结合强度的测量大多基于三点抗弯原理^[15-17], 通过测试抛光工具的抗弯强度, 表征磨料与基体的界面结合强度. 对于球状或块状的溶胶-凝胶抛光工具, 有学者通过容积密度和硬度参数对抛光工具中的磨料与基体的界面结合进行表征^[18-19]. 然而, 由于半固结的溶胶-凝胶抛光膜基体较软且很薄, 无法使用传统的三点抗弯法. 溶胶-凝胶抛光膜在制备过程中采用生物高分子材料, 在固化及干燥过程中会产生剧烈的收缩^[20], 从而在金刚石表面产生压应力, 这种界面应力在宏观上会影响工具的拉伸强度. 因此, 本文通过对拉伸强度的测量, 研究表面镀钛氧化、涂覆羟基氧化物等不同表面处理方法对抛光工具界面结合强度的影响, 并通过扫描电子显微镜、红外分析等手段从机理上进行结果分析.

1 实验过程

采用真空微蒸发方法, 对粒径为 40 μm 的金刚石表面进行镀覆金属钛处理. 在金刚石外层镀覆一层厚度小于 200 nm 的壳层^[21], 其结构如图 1 所示. 镀覆前、后的磨料电子显微照片, 如图 2 所示.

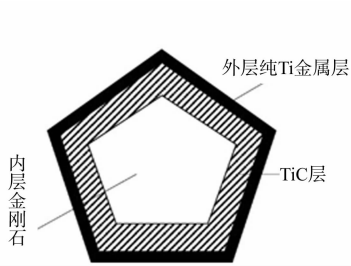
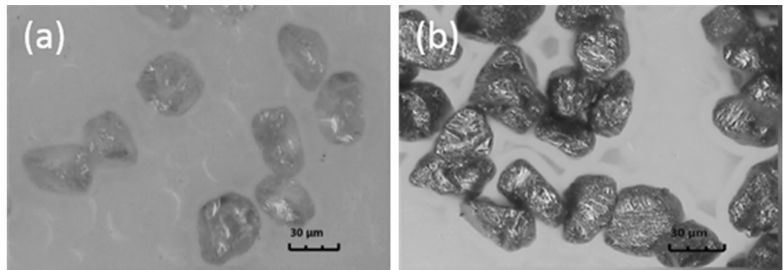


图 1 镀钛复合磨料结构图
Fig. 1 Structure picture of titanium-plated composite abrasive



(a) 金刚石磨料 (b) 镀钛复合磨料
图 2 镀覆前、后的磨料电子显微照片
Fig. 2 Abrasive electron micrographs before and after plating

镀钛复合磨料的表面是一层金属钛, 对复合磨料进行热分析, 结果如图 3 所示. 图 3 中: m 为质量; t 为温度; E 为电位差. 由图 3 可知: 在 446 $^{\circ}\text{C}$ 左右, 复合磨料开始氧化, 升温至 705 $^{\circ}\text{C}$ 时, 复合磨料内层金刚石发生氧化, 从而出现大量失质量.

根据热分析结果, 对复合磨料进行表面氧化处理. 在马弗炉中, 将其加热至 500 $^{\circ}\text{C}$, 保温 5 min, 随炉冷却至室温, 获得氧化后的复合磨料. 氧化前、后的复合磨料扫描电子显微镜 (SEM) 图像, 如图 4 所示. 对磨料进行点能谱分析, 取点位置在 SEM 图像中标出, 能谱图如图 5 所示. 图 5 中: E 为能量; w 为质量分数. 由图 5 可知: 氧化处理后, 复合磨料的外层由纯金属钛层转变为氧化物层.

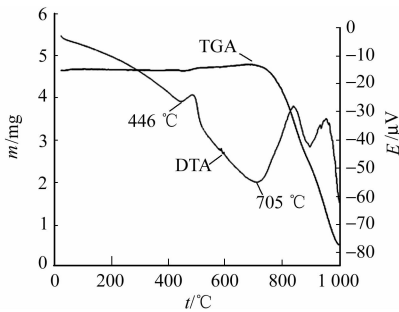
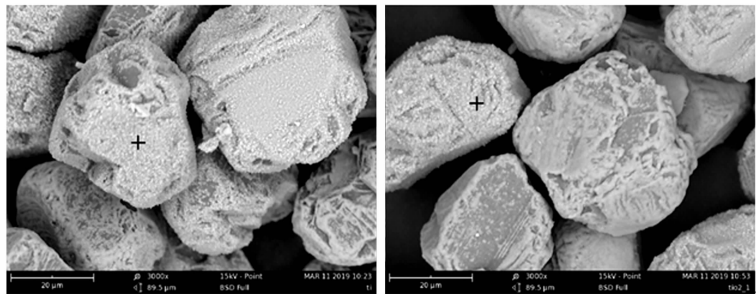


