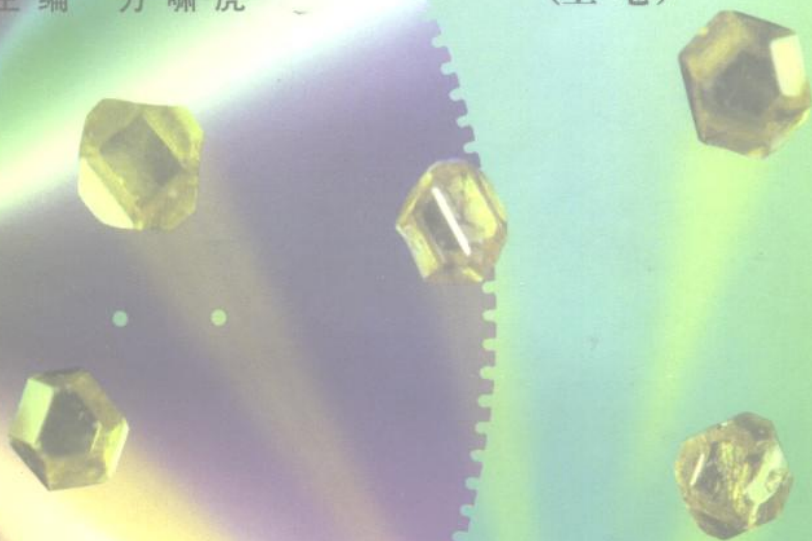


人造金刚石、立方氮化硼及其制品丛书

超硬材料科学与技术

主编 方啸虎

(上卷)



中国建材工业出版社

人造金刚石、立方氮化硼及其制品丛书
Synthetic Diamond, cBN and Product Series

超硬材料科学与技术

SCIENCE AND TECHNOLOGY OF SUPERHARD MATERIAL

上 卷 Volume One

主 编	方啸虎	Cheif	Editor	Fang Xiaohu
副主编	向震泽	Vice Cheif	Editor	Xiang Zhenze
	方亭亭			Fang Tingting

中国建材工业出版社
China Building Materials Industry Press

(京)新登字 177 号

图书在版编目(CIP)数据

超硬材料科学与技术 上卷/方啸虎主编.-北京:中国建材工业出版社,
1998.4

人造金刚石、立方氮化硼及其制品丛书

ISBN 7-80090-562-4

I. 超… II. 方… III. ①超硬材料-材料科学 ②超硬材料-生产工艺 IV. TB39

中国版本图书馆 CIP 数据核字(97)第 03993 号

人造金刚石、立方氮化硼及其制品丛书

超硬材料科学与技术(上卷)

主 编 方啸虎

副 主 编 向震泽

方亭亭

执行编辑 齐 莽

特邀编辑 陈天鹏

责任编辑 赵从旭

※

中国建材工业出版社出版

(北京百万庄国家建材局内 邮政编码:100831)

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

冶金印刷总厂印刷

开本:850mm×1168mm 1/32 印张:18 彩页 1 字数:485 千字

1998 年 4 月第 1 版 1998 年 4 月第 1 次印刷

印数:1~3500 册 定价:40.00 元

ISBN 7-80090-562-4/TB.36



我国自行设计制造的地质钻头和薄壁钻头系列



我国自行设计制造的石油钻头和大型工程地质钻头

以上由地矿部探矿工程研究所供稿

人造金刚石、立方氮化硼及制品丛书

《超硬材料基础与标准》

- 第一篇 超硬材料基础
- 第二篇 超硬材料与制品标准
- 附 录 石材标准及其它等

《超硬材料科学与技术》(上卷)

- 第一篇 超硬材料与制品应用机理
- 第二篇 超硬材料与制品原材料
- 第三篇 超硬材料与制品设备

《超硬材料科学与技术》(下卷)

- 第一篇 超硬材料与制品制造工艺
- 第二篇 超硬材料与制品应用
- 第三篇 新型超硬材料应用与未来

人造金刚石、立方氮化硼及其制品丛书

编辑委员会

名誉顾问 主任委员 李振潜

名誉顾问 副主任委员 (以姓氏笔划排序):

