

金刚石表面石墨烯瞬时共价键合改性

闫博 陈妮* 何宁 余嘉丰 陈贤梓

南京航空航天大学机电学院, 南京, 210016

摘要:面向航空航天、微机电系统、生物医学和核能等高新技术领域对金刚石工程表面的高服役性能需求,以及金刚石在高载/与黑色金属接触等条件下易发生石墨化和非晶化弱化转变、常规金刚石表面摩擦状态差等关键难题,提出金刚石表面石墨烯的“原位瞬时转化”新思想,发明激光诱导-飞轮机械解理方法,并在大气环境中稳定形成了一种独特的金刚石-纳米石墨-石墨烯共价结构。试验表明新结构协同了金刚石、石墨和石墨烯的优异性能,为金刚石工程应用瓶颈问题提供了新的解决途径,并有望为金刚石、金刚石涂层、石墨烯及全碳器件在机械、电子、航空航天等领域开辟新的应用前景。

关键词:金刚石;石墨烯;共价结构;性能协同;刀具

中图分类号: TG711

DOI:10.3969/j.issn.1004-132X.2025.10.037

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



Instantaneous Covalent Bonding Modification of Diamond Surfaces with Graphene

YAN Bo CHEN Ni* HE Ning SHE Jiafeng CHEN Xianzi

College of Mechanical and Electrical Engineering, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing, 210016

Abstract: The paper focused on the high-performance requirements for diamond engineering surfaces in high-tech fields such as aerospace, micro-electro-mechanical systems, biomedicine, and nuclear energy. It addressed key challenges including the susceptibility of diamond to graphitization and amorphization under high loads and contact with ferrous metals, as well as the poor frictional behavior of conventional diamond surfaces. A novel concept of “in-situ instantaneous transformation” of diamond surfaces into graphene was proposed, along with the development of a laser induced-flywheel mechanical cleavage method. This method successfully stabilized a unique diamond-nano-graphite-graphene covalent structure in ambient conditions. Experimental results demonstrate that this new structure synergizes the excellent properties of diamond, graphite, and graphene. It offers a novel approach to resolving engineering bottlenecks associated with diamond applications and holds promise for opening up new avenues for the use of diamond, diamond coatings, graphene, and all-carbon devices in mechanical, electronic, aerospace, and other fields.

Key words: diamond; graphene; covalent structure; performance synergy; cutting tool

0 引言

随着航空航天、微机电系统、生物医学和核能等高新技术领域的飞速发展,传统结构件的表层性能逐渐不能满足科技高速发展的需求,人工合成金刚石由于其极高的硬度、耐磨损和高热导率等优良特性,在化学气相沉积(chemical vapor deposition, CVD)金刚石涂层技术不断发展的背景下,已逐步成为保障多领域产品高性能的“极端功能材料”^[1],如用于制造:加工信息通信电子和光学器件所用模具的超精密加工金刚石工具、航空

碳纤维复合材料加工用的航空 Aero-Dynamics 系列聚晶金刚石(polycrystalline diamond, PCD)刀具、核电站给水泵上的 DF-SAF 系列 CVD 金刚石涂层机械密封件,以及海洋动力机器中的 PCD 轴承等。

但目前金刚石材料也存在一些制约其进一步广泛应用的关键瓶颈问题:①金刚石工具加工黑色金属时会发生化学反应,导致工具过度磨损,例如金刚石车削低碳钢时的磨损率是车削具有同等硬度黄铜时的 10^4 倍^[2];②高接触压力下(>10 GPa)金刚石表面极易发生非晶化弱化转变,严重限制金刚石材料在高接触压力领域的应用范围^[3];③未经处理的常规金刚石表面在无润滑条件下摩擦状态差,严重影响了金刚石材料的使用性能,且在摩擦副应用中会大量消耗能量等^[4]。

收稿日期:2025-09-03

基金项目:国家自然科学基金(52475464, U2441264);江苏省自然科学基金优秀青年基金(BK20250173);南京航空航天大学博士学位论文创新与创优基金(BCXJ23-09)

