

高等学校磨料磨具磨削教材

超硬材料制造

王秦生 主编

中国标准出版社



高等学校磨料磨具磨削教材

TB3f-43
W35

超硬材料制造

王秦生 主编

中国标准出版社

图书在版编目(CIP)数据

超硬材料制造/王秦生主编. —北京:中国标准出版社,
2002. 1

高等学校磨料磨具磨削教材

ISBN 7-5066-2654-3

I. 超… II. 王… III. 超硬材料-制造-高等学
校-教材 IV. TB39

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2001)第 093667 号

中国标准出版社出版

北京复兴门外三里河北街16号

邮政编码:100045

电话:68523946 68517548

中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

开本 787×1092 1/16 印张 19¼ 字数 458 千字

2002年3月第一版 2002年3月第一次印刷

*

印数 1-2 000 定价 38.00 元

网址:www.bzcbps.com

版权专有 侵权必究

举报电话:(010)68533533

本套书编者的话

以磨料磨具为工具的磨削加工,是机械加工方法中非常重要的一类方法,而且是精密加工和超精加工最基本的和首选的加工方法,在工业上得到广泛的应用。因而磨料磨具作为工业生产中必不可少的工具,具有“工业的牙齿”之誉,与现代工业发展有着密不可分的关系。磨料磨具及其应用技术的发展促进了现代工业的快速发展,而现代工业进一步的发展需求又反过来促进了磨料磨具技术进步和产品品种及应用范围的扩大。磨料磨具的应用已渗透到机床、工具、汽车、船舶、兵器、航空、航天、电子、能源、交通、建筑、地质、冶金、石油、煤炭、化工、轻工、纺织、仪器仪表、医疗器械、工程陶瓷、耐火材料、家具制造、食品加工等各个领域。磨料磨具及磨加工技术不仅影响着机械、汽车、建材、冶金等传统工业的发展,而且影响着新材料、航天航空、信息技术等高新技术及产业的发展。如磨具性能及加工技术影响着工程陶瓷材料的加工效率、加工质量、加工成本及其应用推广速度;导弹端头罩的磨加工精度影响着导弹的制导精度和端头罩的应用;半导体硅片等材料的磨加工技术及质量影响着计算机的进一步发展及信息技术产业的发展。因此,磨料磨具及其磨削应用技术在科技进步和整个国民经济发展中具有极其重要的作用。

当今世界科学技术飞速发展,经济全球化速度明显加快,国际竞争日趋激烈。这种形势对磨料磨具及磨削技术进步和行业从业人员素质提高提出了更高的要求。加强具有创新能力的高素质专业人才的培养,提高磨料磨具行业从业人员的素质,加强高性能新型磨料磨具产品的研究开发,提高磨料磨具制造技术及应用技术水平,为传统工业及高新技术产业发展提供有力的支持,是我们当前面临的迫切任务。

为适应高校磨料磨具和超硬材料及制品等有关专业的教学需要以及有关企业生产及应用发展需要,应广大师生和行业的普遍要求,我们组织了行业有关专家学者、高校教师和企业工程技术人员编写了这套教材。这套教材包括《普通磨料制造》、《超硬材料制造》、《陶瓷磨具制