刘广志 吴乾章 苟清泉 何继善 蒋民华

顾问 委员 (以姓氏笔划排序):

丁立业 于景贤 于鸿昌 于绍武 王文经 王光组

王永森 王德新 王耀枢 尹循亮 卢照田 刘树桢

向震泽 孙毓超 林增栋 邹广田 严文浩 苏文辉

李世忠 沈主同 陈天鹏 陈启武 吴棣华 邵德厚

杨志达 张沪 张智远 卓国基 贺以权 胡为民

胡光亚 赵国隆 姚裕成 殷声 莫文裔 夏瑶峰

耿瑞伦 唐震年 陶知耻 戚立昌 屠厚泽 章兼植

彭振斌 赖和怡 蒋荣庆 蔡镜仑

委员 (以姓氏笔划排序):

马膺 才学忠 王子荣 王世库 王翠凤 方亭亭

石荣 冯士光 叶振声 孙江 许铎 吕智

刘文明 刘光照 刘酉辰 刘建文 齐莽 沈新德

伍春华 肖鸿 李达明 李志武 李孟森 李裕民

何雪映 杨天慧 罗春联 郑丽雪 陈宏燕 陈亦工

柳文明 姜荣超 欧测恩 郝兆印 徐飞龙 唐心琇

郭滇生 庚传铭 袁金华 曹永益 曹国英 黄祥芬

董常顺 蔡柏年

《超硬材料科学与技术》(上卷)

撰 稿 人

(按章排序)

- | | | | | |
|-----------|--|-----|-----|--|
| 第 一 章 | 方啸虎 | | | |
| 第 二 章 | 沈主同 | | | |
| 第 三 章 | 刘光照 | 李达明 | | |
| 第 四 章 | 陈启武 | | | |
| 第 五 章 | 卢照田 | | | |
| 第 六 章 | 苕清泉 | 林增栋 | | |
| 第 七 章 | 孙毓超 | | | |
| 第 八 章 | 屠厚泽 | | | |
| 第 九 章 | 李世忠 | | | |
| 第 十 章 | 尹循亮 | | | |
| 第 十 一 章 | 孙 江 | 方成悦 | 刘双喜 | |
| 第 十 二 章 | 陶知耻 | 韩 建 | | |
| 第 十 三 章 | 于绍武 | 伍春华 | 赵云良 | |
| 第 十 四 章 | 张铁臣 | 邹广田 | | |
| 第 十 五 章 | 殷 声 | | | |
| 第 十 六 章 | 朱 岷 | 陈已珊 | | |
| 第 十 七 章 | 欧测恩 | | | |
| 第 十 八 章 | 姚裕成 | | | |
| 第 十 九 章 | 沈新德 | 张智远 | | |
| 第 二 十 章 | 姚裕成 | | | |
| 第 二 十 一 章 | 林开锦 | | | |
| 第 二 十 二 章 | 由生产厂家提供 | | | |
| 第 二 十 三 章 | 由生产厂家提供 | | | |
| 第 二 十 四 章 | 由郑州磨料磨具磨削研究所、冶金部超硬材料研究所、燕山大学、郑州机械专科学校等提供 | | | |

序 一

大自然给了人类一个美妙的宇宙,特别是一个美妙的地球,还给人类一百多个天然及人造的元素,由这些元素又组成了数以万计的天然的或人造的化合物(含矿物)。从宇宙到微观世界,人类所从事的一切科学活动,从来就是在不断地认识、改造自然的同时,求得自身的生存和发展。

自从人们在一百多年前认识到金刚石就是石墨的同素异构体后,就在探索,追求。这被人们视为神秘的“宝石”在 20 世纪 50 年代终于被人们制造出来了,后来人们又制造出了尚未发现天然矿物的另一超硬材料——立方氮化硼,并且还用它们制造出了烧结体、复合体……。从这些超硬材料的发展,人们不仅认识了它,利用了它,而且金刚石以其多种特异性能(包括硬度及热学的、电学的、光学的……),在 21 世纪将成为它更快发展的时代,成为我们认识自然,改造自然的典范。

