

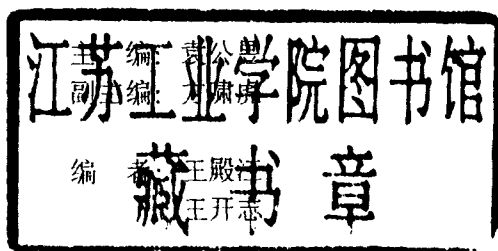
人造金刚石合成与 金刚石工具制造

● 袁公昱 主编

● 中南工业大学出版社

3
7

人造金刚石合成与 金刚石工具制造



中南工业大学出版社

【湘】新登字 010 号

人造金刚石合成与金刚石工具制造

袁公显 主著

责任编辑:文 刀

插图编辑:刘楷英

*

中南工业大学出版社出版发行

湖南大学印刷厂印装

新华书店北京发行所经销

*

开本:850×1168 1/32 印张:12 字数:300千字插页:2

1992年12月第1版 1993年6月第3次印刷

印数:3001—8000

*

ISBN 7-81020-514-5/P·019

定价:7.50元

前 言

随着我国社会主义建设事业的发展,金刚石合成及其工具制造在我国蓬勃兴起和发展,为了适应这种形势发展的需要,特编著了目前国内外尚无此跨学科的专著。本书由袁公昱主编。方啸虎副主编。参加编著者有第1章:袁公昱、王殿江;第3章:方啸虎、袁公昱;第8章:王殿江;第9章:王开志;其余为袁公昱编写。全书最后由袁公昱统改定稿(方啸虎参加了部分定稿)。在编写过程中得到何晓军、丁先志、刘四清、蒋建林、方海江、张绍和等同志的大力支持,同时还得到中国有色金属工业总公司浙江省地质勘查局的资助,谨在此致以谢意!

由于编者水平有限、不妥和错误之处难免,殷切希望读者批评指正。

编者

1992年11月

内 容 提 要

本书论述了天然金刚石的特性,重点和系统地介绍了我国具当代水平的人造金刚石合成、金刚石表面物理-化学法预处理、金刚石工具(各种类型金刚石钻头、扩孔器、石材加工金刚石锯片、磨具、什锦锉等)的设计和制造,以及金刚石钻头和锯片的使用方法。本书内容丰富、重点突出、理论与实践相结合,反映了国内外科研成果和动态,可供探矿工程等专业本科生、研究生教学用书,也是人造金刚石厂及其制品厂管理人员、技术人员、从事超硬材料和其制品研究人员的参考书;对于地质、石油、煤炭、矿山、建工、建材、化工、水利和电力、铁道、交通和国防等部门的勘察工程技术人员以及石材加工、机械加工等行业的有关技术人员亦有参考价值。

目 录

第 1 章 概述	(1)
1.1 金刚石工具的应用范围	(1)
1.2 金刚石工具的分类	(2)
1.3 金刚石的发展简史	(3)
1.4 金刚石工具制造的发展概况	(8)
第 2 章 天然金刚石	(11)
2.1 概述	(11)
2.2 金刚石晶体形态	(15)
2.3 金刚石特性	(19)
第 3 章 人造金刚石	(31)
3.1 石墨转变金刚石的概念	(31)
3.2 人造金刚石单晶合成	(35)
3.3 人造金刚石聚晶	(67)
3.4 金刚石复合片	(81)
3.5 立方氮化硼	(92)
第 4 章 金刚石预处理	(97)
4.1 机械方法处理	(97)
4.2 物理—化学方法对金刚石表面处理	(99)
第 5 章 金刚石钻头设计	(118)
5.1 概述	(118)
5.2 表镶金刚石钻头结构参数选择	(126)
5.3 孕镶金刚石钻头结构参数选择	(140)
5.4 不取心金刚石钻头结构特点	(153)
第 6 章 加工石材的金刚石工具	(158)