造》、《有机磨具制造》、《涂附磨具制造》、《金刚石烧结制品》、《超硬材料电镀制品》和《砂轮特性与磨削加工》，共计 8 册。内容涵盖所有磨料磨具的制造及应用技术。这套书可分为三类。第一是磨料类，包括《普通磨料制造》和《超硬材料制造》两部教材，分别介绍了普通磨料刚玉、碳化硅和超硬材料金刚石、立方氮化硼的制造原理、生产工艺及产品检测技术。第二是磨具和其它制品类，包括 5 部教材，其中《陶瓷磨具制造》和《有机磨具制造》分别介绍了以陶瓷和树脂为结合剂的刚玉、碳化硅、金刚石、立方氮化硼磨具的制造原理、生产工艺及产品检测技术；《金刚石烧结制品》和《超硬材料电镀制品》分别介绍了烧结金属结合剂和电镀金属结合剂的超硬材料磨具、锯片、钻头等各种工具的制造原理、生产工艺及产品检测技术；《涂附磨具制造》则专门介绍砂布、砂纸、砂带和砂盘等涂附磨具的制造技术。第三是应用类，即《砂轮特性与磨削加工》一书，该书主要介绍磨具的磨削工艺原理及磨具的科学选择与正确使用使用方法。在编写过程中，我们注意吸收了国内外磨料磨具及相关行业的新工艺、新技术成果和国内磨料磨具专业教学改革及示范性专业建设成果，力求做到书中概念科学、准确，内容系统、实用，能够反映行业新产品、新技术、新工艺及其发展趋势，使其既能面向教学，满足高校专业教学需要，又能面向行业，成为磨料磨具和超硬材料制品制造及选择应用方面具有重要实用价值的技术参考资料。本套书的出版，将结束我国磨料磨具人才培养 40 多年来尚无公开出版成套系列教材的历史，对我国磨料磨具磨削方面的高等教育和行业发展都具有重要意义。

本套书的编写工作得到了郑州工业高等专科学校、国家磨料磨具质量监督与检验中心、郑州磨料磨具磨削研究所、郑州白鸽集团股份有限公司、国家机械工业局第六设计院、中国磨料磨具工业公司、中国第六砂轮厂、第七砂轮厂、国家冶金工业局地勘一局、北京人工晶体研究所、长沙矿冶研究院等单位领导和同志们的重视、关心和大力支持。在编写过程中，国家磨料磨具质量监督与检验中心常务副主任张长伍高级工程师、郑州工业高等专科学校磨料磨具工程系副主任李志宏副教授作了大量的组织协调工作。在此，向所有关心支持本书出版，并为本书出版作出贡献的单位、领导和有关人士表示衷心的感谢！

编 者

2000 年 5 月

前 言

新材料与信息、生物、能源、环保、海洋、航空航天、光机电一体化、核技术一起，并列为当今世界上高新技术产业的重点发展领域。在新材料领域中，超硬材料（金刚石和立方氮化硼）占有特殊的重要地位。超硬材料具有其它材料不可比拟的一些优异的理化性能，在科研和国防尖端技术中起着不可替代的特殊作用，在国民经济各部门得到日益广泛的应用。

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年代以来，其产量产值的增长率比世界经济的平均增长率高出三倍以上。在该行业中，新材料、新工艺、新技术、新装备、新产品不断涌现出来。

超硬材料行业的新进展，突出地表现在以下几方面：超高压高温合成设备的大型化和自动化，为实现超硬材料优质高产的双重目标提供了必要的前提条件；粉状的金属触媒和石墨原材料的开发应用，开辟了提高金刚石合成技术的一条新途径；现代化的新型检测仪器及先进检测技术不断开发并成功应用，使得超硬材料产品质量和使用性能得到了可靠的保证；超硬材料单晶和聚晶两大类产品都正在向着多品种、系列化、专用化以及大尺寸、高品质、低成本的方向发展；超硬材料产品形态由粉状、块状发展到片状（薄膜）；超硬材料的制品种类，由利用超硬材料的高硬度和高强度等机械性能为主的各类加工工具（磨削工具、切削工具、锯切工具、钻探工具等），发展到开发以超硬材料的特殊的光学、热学、电学、磁学性能为主的各种各样的功能元件和特殊器件，展现出新的更加广阔的应用前景。

在这种新的发展形势下，为了适应超硬材料及制品行业广大工程技术人员的需要，同时也为了适应高等学校超硬材料及制品专业教学改革的需要，在行业和郑州工业高等专科学校领导的热情关心与大力支持下，我们组织编著了这部教材。本书是由科研院所、大专院校、工厂企业的专家学者们，在总结和吸收了超硬材料行业国内外的科研成果、生产经验和教材建设经验的基础上，联合编著而成的。书中包含了这些专家学者在各自擅长的领域内所取得的成果和经验。

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，同时又兼顾在知识结构和理论体系上的系统性、连贯性、完整性。