石墨烯于21世纪初首次被发现,并被认为是一种未来革命性的材料。特别地,在国家自然科学基金委员会等机构主持编写的《10 000个科学难题》(制造学科)中^[5],就将“表面石墨烯改性是否能使金刚石刀具增加硬度和寿命?”作为一个关键科学难题,并期待金刚石工具使用寿命的颠覆性变革。因此,作为优异的二维润滑材料,以及自身具有的良好化学稳定性、极高强度和柔韧性等优异特性,使得将石墨烯与金刚石结合,从而为解决上述金刚石在黑色金属摩擦副下的过度化学磨损、在高接触压力下易非晶化弱化转变以及常规人造金刚石表面初始摩擦状态差等难题提供了可能。

目前,金刚石表面石墨烯的制备策略主要有两类^[6]:外部转移和原位生成。外部转移策略就是在外部生成石墨烯,然后通过涂敷、沉积等方式转移到金刚石表面,其界面结合强度弱。相对于外部转移策略,在金刚石衬底上基于CVD原理的原位生成策略为制备附着力强的石墨烯薄膜提供了可能的途径,甚至能实现界面共价键合,但CVD技术典型特征是需要昂贵的真空炉设备来提供高温、真空、特殊气氛或辅助催化等条件,且整体制备时间普遍在1 h以上,难以实现金刚石表

面高结合强度石墨烯的高效、绿色制备。因此,怎样高效、低能耗、绿色地实现金刚石和石墨烯的共价集成,协同二者低摩擦、高耐磨和高硬度等优异性能形成互补特性,是解决现有金刚石工程应用瓶颈问题的关键。

1 设想提出

在众多碳同素异形体中,sp²和sp³杂化碳结构(石墨烯/石墨和金刚石)的组合最为常见,这不仅是因为它们之间具有优越的互补特性,更是因为它们之间具备直接相互转换的潜力^[7]。金刚石(111)晶面和石墨(0001)晶面的结构最为相似,晶格失配率小于2%,因此在外界作用下很容易发生相互转换,即金刚石在高温、激光辐照下或面对黑色金属高摩擦下容易发生石墨化转变。石墨烯是石墨的基本单元,可以从取向性石墨中直接剥离形成。因此这里设想能否在大气环境下将表层金刚石的原子键断裂、展开成有“根”的高取向性石墨结构,然后再将高取向性石墨原位解理成石墨烯,最终实现金刚石、石墨和石墨烯的共价集成。金刚石表面石墨烯瞬时共价键合改性及应用前景如图1所示。

