

超硬材料与工具

郭志猛 宋月清

陈宏霞 贾成厂 编著



冶金工业出版社



超硬材料与工具

郭志猛 宋月清 陈宏霞 贾成厂 编著

北 京
冶金工业出版社
1996

2020/09
内 容 简 介

本书为超硬材料与工具方面的专著,内容包括:高温高压、合成人造金刚石、立方氮化硼、人造金刚石和立方氮化硼聚晶及(与硬质合金)复合体、低压气相沉积金刚石薄膜、部分金刚石及立方氮化硼制品。既有生产方法方面的论述,又有可操作的工艺技术。并从材料科学的观点出发,论述了超硬材料的成分、组织结构与性能之间的关系,以及工艺参数对材料组织结构与性能的影响。

本书可供从事超硬材料与工具的科研、生产、应用人员参考,也可供高等院校相关专业的本科生、研究生参考。

图书在版编目(CIP)数据

超硬材料与工具/郭志猛等编著. —北京:冶金工业出版社, 1996. 12

ISBN 7-5024-1991-8

I. 超… II. 郭… III. 金刚石-人工合成-应用 IV. TQ164.8

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (96) 第 19130 号

出版人 卿启云 (北京沙滩嵩祝院北巷 39 号, 邮编 100009)

责任编辑 郭庚辰

中国人民警官大学印刷厂印刷; 冶金工业出版社发行; 各地新华书店经销

1996 年 12 月第 1 版, 1996 年 12 月第 1 次印刷

850mm×1168mm 1/32; 9 印张; 237 千字; 278 页; 1-1800 册

20.00 元

序

早在18世纪后期人们就已经证实了金刚石和石墨都是由碳组成的。从此，人造金刚石的探索工作就不断地、时起时伏地蓬勃开展起来。经过较长时期的艰难历程，才在本世纪50年代中期开始由美国和瑞典有关实验室分别报导了采用静态高压高温技术在特定金属(合金)参与下成功地获得人造金刚石的实验结果。随后，南非、前苏联、日本以及这些国家的有关实验室和机构也获得重复性的实验结果。这样的重大科技进展，引起了我国领导人的高度重视，在我国自然科学十二年规划和工业建设发展中列入了人造金刚石方面的重点科研项目和攻关任务，并在50年代末和60年代初分别进行筹建和实施。中国的科技人员没有辜负国家的重托，克服困难、艰苦拼搏，终于在1963年分别在有关实验室也成功地获得了人造金刚石的实验结果，并在1964年第三届全国晶体生长学术会议上报导了这一成果。1965年还在实验室成功地获得立方氮化硼的实验结果。从此，我国同国际上一样，以人造金刚石为主发展一门边缘交叉性的超硬材料学科并建立了一个新兴的超硬材料工业。30多年来的状况表明，超硬材料与工具的生命力是很强的，在我国科技和工业建设中越来越发挥着重大作用，取得一个又一个的重要进展。尤其在改革开放的大好形势下，其科技队伍、科研内容、产业规模等方面都有长足的发展。事实表明，我国人造金刚石及其制品已进入世界行列。然而从跨世纪的角度看，我国的超硬材料与工程在发展战略与现实状况方面同国际工业先进国家相比，无论是在产品品种和质量方面，还是在技术和装备方面，仍有相当大的差距，并且有些方面的差距还有扩大的趋势。我们只有抓住机遇，采取正确对策，迎接挑战。一个重要的对策就是两手抓，一手抓新型高级超硬材料产品，另一手抓超硬材料工具。只有这样我们才能迅速赶超世界先进水平，为我国