晕圈(或称晕带)是科学家运用它研究地学的一种科学方法,现在也应用到超硬材料学科中,这是一个重要发展。它把我们由宏观世界带入到一微观世界,道出了在元素周期表中的客观规律。同时我们应用现代的多种方法、手段使之更向自然界物质的深层次逼近。说到底我们这种逼近是为了更好地应用,是为了造福人类。

《超硬材料科学与技术》(上卷、下卷),近百万字,是集我国超硬材料几十年来的理论、经验、应用于一体的专著;也是集年近八旬的科学家和不惑之年的专家智慧于一体的专著。可见主编及编著者的用心良苦。当我得知它是主编发起并自费,由几十个单位和学者支持而编著出版时,感到由衷的高兴,因此特向我国的科技界和应用技术开拓者推荐。我深信本书一定能为我国一枝独秀的超

硬材料在国内和国际上占有一席之地,使我国成为真正的超硬材料大国,同时也是真正的超硬材料强国而作出应有的贡献。

科学是无止境的,超硬材料学科也是无止境的,愿这朵奇葩永放光彩!

何继善

1997年12月

序 二

X射线技术问世前,人们对生活在一个晶体的世界中还有疑问。当我们将晶体定义为有序的、具有一定格子构造的固体后,X射线的测定确实证明了世界上大多数的物质都是晶体。

金刚石、立方氮化硼等超硬材料,是晶体中的一簇奇葩,它的人工制造及其应用是人类一大创造。特别是金刚石,除了超硬特性外,它还有优良的光学性质、声学性质、热学性质和电学性质。集中了那么多、那么好的特性于一体,实在难得,因而更引起科学界的广泛重视。有人称20世纪是“硅文明世纪”,现在说21世纪是“金刚石文明世纪”,可能也不算过分。特别是金刚石薄膜的出现使金刚石的优良特性得到充分的发挥,弥补了天然金刚石大颗粒稀少和人造金刚石颗粒小的不足,把人造金刚石的应用推向一个新阶段。

人工合成晶体的目的在于应用,正是从这点出发,国内一大批教授、专家、学者共同努力,集中编写了《超硬材料科学与技术》(上卷、下卷)。本书将超硬材料的制备和制品制造工艺密切结合起来,代表了我国一个阶段本学科发展的特色,这是值得赞许的,我们希望它能立足国内,走出国门。

同时我们还应该清醒地看到,今日科学技术发展十分迅猛,目前我国已是世界上超硬材料的大国,但并不是强国。我们努力的目标是:既是大国又是强国。希望从事超硬材料及其制品研究和开发的朋友们,一定要多学习、多合作、多创造,为祖国的四个现代化作出更大的贡献。

借此机会还要感谢方啸虎先生和参与本书编写的超硬材料行业的朋友们,为我国超硬材料作了一件好事。

蒋民华

1997年12月

前 言

当今世界科学技术的发展日新月异,与新材料的发展息息相关。材料的使用与发展标志着人类进步的里程,材料是构筑现代物质文明的重要基础。众所周知,材料的种类繁多,超硬材料属于按其物理性质分类的一类材料。如按其化学分类,超硬材料属于无机非金属材料的范畴;如按其状态分类,则属于晶态材料的范畴。超硬材料及其制品不仅包括了堪称“宝石之王”的金刚石(钻石),也包括了人工合成但尚未发现天然矿物的立方氮化硼。超硬材料因其自身独具的功能和特性及其多学科交叉和渗透,已发展成一门新兴的学科及潜力巨大的行业和产业。

据全国超硬材料协会不完全统计,1996年我国金刚石产量已达4亿克拉,成为世界上金刚石生产大国,目前正在向大型化、集约化、集团化的方向发展。1996年我国金刚石及制品的出口(量)金额各达1000万美元左右,预计到2000年,其产量和出口金额将有较大幅度的增长。由此可见,超硬材料发展的前景十分广阔,超硬材料在国民经济中的地位将越来越重要。