6.1	概述	(158)
6.2	金刚石锯片	(161)
6.3	金刚石铣磨工具	(178)
6.4	金刚石绳	(181)
7	第7章 粉末冶金法制造金刚石工具	(185)
7.1	粉末冶金法概述	(185)
7.2	热压法制造金刚石钻头	(193)
7.3	无压浸渍法制造金刚石钻头	(212)
7.4	冷压浸渍法制造金刚石钻头	(216)
7.5	电阻炉加热法制造金刚石锯片刀头	(220)
7.6	胎体性能及其测定方法	(224)
8	第8章 金刚石磨具	(229)
8.1	概述	(229)
8.2	金刚石磨具的特性与结构参数选择	(233)
8.3	金属结合剂金刚石磨具制造	(238)
8.4	树脂结合剂金刚石磨具制造	(261)
8.5	陶瓷结合剂金刚石磨具制造	(273)
9	第9章 电镀(电铸)法制造金刚石工具	(283)
9.1	金属电镀的基本原理	(283)
9.2	影响镀层质量的因素	(290)
9.3	镀件的镀前处理	(294)
9.4	电镀金刚石钻头和扩孔器	(297)
9.5	电镀金刚石制品	(304)
9.6	电镀金刚石工艺	(311)
10	第10章 金刚石工具的焊接	(316)
10.1	概述	(316)
10.2	银钎焊	(317)
10.3	其他焊接方法	(324)
11	第11章 金刚石工具的使用	(328)

11.1	金刚石钻头的使用	(328)
11.2	金刚石锯片的使用	(336)
附录 1	冶金工业部地质系统普通双管、 单管钻头规格尺寸	(346)
附录 2	冶金工业部地质系统绳索取心钻头 规格尺寸	(348)
附录 3	冶金工业部地质系统扩孔器规格尺寸	(349)
附录 4	地质矿产部钻头规格尺寸	(351)
附录 5	地质矿产部扩孔器规格尺寸	(355)
附录 6	英制 Q 型绳索取心钻头规格	(359)
附录 7	英制 Q 型绳索取心扩孔器规格	(360)
附录 8	地质矿产部金刚石岩心钻探钻具级配	(361)
附录 9	冶金工业部地质系统金刚石岩心钻探 钻具级配系列	(362)
附录 10	冶金地质系统金刚石岩心钻探用各种 管材和坯料规格及单位重量	(363)
附录 11	美国长年公司 Q 和 CQ 系列绳索取心 钻具系列	(365)
附录 12	单位换算	(366)
主要参考文献	(369)

第 1 章 概 述

1.1 金刚石工具的应用范围

金刚石制品工业，特别是人造金刚石制品是我国一个朝气蓬勃发展的新兴工业。金刚石制品——工具在我国社会主义四个现代化的经济建设中使用愈来愈广泛，消耗量日益增长。它的应用范围主要有以下几个方面：

1. 地质勘探和工程勘察 在我国地质、煤炭、石油、矿山、建工、化工、水利、电力、铁道、交通和国防等部门的地质勘探及工程勘察中广泛采用金刚石钻进，各种不同类型的金刚石钻头及扩孔器是金刚石钻进的主要消耗材料。

2. 石材加工业 石材加工业是我国近几年来发展迅速的行业，在该行业中从石材毛坯开采、板材锯切和精加工中，广泛使用金刚石锯片、金刚石磨头。

3. 机加工行业 如金刚石车刀、金刚石修磨砂轮等，据国外统计资料：工业金刚石用于机械加工方面的占工业金刚石总量达 40%。

4. 其它工业部门 如玻璃加工业、玉器加工业、电气和电子工业广泛采用金刚石切割片、什锦锉、磨头和拉丝模。此外，在民用建设工业中亦采用金刚石薄壁钻头在混凝土、预制板上钻供水、气、电的管道孔。

1.2 金刚石工具的分类

1.2.1 根据金刚石工具加工对象不同，金刚石工具可分为

(1) 金刚石碎岩工具 如各种类型的金刚石钻头和扩孔器；各种类型的金刚石锯片和金刚石磨头。

(2) 金刚石机加工工具 金刚石车刀一方面能够加工硬质合金和陶瓷等超硬材料，另一方面又可以在不锈钢或非金属和合金工件上车出镜面光洁度。如用金刚石车刀精车铝、铜等零件和切端面，得到的加工精度为 $0.5\mu\text{m}$ ；而普通车刀所保证的精度不高于 $12.7\mu\text{m}$ 。用金刚石油石搪磨汽车发动机气缸时，一块金刚石油石相当于 300 块普通油石的使用寿命，加工的表面光洁度能提高 2 级。

(3) 加工某些特殊材料的金刚石工具 现在金刚石工具已在光学玻璃的加工中广泛使用，例如下料、切割、铣磨等工序使用它，使生产效率可提高数十倍；在电子工业中使用金刚石拉丝模，比硬质合金拉丝模使用寿命要长 250 倍；对于贵重、脆硬的半导体材料用金刚石锯片切割时，切缝为 $0.2\sim 0.15\text{mm}$ ，切口精度高，从而大量减少了半导体材料的加工损耗；玉器的切割加工现在是采用金刚石进行的。