创造更大的经济和社会效益。

正是在这样的形势下，由北京科技大学郭志猛任主编，北京有色金属研究总院宋月清、冶金部钢铁研究总院陈宏霞、北京科技大学贾成厂任副主编的《超硬材料与工具》一书，依据人造金刚石、CBN 高压高温合成理论，气相沉积理论，超硬材料工具固结技术的理论基础，结合作者在科研、生产实践中的经验与体会编写而成。书中着重阐述了超硬材料工具中所用材料的成分、组织结构和性能之间的关系以及工艺参数对其组织结构和性能的影响及材料设计等等。全书理论联系实际，不仅汇集了国外有关研究、生产成果，还综述了国内有关领域中的专著和成就，也收入了作者们自己近期博士、硕士论文的内容，具有理论和应用的指导意义。所有这些都反映了跨世纪的中青年作者们抓住机遇、迎接挑战的一片赤子之心。在超硬材料与工程领域中的老一辈科技工作者深慰后继有人，一定会青出于蓝而胜于蓝。我们深信，该书的出版一定能进一步广泛推动超硬材料工具的科研与生产。我们希望有更多的跨世纪中青年科技、教学工作人员能编写出这样的好书来。

中国物理学会高压物理
专业委员会副主任

沈主同

1996.5

前 言

经过几十年的发展，超硬材料与工具已形成独立的行业，其内容包括：人造金刚石、CBN 高温高压合成的理论；金刚石及 CBN 低压气相沉积的理论；聚晶及复合片的聚结理论；各种结合剂超硬材料与工具固结技术的理论基础；超硬工具材料的成分、组织结构与性能之间的关系，以及工艺参数对其组织结构和性能的影响等。

《超硬材料与工具》一书是作者参考了国内外专家的著述，参考了北京科技大学粉末冶金专业郭志猛、宋月清、刘勇、文涛等博士硕士学位论文，并结合了作者在科研和生产实践中的经验和体会编写而成的。

本书由北京科技大学郭志猛任主编，北京有色金属研究总院宋月清、冶金部钢铁研究总院陈宏霞、北京科技大学贾成厂任副主编。本书第二、三章的金刚石部分及第四～七章由宋月清及贾成厂编写，其余由郭志猛及陈宏霞编写，全书最后由郭志猛、宋月清统改定稿。在本书编写过程中，中国物理学会高压物理专业委员会副主任、冶金部钢铁研究总院沈主同教授、研究员给予了热情指导和帮助，并提出了许多宝贵意见和修改方案，在此表示衷心感谢。

由于作者水平有限，书中难免有疏漏之处，敬请批评指正。

编 者

1996.5

目 录

序

前 言

第一章 概述	(1)
第二章 金刚石与立方氮化硼的性能	(5)
第一节 金刚石的结构.....	(5)
第二节 金刚石的性能测定	(12)
第三节 氮化硼 (BN) 的结构	(19)
第四节 CBN 的性能	(20)
参考文献	(22)
第三章 金刚石与 CBN 的合成	(23)
第一节 天然金刚石	(23)
第二节 人造金刚石的合成	(24)
第三节 合成设备	(42)
第四节 CBN 的合成	(49)
参考文献	(64)
第四章 金刚石工具制造的粉末冶金基础	(66)
第一节 概述	(66)
第二节 金属粉末的制备	(66)
第三节 金刚石工具用胎体	(73)
第四节 金属元素在胎体中的作用	(74)
第五节 金刚石工具的热固结及设备	(82)
第六节 金刚石表面改性	(84)
参考文献	(87)
第五章 金刚石锯切工具	(88)
第一节 金刚石锯片的类型	(88)
第二节 金刚石锯片制造工艺	(93)

