



《新型炭材料》丛书

■ 宋怀河 总主编 ■

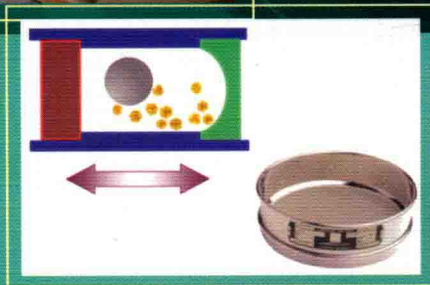
New Carbon Material Series

超硬炭材料

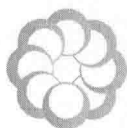
——金刚石及立方氮化硼制造与应用

Superhard Carbon Materials

王艳辉 臧建兵 编著



化学工业出版社



《新型炭材料》丛书

▪ 宋怀河 总主编 ▪

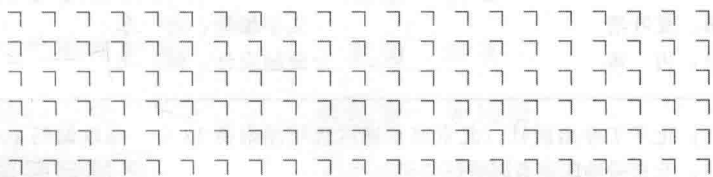
New Carbon Material Series

超硬炭材料

——金刚石及立方氮化硼制造与应用

Superhard Carbon Materials

王艳辉 臧建兵 编著



化学工业出版社

· 北京 ·

本书对超硬炭材料（包括金刚石与立方氮化硼）的发展、超硬炭材料的性能、静（动）态高压合成技术、低压合成技术、金刚石工具的制备与应用、纳米金刚石的合成与应用、新型金刚石的探索做了较为全面、系统的阐述，可以作为高等院校学生教材，或者作为科研人员参考用书。

图书在版编目 (CIP) 数据

超硬炭材料/王艳辉，臧建兵编著. —北京：化学工业出版社，2017.8

(新型炭材料)

ISBN 978-7-122-29623-8

I. ①超… II. ①王…②臧… III. ①超硬材料-炭素材料 IV. ①TB39

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2017) 第 100789 号

责任编辑：夏叶清

文字编辑：向东

责任校对：边涛

装帧设计：韩飞

出版发行：化学工业出版社（北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011）

印 装：北京云浩印刷有限责任公司

710mm×1000mm 1/16 印张 23 字数 441 千字 2017 年 9 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询：010-64518888(传真：010-64519686) 售后服务：010-64518899

网 址：<http://www.cip.com.cn>

凡购买本书，如有缺损质量问题，本社销售中心负责调换。

定 价：148.00 元

版权所有 违者必究

《新型炭材料》丛书 编著人员

丛书高级顾问：成会明 院士

丛书总主编：宋怀河 教授

丛书总副主编：邱介山 教授，康飞宇 教授

分册编著人员：

《炭材料基础》 宋怀河 陈晓红 编著

《纳米炭材料》 邱介山 编著

《多孔炭材料》 郑经堂 黄振兴 编著

《炭基能源材料》 康飞宇 杜鸿达 黄正宏 编著

《高性能碳纤维》 吕永根 编著

《炭基复合材料》 罗瑞盈 编著

《沥青基炭材料》 王成扬 编著

《特种石墨材料》 杨俊和 等编著

《超硬炭材料》 王艳辉 臧建兵 编著

《炭材料分析与表征》 杨全红 李峰 编著

总序

炭材料是一种既古老又新颖的材料。自 19 世纪以来,炭材料已广泛应用于钢铁、汽车、电子、化工、能源、医疗、航空航天、国防等领域,石墨电极、炭黑、焦炭、活性炭、碳纤维及其复合材料等材料早已大规模工业化生产。近 30 年来,以富勒烯、碳纳米管、石墨烯为代表的纳米炭材料在世界范围内引领着纳米材料的发展,在众多领域的应用日益受到关注,将为新技术革命奠定材料基础。炭及其复合材料将成为继金属、陶瓷、聚合物之后的人类所必需的一大类原材料。