本书在内容的选择和篇幅的安排上，力求全面地、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

与生产目前达到的整体水平以及各方面的新进展和发展趋势。

全书内容由以下五部分组成：第一部分（第一至第六章），金刚石制造的基础知识和基本理论；第二部分（第七至十三章），金刚石制造工艺技术的基本内容，包括从原材料到产品生产、检测的全过程以及相关的设备仪器；第三部分（第十四至十七章），金刚石表面镀覆技术和微粉生产加工方法；第四部分（第十八至二十章），金刚石聚晶及薄膜制造技术；第五部分（第二十一和第二十二章），立方氮化硼及其聚晶和薄膜的制造原理和工艺。

本书由郑州工业高等专科学校王秦生教授主编。作者编著分工如下：第一、三、四、五、九章，王秦生教授；第二、十三、十四章，王秦生教授、栗政新副教授和胡余沛工程师；第六、十五章，王秦生教授和崔巍讲师；第七章，郑州工业高等专科学校科技处长栗政新副教授；第八章，郑州工业高等专科学校金刚石厂副厂长宋诚工程师；第九章的第五节，中南捷特超硬材料公司总经理张奎高级工程师；第十、十一章，国家建材总局北京人工晶体研究院秦松岩高级工程师、佟学礼高级工程师、董长顺教授级高工和戚立昌教授级高工；第十二、十六、十七章，王秦生教授和何伟春讲师；第十八、二十至二十二章，郑州工业高等专科学校李颖副教授；第十九章由李颖和崔巍合写。燕山大学王明智教授提供了第十六章真空微蒸发镀的有关内容。桂林冶金机械总厂郭滇生副厂长提供了第七章中新型六面顶压机的有关图纸资料。本书由国家冶金工业局地勘一局孙毓超教授级高工主审。

在本书出版过程中以及多年来在超硬材料及制品专业教材建设工作中，中国磨料磨具工业公司技术开发部主任李印江教授、全国磨料磨具标准化技术委员会主任夏肅文教授和常务副主任张长伍高级工程师、原国家冶金工业局地勘一局副总工程师孙毓超教授、北京人工晶体研究院副院长胡光亚教授、长沙矿冶研究院副院长陈启武教授、郑州磨料磨具磨削研究所于鸿昌教授和王光祖教授、中国机床工具工业协会超硬材料分会第一任理事长严文浩教授和秘书长邵德厚教授、现任理事长朱峰教授和常务副秘书长李志宏教授、郑州工业高等专科学校汪德敏校长和教务处王德泉处长等有关的领导、专家学者、同事和朋友们，曾经给予我们许多关心、支持和帮助，在此谨表谢忱。

超硬材料制造原理与制造技术涉及的内容十分丰富。本书不可能也不应当对庞杂的素材不加选择随意堆砌，而只能精选吸收那些经受了时间考验的理论和实践中的最基本、最重要、实用和崭新的内容，加以浓缩，使之结晶。但要真正做到，殊多不易，不当之处在所难免。诚恳希望使用本书的师生以及有关技术人员提出宝贵意见，以便今后修订。

编 者
2001年7月

目 录

第一章 概论	1	三、高温下的氧化性(热稳定性) ...	20
第一节 超硬材料发展史	1	四、金刚石的石墨化现象(在非氧介 质中的热稳定性).....	21
一、人造金刚石和立方氮化硼问世	1	五、金刚石与过渡金属的化学作用	21
二、超硬材料工业发展历程	2	第三节 金刚石的机械性能	21
三、超硬材料发展前景	3	一、硬度	21
四、天然金刚石简介	4	二、解理与脆性	22
第二节 超硬材料分类	6	三、强度	23
一、金刚石分类方法	6	四、弹性模量与压缩系数	23
二、国内外超硬材料品种牌号及特 征	6	第四节 金刚石的物理性质	24
第三节 超硬材料的工业应用	11	一、金刚石的光学性质	24
一、工业金刚石制品种类	11	二、金刚石的热学性质	24
二、金刚石适宜加工的材料	12	三、金刚石的电磁学性质	25
三、金刚石工业应用领域	13	第三章 石墨、触媒与金刚石的电子 结构	26
四、金刚石磨具磨削加工的特点 ...	14	第一节 金刚石的电子结构和晶体 结构	26
五、立方氮化硼的工业应用	15	一、金刚石中碳原子的电子结构 ...	26
第四节 人造金刚石方法综述	16	二、金刚石的晶体结构	26
一、静压法(静态超高压高温合成 法).....	16	第二节 石墨的电子结构和晶体结构	27
二、动压法(爆炸法)	17	一、石墨中碳原子的电子结构	27
三、亚稳态生长法	18	二、石墨的两种晶体构型	28
第二章 金刚石的性质	19	三、石墨与金刚石结构比较	28
第一节 金刚石的形貌特征	19	第三节 过渡金属的结构及其催化 特性	29
一、化学成分	19	一、过渡金属的电子结构及其催 化特性	29
二、颜色	19	二、过渡金属的晶格几何结构及 其催化特性	30
三、密度	19		
四、晶形	19		
第二节 金刚石的化学性质	20		
一、疏水性	20		
二、常温下的化学稳定性	20		

