

天然金刚石太昂贵?我们还有人造金刚石和 CBN

超硬材料是一种重要的工程材料，通常是指硬度达到莫氏硬度最高值 10 或接近 10 的材料，主要应用于复合材料、无机非金属材料、硬质合金的加工。此外，某些超硬材料在光学、电学、热学方面也具有一些特殊性能，而成为一种重要的功能材料。目前常见的超硬材料有金刚石（天然金刚石和人造金刚石）、立方氮化硼等。超硬材料通常由超硬材料颗粒与结合剂组成。超硬材料的性能与结合剂的性能紧密相关，选择或者合成高性能的结合剂，对于超硬材料的制备与应用具有重大意义。超硬材料尽管物质成分、构成较少，但制品种类繁多，用途非常广泛。我国超硬材料发展到今天已经走过近 50 年历史。近半个世纪以来，中国超硬材料制品无论在产品还是技术的层面，都取得了巨大的进步，并且呈现出传统产品稳步发展不淘汰，新一代高附加值产品不断突破的局面。

典型超硬材料研究现状

1 天然金刚石

天然金刚石是在地壳深处结晶形成的，存在于地表下深度为 100~300km 的金伯利岩中。最适宜的结晶条件是压力 5~7GPa，温度 1200~1800℃。天然金刚石完全按结晶学定律生长，岩浆在深部时，温度、压力皆高。此时，天然金刚石完全按结晶学定律生长，以硅为结晶基底，活化碳沉积形成晶胞，逐渐扩大，为反核晶，有时可长成厚板状。天然金刚石分为宝石级（钻石）和工业级。天然金刚石最早在印度发现，后来主要产地是南非和俄罗斯的西伯利亚。我国是天然金刚石极为匮乏的国家，仅在山东（含苏北）、辽宁发现了小型天然金刚石原生矿，在湖南发现了小型河流冲积型金刚石矿床，但这些远远满足不了高速发展的工业需要。图 1 所示为我国发现的最大天然金刚石。

天然金刚石晶体是各向异性特征明显的材料，用 X 射线从不同角度照射晶体表面会出现不同的衍射图案，而根据不同晶面的特征图案即可选择合适的晶面。许多学者对晶面的预选法进行了研究：Decker 等提出了 X 射线预选晶面的方法，并采用扫描和透射电子显微镜对刀具质量和使用进行跟踪、对比。袁哲俊等亦提出了近似原理的天然金刚石晶体的激光晶面定向方法。

Ikawa 等提出基于赫兹压痕试验并结合红外吸收（infrared absorption, IRA）和电子自旋共振技术（electron spin resonance, ESR）来筛选天然金刚石晶体，他们认为 IRA 和 ESR 值越小，金刚石晶体表面的压痕微硬度越高，刀具耐磨损性能也越佳。利用上述晶面预选法，有学者又进一步提出了基于摩擦系数的晶面优选法和基于切削试验的逆向优选晶面方法。宗文俊等提出了基于天然金刚石晶体动态微观抗拉强度的晶面筛选方法，并建立了刀具耐磨损性能的各向异性评价因子。宗文俊等首次提出了基于纳米氧化铜的天然金刚石晶体真空热化学腐蚀原创工艺。天然金刚石晶体以硬度高、耐磨损、化学惰性良好等特性而广泛用作超精密切削加工的刀具材料。因此天然金刚石刀具的刃磨技术一直是研究的热点。经过多年的研究，已有很多种刃磨方法被提出。孙涛等在突破机械研磨技术 70~80nm 的精度极限方面，对天然金刚石刀具的机械研磨技术进行了深入研究；日本学者 Miyamoto 等于 1990 年提出了离子束抛光加工天然金刚石刀具的方法，不仅提高了天然金刚石刀具的刃磨精度，而且将其用于超精密车削软材料，同时利用 SEM（Scanning Electron Microscope，扫描电子显微镜）测量；美国学者 Frederick 等于 1990 年提出了化学抛光制造天然金刚石刀具；1992 年，日本学者 Haisma 提出了无损伤机械化学抛光法；德国学者 Kühnle 和 Weis 提出了化学辅助机械抛光加工方法；Zaitsev 等提出用热化学方法抛光加工金刚石晶体随后该方法被 Weima 等用于金刚石刀具的刃磨；另外 Malshe 等提出的激光刻蚀等加工方法，但是激光刻蚀精度不高，目前在业内用于金刚石刀具粗加工。我国当前广泛采用机械刃磨技术来制造天然金刚石刀具。为了给天然金刚石刀具的使用寿命延长提供一种全新的技术方法，目前已经提出了基于纳米氧化铜的真空热化学腐蚀新工艺，用于后处理机械刃磨工艺加工的天然金刚石晶体。