1.2.2 根据采用金刚石类型不同，金刚石制品可分为

1. 天然金刚石工具 如表镶天然金刚石绳索取心钻头，玻璃刀、压模头等。

2. 人造金刚石工具 如人造金刚石单晶孕镶钻头，人造聚晶表镶钻头，复合片钻头，扩孔器，人造金刚石锯片，磨头、什锦锉等。

1.3 金刚石的发展简史

1.3.1 天然金刚石

关于天然金刚石的历史，可追溯最早的历史记载。据专家推测，大约公元前 6~8 世纪在印度发现了金刚石。随后，巴西、澳大利亚、南非等国相继发现金刚石，见表 1-1。

表 1-1 主要国家金刚石发现年代表

洲 别	国 别	发现年代
亚 洲	印 度	公元前 6~8 世纪
大洋洲	澳大利亚	1851
	巴 西	1695
南美洲	圭 亚 那	1887
	委内瑞拉	1912
	南 非	1867
	纳米比亚	1908
	安 哥 拉	1907
	扎 伊 尔	1913
非 洲	坦桑尼亚	1913
	加 纳	1919
	中非、刚果	1931
	塞拉利昂	1932
	乍得、尼日尔	1934

目前，世界上收藏下来的最著名的几颗最大的钻石列表 1-2 中。天然金刚石的发现，首先，由于它的光彩夺目，长期以来是作为装饰品，最古老的确凿证据是约公元前五世纪完成的希腊小雕像(目前收藏于英国博物馆)，该雕像的眼睛是两颗未经加工的天然金刚石。随着人工琢磨加工金刚石的出现，经雕琢的晶形完美大颗粒金刚石，由于它们在自然界异常稀罕以及琢磨加工的难度和费时，因而成了宝石之王。约在 1763 年，俄国学者罗蒙索夫测定了金刚石晶体角，并提出假说：“金刚石坚硬的原因是因为

它是由连结紧密的小颗粒构成的”。金刚石的化学成份开始认为是连生透明水晶体(二氧化硅)。法国著名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，金刚石是纯碳。

表 1-2 世界著名的几颗最大的钻石 单位: car*

名 称	毛重	成形重量	产地	发出时间	备 注
库利南	3106	/	南非	1905	“非洲之星”
瓦加斯	726	/	巴西	1938	
“纪念”	650.8	/	南非	1895	
奥洛夫	近 400	194.8	印度	17 世纪	
皮 特	422	136.6	印度	1701	“摄政王”
“南方之星”	/	125.5	巴西	1853	
科依努尔	186.1	106.1	印度	约 1304	分别为两次琢磨后重量
“常林钻石”	158.8	/	中国	1977	在常林村发现

* 用于宝石的度量单位 $1\text{car} = 0.2\text{g} = 2 \times 10^{-4}\text{kg}$

随着人们对金刚石性质认识的不断丰富和发展，金刚石乃是自然界最硬的矿物，它具有许多优异的力学性能，金刚石(Diamond)一词本身就能说明这一点，该词来源于阿拉伯语“d-mas”(最硬的)或希腊语“αδμας”(不可制的，不可推毁的)。因此，金刚石从作为装饰品的领域跨入了工业技术的应用领域中，用它切磨宝石、划玻璃等。至 1862 年侨居法国的瑞士工程师 J.R.列舒特用金刚石作为钻头的切削具，1925 年美国采用天然金刚石作石材加工用的圆锯，1934 年苏联采用天然黑色金刚石作钻头，从本世纪 30 年代起，全世界广泛采用廉价的细粒金刚石作为碎岩工具和机加工的磨料。1940 年全世界的工业金刚石的消耗量为 700 万 car(克拉)，1941 年则为 1200 万 car，1942 年为 1800 万 car。据 1986 年的统计，全世界产天然金刚石约 8800 万 car，其中澳大利亚的阿尔盖年产量最多，约 2920 万 car，其次为非洲扎伊尔年产量为 2050 万 car，前苏联年产量为 1000~1200 万 car，南非为 1050 万 car。