第三节	热压锯片的胎体材料·····	(116)
第四节	固相接触形成碳化物的热力学条件分析·····	(129)
第五节	金刚石锯片用金刚石的选择原则·····	(132)
第六节	金刚石锯片性能测试·····	(135)
参考文献·····		(143)
第六章	金刚石钻头 ·····	(144)
第一节	概述·····	(144)
第二节	表镶钻头·····	(144)
第三节	孕镶钻头·····	(148)
第四节	薄壁工程钻头·····	(158)
第七章	金刚石磨具 ·····	(159)
第一节	金刚石树脂结合剂砂轮·····	(159)
第二节	金刚石金属结合剂磨具·····	(164)
第三节	金刚石陶瓷结合剂磨具·····	(167)
第八章	金刚石聚晶及复合片 ·····	(168)
第一节	概述·····	(168)
第二节	金刚石聚晶及复合片的粘结剂·····	(171)
第三节	金刚石聚晶及复合片的生产·····	(176)
第四节	金刚石烧结体的组织结构与性能·····	(180)
参考文献·····		(185)
第九章	CBN/YG 复合体及刀具 ·····	(188)
第一节	概述·····	(188)
第二节	CBN 聚晶与复合体的制造方法 ·····	(188)
第三节	CBN/YG 复合体的生产工艺 ·····	(193)
第四节	CBN/YG 复合体的组织结构与性能 ·····	(196)
第五节	CBN/YG 复合体的烧结机理 ·····	(201)
参考文献·····		(204)
第十章	低压沉积金刚石薄膜 ·····	(207)
第一节	低压合成金刚石的历史·····	(207)
第二节	低压沉积金刚石的方法·····	(208)

第三节	低压沉积金刚石的基本原理·····	(222)
第四节	金刚石薄膜的性能及应用·····	(232)
	参考文献·····	(235)
第十一章	火焰法沉积金刚石薄膜·····	(243)
第一节	概述·····	(243)
第二节	设备及工艺·····	(244)
第三节	火焰法沉积金刚石的气相组成·····	(247)
第四节	基底温度对 CFD 金刚石薄膜的影响 ·····	(253)
第五节	不同基底上金刚石的沉积过程·····	(256)
第六节	CFD 金刚石薄膜的组织结构 ·····	(268)
	参考文献·····	(277)

第一章 概 述

超硬工具材料是指以金刚石或立方氮化硼单晶等为原料制取的磨料、聚晶及与其它材料结合而成的复合材料及制品。

一、发展史

据记载，印度在公元前 800 年已经发现金刚石，两千多年后到近代 18 世纪才在巴西、澳大利亚和南非等国相继发现金刚石。我国到 1965 年才开始发现原生的宝石级金刚石。

18 世纪末，人们对金刚石进行了研究。

法国化学家拉瓦锡等人发现金刚石是可燃物质，燃烧后变为气体。1797 年，英国化学家腾南特通过实验方法研究证实，金刚石是碳的一种同素异构体。

天然金刚石原生矿属于角砾云母橄榄岩（金伯利岩），当位于地下深处的金伯利岩中的碳元素达到一定浓度后，在高温、高压条件下，碳元素结晶成为金刚石晶体而形成金刚石矿床。

后来人们一直研究在人为条件下使碳素转变为金刚石。据 1955 年报导，美国通用电气公司的邦迪（F. P. Bundy）等人于 1954 年首次在高温高压条件下以石墨为原料，以镍为触媒成功地合成出金刚石，开始了人造金刚石工业生产，现在世界上以此法生产的金刚石数以吨计。我国 1963 年在实验室里生产出第一颗人造金刚石，1965 年投入工业生产。

立方氮化硼（Cubic Boron Nitride—CBN）也是采用高温高压技术人工合成的一种超硬材料。到现在在自然界中没有发现 CBN，它是 1957 年由美国通用电气公司温托福（R. H. Wentorf）首次在触媒存在的条件下合成出来的，之后也很快进入工业生产。低压气相沉积金刚石的研究工作早在本世纪初就已开始。1911 年，博尔顿（V. Bolton）发表了低压气相合成金刚石的实验工作。

宣称在 100℃有汞 (Hg) 蒸汽存在的情况下, 金刚石晶种在分解乙炔 (C_2H_2) 气体中获得生长。50 年代末 60 年代初, 人们开始把含碳气体的热分解应用到合成金刚石方面进行系统研究。1976 年原苏联的德亚金 (Deryagin) 等报导了在非金刚石基底上沉积出了晶粒微米大小的金刚石晶体, 标志着气相沉积金刚石的新时代的开始。随后人们也开始研究低压气相沉积立方氮化硼及碳氮薄膜。现在低压气相沉积金刚石薄膜已进入工业化生产。我国也已经研制出低压气相沉积金刚石刀具材料并已小批量生产。