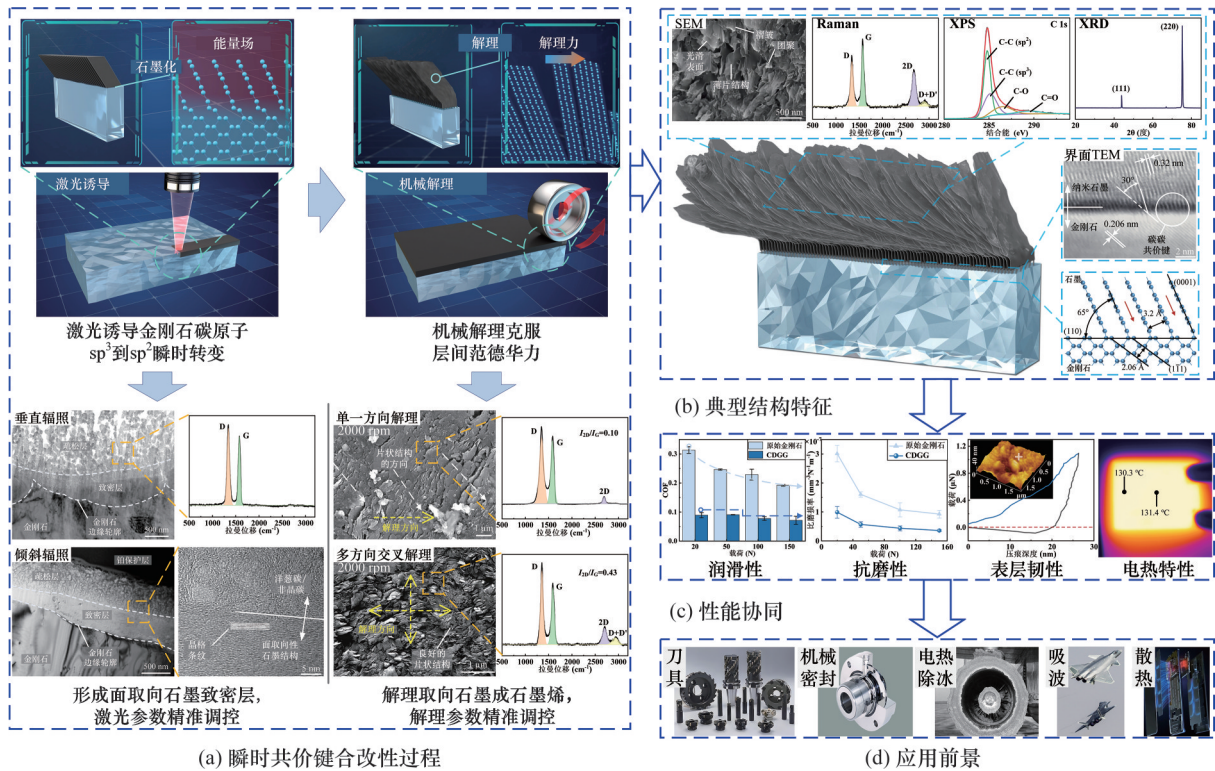


图1 金刚石表面石墨烯瞬时共价键合改性及应用前景

Fig.1 Instantaneous covalent bonding modification of diamond surface with graphene and its application prospect

2 设想实现

激光技术凭借其卓越的加工精度、高效的操

作特性等优势,展现出在金刚石表面精确诱导石墨化转变的独特技术潜力。而对于石墨烯的进一步转化,首先需要验证的是这种石墨化中是否存在

在取向性,然后才能通过自上而下的策略原位转化为石墨烯,实现变“废”(石墨)为“宝”(石墨烯)的思想。综合多种表征发现(图1a),纳秒激光辐照后的金刚石表层由三部分组成:顶部为由洋葱碳和非晶碳组成的疏松层,中间为高取向性石墨碳组成的致密层,底部为未石墨化的金刚石基体。因此,纳秒激光可以诱导出自上而下制备策略中所需的高取向性石墨,这有望通过解理形成石墨烯。对于激光器的适配性,脉冲持续时间是区分不同类型激光器的重要参数,不同的脉冲持续时间决定了不同的激光烧蚀机制^[8]。在超短脉冲激光辐照下,表面所吸收的激光能量在 10^{-11} s的时间尺度内还未发生热扩散过程,激光能量的表面吸收占主导地位,诱导的高取向性石墨层厚度较小。当脉冲持续时间超过 10^{-9} s量级时,诱导的石墨化过程主要以热传导为主,能生成具有较高厚度的面取向性石墨层,利于后续解理形成良好石墨烯片,因此采用纳秒脉冲激光器是个十分有利的选择。除了需要考虑高取向性石墨的生成外,未石墨化金刚石的基体形貌也至关重要,粗糙的基体形貌会严重阻碍飞轮与高取向性石墨层的均匀接触,导致解理的失败。激光的加工参数需要格外重视,常规的激光垂直辐照模式类似于钻孔,已加工金刚石基体表面会呈现连续的微坑,无法应用于后续的机械解理,而激光倾斜辐照模式类似表面横向微修整,能获得平整的基体表面形貌(图1a)。

