


普通高等教育材料科学与工程专业“优培工程”规划教材

超硬材料制造

CHAOYING CAILIAO ZHIZAO

● 主编 李颖



 郑州大学出版社

普通高等教育材料科学与工程专业“优培工程”规划教材

超硬材料制造

CHAOYING CAILIAO ZHIZAO

●主编 李颖



 郑州大学出版社
郑州

内容提要

本书是关于超硬材料制造的综合性教材,系统地阐述了金刚石和立方氮化硼单晶、聚晶、微粉、薄膜的制造原理、制造工艺和产品检测技术,并介绍了相关的生产设备和检测仪器。

本书是在吸收和总结了超硬材料领域国内外的主要科研成果和基本生产经验的基础上编著而成的,力求全面、准确地反映该领域目前达到的水平、现状与发展趋势。本书作为专业技术书籍,既注重理论知识的系统性和完整性,又重视工业技术的实用性和针对性,同时也兼顾有发展前途的新进展,包括新材料、新设备、新工艺、新技术。

本书可供高等院校有关专业的师生作为教材或教学参考书使用,也可供从事超硬材料及制品的科研、设计、生产、检测和应用的从业人员作为技术参考书使用。

图书在版编目(CIP)数据

超硬材料制造/李颖主编. —郑州:郑州大学出版社,2017.8
ISBN 978 - 7 - 5645 - 4558 - 1

I. ①超… II. ①李… III. ①超硬材料 - 制造 - 高等学校 -
教材 IV. ①TB39

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2017) 第 152104 号

郑州大学出版社出版发行

郑州市大学路 40 号

出版人:张功员

全国新华书店经销

郑州市诚丰印刷有限公司印制

开本:787 mm × 1 092 mm 1/16

印张:16.25

字数:397 千字

版次:2017 年 8 月第 1 版

邮政编码:450052

发行部电话:0371 - 66966070

印次:2017 年 8 月第 1 次印刷

书号:ISBN 978 - 7 - 5645 - 4558 - 1

定价:58.60 元

本书如有印装质量问题,由本社负责调换

编写指导委员会

名誉主任 张 元

主 任 邹文俊

委 员 (以姓氏笔画为序)

左宏森 李 颖 陈 艳

陈金身 彭 进 邹文俊

本书作者

主 编 李 颖 王秦生

副主编 任 瑛 王海阔 李彦涛

编 委 (以姓氏笔画为序)

王秦生 王海阔 任 瑛 李 颖

李彦涛 何伟春 宋 城 张 奎

张相法 胡余沛 董长顺

前言

新材料与新能源、信息、生物、海洋、环保、光机电一体化、航空航天、核工业等一起,成为当今世界上高新技术产业的重点发展领域。超硬材料(金刚石、立方氮化硼)由于具有其他材料不可比拟的优异性能而成为新材料队伍中的一支新军。因此,超硬材料在国民经济各部门以及国防和尖端科学技术中得到日益广泛的应用。应用领域已经渗透到机床、工具、电子、信息、冶金、石油、煤炭、化工、轻工、纺织、仪器仪表、医疗器械、食品加工、家具制造、耐火材料、工程陶瓷、功能陶瓷、兵器(枪炮、坦克、导弹)、航空航天(飞机、火箭、卫星、宇宙飞船)、原子能和核工业等各个领域。

超硬材料及制品工业作为方兴未艾的朝阳工业,在国内外得到迅速发展。从20世纪60年代开始形成产业以来,其增长率比同期的世界经济增长率高出3倍以上。我国已经成为超硬材料生产大国,产量占全世界2/3以上,形成了包括科研、生产、人才培养在内的产学研结合的较为完整的体系。

“十二五”期间超硬材料行业取得了一大批具有国际前沿技术的科研开发及产业化重大成果,代表性的有大块体纳米聚晶金刚石研发成功、宝石级金刚石研发成功并投入产业化生产、石油天然气钻探用及刀具用PDC已达世界先进水平、大尺寸CVD金刚石单晶已取得了技术成果、六面顶压机生产金刚石单晶实现了网络化智能群控等。

在这种新的发展形势下,为了适应高等学校材料科学与工程专业超硬材料及制品方向的教学需要,同时也为了适应超硬材料及制品行业广大工程技术人员的需要,在河南工业大学材料科学与工程学院领导的热情关怀与大力支持下,在《超硬材料制造》(王秦生主编,2002年出版)教材的基础上弃旧更新,补充新鲜内容,重新编著了本书,希望本书的出版能够满足读者的需要。