二、分类

高温高压法生产的金刚石和立方氮化硼仅有很少部分是以粉末状原料作为磨料使用的。通常都要做成块状 (聚晶) 或片状 (复合片) 再制成产品或将金刚石粉用某种材料固结起来制成产品。

低压气相沉积金刚石薄膜可直接沉积在刀具或工具、模具等表面制成耐磨涂层, 也可沉积成片状或粉状再制成制品。超硬工具材料按材质及固结形式分类见表 1-1。

表 1-1 超硬工具材料的种类

序号	种 类	产 品
1	金刚石粉	研磨粉、研磨膏、研磨液
2	CBN 粉	同上
3	金刚石聚晶	钻头、修整工具、拉丝模
4	金刚石复合体	钻头、修整工具、切削工具、木工锯片、拉丝模
5	CBN 复合体	切削工具、拉丝模
6	金属结合剂金刚石制品	钻具、建筑及石材加工工具、磨具、修整工具
7	金属结合剂 CBN 制品	磨具

续表 1-1

序号	种 类	产 品
8	树脂结合剂制品（包括金刚石及 CBN）	磨具
9	陶瓷结合剂制品（包括金刚石及 CBN）	磨具
10	焊接类金刚石（包括天然金刚石）制品	单粒修整工具、砂轮刀、玻璃刀、车刀、木工锯、压模头
11	柔性工具	砂带、研磨盘、抛光片
12	电镀金刚石制品	修磨工具、雕刻工具、牙钻、磨具、钻具、切割工具
13	金刚石薄膜	刀具、模具表面涂层、耐磨、减磨涂层，磨粒
14	CBN 薄膜	同上

三、超硬工具材料的用途

现在超硬工具材料的原材料为金刚石及立方氮化硼（CBN）。它们的突出特点是硬度高，金刚石是自然界目前已知最硬的物质，CBN 是硬度仅次于金刚石的材料，但 CBN 的化学稳定性及耐热性要优于金刚石，尤其是对于铁族金属，金刚石易于与之作用转变为石墨，而 CBN 对铁族金属的热稳定性及化学稳定性都很好。所以在许多加工铁族金属的场合要用 CBN 而不用金刚石制品。

（1）磨具。金刚石磨具主要用于下列材料的研磨、抛光或切割：硬质合金、陶瓷及耐火材料、玻璃、石墨、宝石、有色金属材料及非金属材料等。CBN 磨具主要用作各种高速钢、轴承钢、铸铁、不锈钢、耐磨涂层、高温合金等难磨材料的磨加工和抛光。

（2）刀具（包括薄膜涂层刀具）。金刚石刀具主要用于各种非金属材料及有色金属材料的车、铣、镗、钻等工序，如玻璃钢、硬

塑料、橡胶、建筑材料、碳纤维、陶瓷、耐火材料、铜、铝基复合材料及合金等。CBN 刀具主要用于淬火钢、冷硬铸铁、不锈钢、高温合金、耐磨涂层等材料的加工。

(3) 钻具。用于地质、石油、煤田、工程施工等的勘探和采掘。

(4) 锯切工具。主要用于石材、建筑材料、陶瓷、耐火材料、电碳制品、半导体、宝石、木材等的切割；也用于马路、机场跑道、建筑构件的切槽和切断。

(5) 拉拔工具。用于拉拔下列金属材料的丝材及线材；钨、钼、铜、铝、不锈钢、镀锌钢、钢以及合金等。

(6) 修整工具。用于普通磨具的成型修整、整形、修锐等。

(7) 其它工具。用于硬质合金模具、量具、刃具加工的手工工具，还有玻璃刀、医用工具、压砧及压头等。

第二章 金刚石与立方氮化硼的性能

第一节 金刚石的结构

一、晶体结构^[1]