鉴于国内外新型炭材料的发展十分迅速、学界和企业界热切期望一部能够全面反映新型炭材料发展现状的图书,化学工业出版社特别组织国内长期从事新型炭材料教学、研究和开发的中青年专家共同编写了《新型炭材料》丛书(共十册),包括《炭材料基础》《纳米炭材料》《多孔炭材料》《炭基能源材料》《高性能碳纤维》《炭基复合材料》《沥青基炭材料》《特种石墨材料》《超硬炭材料》和《炭材料分析与表征》。该丛书的主要特点如下。

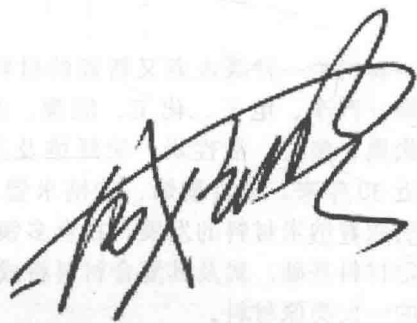
(1) 内容丰富 既包含碳科学基础理论知识、炭材料性能及表征分析方法等方面的内容,又有特种石墨材料、多孔炭材料、碳纤维及其复合材料、沥青基炭材料、纳米炭材料等按照炭材料类别的专论,同时并没有忽略碳的一个主要同素异形体—— sp^3 型金刚石材料。基于炭材料在能源存储和转化领域的优越性能和广泛应用,本丛书还特别编写了《炭基能源材料》专册,介绍新型炭材料在一次电池、二次电池、电化学电容器、燃料电池、氢气和甲烷储存、催化、核能等领域的最新应用进展。

(2) 资料齐全、新颖 本丛书各分册既有基本原理和基础知识的介绍,又反映了编著者多年来在本领域的科研成果和经验积累。同时所引用的文献包括了本领域最新发表在国内外重要期刊的资料,代表了本领域的最新进展,权威性高,数据可信。

(3) 适用读者群广泛 既可作为大学高年级学生和研究生的教学用书,又可作为科研人员的参考用书,并对在企业中从事炭材料工程技术和产品开发的人员具有重要的指导价值。该书还可作为高端科普读物,引导对新型炭材料科学与技术感兴趣的读者深入学习。

炭材料与资源、能源、环境、健康等人类最关心的根本问题息息相关。我们预期这套丛书的出版将对炭材料领域的原始创新、技术进步及国民经济的发展

展发挥积极的促进作用，进一步提升我国炭材料研究与开发的国际地位，推动炭材料学科的全面发 展。我们相信本系列丛书的出版必将吸引更多有志之士参与 到炭材料的教 学、科研、开发和生产中 来，共同推进这种既古老又新 颖材料的更大发展，为人类的科技进 步做出更大贡献。



成会明

中国科学院院士

第三世界科学院院士

中国科学院金属研究所研究员

《新型炭材料》高级顾问

《Carbon》副主编

《Energy Storage Materials》主编

2015年5月28日

前 言

金刚石是碳的同素异形体，但与石墨等 sp^2 碳原子结合而成的炭材料不同的是，金刚石是由 sp^3 杂化碳原子通过共价键结合的晶体，其独特的结构赋予金刚石很多极限物理化学性质，包括最高的硬度、最高的热导率、最高的色散以及极其稳定的化学性质等。