为了兼顾本书既是教材又是技术参考书的双重功能,我们在编写过程中,本着理论与实践相结合的原则,既注重在工业技术方面的针对性、实用性、新颖性,又同时兼顾在知识结构和理论体系上的系统性、连贯性、完整性。

本书系统地阐述了金刚石和立方氮化硼单晶、聚晶、微粉、薄膜的制

造原理、制造工艺和产品检测技术,并介绍了相关的生产设备和检测仪器。在内容的选择和篇幅的安排上,力求全面、准确地概括描述整个超硬材料领域及其各个主要分支的理论与实践的全貌,力求及时反映全行业科研与生产目前达到的专题水平以及各个方面的新进展和发展趋势。

本书由李颖负责全书总成和定稿。作者编写分工如下:第1章、第4章4.2由李颖教授、王秦生教授编写;第2章、第3章3.1、3.2由李颖教授、李彦涛讲师编写;第3章3.3由李颖教授、宋城高级实验师编写;第4章4.1由王秦生教授、李彦涛讲师编写;第4章4.3由李颖教授、李彦涛讲师、王秦生教授编写;第5章、第8章、第11章11.2由王海阔副教授编写;第6章6.1、6.2、6.3、6.4由李彦涛讲师、王秦生教授编写;第6章6.5由张奎教授级高工、李彦涛讲师、王秦生教授编写;第6章6.6由董长顺教授级高工、李彦涛讲师编写;第7章7.1由王秦生教授、李颖教授、胡余沛高级实验师编写;第7章7.2、7.3由胡余沛高级实验师编写;第9章由任瑛讲师编写;第10章由李颖教授、何伟春教授、胡余沛高级实验师编写;第11章11.1由张相法教授级高工编写。

在本书出版之际,还应感谢中国机床工具协会超硬材料分会、河南工业大学、全国磨料磨具标准化技术委员会、郑州大学出版社等单位的领导和有关人士,感谢他们的热情关心和大力支持。

超硬材料涉及多个学科,本书内容涉及面很广,编著者学识水平有限,不当之处在所难免,欢迎行业同仁、各位读者不吝赐教,给予批评指正。

编者

2017年4月10日于郑州

目录

第1章	概论	1
1.1	超硬材料发展史	1
1.2	超硬材料的工业应用与发展前景	8
1.3	人工合成超硬材料方法与特点	14
第2章	金刚石的结构与性质	17
2.1	金刚石的电子结构和晶体结构	17
2.2	金刚石的物理性质	22
2.3	金刚石的化学性质	30
第3章	金刚石合成用原材料	34
3.1	石墨	34
3.2	触媒	48
3.3	密封与传压介质	56
第4章	金刚石合成理论	65
4.1	金刚石合成机制	65
4.2	金刚石生长过程动力学	73
4.3	不同合成区间的晶粒生长状况	85
第5章	静态高压高温的产生与测量	90
5.1	静态高压高温的产生	90
5.2	静态高压高温的测量	93
第6章	金刚石合成技术	100
6.1	高压装置的调整	100
6.2	合成棒与合成块的设计与组装	102
6.3	合成工艺概述	108
6.4	磨料级金刚石合成工艺	113
6.5	高品级金刚石合成工艺及进展	114
6.6	大颗粒金刚石单晶合成工艺	118
第7章	人造金刚石的提纯、分选与检测	121
7.1	提纯原理与方法	121
7.2	分选原理与方法	127

7.3	人造金刚石质量检测	131
第8章	金刚石聚晶制造	144
8.1	金刚石聚晶概述	144
8.2	金刚石聚结过程分析	149
8.3	金刚石聚晶烧结机制	151
8.4	金刚石聚晶制造工艺	157
第9章	金刚石及其他薄膜制备技术	165
9.1	真空基础	165
9.2	薄膜生长概述	167
9.3	真空镀膜	171
9.4	物理气相沉积(PVD)	172
9.5	CVD 金刚石薄膜	188
9.6	类金刚石薄膜(DLC膜)	202
9.7	立方氮化硼薄膜(CBN膜)	209
第10章	金刚石微粉制造	218
10.1	粉碎法	218
10.2	爆炸法	224
10.3	生长法	228
第11章	立方氮化硼单晶及聚晶制造	230
11.1	立方氮化硼单晶制造	230
11.2	立方氮化硼聚晶制造	243
参考文献	249