图 3 镀钛复合磨料热分析结果
Fig. 3 Thermal analysis results of Ti-plated composite abrasive



(a) 氧化前 (b) 氧化后
图 4 氧化前、后的镀钛金刚石磨料 SEM 图像
Fig. 4 SEM image of Ti-coated diamond abrasive before and after oxidation

对粒径为 3 μm 的金刚石磨料进行表面镀覆羟基氧化铁处理, 将金刚石磨料放入盛有 FeCl_3 溶液的烧瓶中, 40 $^{\circ}\text{C}$ 水浴加热, 并伴随磁力搅拌. 48 h 后, 将烧瓶中的金刚石磨料去除, 在扫描电镜下进行观察. 由此可知, 金刚石磨料的表面包裹一层致密的壳层. 同时, 将未涂覆处理的金刚石磨料 SEM 图片作为对比, 涂覆前、后磨料的 SEM 图像, 如图 6 所示.

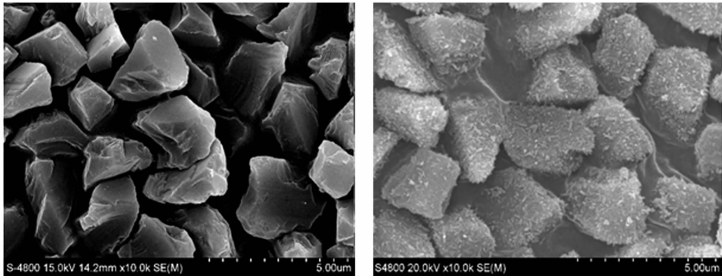
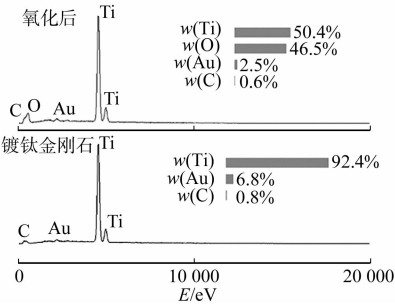


图 5 镀钛金刚石氧化前、后能谱分析图
Fig. 5 Energy spectrum analysis before and after oxidation of Ti-plated diamond

(a) 涂覆前 (b) 涂覆后
图 6 涂覆前、后磨料 SEM 图像
Fig. 6 SEM image of abrasive before and after coating

对涂覆后的磨料进行 X 射线衍射(XRD)分析,结果如图 7 所示.由图 7 可知:水解涂覆后得到的复合磨料衍射峰的出峰位置对应两种物质,除了金刚石对应的(114)(220)特征晶面,还有 FeOOH 对应的(110)(200)(310)(400)(211)(301)(411)(600)(521)(541)特征晶面.结合磨料的表面 SEM 及实验反应过程,可知复合磨料的表面所涂覆的壳层物质为 FeOOH.将抛光膜从涂覆基材上取下,根据国家标准 GB/T 1040.3—2006《塑料 拉伸性能的测定 第 3 部分:薄膜和薄片的试验条件》制作标准试样.在岛津拉力机上进行拉伸强度测试,实验参数如下:样品数为 10;标距为 80 mm;长度为 150 mm;宽度为 15 mm.

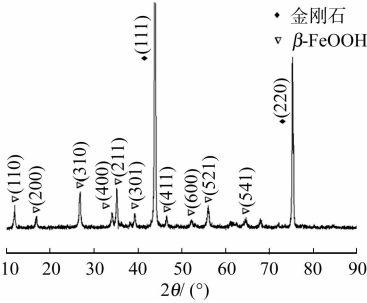


图 7 涂覆 FeOOH 复合磨料 XRD 图谱
Fig. 7 XRD atlas of FeOOH-coated composite abrasives

2 结果与分析

对粒径分别为 40,3 μm(W40,W3)的金刚石磨料进行不同的表面处理,其拉伸实验结果,如图 8 所示.由图 8 可知:粒径为 40 μm 的金刚石磨料在表面镀钛并氧化处理后,界面结合强度有所提高;而粒径为 3 μm 的金刚石磨料在表面镀覆羟基氧化铁后,界面结合强度没有出现明显变化.