金刚石是目前已知的世界上最硬的物质，合成的立方氮化硼晶体结构与金刚石类似，硬度仅次于金刚石，这两种材料被称为超硬材料。远高于其他材料的硬度使超硬材料成为性能优异的工具材料，尤其是在加工硬质材料方面，具有无可比拟的优越性。硬度之外的一些极限物理化学特性，包括极高的热导率、优异的化学稳定性等，使其成为重要的功能材料，在光学、电学、热学方面具有极大的发展潜力，例如，金刚石的热导率是所有材料中最高的，是极佳的热沉材料，同时由于金刚石电阻率高，可作为集成电路基片和绝缘层以及固体激光器的导热绝缘层；金刚石在从紫外到远红外整个波段都具有高的透过率，是大功率红外激光器和探测器的理想窗口材料；其折射率高，可作为太阳能电池的反射膜；含硼金刚石是宽禁带半导体材料，可用于高功率、高频及高温电子器件，激光器，探测器等；结合其良好的化学稳定性，可以成为高稳定电极材料，应用于电分析、电合成、电催化以及污染物检测及降解等领域；金刚石能耐各种温度下的非氧化性酸，与血液和其他流体不起反应，因此它又是理想的医学生物体植入材料，结合其极低的摩擦系数，金刚石可以做心脏瓣膜、人工关节等。集如此多的优异性能于一身的材料，正是科技工作者所期望的，也因此近年来金刚石吸引了众多研究者的广泛关注。

天然金刚石在自然界中极其罕见，也因此钻石成为最贵重的宝石。金刚石的广泛应用得益于人工合成金刚石技术的发展。自 20 世纪 50 年代，高压合成第一颗金刚石以来，金刚石及相关材料获得了突飞猛进的发展。21 世纪以来，随着高压合成技术以及低压化学气相沉积技术的快速发展和进步，宝石级大单晶及大尺寸的金金刚石薄膜的商品化，使得超硬炭材料的发展进入了一个新的阶段。

本书作者在大量阅读国内外相关文献的基础上，结合自身长期的科研、教学工作，对超硬材料合成技术与方法、超硬材料性能、超硬材料工具以及超硬材料在功能材料领域的应用等进行了系统阐述，同时对金刚石复合材料的界面问题、金刚石表面镀膜改性的理论和方法；纳米金刚石的电化学性质和在电化

学领域的应用；以及极硬纳米单晶金刚石等新型金刚石的合成等一批最新科研成果做了重点介绍。力图通过此书使超硬材料被更多的读者所了解，激发大家对超硬炭材料的研究兴趣，也为超硬炭材料领域的同行提供参考，为有志于从事本专业工作的高等院校的学生提供系统的教材。希望我们的工作可以为超硬炭材料的发展做出微薄的贡献。但由于作者水平有限，书中不可避免存在错误与缺陷，恳请读者批评指正。

本书共分为12章，全书由王艳辉、臧建兵主编并统稿，其中第1章及第10、11、12章由王艳辉编著，第2、3、6、8章由臧建兵编著，第4章由张书达编著，第5章由董亮编著，第7章由成晓哲编著，第9章由温斌编著。在撰稿过程中，得到了常锐、张艳、赵玉玲、贾影丹、贾少培等的大力帮助，在此一并表示感谢。

编著者

2017年5月

目 录

第 1 章 绪论

1

1.1 超硬材料的发展	1
1.1.1 金刚石的发现	1
1.1.2 合成金刚石的发展	2
1.2 超硬材料的性能和应用	4
1.2.1 磨料及工具	4
1.2.2 金刚石功能材料	5
1.3 其他超硬材料	7
参考文献	8

第 2 章 金刚石的结构和性能

10

2.1 金刚石的化学组成	10
2.2 金刚石的结构	12
2.2.1 碳的原子结构	12
2.2.2 金刚石的晶体结构	14
2.2.3 金刚石晶体形貌	15
2.3 金刚石的化学性质	17
2.3.1 金刚石的氧化性	17
2.3.2 金刚石的石墨化	18
2.3.3 金刚石的化学稳定性	18
2.3.4 金刚石与过渡金属的化学反应	18
2.4 金刚石的机械性质	18
2.4.1 金刚石的硬度、耐磨性	18
2.4.2 金刚石的解理	20
2.4.3 金刚石的强度	21
2.4.4 金刚石的弹性模量	22
2.5 金刚石的物理性质	23