第1章 概 论

超硬材料主要是指金刚石和立方氮化硼。金刚石是目前已知的世界上最硬的物质。立方氮化硼硬度仅次于金刚石。这两种超硬材料的硬度都远高于其他材料的硬度,包括磨具材料(刚玉、碳化硅)、刀具材料(硬质合金)及硬质工具材料(高速钢等)。因此,超硬材料适于用来制造加工其他材料的工具,尤其是在加工硬质材料方面,具有无可比拟的优越性,占有不可替代的重要地位。正因如此,超硬材料在工业上获得了广泛应用。除了用来制造工具之外,超硬材料在光学、电学、热学方面具有一些特殊性能,是一种重要的功能材料,引起了人们的高度重视,这方面的性能和用途已经不断地得到研究开发。

本章首先概述了超硬材料(金刚石和立方氮化硼)发展史,然后重点介绍产品类型及工业应用。此外还扼要综述了人造金刚石的各种方法。

1.1 超硬材料发展史

1.1.1 人造金刚石和立方氮化硼问世

金刚石又名钻石,早期的拉丁文名称 *adamas* 与中文“金刚石”一词同义,原意是“无敌的,不可征服的”。金刚石是世界上目前已知的最硬的物质,地球上的一种罕见的矿物。宝石级金刚石晶莹剔透,显现特有的金刚光泽,闪闪发光,灿烂夺目。自古以来,它就被当作珍贵的纪念品和美丽的装饰品,制成钻戒、胸饰,以至王冠上的明珠,作为人们社会地位、富贵和荣誉的象征。到了近代,当金刚石的各种特殊性能和使用价值被发现以后,开始了多方面的工业应用,由昔日的装饰品变成了现代工业和科学技术的瑰宝。

人们发现天然金刚石已有 3 000 多年的历史了。根据文献记载,印度人使用金刚石至少可以追溯到公元前四世纪。然而,几千年来,人们之于金刚石一直停留在天然金刚石的开采和使用阶段。

18 世纪,从英国化学家 S. Tennant 开始,人们得知金刚石是碳的一种结晶形态,它与石墨同为碳的同素异构体。既然金刚石比其他形态的碳具有更大的密度,人们就设想,压力能否促使其他形态的碳转变成金刚石。于是,在那以后的一个半世纪中,先后有许多人曾经进行过各种各样的试验,试图人工制造金刚石。由于当时还缺乏足够的理论知识和合适的高压设备,上述那些试验无异于在黑夜中摸索,结果都不可避免地归于失败。

直到 20 世纪中叶,近代科学知识奠定了合成金刚石的理论基础,高压装置的诞生和不断完善又为之提供了必要的手段。在这两个前提下,开始了有实际意义的利用高压高温技术研制金刚石的工作。从 1940 年前后起,这项工作同时在下述两个方面取得了进展:理论方面,以罗斯尼(Rossini)计算 1 200 °C 以下石墨-金刚石平衡曲线为开端,合成金刚石所需要的压力温度条件逐渐趋于明朗;设备方面,在布里奇曼(P. W. Bridgiman)对

顶砧的基础上,经过 F. P. Bundy、H. L. Hall 等人的相继努力,于 1953 年设计成功了年轮(belt)式两面顶超高压装置。在这些进展的基础上,终于在 1954 年 12 月 16 日,由美国的物理化学家 H. L. Hall 试制成功,并于 1955 年在人类历史上第一次发表了可重复合成金刚石的报道。当时是利用 Belt 式装置,在石墨中添加含铁物质(陨硫铁),首先合成了金刚石。后来在 1960 年,瑞典 ASEA 公司的 Liander 和 Lundblad 宣称,他们早在 1953 年就已经在六面顶压机上使用石墨和金属碳化物成功地合成了金刚石,不过当时未予公布。

继人造金刚石问世之后,不久又出现了另一种人造超硬材料——立方氮化硼。它是由另一位物理化学家温托夫(R. H. Wentorf)利用类似于合成金刚石的高压高温技术,于 1957 年研制成功的。立方氮化硼尚未发现天然矿藏,它的出现完全是人类的创造,现代科学技术的结晶。

天然金刚石矿藏稀少,开采困难,价格昂贵,不能满足不断增长的工业需求。这种客观需求促使人造金刚石一经问世,便在科学研究和工业生产上得到迅速发展。

自 1954 年研制成功之后,在静压触媒法合成金刚石的研究方面,不断取得重大进展。

1961 年,Decarli 与 Jamieson 在 30 GPa 冲击压力下第一次用爆炸法合成金刚石取得成功。

1962 年,邦迪在 3 000 ~ 4 000 K 和 12 GPa 以上的静压下实现了不用触媒的石墨向金刚石直接转变,并测定了金刚石、石墨与液相碳的三相点为 4 100 K、12.5 GPa。