人造金刚石的很多研究工作始于天然金刚石。人造金刚石产品可按照晶形、颜色、粒度、冲击强度、高温强度等多项指标进行分级。晶形完整、色浅透明、粒径较大、强度较高者，称为高品级产品。人造金刚石包括：宝石级大单晶、工业用单晶金刚石、烧结体、复合体、人造卡邦、金刚石微粉、金刚石薄膜、纳米级金刚石。工业生产金刚石的主要方法是利用石墨为原料，镍钴等触媒金属为催化剂，在大约 5GPa 和 1700K 的高温高压条件下将石墨转化生成金刚石，如图 2 所示。SDA 和 DSN 系列产品是驰名中外的人造金刚石高品级产品

的代表。

2011年中国人造金刚石产量为 110 亿 ct, 占全球总产量的 90%, 已是金刚石大国, 并且正在向金刚石强国迈进。1963年 11月, 我国第一颗人造金刚石诞生; 美国 G. E. Co 公司在全球来说都是一个生产人造金刚石实力极强的大公司, 而且拥有金刚石发明权, 但在 2003年 12月已被 Littlejohn & Co (LLC) 股份投资公司所收购 (新公司 DiamondInnovations 简称为 D. I. Co.)。英-南非 De Beers 的建立和发展起源于在南非开采出天然金刚石, 而后成为全球的一霸。后来由于美国发明了人造金刚石, 为了巩固其金刚石行业的垄断地位则大量发展了人造金刚石, 在前几年已曾经进行了资产重组, 现简称为六元素公司。业内权威人士多数认为 2003~2004年中国人造金刚石生产能力已可达 40~50 亿 ct 且生产量约为 35 亿 ct 左右。制造中国的高品质人造金刚石是很多超硬材料专家为之奋斗一生的事业, 特别是在探矿工程界, 从 20 世纪 60~70 年代开始就为“粗颗粒高强度”而拼搏着。经过几代人的努力, 到了 21 世纪初, 已经有了快速发展。我国利用国产六面顶压机生产高档金刚石的技术难关已经突破, 金刚石单晶产品达到了国外高档产品水平 (指高品质生产工艺的指标, 从 2003 年不足 10% 提高到 2004 年的 40% 以上或更高), 因此今后将会是对其技术的提高和完善以及普及和应用阶段。所以说近期是金刚石单晶技术全面提升的新时期。

3 立方氮化硼

很长一段时间里, 立方氮化硼被认为在自然界不存在, 直至 2009 年, 美国加州大学河滨分校劳伦斯·利弗莫尔国家实验室的科学家和来自中国、德国科研机构的同行一起, 在中国青藏高原南部山区地下约 306km 深处古海洋地壳的富铬岩内找到了这种矿物, 其在大约 1300°C 高温、118430 个大气压的高压条件下形成了晶体。该团队以中国地质科学院地质研究所教授方青松的名字将新矿物命名为 qingsongite (后缀 ite 表示矿物)。国际矿物学协会在 2013 年 8 月正式承认了这是一种新的矿物——立方氮化硼。其原子结构与金刚石中的碳原子结构类似, 因此它具有高密度的特性, 硬度可媲美钻石, 常被用作磨料和刀具材料。

立方氮化硼的优越性能主要体现在以下几个方面:

(1) 化学惰性优于金刚石: 立方氮化硼的硬度仅次于金刚石, 但其化学惰性更优于金刚石, 它不与铁族金属及其合金反应, 而且抗氧化性能比金刚石好得多。

(2) 更耐高温。

(3) 转化率更高, 成本更低, 性能更优。

(4) 更不受面积、形状和尺寸影响。

针对立方氮化硼的这一优越特性, 目前已经有许多学者对其进行了研究。梁宝岩等采用 Al/C/TiO₂/CBN (各组粉体中, CBN 质量分数均为 10%) 粉体为原料, 通过原位反应烧结技术, 制备 Al/TiC/Al₂O₃ 金属陶瓷复合结合剂立方氮化硼 (CBN) 材料。2004 年 Benko 等以磨料级立方氮化硼 (ABN-300) 和 Ti₃SiC₂ 为原料, 在 7GPa 的高压下制备 Ti₃SiC₂-立方氮化硼 (CBN) 复合材料, 并且研究这种新型超硬复合材料的微观结构与性能。目前立方氮化硼磨料广泛应用于地质勘探、石材、机械、汽车及国防工业等各个领域, 产品已形成系列化, 品种规格比较齐全。立方氮化硼磨料的磨削性能十分优异, 不仅能胜任难磨材料的加工, 提高生产率, 且有利于严格控制工件的形状和尺寸精度, 还能有效地提高工件的磨削质量, 显著提高磨后工件的表面完整性, 因而提高了零件的疲劳强度, 延长了使用寿命, 增加了可靠性, 再加上立方氮化硼磨料生产过程在能源消耗和环境污染方面比普通磨料生产更少, 所以, 扩大立方氮化硼磨料的生产和应用是机械工业发展的必然趋势。

超硬材料的应用范围

金刚石的硬度更高, 其他性能也较为优异。它可以加工各种难加工材料和非难加工材料, 因为金刚石刀具的切削刃可以加工得很锋利, 切削刃钝圆半径能达纳米级, 因此特别适用于对有色金属进行超精密切削加工。金刚石刀具能切削纯钨、工程陶瓷、硬质合金、工业玻璃、石墨与各种塑料以及各种复合材料。金刚石还可用于制