2.5.1	金刚石的热学性质	23
2.5.2	金刚石的光学性质	24
2.5.3	金刚石的电磁性质	26
	参考文献	27

第3章 静压催化剂法合成金刚石

29

3.1	静压催化剂法合成金刚石的机理	30
3.1.1	固相直接转变机理	30
3.1.2	溶剂说	32
3.1.3	催化剂说	33
3.1.4	熔媒说	33
3.2	石墨-金刚石相变的热力学和动力学	34
3.2.1	碳的相图	34
3.2.2	金刚石晶粒的形成与长大	35
3.2.3	金刚石晶体生长与外部条件的关系	39
3.3	高压设备介绍	40
3.3.1	两面顶压机	41
3.3.2	六面顶压机	42
3.4	高温高压的产生和测量	44
3.4.1	高压的产生和测量	44
3.4.2	高温的产生和测量	45
3.5	金刚石合成的原辅材料	46
3.5.1	密封材料与传压介质	46
3.5.2	石墨材料	48
3.5.3	催化剂材料	51
3.6	静压催化剂法合成工艺	53
3.6.1	合成块组装	53
3.6.2	金刚石合成典型工艺	55
3.6.3	合成棒现象分析	59
3.7	金刚石的提纯、分选与检测	61
3.7.1	金刚石的提纯	61
3.7.2	金刚石的分选	64
3.7.3	金刚石的质量检测	67
	参考文献	70

4.1 动压法合成金刚石的发展史	72
4.2 动态高压合成金刚石基础	74
4.2.1 碳的相图	74
4.2.2 碳的两贡组状态方程	74
4.2.3 爆轰法合成纳米金刚石	78
4.2.4 爆炸法合成微米金刚石和多晶纳米金刚石	78
4.3 爆炸法合成金刚石	80
4.3.1 爆炸法合成的主要装置	80
4.3.2 爆炸法合成的工艺	81
4.3.3 金刚石的提纯	83
4.3.4 爆炸法合成的金刚石晶体结构及性能	83
4.4 爆轰法合成纳米金刚石	85
4.4.1 爆轰法合成纳米金刚石的主要装置	85
4.4.2 爆轰法合成的工艺	87
4.4.3 纳米金刚石的提纯	88
4.4.4 爆轰纳米金刚石结构及性能	90
4.5 纳米金刚石的应用	97
4.5.1 超精密抛光	97
4.5.2 纳米金刚石润滑油	99
4.5.3 纳米金刚石复合镀层	100
4.5.4 纳米金刚石涂料	101
4.5.5 纳米金刚石复合材料	101
4.5.6 纳米金刚石在医药卫生领域的应用	102
参考文献	102

5.1 低压合成金刚石的发展概况	107
5.1.1 金刚石薄膜的发展概况	107
5.1.2 金刚石薄膜的合成方法	108
5.1.3 金刚石薄膜的性质和应用	109
5.2 化学气相沉积合成金刚石的生长机理	112
5.2.1 CVD合成金刚石过程中的经验和规律	112

5.2.2	CVD 生长金刚石机理	114
5.2.3	金刚石薄膜生长动力学因素	119
5.3	金刚石薄膜生长方法	120
5.3.1	热丝法 CVD	120
5.3.2	微波等离子体 CVD 法	122
5.3.3	等离子体喷射法 CVD	124
5.3.4	其他 CVD 方法	124
5.4	类金刚石薄膜生长方法	126
5.4.1	概述与表征	126
5.4.2	类金刚石薄膜的制备方法	127
5.4.3	类金刚石薄膜的性质及应用	129
	参考文献	130