我国超硬材料的研制和发展始于50年代末期,如果从1963年首次人工合成金刚石算起,迄今已走过了35年的发展历程。为了较全面而系统地回顾和总结我国超硬材料及其制品的研制与应用,促进超硬材料学科的发展,并为这一领域的科技人员提供必要的参考书,本着“实用为主、以我为主、总结经验、兼蓄并容、反映水平、倡导发展”的宗旨和融“理论、经验、应用于一体”的精神,特组织力量编写《超硬材料科学与技术》(上卷、下卷),包括在1993年出版的《人造金刚石、立方氮化硼基础与标准》的基础上,修订、增补的《超硬材料基础与标准》,统属于《人造金刚石、立方氮化硼及

其制品丛书》。

参加本书编写工作的有几十位专家、学者。其中有八旬高龄的老专家及其在某方面有建树的一大批中、青年专家学者。由于全体编著者积极参加,有的将几十年的心血,珍藏多年的数据、照片、资料都奉献出来。初稿字数达180万字之多,需压缩近半的篇幅,因而取材及统一文稿的工作十分繁重。为尽快将本书奉献给广大读者,并确保图书质量,特请冶金工业部超硬材料研究所及《超硬材料与工程》编辑部负责《超硬材料科学与技术》(上卷)和燕郊金刚石工业公司及《工业金刚石》编辑部负责《超硬材料科学与技术》(下卷)的审校及编辑、编务工作;方亭亭副教授参加了一系列查询工作;参加该项工作的还有邓华、魏民、刘芳蕾、冯晓红、杨青等同志。最后由主编统稿审定。

本书的编辑出版得到了社会上各方面的大力支持和帮助:浙江省杭州江南贸工集团公司提供了良好的工作环境;中国机床工具协会超硬材料分会和磨料磨具分会、高压物理专业委员会、探矿工程专业委员会、晶体生长与晶体材料专业委员会等及郑州磨料磨具磨削研究所、长沙矿冶研究院、北京钢铁研究总院、北京人工晶体研究所、中国地质大学、中南工业大学、吉林大学、山东大学、石油大学、四川联合大学、郑州机械专科学校等单位给予了积极支持和帮助。特别需要提及的是:北京金地超硬材料公司、北京冶金部燕郊金刚石工业公司、北京冶金部超硬材料研究所、北京天地东方金刚石技术有限公司、安徽省长江超硬材料集团公司、冶金部华东超硬材料研究所、浙江省杭州高发集团公司、浙江省环天金刚石工业公司、浙江省海宁市金刚石厂、浙江省海宁战神金刚石厂、江苏省武进精诚金刚石工具厂、江苏省南通市德爱华超硬材料公司、冶金部扬州金鸣金刚石有限公司、河南省新郑市电碳厂、河北省星河广大金刚石有限公司、河北省冀东金刚石制造有限公司、山东省邹城市益达冶金机电公司、三一集团材料有限公司、湖南核工业飞蝶集团、桂林冶金机械总厂、桂林半夏集团公司等单位在出版资金上给予资助;程丽君等积极为本书出版筹措资金;中国科学院院

士、晶体生长与晶体材料专业委员会主任委员蒋民华教授和中国工程院院士、中南工业大学校长何继善教授在百忙中特为本书作序；陶知耻、严文浩等为本书出版做了不少协调工作；本书特约编辑陈天鹏编审、责任编辑赵从旭编审为本书的出版付出了辛勤的劳动，仅向上述单位、个人表示由衷的敬意和感激！