第四章 金刚石合成机理	32	二、稳定的生长过程	48
第一节 合成机理概述	32	第六节 不同合成区间的晶粒生长状况	49
第二节 溶剂说	32	第七节 晶粒生长与升温升压过程的关 系	49
第三节 催化剂说	33	一、一次升压	49
一、薄膜催化机理	33	二、二次升压	50
二、多位催化机理	34	第六章 静态高压高温的产生、测 量与控制	51
三、兼有溶剂和催化剂观点的几种 学说	35	第一节 静态高压高温的产生	51
第四节 固相结构转化说	36	一、静态高压的产生	51
一、固相转化说	36	二、静高压装置中高温的产生	52
二、结构转化机理	36	第二节 静态高压高温的测量	55
第五节 液晶态逐层转化说	37	一、静态高压的测量	55
一、合成金刚石条件下石墨与触媒 的存在状态——液晶态	37	二、高压下高温的测量	56
二、液晶态逐层催化转变过程	38	第三节 静态高温高压的控制	58
三、逐层转化说对触媒电子结构和 晶格结构的要求	38	一、温度与压力的手动控制	58
第五章 金刚石生长过程动力学	39	二、温度与压力的自动控制	58
第一节 碳的相图	39	第七章 六面顶合成设备	66
一、相图上的区域划分	39	第一节 概述	66
二、石墨-金刚石相平衡曲线	39	第二节 铰链式多压源六面顶压机	67
第二节 石墨-金刚石相变条件	41	一、压机总体结构、工作油缸和增压 器	68
一、石墨-金刚石互相转化的方向 和限度	41	二、液压元件及其作用	71
二、合成金刚石的压力温度条件	41	三、液压系统工作原理	74
第三节 石墨向金刚石转化的动力	42	四、电气控制系统	77
一、石墨-金刚石相变动力——化学 位的差异	42	五、常见故障的原因与消除方法	79
二、高压高温及触媒对相变活化能 的贡献	43	第三节 六面顶压机技术改进和发展 趋势	79
三、无定形碳不易生长金刚石的原 因	43	第八章 金刚石合成用原材料	82
第四节 金刚石晶粒的形成	44	第一节 石墨	82
一、晶粒的临界半径	44	一、天然石墨和人造石墨	82
二、晶粒的形成率	45	二、石墨的主要性能	85
第五节 金刚石晶粒的长大	47	三、石墨材料与金刚石晶体生长的 关系	87
一、适当的生长速率	47		