第 6 章 立方氮化硼的性质与应用

134

6.1	氮化硼的结构	134
6.1.1	六方氮化硼	134
6.1.2	菱方氮化硼	135
6.1.3	立方氮化硼	135
6.1.4	纤锌矿氮化硼	136
6.2	立方氮化硼的性质与应用	136
6.2.1	机械性质	136
6.2.2	光学性质	137
6.2.3	电磁性质	137
6.2.4	热学性质	138
6.2.5	CBN 的化学性质	139
6.3	静压催化剂法合成立方氮化硼的机理	139
6.3.1	BN 的相图	140
6.3.2	CBN 合成区域	141
6.3.3	CBN 合成机理	141
6.4	合成立方氮化硼的原材料	142
6.4.1	HBN 的制备	142
6.4.2	HBN 原料对合成 CBN 的影响	143
6.4.3	催化剂与立方氮化硼的合成	144
6.5	立方氮化硼合成工艺、提纯及检测	145

6.6	立方氮化硼大单晶的培育	146
6.7	立方氮化硼薄膜的制备	147
6.7.1	PVD 制备 CBN 薄膜	148
6.7.2	化学气相沉积 (CVD)	149
6.7.3	存在的问题和发展方向	149
	参考文献	150

第 7 章 聚晶超硬材料

155

7.1	聚晶金刚石的发展	155
7.2	聚晶金刚石的性能特点与用途	157
7.2.1	聚晶金刚石的性能特点	157
7.2.2	聚晶的性能指标	158
7.2.3	聚晶金刚石的应用领域	160
7.3	聚晶金刚石的分类	162
7.3.1	生长型	163
7.3.2	烧结型	163
7.3.3	中介结合型	164
7.3.4	生长-烧结型	165
7.4	金刚石聚结过程分析	166
7.4.1	烧结过程	166
7.4.2	基本的物理化学变化	166
7.4.3	烧结体结构	167
7.5	生长型 PCD 制造工艺	169
7.6	烧结型 PCD 制造工艺	170
7.6.1	聚晶金刚石烧结工艺流程	170
7.6.2	固相烧结	171
7.6.3	液相烧结	173
7.6.4	D-M-D 中介结合的聚晶金刚石的烧结	176
7.7	聚晶立方氮化硼的制备	177
7.7.1	制造方法分类	177
7.7.2	制备工艺流程	178
7.7.3	PCBN 复合片的制备	179
7.8	纳米聚晶金刚石和纳米孪晶金刚石 (立方氮化硼) 的制备	179

参考文献..... 180

第 8 章 金刚石功能材料及发展

183

8.1 热传导材料 183

8.2 宽禁带半导体 186

8.2.1 肖特基二极管 186

8.2.2 场效应晶体管 187

8.2.3 场发射材料 187

8.2.4 光发射材料 188

8.2.5 二次电子发射材料 188

8.3 金刚石电极材料 188

8.3.1 金刚石电极的电化学性质 189

8.3.2 金刚石电极在电化学中的应用 190

8.4 纳米金刚石粉体的电化学性质及应用 191

8.4.1 纳米金刚石的导电机理 191

8.4.2 纳米金刚石的表面修饰 192

8.4.3 纳米金刚石的电化学性能 194

8.4.4 纳米金刚石在电化学领域的应用 195

8.5 生物医药领域 200

8.5.1 生物细胞标志 200

8.5.2 生物传感器 201

8.5.3 定向药物基因传输 202

8.5.4 保健品级化妆品添加剂 203

8.6 其他应用 203

8.6.1 射线及探测器件 203

8.6.2 量子计算机单电子源 204

8.6.3 声波材料 204

8.6.4 保护涂层 204

参考文献 204

第 9 章 新型超硬材料的研究进展

209

9.1 引言 209

9.2 纳米孪晶 CBN 209

9.3 纳米孪晶金刚石 213

9.4 新金刚石 215

9.4.1 激光消融法	216
9.4.2 炭黑催化法	220
9.4.3 HR-carbon 模型	224
9.5 小结	227
参考文献	228

第 10 章 金刚石工具概论

229

10.1 金刚石工具的构成	229
10.2 金刚石磨料	232
10.2.1 金刚石磨料的相关行业标准	232
10.2.2 金刚石的热稳定性	233
10.3 金刚石工具的种类及结合剂	236
10.3.1 金刚石工具的分类	236
10.3.2 金刚石工具的结合剂种类及特点	236
10.4 金刚石工具制造工艺简介	239
10.5 金刚石工具工作过程中的行为分析	241
参考文献	244