此外,与常规石墨不同,激光诱导的金刚石表面高取向性石墨是单边固定的,即高取向性石墨的一端通过共价键被牢固地固定在金刚石表面,这种特殊结构形式使得在其自由的一端定向施加切向力成为可能。因此这里提出飞轮机械解理新策略来实现定向解理。不同于常规的自上而下石墨烯制备策略,本策略“反向解理”并去除多余的石墨,使石墨烯结构“留”在金刚石表面;也不同于去除石墨化的常规磨削方法,常规磨削是通过微切割的方法去除激光诱导的石墨,而本策略采用经过镜面抛光的金属轮以减少对石墨晶格的破坏,均匀克服高取向性石墨层之间的范德华力。试验结果表明,在飞轮机械解理过程中,较高的飞轮转速可以迅速去除石墨化表面的非晶碳/洋葱状碳层,转速越高,越容易凸显解理作用将高取向性石墨解理成良好的片状结构。针对多晶金刚石导致的具有多方向特性的高取向性石墨,还需要考虑解理的方向性(图1a)。

3 共价新结构

通过激光诱导和机械解理相结合的策略,笔者所在团队首次在大气环境中稳定生成了金刚石-纳米石墨-石墨烯共价新结构(covalent structure of diamond-nano-graphite-graphene, CDGG)^[9]。该结构以金刚石为基体,其上是通过碳-碳共价键连接的纳米尺度近竖直石墨结构,此纳米尺度近竖直石墨结构与常规意义上的纳米尺度石墨片不同,其内部结构是石墨单片近竖直于金刚石基体并与其共价键合,原位CDGG的顶部为通过机械解理形成的石墨烯片结构,其横向尺寸比纳米石墨层厚高一个数量级以上(图1b)。基于对机械能和光能的有效利用,整个结构可以在几毫秒内形成,且无需特殊的制备条件,具有绿色、高效、简便和低能耗等优点。此外,超硬基体、表面柔性有“根”和不同于常规意义上的纳米尺度近竖直石墨等新结构特征有望使原位CDGG具备新特性。

4 广泛制备

高质量制备CDGG是其走向实际应用的必要基础。人造金刚石技术日益成熟,已广泛应用于多个工业领域。其中最为典型的金刚石材料就是金刚石厚膜、金刚石涂层和PCD。虽然它们都具备接近天然金刚石的优良特性,但是其具体的结构又有很大不同,例如金刚石厚膜整体由纯金刚石晶粒构成;金刚石涂层厚度很薄且要附着在基体表面;PCD是由金刚石颗粒与金属黏结剂结合而成等等。这些结构区别会导致制备调控的差异^[10],对于金刚石涂层,应着重考虑界面热应力控制、剩余涂层厚度的精准控制;对于PCD,应着重考虑对金属黏结剂的留存性。因此在具体制备过程中不仅要保证石墨烯片状结构,更要解决原位CDGG的均匀性、稳定性和基体无损伤等关键问题。

5 性能协同

得益于结构的独特性,原位CDGG可成功实现金刚石、石墨和石墨烯优良性能的协同:金刚石在复杂工况下易发生非晶化/石墨化形式的弱化转变,纳米石墨和石墨烯的存在有效地分散了作用力并起到物理屏障作用,促使金刚石的超硬特性得以体现;同时,超硬金刚石可为表面多碳异质结构提供坚硬的支撑,使得纳米石墨和石墨烯优异性能得到最大化利用;此外,界面共价键合形式进一步赋予了整体结构的极高稳定性,最终使得

金刚石(超硬、高热导等特性)、石墨烯(优异的润滑、强度、化学稳定性和电热等特性)、纳米石墨(良好的摩擦韧性、承载和电热等特性)的优异性能得以协同体现(图1c)。这些优异特性的协同不仅能显著提升现有金刚石及金刚石涂层结构件的性能,例如切削工具、机械密封和轴承等滑动摩擦副结构件,也有望促使金刚石、石墨烯等碳材料在电热除冰、吸波隐身、散热结构等领域获得新应用(图1d)。

6 总结和展望

综上,金刚石表面石墨烯瞬时共价键合改性概念的提出,协同了金刚石、石墨和石墨烯优异性能,获得了金刚石表面新特性,为解决重点领域中大量特殊工况下减摩擦、抗机械化学磨损需求提供了新的途径,此外也有望为金刚石、金刚石涂层、石墨烯及全碳器件在机械、电子、航空航天等领域开辟新的应用前景,但仍存在许多值得进一步探索和改进的方向:

1)基于材料自身典型结构特征所具有的优良特性,探析原位CDGG在其他方面的基本材料特性,如表面石墨烯的优良的导热、吸波、电磁屏蔽等性能,界面共价键连接的较低的接触电阻、界面热阻等特性。

2)基于原位CDGG的优异特性,探索原位CDGG在刀具、机械密封、轴承等其他滑动摩擦副以及散热结构和电子器件等领域的使役性能,探索潜在应用前景。

3)对于更为复杂或者极端表面,可以探索更多无接触的解理形式,如电解、液相剥离等,来满足各种场景的制备需求。

参考文献:

[1] ZHAO G, ZHAO B, DING W, et al. Nontraditional Energy-assisted Mechanical Machining of Difficult-to-cut Materials and Components in Aerospace Community: a Comparative Analysis[J]. International Journal of Extreme Manufacturing, 2024, 6(2): 022007.

[2] SONG C, XIANG D, ZHAO B, et al. Improving Wear Resistance and Machining Performance of Diamond Tools in Ferrous Metals Cutting: a Review [J]. Journal of Materials Processing Technology, 2024, 334: 118618.

[3] PASTEWKA L, MOSER S, GUMBSCH P, et al. Anisotropic Mechanical Amorphization Drives

Wear in Diamond[J]. Nature Materials, 2011, 10(1): 34-8.

[4] LI Z, JIANG F, JIANG Z, et al. Energy Beam-Based Direct and Assisted Polishing Techniques for Diamond: a Review[J]. International Journal of Extreme Manufacturing, 2023, 6(1): 022007.

[5] “10 000个科学难题”制造科学编委会.“10 000个科学难题”(制造科学卷)[M]. 北京:科学出版社, 2017: 292-294.

Editorial Board of “10 000 Science Questions” (Manufacturing Science Volume). 10 000 Science Questions (Manufacturing Science Volume) [M]. Beijing: Science Press, 2017: 292-294.

[6] 余威, 栗正新. 金刚石表面石墨烯的制备及应用研究进展[J]. 金刚石与磨料磨具工程, 2021, 41(6): 6.

YU Wei, LI Zhengxin. Research Progress on Preparation and Application of Graphene on Diamond surface [J]. Diamond & Abrasives Engineering, 2021, 41(6): 6.

[7] YUAN Q, LIN C, CHEE K. All-Carbon Devices Based on Sp²-on-Sp³ Configuration[J]. APL Materials, 2019, 7(3): 030901.

[8] KONONENKO V, KONONENKO T, PIMENOV S, et al. Effect of the Pulse Duration on Graphitisation of Diamond during Laser Ablation[J]. Quantum Electronics, 2005, 35(3): 252-256.

[9] YAN B, CHEN N, ZHU Y, et al. Instantaneous Formation of Covalently Bonded Diamond-Graphite-Graphene with Synergistic Properties [J]. International Journal of Machine Tools & Manufacture, 2023, 193: 104087.

[10] YAN B, HE N, CHEN N, et al. Achieving Precise Graphenization of Diamond Coatings Below the Interfacial Thermal Stress Threshold [J]. International Journal of Extreme Manufacturing, 2025, 7(1): 015106.

(编辑 卢湘帆)

作者简介: 闫博,男,1997年生,博士研究生。主要研究方向为精密加工技术、金刚石刀具制备技术。陈妮(通信作者),女,1990年生,副教授、博士研究生导师。E-mail: ni.chen@nuaa.edu.cn。

本文引用格式:

闫博,陈妮,何宁,等. 金刚石表面石墨烯瞬时共价键合改性[J]. 中国机械工程,2025,36(10):2472-2475.

YAN Bo, CHEN Ni, HE Ning, et al. Instantaneous Covalent Bonding Modification of Diamond Surfaces with Graphene [J]. China Mechanical Engineering, 2025, 36(10): 2472-2475.