四、石墨材料的选择原则	91	第五节 大腔体合成工艺的特点	119
第二节 触媒	91	一、合成腔体大型化进程	119
一、触媒材料种类	91	二、大腔体工艺特点	119
二、触媒材料的物理性能、晶体结构 及状态图	92	第十章 两面顶合成设备	121
三、金属-碳体系的相图	93	第一节 概述	121
四、触媒材料的熔炼与加工	96	第二节 两面顶压机的结构和控制方 式	123
五、触媒片的厚度	96	一、两面顶压机的结构形式	123
六、触媒材料的选择原则	97	二、两面顶压机的控制方式	126
第三节 传压介质	98	第三节 超高压模具	128
一、合成金刚石对反应容器的要求	98	一、超高压模具的基本类型	128
二、叶蜡石的性质	98	二、Belt 型及其改良型模具的特点	129
三、其它传压介质	103	三、影响硬质合金压缸和顶锤寿命 的主要因素	131
四、叶蜡石块的制备	104	四、凹砧装置简介	132
第九章 六面顶合成技术	107	第十一章 两面顶合成技术	133
第一节 高压装置的调整	107	第一节 高压腔及元件设计	133
一、六面顶装置的调整	107	一、压缸和顶锤锥面角的选择及角 度配合	133
二、调整不当所造成的试棒变形	108	二、高压密封垫的特性与功能	134
第二节 合成棒与合成块的设计与组 装	109	第二节 原材料选择	135
一、合成棒中压力与温度的分布规 律	109	一、传压介质	135
二、组装原则	110	二、密封材料	136
三、组装方式	110	三、石墨	137
四、以优质高产为双重目标的合成 棒结构优化设计	111	四、触媒	137
第三节 磨料级金刚石合成工艺	113	第三节 合成元件组装及合成工艺	138
一、合成工艺参数简析	113	一、合成元件组装	138
二、观察合成效果判断压力温度	114	二、合成工艺	138
三、RVD 金刚石合成工艺	114	三、合成后组装状态分析及爆炸分析	139
四、MBD 金刚石合成工艺	115	第四节 大颗粒人造金刚石单晶的合 成工艺	140
第四节 高品级金刚石合成工艺	115	一、生长方法	141
一、SMD 系列金刚石合成工艺	115	二、晶种的植入与保护	141
二、理想生长区间与实际生长区间 ——优晶区生长还是富晶区生 长问题	116	三、生长速率	142
三、压力温度的稳定与动态匹配	117		

第五节 年轮式两面顶超高压技术的进展	142	一、综述	169
一、压机大型化	143	二、TTI	170
二、产品系列化	143	三、PPC	170
三、产品质量高档化	145	四、 τ 值	172
四、大单晶实现产业化	145	第七节 IST-FACT 系统的七项检测指标	173
五、高压磨具水平逐渐提高	146	一、椭圆度 Fe	174
六、产品成本大幅度下降	146	二、圆度 Fc	174
第十二章 人造金刚石的提纯与分选	147	三、粒径分布 PSD	174
.....	147	四、颜色 RGB	174
第一节 提纯原理与方法	147	五、透光度 T	174
一、除金属	148	六、纯净度 C	175
二、除石墨	150	七、表面粗糙度 R	175
三、除叶蜡石	153	第十四章 超硬材料化学镀	176
第二节 分选原理与方法	153	第一节 超硬材料表面镀覆概述	176
一、粒度分级(筛分).....	153	一、超硬材料表面镀覆的发展	176
二、选形	154	二、表面镀覆的超硬磨料品种	176
三、磁选	157	三、超硬磨料表面镀覆层的作用	178
第十三章 人造金刚石质量检测	159	四、镀覆磨料在树脂磨具中的应用	179
第一节 人造金刚石质量指标及检测项目综述	159	第二节 化学镀原理	180
一、粒度	159	第三节 化学镀前的表面处理	182
二、强度	161	第四节 化学镀铜	184
三、堆积密度	161	一、化学镀铜工艺规范	184
四、比表面积	162	二、溶液配制	185
第二节 粒度及其组成	162	三、化学镀铜反应机理	185
第三节 单颗粒抗压强度	164	四、溶液成分和工艺条件的影响	186
第四节 冲击韧性	165	第五节 化学镀镍	187
一、意义	165	一、化学镀镍层的性质	187
二、冲击韧性测定方法要点	165	二、化学镀镍工艺规范	187
三、冲击韧性的具体测试步骤	165	三、溶液配制	188
第五节 堆积密度与杂质含量	168	四、化学镀镍反应机理	188
一、堆积密度	168	五、溶液成分和工艺条件的影响	188
二、杂质含量	169	六、化学镀镍增重量的定量控制简介	190
第六节 TTI、PPC、CFS、ECC 及 τ 值	169	第六节 化学镀含钨合金	190
.....	169	一、意义	190
		二、化学镀钴钨合金和镍钨合金原理与工艺	191