为了有效使用自然界稀缺昂贵的天然金刚石，国外对天然金刚石的性能和碎裂进行了较系统的研究。伯门(Berman)于1965年编写《金刚石性质》一书。波顿(Bowden)和泰伯(Tabar)于1965年通过对金刚石压裂和表面滑动试验，研究了金刚石的强度和性质。波顿(Bowden)和泰伯(Tabar)于1965年通过对金刚石压裂和表面滑动试验，研究了金刚石的变形、摩擦、磨损的规律并对金刚石各种强度进行估计，威尔克斯(Wilks)在同一期间，研究了金刚石解理面的不同方向对抗磨损的影响。1971年费尔德及哈根(Fieldand, Hagam)研究了脉冲力破裂金刚石的机理。目前，国内外，在研究金刚石性能和测试方面，采用了高速摄影、应力波测试技术和电子计算机显示技术等。所涉及的基础理论有固体物理学、晶体学、断裂力学和波动力学等。为了充分利用天然金刚石，国外对金刚石的预处理也进行了很多的研究，采用了机械、热和化学等方法使金刚石浑圆化和抛光等。1983年，前苏联 ВИТР 的研究结果表明：抛光金刚石的工作能力不亚于高级 AAA 金刚石。

1.3.2 人造金刚石

由于学者们在18世纪末期确定了天然金刚石是碳元素的一种结晶体，它主要产于金伯利岩中，(这种岩石于1870年首先发现于南非的金伯利而得名)，当位于地下深处的金伯利岩中的含碳元素达到一定浓度时，在高温、高压的条件下，碳元素就会结晶成为金刚石而形成天然金刚石矿床。从而启发了人们利用碳素(石墨)作原料，人为地给石墨造成高温高压的条件以获得人造金刚石的设想。

最早报导制出人造金刚石的是 J.B.汉奈，他于1880年公布了他的试验并提供了实物，尽管近代验证了他提供的是金刚石，然而却从未有人用他的方法再生长出过金刚石，因此成为数十年来争论不清的悬案。

1954年，美国通用电气公司制成了人造金刚石，但直到1955年2月15日才宣布这项了不起的成就。金刚石合成是由F·P·邦迪，H·T·霍尔，H·M·斯特朗和R·温托夫等人组成的研究小组经过四年多时间研究完成的。这种可重复生成金刚石的方法，采用了很高的压力和温度(相信是在金刚石热力学稳定区)以及大大加快反应速率的熔融金属触媒。

1960年，瑞典通用电气公司的利安德和隆德布拉德发表了描述他们在很高的压力温度下，由金属化合物和石墨混合物成功合成金刚石的论文。他们声称，他们首次合成金刚石是在1953年，略早于美国通用电气公司，不过没有公开发表。

1970年，美国通用电气公司的温托夫和斯特朗，描述了一种能制造宝石级金刚石单晶的改进合成方法。该法需要非常恒定的压力和温度条件，对溶液金属要有清洁的化学环境，而且还要妥善控制金刚石的二次成核。这种方法虽然成本很高，尚不能与天然宝石竞争，但却提供了一种研究金刚石生长机理和外来原子的影响的重要手段，具有重要的科学价值。

我国从1961年开始设计制造超高压高温装置，1963年12月6日合成出第一颗人造金刚石，1965年投入工业生产。现已在我国形成了具有相当规模的人造金刚石行业。

目前，世界上能生产人造金刚石的国家有：瑞典、美国、英国、苏联、中国、日本、德国、芬兰、比利时、意大利、罗马尼亚、捷克、波兰、朝鲜等。全世界人造金刚石的产量1976年约7500万car，并以高的速度持续增长。人造金刚石的品种从60~70年代发展很快，用于金刚石工具的人造金刚石的主要产品见表1-3。由于人造金刚石的品种和质量不断发展和提高，为制造各种类型的金刚石工具打下良好的物质基础。近期来，世界工业人造金刚石的消耗量平均每年增长约5%~6%。

表 1-3

单位名称	人造金刚石品种	特 性
美 国 (G.E.C)	MBS-710 单晶	耐温 850℃
	MBS 单晶	耐温 925℃
	MBS-70 单晶	耐温 1050℃ 相当“AA”级天然金刚石
	MBS-750 单晶	耐温 1125℃ 相当“AAA”级天然金刚石
	MSD 单晶	耐温 1200℃, 相当“AAA”级天然金刚石, 六八面体
	Compax 复合片	用于机加工的切削具 (耐温 650℃~700℃)
	Stratapax 复合片	用于钻头的切削具等 (耐温 750℃~800℃)
	Geoset 聚晶	耐温 1200℃, 用于表镶钻头
	Ballaset 聚晶	耐温 1200℃, 用于表镶钻头
	英 国 De.Beersco	SDA 单晶
SDA100 单晶		高强度六八面体, 粒度 30~40 目, 主要用于锯片和钻头
SDA85 单晶		广泛用于锯片、钻头
SDA100S 单晶		高强度, 透明无杂质六八面体, 用于大功率设备的锯片、钻头
MDA		粒度为 70~100 目
MDAS		
MDA100		
Syndax ₂ 聚晶		用于钻头
Syndite 复合体	用于石油钻头	
前 苏 联 (Исманср)	ACK 单晶	普通强度人造金刚石
	ACC 单晶	高强度人造金刚石
	AC100, AC125, AC160	特高强度人造金刚石
	славутку 复合体	主要用于石油钻头, 磨料为天然金刚石。
	твссалы 复合体	磨料为人造金刚石
	CBC-II 聚晶	耐温为 1000℃~1200℃
	中 国	MBD, SMD
RJS-Z 聚晶		用于中硬以下岩石中的切削具