由于水平有限，漏错难免，敬请先辈、同仁及广大读者批评指正。

方啸虎

1997年12月于杭州

目 录

序一

序二

前言

第一篇 超硬材料与制品机理

第一章 碳元素与超硬材料

第一节 自然界中碳的存在形式及分类	(3)
1.1 碳在自然界中存在的形式	(3)
1.2 自然界中碳存在的基本分类	(4)
第二节 超硬材料与相关元素在周期表中的分布规律	(5)
2.1 硬-超硬材料的分类与其晕圈图	(5)
2.2 超硬材料及相关元素在周期表中的分布规律	(7)
第三节 材料的硬度与其内部结构的关系	(13)
3.1 矿物学上硬度的分类	(13)
3.2 材料的内部结构对其硬度的影响	(14)
第四节 硬-超硬材料与元素半径和杂化轨道的关系	(16)
4.1 元素的共价半径和金属原子半径大小与硬度关系	(17)
4.2 价键与硬度的关系	(20)
4.3 杂化轨道理论与金刚石的共价键	(20)
4.4 平均成键能力最大值	(22)
4.5 金刚石——典型的 sp^3 杂化轨道	(23)
第五节 配位多面体对金刚石硬度的影响	(24)
5.1 配位多面体与配位数	(24)
5.2 金刚石的配位数及特征	(26)
第六节 硬-超硬材料的密度与硬度的关系	(28)
第七节 晶体的原子结构对硬度的影响	(29)

第八节	几点结论	(31)
第二章	人造金刚石的基本原理与合成机理	(33)
第一节	关于碳的压力-温度相图	(34)
第二节	人造金刚石体系中的界面结合理论	(37)
2.1	总则	(37)
2.2	$\cos\theta$ 普适性方程	(38)
2.3	界面结合特征方程	(40)
2.4	若干推论	(41)
第三节	直接法人造金刚石的合成机理	(41)
3.1	若干实验现象	(42)
3.2	直接转变为立方金刚石的模式	(43)
3.3	直接转变为六方金刚石的模式	(44)
3.4	金属碳的有关问题	(45)
3.5	直接转变的成核与生长速率	(46)
第四节	熔媒法人造金刚石的合成机理	(48)
4.1	若干主要实验现象和规律	(48)
4.2	三种典型观点的合理部分和局限性	(50)
4.3	熔媒观点	(52)
4.4	熔媒效应	(54)
4.5	熔媒法人造金刚石的成核速率	(58)
第五节	外延法人造金刚石的合成机理	(60)
5.1	初期的若干实验现象与分析	(61)
5.2	金刚石多晶薄膜的合成机理	(62)
第三章	溶液法人造金刚石的合成机理	(78)
第一节	人造金刚石从熔融金属中生长的热力学原理 ..	(79)
第二节	人造金刚石溶液法生长机理的实验研究	(80)
2.1	人造金刚石的表面特征及其与金刚石晶体生长 和溶解的关系	(80)
2.2	人造金刚石晶体缺陷及其与晶体生长的关系	(84)
第三节	晶种法生长金刚石单晶的生长系统研究	(87)

3.1	人造金刚石生长系统研究	(87)
3.2	溶液体相结构分析	(88)
3.3	人造金刚石溶液法生长机理的进一步讨论	(89)
第四节	超高压高温条件下人造金刚石晶体生长的计算机模拟	(90)
4.1	计算机模拟采用的物理模型	(90)
4.2	计算机模拟步骤	(92)
4.3	模拟结果	(93)
第四章	人造金刚石合成规律的研究	(94)
第一节	压力等高线与等温线	(95)
1.1	金刚石转化率与合成温度的关系——压力等高线	(95)
1.2	金刚石转化率与合成压力的关系——等温线	(97)
1.3	小结	(100)
第二节	合成曲面与脊线的概念	(101)
2.1	合成曲面	(101)
2.2	脊线	(101)
2.3	金刚石生长速度与合成压力、温度的关系	(102)
第三节	合成金刚石的质量与压力、温度的关系	(104)
3.1	质量方程	(104)
3.2	讨论	(105)
第五章	高温高压下氮化硼晶体的结构转化机理	(108)
第一节	氮化硼晶体的两种结构	(109)
1.1	六方氮化硼(hBN)的晶体结构及其特点	(109)
1.2	立方氮化硼(cBN)的晶体结构及其特点	(111)
第二节	高温高压下hBN向cBN的结构转变	(112)
2.1	hBN向cBN转变的微观历程及其表达式	(113)
2.2	hBN向cBN转变的船形模式	(116)
2.3	椅形和船形两种转变模式的特点	(117)
第三节	触媒在BN晶体转变过程中的作用	(118)