1966 年,杜邦(Dupont)在 Decarli 等人的基础上研究成功爆炸合成金刚石的冲击-猝灭法,并投入工业生产。同年,霍尔研制成功 Mega 型金刚石粉末烧结体(聚晶)。

1970 年,温托夫利用温差法,使人工生长宝石级大颗粒金刚石获得成功,尺寸约 6 mm,重量 1 克拉(1 克拉 = 0.2 g)。

1972 年,美国 Compax 型烧结体投产,开辟了制造聚晶复合体的新途径。

20 世纪 80 年代以后,人造金刚石薄膜的研究掀起了热潮,21 世纪初开始进入产业化阶段。超硬材料薄膜被称为 21 世纪的新材料。

1.1.2 超硬材料工业发展历程

世界工业金刚石耗用量随着人造金刚石产量的增长而增长。20 世纪 70 年代以前,平均每年递增 9.6%,而同时期世界工业增长的总平均速率为 4%。目前超硬材料仍保持高速增长,而这期间普通磨料没有增长反而稍有下降。现在全世界金刚石年产量在 145 亿克拉左右。尽管就重量而言金刚石远比不上普通磨料,但按产值计算,美国、日本、英国等许多工业发达国家都已经超过普通磨料的总和。

人造金刚石 50 多年在工业应用领域的发展史可以划分为五个阶段:

20 世纪 50 年代,是研制和初建工业阶段,在美国开始小规模生产。

20 世纪 60 年代,是开始产业化阶段,工业生产初具规模。但由于专利权的限制,工业生产控制在少数国家和垄断企业手里。这期间,金刚石主要用来制作磨具,在磨削加工中起补充作用,用于硬脆材料的高精度和低粗糙度加工。

20 世纪 70 年代,金刚石磨具迅速发展;同时,金刚石的应用范围扩展到钻探工具和

切削工具。

在磨具方面,金刚石磨削由精磨扩展到粗磨、成型磨、强力磨领域。超硬磨料(金刚石和立方氮化硼)取代普通磨料(碳化硅和刚玉)成为世界上磨料磨具行业发展的趋势,此即所谓“A→B、C→D”进展(A - alumina,刚玉;B - borazon,立方氮化硼最初的商业名字;C - carborundm,碳化硅;D - diamond,金刚石)。这种进展,从磨料制造角度来看,可以节省能源,改善劳动条件,防止环境污染,并且便于实现生产过程的自动化;就使用效果而言,可以提高磨加工的质量和效率以及磨具使用寿命。

在钻探工具方面,金刚石聚晶(包括聚晶烧结体和聚晶复合片)制成的地质钻头和石油钻头取代硬质合金钻头,取得显著效果,不仅可以钻透钢粒钻难以钻进的最硬岩层,而且钻速快,可提高1~2倍。井孔正直,还可以实现小口径钻进。因而,金刚石钻头成为今后的发展方向。

金刚石聚晶刀具从20世纪70年代开始使用,代替硬度合金刀具在加工硬而脆的难加工材料方面表现出无与伦比的优异性能。随后出现的立方氮化硼聚晶刀具,在加工硬而韧的合金钢之类难加工材料方面,同样取得巨大成功,因而成为21世纪先进数控机床和柔性加工系统所必需的大有发展前途的新型加工工具。

20世纪80年代,金刚石锯切工具发展较快,成为与金刚石磨具和钻探工具并列的用量最大的三大类金刚石工具之一。金刚石锯切工具主要用于天然和人造石材加工,此外还用于高速公路、机场跑道及混凝土建筑构件的锯切加工。

20世纪90年代至21世纪初,无论是超硬材料单晶和聚晶,还是超硬材料工具,都进入了向着高质量、低成本、多品种、专用化、系列化的目标全面大发展的新阶段。在此期间,石材加工工具继续迅速发展,其金刚石耗用量超过了磨具,上升到第一。在我国开发应用的各类金刚石工具中,石材矿山开采、板材锯切和表面磨抛加工用金刚石工具,成为用量最大的一类,约占整体的50%。目前国内外超硬材料(含金刚石和立方氮化硼)中各类工具的构成比(按照数量多少排列顺序):锯切工具(约50%)、钻探工具(约20%)、磨具(约20%)、刀具及其他工具(约10%)。