由原子结构理论得知,碳原子的基态电子层结构是 $1s^2 2s^2 2p_z$ 。量子力学的研究指出, $2s$ 态电子的电子云对原子核是球形对称的。 $2p$ 态电子的电子云呈哑铃形状,按角动量量子化条件可以在空间取 3 个互相垂直的方向(即 X 、 Y 、 Z 的方向),因此 $2p$ 态电子有 3 个取向不同的轨道,可分别记为 $2p_x$ 、 $2p_y$ 和 $2p_z$ 。由于 2 个 $2p$ 态电子之间存在排斥作用,它们尽可能占据在 2 个不同的轨道上。当碳原子对外发生作用时,往往要发生一个 $2s$ 电子激发到 $2p$ 态的情形。这时碳原子的电子层结构可变为: $1s^2 2s^1 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$,从而有 4 个未成对电子,都可以对外成键。根据杂化轨道理论,这些电子对外成键时,不一定按照原有的轨道对外成键,而往往把它们的轨道“混合”起来,重新组合成新的所谓“杂化”轨道,然后对外成键。

当碳原子构成金刚石时,碳原子的 $2s$ 、 $2p_x$ 、 $2p_y$ 和 $2p_z$ 四个轨道将形成 4 个 sp^3 杂化轨道,它们的对称轴指向四面体的 4 个角。每个碳原子用这种杂化轨道与相邻的 4 个碳原子形成的共价键是饱和键,键长为 0.154nm ,方向性很强,分别指向以碳原子为中心的正四面体的 4 个顶点(即 $\langle 111 \rangle$ 方向),键间的夹角为 $109^\circ 28'$ 。单位晶胞尺寸 $a_0 = 3.56683 \pm 1 \times 10^{-6} \sim 3.56725 \pm 3 \times 10^{-6} \text{nm}$ 之间 (25°C)。空间群为 O_h^2 ,单位晶胞原子数 $Z=8$ 。原子位置为: $(0\ 0\ 0)$ 、 $(\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ 0)$ 、 $(0\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2})$ 、 $(\frac{1}{2}\ 0\ \frac{1}{2})$ 、 $(\frac{1}{4}\ \frac{1}{4}\ \frac{1}{4})$ 、 $(\frac{3}{4}\ \frac{3}{4}\ \frac{1}{4})$ 、 $(\frac{1}{4}\ \frac{3}{4}\ \frac{3}{4})$ 和 $(\frac{3}{4}\ \frac{1}{4}\ \frac{3}{4})$ 。金刚石晶体结构如图 2-1 所示。

目前已知，金刚石除上述的立方结构（立方金刚石）外，还发现有六方结构（六方金刚石）。六方金刚石与立方金刚石的区别在于：立方金刚石的（111）面网沿 $[111]$ 方向 3 层重复，即第一层与第四层相同，重复周期为 $3 \times 0.206 = 0.618\text{nm}$ ；而六方金刚石

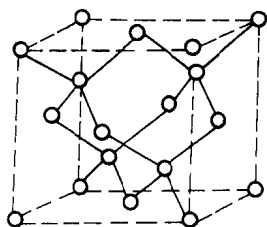


图 2-1 金刚石晶体结构

（0001）面网——它与立方金刚石的（111）面网相对应——两层重复，即第一层与第三层相同，重复周期为 $2 \times 0.206 = 0.412\text{nm}$ 。六方金刚石结构如图 2-2 所示。

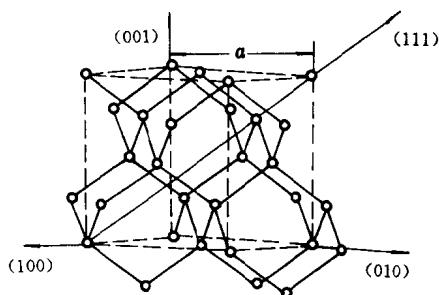


图 2-2 金刚石结构与其立方体单位晶胞

为了更清楚地反映金刚石结构的特点，常常把一组 $\langle 111 \rangle$ 画在垂直方向上（图 2-3）。由此可以看到在金刚石结构中，原子的密排面仍然是 $\{111\}$ 面，与面心立方晶体不同的是，在这里 $\{111\}$ 面成对出现，它们的堆垛次序变为：