目前,我国已基本形成了一套完善的人造金刚石制造工艺,所采用的静压触媒法合成工艺稳定。作法合成工艺也不断在提高,并加速了人造金刚石复合片及耐温聚晶的开发。从70年代末至80年代初以来,国内外对于人造金刚石覆膜和表面活化处理的研究工作进展很快,苏联和西方许多厂商研究出了金刚石表面覆以镍、钴、铝、铜、铁等金属薄膜的方法,中南工业大学于1985年采用真空气相沉积法研制出了对金刚石表面覆膜方法,使之提高金刚石对基体的粘结能力和填补金刚石晶体的内部缺陷。为了合成粗粒高强度人造金刚石,国内许多单位做了不懈的努力,在研究金刚石的合成机理的基础上,增加腔体,采用了新型触媒和分段加压合成工艺;DS—029B/6×5880kN六面顶压机发展到了用更高压力的压机,如6×7840kN;6×9800kN;6×11760kN压机。我国检验人造金刚石质量标准的方法和手段日益完善。国内有些单位也进行了其他超硬磨料的研制。

1.4 金刚石工具制造的发展概况

金刚石工具制造是随着金刚石的发展而发展的。其发展中的主要情形如下:

1.4.1 人工镶嵌天然金刚石工具

1862年一位侨居巴黎的瑞士工程师J·R·列舒特(Lesshot)设计出世界上第一个表镶金刚石钻头,即在钻头体上用人工镶嵌6~8颗黑色金刚石,粒度为1~2st/car*,相当于金刚石的平均直径为4~5mm。1864年该钻头用于意大利和法国之间的塞尼山“Cenis”隧道工程钻进爆破孔。当时采用蒸气作动力,钻头直径43mm,钻头转速为30r/min,在坚硬的花岗岩中的机械钻

*粒每克拉(粒/克拉)

速为 25~30cm/h。

1.4.2 粉末冶金法制造金刚石工具

由于粗粒天然金刚石产量有限，同时价格又昂贵，在金刚石开采中，处理 3 t 多金伯利岩石才能获得 1 car 金刚石；处理 5 m³ 表土和砂砾才能获得 1 car 金刚石。为此，从本世纪 30 年代开始，人们开始采用细粒和廉价的天然金刚石制造工具，开始采用铸镶法制造金刚石钻头，即把熔化的铜钨合金和其他合金浇铸在模具中以固定金刚石，至 1945 年才发展到采用粉末冶金法制造金刚石钻头。采用粉末冶金法制造金刚石工具是一次重大的技术改革，它为利用细粒金刚石制造工具打下了基础，该方法生产效率高，质量稳定，操作方便，至今仍然是制造金刚石工具的主要方法。

用粉末冶金法制造钻头的方法有冷压浸渍法、热压法、无压法，目前国内主要采用热压法。结合制造金刚石钻头的特点，我国已形成了一套较完整的制造工艺，并有了较大的发展，如胎体成分中采用了预合金粉末作粘结剂，采用电火花活化的热压烧结工艺等。根据岩石的特性进行钻头结构的设计也有重大的进展，并出现了不同类型的新型钻头。随着人造金刚石钻头的使用范围愈来愈扩大，出现了热压-钎焊相结合的制造方法，这不仅适用于制造大直径的金刚石锯片，同时也适用于制造复合片钻头、大口径工程钻头和小口径民用建筑的薄壁钻头。

1.4.3 电镀法制造金刚石工具

电镀法制造金刚石工具的特点是电镀温度低，不损伤金刚石，设备简单。从 70 年代初以来，美国、日本等国家在这方面做了不少的试验研究工作，并发表了一些专利，但是在国外，电镀金刚石钻头在实践中并没有得到推广使用。在我国电镀法制造人造金刚石工具方面，已取得实际的应用效果。目前，钻探中使