三、化学镀含钨合金的效果	191	一、真空微蒸发镀的特点及效果	217
第十五章 超硬材料电镀	193	二、镀层结构特征	219
第一节 电镀铜	193	三、界面化合物的生成条件	220
一、概述	193	第十七章 金刚石微粉制造	221
二、焦磷酸盐镀铜	194	第一节 粉碎法	221
三、有机膦酸盐镀铜	196	一、原料加工处理	221
第二节 电镀镍	197	二、微粉粒度分级	222
一、概述	197	三、分级后的酸处理	224
二、硫酸盐镀镍工艺规范	198	四、微粉质量检查	225
三、溶液配制与调整	198	第二节 生长法	228
四、电极反应	199	一、生长法特点概述	228
五、溶液成分和工艺条件的影响	199	二、原料选择、加工与组装	229
第三节 电镀镍钼合金和镍钨合金	200	三、合成工艺参数的选择	231
一、电镀镍钼合金	200	四、提纯与分选	232
二、电镀镍钨合金	201	第三节 爆炸法	232
第四节 电镀仪器设备	202	一、爆炸法使用的装置	233
一、低压直流电源	202	二、爆炸法使用的原材料	234
二、电镀滚桶(滚瓶)装置	203	三、爆炸法工艺流程	234
三、镀层增重量的自动检测与控制 装置	204	第十八章 金刚石聚晶制造原理	237
四、超声波电镀装置	206	第一节 金刚石聚晶概述	237
第十六章 超硬材料真空镀	208	一、金刚石聚晶的概念	237
第一节 真空镀概述	208	二、金刚石聚晶的特性	237
一、真空镀方法概述	208	三、金刚石聚晶的品种	238
二、真空镀膜机简介	210	四、金刚石聚晶的用途	239
第二节 真空溅射镀	211	第二节 金刚石聚结过程分析	240
一、普通阴极溅镀	211	一、金刚石聚晶烧结过程中的基本 物理化学变化	240
二、磁控阴极溅镀原理	212	二、烧结体的显微结构	241
三、磁控阴极溅镀工艺	213	三、粘结剂用量及加入方式	242
四、金刚石表面溅镀金属的效果	214	四、烧结压力温度临界曲线	242
第三节 真空离子镀概述	215	五、烧结工艺参数对烧结过程及聚 晶质量的影响	242
一、概述	215	第三节 金刚石聚晶烧结机理	243
二、真空离子镀基本原理	215	一、粉体烧结过程基础知识	243
三、空心阴极离子镀	216	二、金刚石聚晶粘附机理	244
四、活性反应离子镀	216		
第四节 真空微蒸发镀	217		

第十九章 金刚石聚晶制造工艺 ... 248

第一节 金刚石表面净化处理 248

- 一、化学净化法 248
- 二、真空加热净化法 248
- 三、真空阳离子轰击净化法 248

第二节 烧结型聚晶制造工艺 249

- 一、工艺流程 249
- 二、原材料选择 250
- 三、组装方式 250
- 四、烧结温度压力范围 251
- 五、几类聚晶的制造方法 251

第三节 生长-烧结型聚晶制造工艺 ... 252

第四节 聚晶质量检测 254

- 一、相对耐磨性检测 254
- 二、热稳定性检测 254
- 三、抗冲击性检测 254
- 四、PCD 界面结合整体性的超声波检测 255

第二十章 金刚石薄膜生长技术 ... 256

第一节 金刚石亚稳态生长法概述 ... 256

- 一、金刚石薄膜生长技术方法分类 256
- 二、金刚石薄膜制备条件的选择 ... 256

第二节 金刚石薄膜的性质与应用 ... 258

- 一、金刚石薄膜的主要物理性质 ... 258
- 二、金刚石薄膜的主要用途 260

第三节 金刚石薄膜生长方法 261

- 一、金刚石薄膜生长典型方法 261
- 二、形成金刚石薄膜的可能性 262
- 三、金刚石薄膜生长的一般规律 ... 263
- 四、金刚石薄膜的形成机理 264
- 五、非金刚石衬底生长金刚石薄膜过渡层的机理 266