第 11 章 金刚石工具及复合热传导材料

246

11.1 金属结合剂金刚石工具	246
11.1.1 金属结合剂配方体系	248
11.1.2 金属结合剂金刚石工具的制备方式	251
11.1.3 金属结合剂金刚石工具中金刚石的选用	252
11.1.4 金属结合剂金刚石工具的几何形状及其设计	255
11.1.5 金属结合剂金刚石工具的质量监控	256
11.1.6 金属结合剂金刚石工具制造工艺简介	258
11.2 树脂结合剂金刚石工具	260
11.2.1 树脂结合剂的种类及其填料	261
11.2.2 树脂结合剂金刚石工具中金刚石的选择	261
11.2.3 树脂结合剂金刚石工具的制造工艺	262
11.3 陶瓷结合剂金刚石工具	263
11.3.1 陶瓷结合剂的组成及性能要求	264
11.3.2 传统陶瓷结合剂的成分调控	265
11.3.3 纳米陶瓷结合剂的开发应用	270
11.3.4 陶瓷结合剂金刚石工具中磨料的选择	277

11.3.5	陶瓷结合剂金刚石工具的制备工艺	278
11.4	电镀金刚石工具	278
11.4.1	金刚石复合镀层的结构及作用	279
11.4.2	电镀金刚石工具的制造工艺	279
11.5	钎焊金刚石工具	282
11.6	金刚石线锯工具	284
11.6.1	金刚石线锯的类别	285
11.6.2	电镀金刚石线锯的制备工艺	287
11.6.3	金刚石线锯技术现状和研究方向	290
11.7	金刚石复合热传导材料	291
11.7.1	复合材料的热膨胀系数和热导率	292
11.7.2	金属基金刚石复合热传导材料	293
11.7.3	陶瓷基金刚石复合热传导材料	296
11.7.4	高分子基金刚石复合热传导材料	299
	参考文献	299

第 12 章 金刚石工具的界面问题

308

12.1	界面问题的提出及发展过程	308
12.1.1	金属结合剂工具的界面问题	309
12.1.2	陶瓷结合剂工具的界面问题	311
12.2	实现金刚石与结合剂冶金结合的条件	315
12.2.1	成分条件	315
12.2.2	结构条件	316
12.2.3	工艺条件	316
12.3	超硬磨料表面的金属化及其技术	316
12.4	真空微蒸发镀钛技术	321
12.4.1	真空微蒸发镀覆技术的产生	321
12.4.2	真空微蒸发镀钛过程的热力学计算	323
12.4.3	镀层的质量和评价方法	327
12.4.4	镀钛对金刚石性能的影响	328
12.5	真空微蒸发镀钛金刚石的应用效果	330
12.5.1	真空微蒸发镀钛金刚石的作用	331
12.5.2	采用真空微蒸发镀钛金刚石的收益	335
12.6	金刚石真空微蒸发镀钛的系列产品及应用	335
12.6.1	镀覆单一金属或合金的超硬磨料	336

12.6.2	真空微蒸发镀覆之后再经电镀形成的多层复合镀超硬磨料	338
12.7	超硬磨料镀覆刚玉产品及应用	340
12.7.1	金刚石涂覆刚玉的技术要点	340
12.7.2	刚玉涂覆金刚石产品的性能检测	341
12.7.3	刚玉涂覆处理后的金刚石的使用效果及经济效益	344
	参考文献	345