1.1.3 国内超硬材料发展

从美国GE公司1954年发布成功研制出世界上第一颗人造金刚石和立方氮化硼之后,少数几个西方发达国家逐步拥有了超硬材料制造技术。因超硬材料属于极端材料,具有其他材料不可比拟的优越性能且当时的产量极低,这些国家均将其视为战略物资而严格控制,对其他国家施行技术封锁和产品垄断,而且禁止产品向一般国家出口。为了打破技术垄断与封锁,满足祖国建设的亟须,在国家领导人的关心和组织领导下,调集科学院和第一机械工业部系统的科研院所合作攻关,我国终于在1963年、1966年分别研发成功了人造金刚石和立方氮化硼,打破了少数国家的技术垄断与封锁,有力地支持了祖国重点工程的建设。随着世界范围低碳经济的提出,开启了逐步取代传统加工工具、引起传统加工领域革命性变革、支撑高新技术开发、催生新兴工业领域的新时代!

1.1.3.1 金刚石单晶的发展

就磨料级金刚石而言,可以说中国金刚石完成了从无到有、从小到大和从弱到强的三大发展历程,达到了世界强国的目标。表1-1为金刚石产量发展的重要节点。1963

年中国金刚石研发成功,实现了中国金刚石零的突破!1971年进入小批量生产阶段,产量突破百万克拉,达到134万克拉;1992年,金刚石生产技术在全国范围得到了大面积推广并引发了日后的迅猛发展,产量突破1亿克拉,达到1.1亿克拉;到2000年,中国金刚石年产量突破10亿克拉,达到12亿克拉,一举成为世界第一大国并一直维持至今!2015年,达到168亿克拉的历史制高点。

表1-1 金刚石产量发展的重要节点

年份	年产量突破	实际产量
1963	—	
1966	万克拉	1万克拉
1971	百万克拉	134百万克拉
1984	千万克拉	1000万克拉
1992	亿克拉	1.1亿克拉
2000	十亿克拉	12亿克拉
2011	百亿克拉	124亿克拉
2015		168亿克拉

表1-2的数据变化反映了中国金刚石技术发展的重要节点:1966~1984年是中试、技术完善、产业化和推广应用阶段,整个装备和工艺技术处于初级阶段。1985~1992年,进入改革发展阶段,顺应市场需求,装备、工艺技术和产品的产量、质量均得到了有效提高。1993~1997年进入快速发展阶段,金刚石产量、质量得到了快速提高。1997~2004年,行业进入迅猛发展阶段,数控技术的大压机如 $6 \times (13 \sim 34)$ MN压机逐步开发出来并在不同企业装机,单产、金刚石产品质量得到进一步提高,已开始和发达国家生产的高品级金刚石争夺国内外市场。2005年至今,压机大型化仍在不断进行,数控型 $6 \times (25 \sim 48.5)$ MN压机相继投放市场, 6×62 MN压机已研制成功,主力机型逐步由 6×25 MN向更大过渡,合成原材料转向粉末化、加热方式实现了间接加热,合成腔体已突破 $\phi 50$ mm,最大的已突破 $\phi 70$ mm,单产达到200克拉,最大压机单产突破了700克拉;金刚石单晶的最大抗压强度从40 kg/粒增大到50 kg/粒以上;热冲击韧性指标从68%增加到89%甚至90%以上;万克拉金刚石单晶的硬质合金顶锤消耗进一步降低到小于1 kg,有些企业降低到小于0.5 kg。

表1-2 金刚石主要生产水平发展

阶段	合成腔体直径/mm	单产/克拉	抗压强度/(kg/粒)/TTI%	锤耗/(kg/万克拉)
1966~1984	10~18	0.8~5	2~13/—	(200~300)→30
1985~1992	18~23	5~9	13~15/—	30→15
1993~1997	23~30	9~60	15~20/—	15→8
1998~2004	30~40	60~100	20~30/40~68	8→<3
2005年至今	≥50	≥200	40~>50/68~89	<3→<1

所谓粉末工艺在此不得不提及,因为它是将我国金刚石推向世界先进水平的主要因素之一,而且经历了十多年的艰苦探索。我国1991年开始研究粉末工艺生产金刚石,1996年开始在小企业边应用边完善,到2001年年底推广到了部分大企业并同时试用间接加热工艺,2005年年底推广到了整个行业,完成了“片状合成原料、直接加热”工艺向“粉末状合成原料、间接加热”工艺的转变,工艺技术取得重大突破,使金刚石产品的质量有了飞跃性提高,是一次堪称完美的转型升级。到2008年,中国已能生产与世界上所有牌号相当的金刚石单晶,跻身世界先进水平级别。至此,中国金刚石单晶完成了从弱到强的发展历程。