$$\cdots \cdots A\alpha B\beta C\gamma A\alpha B\beta C\gamma \cdots \cdots$$

这种堆垛次序被认为是金刚石结构的晶体相当于相对位移

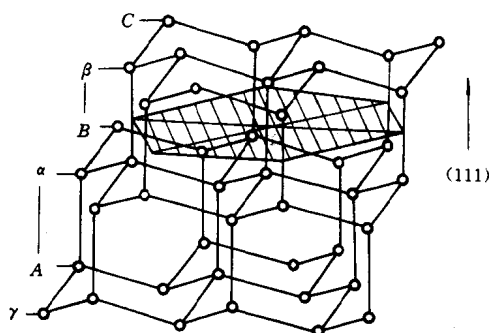


图 2-3 金刚石结构及其 $\{111\}$ 面

$(\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4})$ 的两个面心立方晶体穿插在一起，所以堆垛中一对同名晶面如 A, α 上的原子在 $\{111\}$ 面上的投影位置互相重合。相应地， $\{111\}$ 面间距有两种，一对同名晶面如 A、 α 之间的距离为 $\frac{\sqrt{3}}{4}a$ ， a 为点阵常数，相邻非同名的晶面如 α 、B 之间的距离为 $\frac{\sqrt{3}}{12}a$ ，为前者的 1/3，但面间结合键的数目却多 2 倍。如果把一对同名晶面用一个字母来表示， $\{111\}$ 面的堆垛次序可以简化为：

.....ABCABC.....

金刚石结构晶体中，也在 $\{111\}$ 面上出现层错，其基本类型同样是抽出型层错和插入型层错，用符号表示，抽出型层错为：

.....ABCA | CABC.....

插入型层错为

.....ABCAB | A CABC.....

图 2-4 通过把晶格在 $(1\bar{1}0)$ 面上投影，给出了上述两种层错

的示意图。

由于初基矢量为 $\frac{1}{2} \langle 110 \rangle$ ，所以以金刚石结构晶体中的全位错为 $\frac{1}{2} \langle 110 \rangle$ ，滑移面也是晶体的密排面 $\{111\}$ 。另一方面，共价键的方向性强，使得错排能谷深，位错倾向于沿 $\langle 110 \rangle$ 方向停留。所以与柏格斯矢量联系起来，不难看出在大多数情况下它们是纯螺形位错或者是 60° 位错。这两种位错的原子组态示意地表示在图 2-5 和图 2-6 中。

对图 2-5 中的纯螺形位错，从规则排列区里 1、2、3、4、5、6 六个原子的组态与位错线周围的 7、8、9、10、11、12、13 七个原子组态之比较可以看出，螺形位错的结构特点是：在后面七个原子的起点与终点之间出现一个间隔，

它即相当于于此位错的柏格斯矢量。从图 2-5 还可以看出在位错附近结合键方向显著畸变，键间角不再保持正常的 $109^\circ 28'$ 。

图 2-6 表示 60° 位错，可以清楚地看到有一个多余半原子面与它相联系，半原子面边缘上的原子具有不饱和的自由键或者叫作悬空键。

另外一种柏格斯矢量与位错线都沿 $\langle 110 \rangle$ 方向的位错是纯刃型的，与它相联系的多余半原子面也很明显，图 2-7 表示它的两种可能形式，不过这时位错的滑移面为 $\{100\}$ ，所以不能滑移。

通常，位错的具体结构决定于柏格斯矢量与位错线之间的角度，而且在金刚石结构中，位错线核心的原子排列还可能作适当

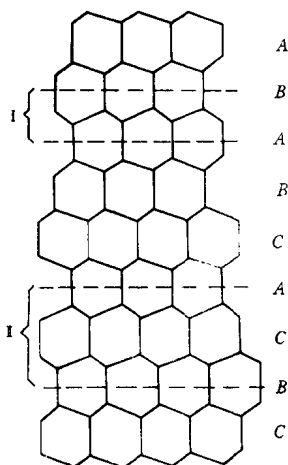


图 2-4 金刚石结构中的
抽出型层错 (I)
和插入型层错 (II)