第二十一章 立方氮化硼单晶制造

..... 268

第一节 立方氮化硼的工业应用 ... 268

- 一、立方氮化硼磨具 268
- 二、立方氮化硼刀具 269

第二节 立方氮化硼的结构与性质 ... 270

- 一、氮化硼结构类型 270
- 二、六方氮化硼 271
- 三、立方氮化硼 271

第三节 氮化硼的 $p-T$ 状态图 272

- 一、氮化硼的相图 272
- 二、触媒存在条件下 HBN 向 CBN 的转变 273

第四节 原材料 273

- 一、六方氮化硼 273
- 二、触媒材料 274

第五节 立方氮化硼合成工艺 275

- 一、触媒参与下立方氮化硼合成工艺流程 275
- 二、组装方式 276
- 三、合成条件 276
- 四、影响立方氮化硼合成效果的因素 276
- 五、立方氮化硼的提纯 277
- 六、立方氮化硼质量检测 278

第二十二章 立方氮化硼聚晶及薄膜制造 279

第一节 立方氮化硼聚晶制造 279

- 一、微晶立方氮化硼 279
- 二、立方氮化硼聚晶 280

第二节 立方氮化硼薄膜制造 283

- 一、CVD 法合成氮化硼薄膜 285
- 二、PVD 法制备氮化硼薄膜 288

主要参考文献 291

第一章 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(C_{60} 的硬度可能不亚于金刚石,但尚未定论)。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它材料的硬度,包括磨具材料刚玉、碳化硅以及刀具材料硬质合金、高速钢等硬质工具材料。因此,超硬材料适于用来制造加工其它材料的工具,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正在不断地得到研究开发。

本章首先概述超硬材料(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。

第一节 超硬材料发展史

一、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。根据文字记载,印度人使用金刚石至少可以追溯到公元前四世纪。然而,几千年来一直停留在天然金刚石的开采和使用阶段。

到了 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。而且,既然金刚石比其它形态的碳具有更大的密度,那么就可以设想,压力能够促使其它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暗夜中摸索,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 Rossini 计算 1200 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,经过邦迪(F. P. Bundy)、霍尔(H. T. Hall)等人的相继努力,于 1953 年设计成功了年轮式(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霍尔试制成功,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导。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要。这种客观需要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 100K、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,预计本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。

二、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%。目前仍保持5%~6%的增长率,而这期间普通磨料没有增长反而稍有下降。现在全世界金刚石产量估计在10亿克拉左右。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。例如前苏联,1980年在整个切削加工工具中,超硬材料产值占28%(金刚石20%,立方氮化硼8%),而普通磨具只占15%。

人造金刚石40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的大趋势,此即所谓“A→B、C→D”进展(A——alumina,刚玉;B——borazon,方立氮化硼;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体)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,并孔正直,还可以实现小口径钻进。因而金刚石钻头成为发展方向。

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以伦比的优异性能。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须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,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,上升到第一位。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为:磨具及其修整工具(约30%)、锯切工具(约30%)、切削刀具(约15%)、钻探工具(约15%)、其它工具(约10%)。以日本为例,根据1999年统计资料,各类金刚石和立方氮化硼工具产值所占比例也大致如此(见表1-1),只是其中钻头用量明显偏低。

表 1-1 1999 年日本金刚石与 CBN 工具统计表

工具种类	金刚石工具									CBN 工具			合计
	砂轮	修整工具	切割片	锯片刀头	切削工具	锯头	拉丝模	其它	小计	砂轮	刀具	小计	
年产值	19 078	4 268	8 569	21 403	7 066	1 762	3 153	5 463	70 762	7 108	4 924	12 032	82 794
100 万日元	23 346		29 972										
百分比	33.0		42.3		10.0	2.5	4.5	7.7	100	59.1	40.9	100	
%	28.2		36.2		8.5	2.1	3.8	6.6	85.4	8.6	6.0	14.6	100