1.1.3.2 复合超硬材料的发展

我国1969年已研究出以镍、硅为结合剂的金刚石复合材料PCD,1973年研究成功PCBN;1975年研制成功刀具用金刚石复合片PDC;1987年研究出钴探用金刚石复合片PDC;1988年开始小批量生产;1992年开始工业化生产;1996年研制成功以钴为结合剂的金刚石复合片PDC。至此,完整系列各种用途的PCD、PDC、PCBN复合超硬材料均形成了工业化生产。2009年后我国石油天然气钻探用复合超硬材料PDC技术有了突破性进展,PDC的磨耗比大幅提高,从200万~400万跃升到400万~700万,适应地层从3000m以下的软-中软地层扩展到4500~5000m中软-中硬地层,同样跻身世界先进水平行列。

2006年后我国木工加工用PDC技术也有了突破性进展,使用寿命大幅度提高,性价比优于发达国家产品,基本达到世界先进水平,国内市场占有率达到2/3。

1.1.3.3 立方氮化硼单晶的发展

中国的立方氮化硼发展相对缓慢(表1-3),虽然1966年就研发成功、实现了零的突破,直到13年后的1979年年产量才只有2万克拉,我们可以认为到此中国立方氮化硼才形成商品化;1995年产量突破了百万克拉,达到126万克拉,此后进入快速发展轨道;1999年产量突破千万克拉,达到1248万克拉,2002年产量达到1亿克拉,此时已批量出口发达国家,在世界市场已享有一定声誉;2014年达到5.7亿克拉的历史制高点。立方氮化硼生产装备的大型化、现代化进程与金刚石发展后期(近10年)是同步的,享受和借鉴了后者的发展成果。

表1-3 立方氮化硼发展的重要节点

年份	年产量突破	实际产量
1966	—	—
1979	万克拉	2万克拉
1995	百万克拉	126万克拉
1999	千万克拉	1248万克拉
2002	亿克拉	1亿克拉
2014		5.7亿克拉

1.1.3.4 金刚石薄膜的发展

国外于 20 世纪 80 年代初开展对 CVD 金刚石新材料技术的研究,目前有代表性的 CVD 金刚石生长技术是:大面积的热丝 CVD 技术和大功率(35 kW 或更高)微波 CVD 技术。大面积的热丝 CVD 技术是目前广泛应用和比较成熟的产业化技术。金刚石薄膜的直径已达 300 mm,该方法在涂层应用最为成功。另一种有代表性的产业化生长技术是大功率(60 kW)微波 CVD 技术。该技术制备的金刚石膜片,直径 150 mm,厚度 2 mm,其质量和高质量的天然单晶金刚石几乎完全相同。近期,该技术制备大单晶金刚石也获得了成功,CVD 单晶金刚石重量已经达到 10 克拉,体积约 550 mm³。另一些产业化生长技术还有直流 Arc - CVD 和直流辉光放电 CVD 方法,在金刚石膜生长和应用方面也取得了很好的效果。

CVD 金刚石的加工是走向应用的最重要的环节之一。近年来,产业化的 CVD 金刚石膜的切割、研磨抛光、金属化、焊接以及微加工技术得到了很大发展,CVD 金刚石机械性能、热沉、光学窗口、高温半导体器件、声学、电学和电子、钻石级首饰应用研究开发均已获得成功。国际上具有一定规模的 CVD 金刚石磨削工具、切削工具、涂层工具、原料片、热沉、光学窗口、SAW 器件等产品开始进入市场。

我国自 20 世纪 80 年代后期,由国家高技术发展计划(“863”计划)开始组织对 CVD 金刚石及其应用项目的研究开发,近 30 年来在生长、加工和产品研制以及产业化等方面取得了很大的进展。近 30 年来,我国开发了大部分世界上现有的 CVD 金刚石生长技术。其中,开发最好的是热丝 CVD 金刚石设备和技术,有批量的产品进入国内外市场,但主要以机械应用的 CVD 金刚石材料为主,产品结构以耐磨工具材料和工具产品为主。