作牙科、骨科所用医疗器械工具，以及用于木材、石材加工的刀具和工具。金刚石和立方氮化硼单晶粉大量用于制作磨料、磨具、磨膏、砂布、砂纸等。金刚石还大量用于制作拉丝模、砂轮修正器和石油、地矿部门的钻探钻头，还可用于制作各种耐磨件。立方氮化硼有着高硬度、高热稳定性的特点，最适合切削各种淬硬钢，包括合金工具钢、碳素工具钢、高速钢、轴承钢、模具钢等和各种冷硬铸铁还有耐磨铸铁，以及各种铁基、镍基、钴基和其他热喷涂零件。大部分能用金刚石刀具切削的难加工材料，如硬质合金、陶瓷、玻璃、复合材料等，用立方氮化硼刀具也可加工，但立方氮化硼刀具的使用寿命低于金刚石刀具。立方氮化硼刀具热稳定性高，高速切削硬质材料时金属有软化效应，适合高速干式切削。

典型超硬材料制品

由金刚石的自身特性决定，金刚石刀具的主要特点有高硬度、耐磨损、低膨胀系数、高导热率、大弹性模量、低摩擦因数、极小刀刃钝圆半径和平滑刃口等。高精度天然金刚石刀具主要包括金刚石车刀和金刚石铣刀，广泛用于毫米级、微米到亚微米、甚至纳米级的超精密加工。聚晶金刚石（PCD）是由微米尺寸的人造金刚石微粉在高温高压条件下烧结而成。自人造金刚石研制成功以来，对聚晶金刚石（PCD）刀具切削性能的研究取得了大量成果，PCD 刀具的应用范围及使用量迅速扩大。目前，国际上知名的人造金刚石复合片生产商主要有英国 DeBeers 公司、美国 GE 公司、日本住友电工株式会社等。据报道，1995 年一季度仅日本的 PCD 刀具产量即达 10.7 万把。PCD 刀具的应用范围已由初期的车削加工向钻削、铣削加工扩展。日本一家组织进行的关于超硬刀具的调查表明：人们选用 PCD 刀具的主要考虑因素是基于 PCD 刀具加工后的表面精度、尺寸精度及刀具寿命等优势。金刚石复合片合成技术也得到了较大发展，De Beers 公司已推出了直径 74mm、层厚 0.3mm 的聚晶金刚石复合片。图 3 为 PCD 刀具及 PCD 复合刀片。

通过对近年来 PCD 刀具应用的分析可见，PCD 刀具主要应用于以下 2 方面：

(1) 难加工有色金属材料的加工：用普通刀具加工难加工有色金属材料时，往往产生刀具易磨损、加工效率低等缺陷，而 PCD 刀具则可表现出良好的加工性能。如用 PCD 刀具可有效加工新型发动机活塞材料——过共晶硅铝合金（对该材料加工机理的研究已取得突破）。

(2) 难加工非金属材料的加工：PCD 刀具非常适合对石材、硬质碳、碳纤维增强塑料（CFRP）、人造板材等难加工非金属材料的加工。如华中理工大学 1990 年实现了用 PCD 刀具加工玻璃；目前强化复合地板及其他木基板材（如 MDF）的应用日趋广泛，用 PCD 刀具加工这些材料可有效避免刀具易磨损等缺陷。人造金刚石滚轮的研制成功推动了缓进给磨削的发展。康春梅等研究了天然金刚石滚轮制造与修整问题。然而，就其人造金刚石滚轮的应用范围、使用寿命、生产效率而言，它有很多不足之处。而天然金刚石滚轮是成型修整工具的发展方向，在许多方面都优于人造金刚石滚轮。目前国内外采用 3 种制造金刚石滚轮的方法，即外镀法、粉末冶金烧结法、内镀法。为了发展金刚石滚轮的科研成果和进一步增加经济效益，提出研制天然金刚石滚轮课题。

超硬材料发展前景

超硬材料是一门高新技术，而且它的研制成功对整个国民经济将产生深远的影响，是一项新的产业化革命，被广泛应用于诸多行业。超硬材料制品将朝系列化、标准化、专业化、高品质、多元化方向发展，各生产企业将形成自己的产品特色和市场定位。我国是超硬材料生产大国，而不是强国，怎样把超硬材料产业大国构建为强国，乃是全行业今后奋斗的目标和方向。近年来，超硬材料行业得到了政策的大力支持，是“十二五”规划中被列为重点发展的行业。目前全国金刚石行业已形成了以深入研究新工艺为特征的新高潮，专业化、精细化生产特殊产品的企业比例明显增加，因此金刚石行业的竞争将更为激烈，需全面迎接挑战并且走自主创新与跨越式发展之路。

纵观国外高精度金刚石刀具制造的成功案例，首选技术方案是机械刃磨技术。但是以我国目前现有的机械刃磨技术来制造高精度金刚石刀具，仍存在一些技术难题。