三、超硬材料发展前景

超硬材料正在向着高质量、多品种、专用化的方向发展。继续向前发展的主要途径有以下几条:

(1) 单晶合成——采用不同原料(不同成分和形态的石墨和触媒合金)、不同的高压高温合成设备(两面顶、六面顶)和不同工艺,合成不同的单晶产品。

(2) 单晶分选——合成的单晶产品,按照颗粒形状、粒度、堆积密度、杂质含量以及强度、韧度、耐热性等性能指标的不同进行分选,从而分为不同的单晶品种。

(3) 表面镀覆——经过分选的不同品种的单晶,利用化学镀、电镀、真空镀等表面镀覆方法,在其晶粒表面上镀覆不同种类、不同厚度的金属镀层(单金属或合金,单层或多层),使之成为具有不同性能和不同用途的金刚石或立方氮化硼品种。

(4) 聚晶制造——利用金刚石单晶粉末或石墨粉以及适当的金属粉和非金属粉等原材料,按照适当的配方,采用相应的工艺方法(高压高温烧结法或直接生长法),制造具有不同的形状、规格、性能和用途的聚晶。例如,常见柱状、块状和复合片状聚晶,分别用来制造地质钻头、拉丝模、石油钻头、切削刀具等各种工具。

(5) 薄膜生长——采用在低压条件下的各种气相沉积生长法,制造具有特殊性能和较大尺寸的金剛石薄膜或类金剛石薄膜,从而开辟金剛石制造的新途径和新的应用领域。

超硬材料金刚石和立方氮化硼具有广阔的发展前景。前已述及,在磨料磨具领域,出现了A→B、C→D进展的大趋势。

除用作磨具以外,用于非磨削用途的超硬材料占有很大比例,已经达到一半以上。随着高品质金刚石和聚晶烧结体制造技术的日益完善,成本不断降低,金刚石切削刀具、钻探工具、锯切工具等各类工具的应用将日益广泛。超硬材料的耗用量成为工业发展水平的一个重要标志。超硬与超强、超精等新材料、新技术的发展互相适应,互相配合,形成了现代科学技术发展的新潮流。从远景来看还正在上升阶段,尤其是国内,目前尚处于发展前期,方兴未艾。

由于金刚石具有特殊的光学、热学、电磁学性能,它在科学技术上的应用还有很大的潜在可能性。世界上最先研制出金刚石的美国和瑞典的机构,都是通用电气公司,而不是磨料公司,这并非偶然。它们本来就是着眼于金刚石的特殊物理性能,目前仍然继续致力于大单晶金刚石尤其是金刚石薄膜的研究和开发。大单晶和金刚石薄膜被誉为21世纪的新材料,可以预言,成功地实现产业化,金刚石在现代工业和科学技术上必将放射出新的异彩。

四、天然金刚石简介

天然金刚石在工业金刚石中占有相当大的比例(约1/3),有必要稍加介绍。De Beers公司天然金刚石磨料有四个品种:SNDRB和SNDMR为分选金刚石,用于树脂和金属结合剂磨具;EMB和EMBS为处理金刚石,用于金属结合剂磨具及钻头。

后来增加七个品种:NRBT, NRBT55N, RDP I, RDP II, RDPS, Debdust I, Debdust II。

1. 矿藏与成因

天然金刚石有原生矿和外生矿(砂矿)两种。这里介绍原生矿。世界上的金刚石矿藏绝大部分集中于非洲。储量最大的是扎伊尔,达五亿克拉,占全世界总储量的一半左右。其次是南非、坦桑尼亚等国。此外,南美洲的巴西、亚洲的印度、中国等地区也都有金刚石资源。

世界上历年来发现的500克拉以上的钻石有13颗,大都产于南非和巴西。最大一颗原石重达3106克拉,尺寸为100 mm×65 mm×50 mm,于1905年发现于南非。我国的金刚石产地分布于山东、湖南、贵州、辽宁等省。1977年12月21日在山东临沭县常林村发现了一颗巨钻,重158.9克拉,淡黄色,光彩夺目,被视为国宝,命名为“常林钻石”。1982年在同一