1.1.3.5 纳米金刚石的发展

1971 年中国首次用爆炸法合成出纳米金刚石,1975 年用爆炸法合成出纳米立方氮化硼。因市场需求不迫切而研究停顿多年,到 1993 年中国才创建了第一家规模化生产的爆炸合成纳米金刚石工厂。每千克炸药合成金刚石约 60 克拉,年生产能力为 100 万克拉。2001 年我国建成年产 1 000 万 ~ 2 000 万克拉的纳米金刚石生产线。2010 ~ 2012 年,一个爆炸合成设备每分钟可合成金刚石 100 克拉以上,每千克炸药可产金刚石 160 ~ 360 克拉。目前我国已有十多家专业化生产企业,利用爆炸和爆轰法生产多晶与单晶纳米金刚石,年生产能力 1 亿克拉。

从 2000 年以来,纳米金刚石的应用主要有:纳米金刚石改性内燃机油,显著提高减磨效果,延长内燃机使用寿命;将纳米金刚石作为添加剂制成的金属补剂,抗拉强度提高 72%,扭转强度提高 20%;制造高强度、长寿命的纳米金刚石聚晶刀具,应用于高精度机械加工领域;用纳米金刚石抛光液对 K8 光学玻璃、电化学沉积 Ni、硅和蓝宝石进行研磨和抛光,其粗糙度分别达到 0.5 ~ 1.0 nm、1.0 ~ 1.2 nm、0.6 ~ 0.0 nm 和 1.7 ~ 2.0 nm;用纳米金刚石磁记录材料保护层,提高存取速度与耐磨性;纳米金刚石密封层硬度高、耐腐蚀、耐热冲击的特性,其性能远远优于一般密封材料,目前纳米金刚石已在电子、航天航空、LED 等高新技术领域广泛应用。

1.1.3.6 超硬材料合成用六面顶压机的发展

表 1-4 列出了六面顶压机历年发展情况。由表可知,1965 年 6 × 6 MN 六面顶压机

试制成功,开始了中国金刚石生产的先河,此后的20年该型压机一统天下。1978年3月该型压机荣获“全国科学大会奖”。1984年 6×8 MN和 6×10 MN六面顶压机研制成功,但配套顶锤研发滞后,该型压机在行业企业装机延迟到1990年前后。1986年研制成功的 6×12 MN压机因同样原因延迟到1994年才开始在行业装机,此后逐步开启了压机升级换代的高潮。到1998年中国金刚石诞生35周年时,行业装机总数约4 000台,包括 6×6 MN、 6×8 MN主流机种、 6×12 MN及以上压机和数十台18~60 MN不同吨位的国产与进口的两面顶压机。1998~2006年是六面顶压机设计制造和转手比较活跃的时期,数十家行业压机生产厂、大型金刚石生产厂掀起了不断扩大压机吨位的竞赛, 6×14 MN、 6×15 MN、 6×17 MN、 6×18 MN、 6×20 MN、 6×34 MN、 6×39 MN压机陆续在不同生产厂问世并在行业装机,六面顶压机的统一化、规范化格局被打破。大企业不断淘汰压力较小的压机,代之以最新的大压机,小企业则觉得小压机生产金刚石仍有利可图就廉价收购。各种各样的大小机型全在运行。这期间的压机控制已采用工业计算机精密控制,有些企业已实现了压机群控和完全超高压泵取代精度低体积大的增压器。金刚石生产进入了数字化时代。

值得特别提出的是,2002年所谓缸梁合一(铰链梁铸件中不镶嵌超高压衬缸而直接作为工作油缸)六面顶压机研制成功并投入使用,增添了一个六面顶压机的新品种。该型压机的主要优点是:提高压机运行的定位精度和受力稳定性,同尺寸铰链梁可采用更大的油缸直径,同尺寸的合成腔体可采用更低的系统压力,降低压机制造成本和金刚石生产成本,等等。该型压机及其配套的生产工艺技术——“触媒法合成高品级金刚石关键设备与成套工艺技术开发项目”,2011年2月14日荣获国家科技进步二等奖,是该行业时隔30多年获得的又一个国家级奖项。