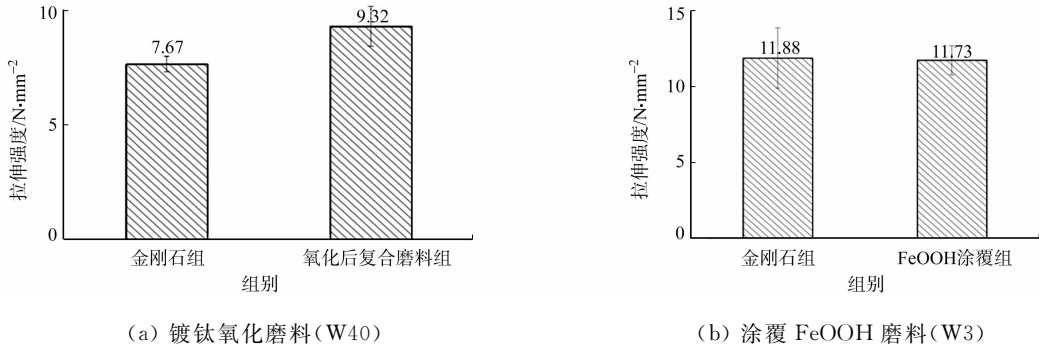


图 8 镀钛氧化磨料与涂覆 FeOOH 磨料的对比实验结果

Fig. 8 Comparative experimental results of Ti-coated oxidized abrasives and FeOOH-coated abrasives
抛光膜断面中磨料的分布情况,如图 9 所示.由图 9 可知:在相同粒度金刚石磨料与复合磨料所对应的标准试样中,试样厚度接近且整体厚度分布均匀,磨料的分布未出现明显差异,无局部集聚现象.
粒径为 3 μm 的金刚石磨料与涂覆 FeOOH 复合磨料的红外光谱,如图 10(a)所示.粒径为 40 μm 的金刚石磨料与表面镀钛并氧化处理的复合磨料的红外光谱,如图 10(b)所示.图 10 中:η 为透过率;σ 为波数.由图 10 可知:相较于本身亲油疏水的粗粒度金刚石磨料(粒径为 40 μm),随着粒度降低至 3 μm,磨料的表面性质发生较大变化,在特征频率区,细粒度金刚石磨料的表面会吸附更多的羟基官能团,羟基官能团与有机高分子基体材料更好地结合,从宏观上表现为细粒度磨料抛光膜中,基体与磨料的界面结合强度明显高于粗粒度金刚石磨料组;由于粒径为 3 μm 的金刚石磨料表面已吸附大量的羟