到2002年年底行业装机数为5 270台,包括 6×8 MN、 $6 \times 10 \sim 6 \times 18$ MN、 6×20 MN以上的压机和数十台两面顶压机。2004年到2006年期间,金刚石生产的工艺技术从片状与直接加热过渡到了粉状与间接加热,技术水平有了飞跃性提高, $\leq 6 \times 12$ MN的压机被迅速淘汰。到2006年年底行业装机总数为3 290台, 6×20 MN的压机1 820台已占总数的55%,成为主流压机; $6 \times (13 \sim 18)$ MN的压机1 020台占总数的31%,成为次主流压机; $\geq 6 \times 30$ MN的压机197台,占总数的6%; $\leq 6 \times 12$ MN的压机253台,占总数的7.7%,大部分已退役;两面顶压机也已完成其历史使命,基本退出了中国金刚石舞台。据不完全统计,2012年年底行业装机总数为7 098台,其中6 868台用于生产单晶,230台用于生产复合超硬材料。用于单晶生产的压机, $\leq 6 \times 20$ MN压机1 861台,占总数的27.1%; $\geq 6 \times 25$ MN压机5 007台,占总数的72.9%,其中 $\geq 6 \times 36$ MN压机3 091台,占总数的45%,是当前的主流压机。压机大型化趋势明显,三个波峰为: 6×20 MN压机1 752台,占总数的25.5%; 6×27 MN压机1 080台,占总数的15.7%; 6×36 MN压机2 091台,占总数的30.4%; 6×48 MN压机已有364台,有望成为未来的主流压机; 6×62 MN压机已研制成功。压机的不断大型化为高档金刚石的合成提供了设备保障。压机和金刚石合成水平的不断提高,大大提高了中国金刚石行业的国际形象,出现了国际知名公司大量采购中国六面顶压机并借鉴中国的方法生产金刚石的现象,这在当今中国制造业中是少见的。2008年中国金刚石磨料级单晶已达到世界先进水平,可以生产发达国家所能生产的所有产品。此后世界各国的金刚石生产商纷纷采购中国的六面顶压机、借

鉴中国的方法进行生产。目前已有六面顶压机生产的(3 mm×3 mm)~(8 mm×8 mm)、厚2 mm的单晶车刀片批量供应市场,宝石级单晶已能生产出单粒重大于7克拉的产品。

表 1-4 六面顶压机历年变化情况

年度	1965	1984	1986	1994	1999	2002	2003	2004	2008	2009	2010	2011
单缸压力/MN	6	8 10	12	13 14	17 18 20	25*	34*	25	32	42	48.5	62 50*
油缸直径/mm	230	280 320 360	400	420	450 500	650*	1 000*	560	650	700	750	850 1 500*

注:*表示缸梁合一压机

1.2 超硬材料的工业应用与发展前景

1.2.1 超硬材料的应用

1.2.1.1 工业金刚石制品种类

(1)磨具 磨具包括固结磨具、涂附磨具和松散磨具,如砂轮、砂瓦、珩磨磨石、异形磨头、金刚石砂带、精磨丸片、研磨膏等。

(2)锯切工具 锯切工具分为两类:一类是锯切花岗石、大理石、混凝土用的圆锯、带锯、排锯、绳锯等;另一类是切割金属及半导体材料的内圆切割片和外圆切割片。

(3)钻探工具 钻探工具包括地质、石油、煤炭、冶金等部门的勘探和开采用的钻头、扩孔器,以及建筑工程套钻。

(4)切削刀具 金刚石聚晶复合片或天然大单晶制成车刀、镗刀、铣刀,用来精加工汽车、飞机、精密机械上的非铁金属零件及塑料、陶瓷之类的非金属材料。

(5)修整工具 修整工具为成型修整滚轮、修正笔、修整块。

(6)拉丝模具 金刚石聚晶制成拉丝模,拉制电线、灯丝、筛网丝等各种金属细丝。

(7)其他工具 其他工具为划线刀、玻璃刀、雕刻刀、套料刀、什锦锉、量具测头、轴承、唱针、金刚石手术刀等。

(8)特殊仪器元件 硬度计压头、表面粗糙度仪测头、高压腔压砧、内燃机喷嘴、大功率三极管、红外窗口、微波器、激光器、大规模集成电路中的金刚石散热元件、电阻温度计等具有特殊声、光、电、热性能的元素。

1.2.1.2 金刚石适宜加工的材料

(1)硬质合金 金刚石对于硬质合金的磨削能力比SiC高万倍。金刚石砂轮是磨削硬质合金的特效工具,刃磨出的硬质合金车刀,可以避免用SiC加工时产生的裂纹、崩口,从而延长刀具寿命。一些特殊类型的金刚石还可以加工钢结硬质合金。

(2)硬而脆的非金属材料 光学玻璃、高铝陶瓷、各种石材以及宝石、半导体贵重材