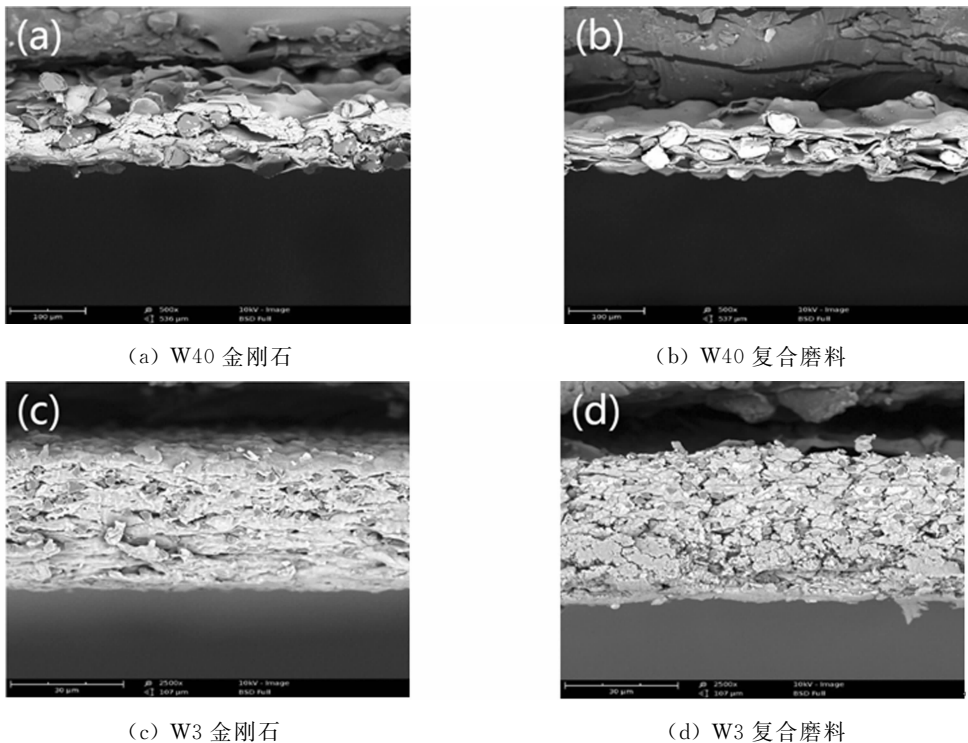


图 9 抛光膜断面中磨料的分布情况

Fig. 9 Distribution of abrasive in cross section of polished film

基官能团,在 FeOOH 涂覆后,表面所吸附的羟基官能团数量较涂覆之前仅略有提升,这也是在羟基氧化物涂覆之后,磨料与基体间的界面结合强度没有出现较大变化的原因。

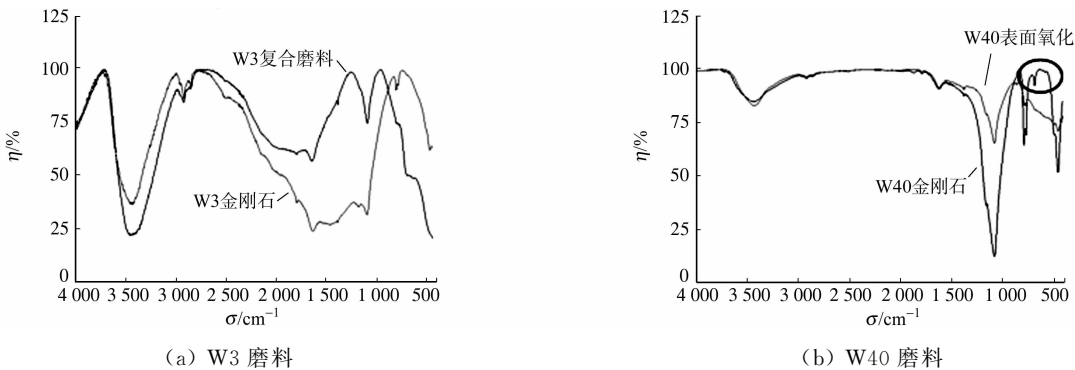


图 10 不同磨料红外光谱分析结果

Fig. 10 Analysis results of infrared spectra of different abrasives

由对表面进行镀钛并氧化后的复合磨料红外图谱可知:在 870,900 cm^{-1} 处,复合磨料的谱图出现新的吸收峰,新化学键的形成会加强磨料与有机高分子间的结合,使氧化后的复合磨料界面结合强度升高.同时,由实验结果可知,高分子材料基体与金属钛的结合较差,与钛的氧化物结合较好。

3 结论

1) 标准试样的拉伸强度可用于表征抛光膜中磨料与高分子基体的界面结合强度,因为抛光膜在制作过程中,基体产生收缩,从而使结合剂的表面产生拉应力。

2) 在粒径为 40 μm 的金刚石表面镀覆金属钛并进行氧化处理后,磨料与基体的界面结合强度提升 20%. 对粒径为 3 μm 的金刚石表面进行水解涂覆实验,并在其表面涂覆 FeOOH 后,磨料与基体的界面结合强度未发生明显变化。

3) 经过不同表面处理后,磨料表面吸附的羟基官能团的数量及化学键的形成是影响磨料与基体界面结合强度的重要因素。

参考文献:

- [1] HU Guangqiu, LU Jing, XU Xipeng. Polishing silicon wafers with the nanodiamond abrasive tools prepared by sol-gel technique[J]. Key Engineering Materials, 2011, 496: 1-6. DOI: 10. 4028/www. scientific. net/KEM. 496. 1.
- [2] 徐西鹏, 刘娟, 于怡青, 等. 凝胶结合剂磨粒工具制备及其磨抛性能研究[J]. 机械工程学报, 2013, 49(19): 156-162. DOI: 10. 3901/JME. 2013. 19. 156.
- [3] LUO Qiufa, LU Jing, XU Xipeng. A comparative study on the material removal mechanisms of 6H-SiC polished by semi-fixed and fixed diamond abrasive tools[J]. Wear, 2016, 350/351: 99-106. DOI: 10. 1016/j. wear. 2016. 01. 014.
- [4] LU Jing, LI Yang, XU Xipeng. The effects of abrasive yielding on the polishing of SiC wafers using a semi-fixed flexible pad[J]. Journal of Engineering Manufacture, 2015, 229(51): 170-177.
- [5] LUO Qiufa, LU Jing, XU Xipeng. Study on the processing characteristics of SiC and sapphire substrates polished by semi-fixed and fixed abrasive tools[J]. Tribology International, 2016, 104: 191-203. DOI: 10. 1016/j. triboint. 2016. 09. 003.
- [6] 高涛, 彭伟, 姚春燕. 金刚石表面处理的应用和发展[J]. 金刚石与磨料磨具工程, 2004(3): 6-9. DOI: 10. 3969/j. issn. 1006-852X. 2004. 03. 002.
- [7] WEI Chenlong, CHENG Jigui, LI Jianfeng, *et al.* Tungsten-coated diamond powders prepared by microwave-heating salt-bath plating[J]. Powder Technology, 2018, 338: 274-279. DOI: 10. 1016/j. powtec. 2018. 07. 035.
- [8] 张荻, 苑孟颖, 谭占秋, 等. 金刚石/Cu 复合界面导热改性及其纳米化研究进展[J]. 金属学报, 2018, 54(11): 1586-1596.
- [9] BREVAL E, CHENG Jiping, AGRAWAL D K. Development of titanium coatings on particulate diamond[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2000, 83(8): 2106-2108. DOI: 10. 1111/j. 1151-2916. 2000. tb01524. x.
- [10] KANG Qiping, HE Xinbo, REN Shubin, *et al.* Microstructure and thermal properties of copper: Diamond composites with tungsten carbide coating on diamond particles[J]. Materials Characterization, 2015, 105: 18-23.
- [11] LIN Bin, WANG Xitao, ZHANG Yang, *et al.* Interface characterization of a Cu-Ti-coated diamond system[J]. Surface and Coatings Technology, 2015, 278: 163-170. DOI: 10. 1016/j. surfcoat. 2015. 08. 006.
- [12] ZHAO Dongpeng, WANG Zelong, XI Yingying, *et al.* Preparation of silica-coated ultrafine diamond and dispersion in ceramic matrix[J]. Materials Letters, 2013, 113: 134-137. DOI: 10. 1016/j. matlet. 2013. 09. 052.
- [13] LU Jing, WANG Yanhui, ZANG Jianbing, *et al.* Protective silicon coating for nanodiamonds using atomic layer deposition[J]. Applied Surface Science, 2007, 253(7): 3485-3488.
- [14] 曹学功. 镍-磷-金刚石复合镀层的耐磨性[J]. 华侨大学学报(自然科学版), 2000, 21(1): 21-23. DOI: 10. 3969/j. issn. 1000-5013. 2000. 01. 005.
- [15] LIU X F, LI Y Z. The microanalysis of the bonding condition between coated diamond and matrix[J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2003, 21(3/4): 119-123. DOI: 10. 1016/s0263-4368(02)00103-8.
- [16] WANG Yanghui, ZANG Jianbing, ZHANG Xinghong, *et al.* Interface bonding between Ti-coated CBN and vitrified bond[J]. Key Engineering Materials, 2004, 259/260: 14-18.
- [17] YAN N, ZHAO D P, WANG L, *et al.* Preparation and sintering of silica-coated ultrafine diamonds: Vitrified bond composite powders[J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2014, 43: 212-215.
- [18] LIU Juan, XU Xipeng. Fabrication of ultra-fine diamond abrasive tools by sol-gel[J]. Materials Science Forum, 2004, 471/472: 426-430. DOI: 10. 4028/www. scientific. net/MSF. 471-472. 426.
- [19] NAKAMURA H, YAN J, SYOJI K, *et al.* Development of a polishing disc containing granulated fine abrasives[J]. Key Engineering Materials, 2003, 238/239: 257-262. DOI: 10. 4028/www. scientific. net/KEM. 238-239. 257.
- [20] 张向红, 王艳辉, 臧建兵, 等. 低熔高强纳米陶瓷结合剂粗粒度超硬工具[J]. 金刚石与磨料磨具工程, 2011, 31(1): 32-34. DOI: 10. 3969/j. issn. 1006-852X. 2011. 01. 008.
- [21] 王艳辉. 金刚石磨料表面镀钛层的制备、结构、性能及应用[D]. 秦皇岛: 燕山大学, 2003.

(责任编辑: 钱筠 英文审校: 刘源岗)