

第一部分

超硬材料的合成

第1章

超硬材料的高温高压合成

1.1 概述

超硬材料的标准至今没有精准严格的界定,通常我们把金刚石和硬度接近金刚石的材料都统称为超硬材料,即以金刚石和立方氮化硼为代表的具有超高硬度的物质的总称。金刚石是目前已知的世界上最硬的物质,其维氏硬度高达 98GPa 以上,比石英高 1000 倍,是刚玉的 150 倍左右。立方氮化硼的硬度仅次于金刚石,其烧结体的维氏硬度约为 30~50GPa,单晶立方氮化硼的硬度更是高达 80~90GPa,这两种超硬材料的硬度都远高于陶瓷或合金材料,包括磨具材料刚玉、碳化硅以及硬质合金(WC-Co)、高速钢等硬质工具材料。因此,超硬材料主要应用于超硬材料刀具和超硬材料磨具等,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,包括地质探矿、石材加工、矿山开采、电子信息、玉石加工、汽车工业和金属加工等领域。除此之外,超硬材料在电学、光学和热学等方面也具有有一些特殊性能,是一种重要的功能材料。超硬材料的应用领域越来越广,引起了人们的高度关注,其用途也在不断地研究和开发,具有良好的发展前景。

目前国内外大多超硬材料产品如人造金刚石、立方氮化硼整体片和复合片都是在超高压环境下合成的。如工业用金刚石就是以石墨为碳源,采用高温高压法经触媒材料的催化制备而成。在一定的合成体系下,金刚石的生长完全取决于压力、温度及其在高压合成腔中的分布。产生高压的压力源装置主要有三类,分别是年轮式(Belt 型)两面砧超高压装置、凹模两面砧超高压装置和多面砧超高压装置。而合成金刚石所需的温度则是由电流通过反应物直接加热或石墨发热体间接加热获得的。

20 世纪 90 年代,国际金刚石行业以超高压技术为背景形成了三足鼎立的局面,即英国 De Beers 公司与美国 GE 公司等使用年轮式两面顶超高压技术与装置、苏联使用的凹模两面顶超高压技术与装置和我国自主研发的具有自主知识产权的六面顶超高压技术和装置。

年轮式两面顶超高压装置是当今西方工业发达国家应用最为广泛的超硬材料

制品生产专用设备,由上下油缸中的活塞推动两个硬质合金顶锤向柱状叶蜡石反应腔体施加压力,柱状叶蜡石置于硬质合金高压缸中,高压缸由特殊钢制年轮模具加强。这样横向变形受到限制,在水平方向产生超硬材料合成所需的压力。两面顶超高压技术最大的优势在于有利于反应腔体大型化,这也是该技术在过去半个世纪得以快速发展的原因之一。目前 De Beers 公司设计的高压缸重达 400kg,压缸直径达 250mm,可以制备出最大直径 112mm 的聚晶金刚石复合片,金刚石单次产量可达 2000 克拉以上。美国、英国等发达国家采用的大型两面顶设备、年轮式超高压模具和超硬材料合成技术,都达到了非常高的水平。两面顶大型化提高了超硬材料的生产效率,两面顶配备了先进的计算机控制系统,提高了合成压力和温度的控制精度,可保证长时间合成周期内合成腔体的温度、压力不变,因此利用两面顶可生长出重达 43 克拉的宝石级单晶金刚石。

俄罗斯合成金刚石、立方氮化硼等超硬材料也采用两面顶超高压装置作为压力源,但利用凹砧模具建立压力,最常见的机型为 6.3MN 和 25MN 多工位金刚石压机。其特点是多工位转盘可自动化操作,生产效率很高,但合成单次产量较低,脆性金刚石较多,高品质金刚石所占比例不大。这种压机主要生产中、低品级产品,因此这种技术在国内超硬材料行业未能受到普遍的关注。

我国超硬材料工业生产普遍采用的是铰链式六面顶超高压设备。六面顶超高压设备是由轴线相互垂直的六个活塞推动六个硬质合金顶锤向立方体叶蜡石反应腔体施加压力,直接在六个面上建立起合成超硬材料所需的静压力。由于国外两面顶超高压装置反应腔体大,合成周期长,压力源同步性好,高品质超硬材料制品产量较高且质量稳定,抗冲击韧性和热稳定性都很高,因此即使在我国六面顶超高压技术发展欣欣向荣的今天,仍然有不少学者认为应该大力提倡发展两面顶超高压技术,而六面顶超高压技术为多压源,相对两面顶超高压技术同步性较差,技术含量低,只能生产中低档产品,这种观点无疑对我国六面顶超高压技术和超硬材料的发展产生一定程度的影响。

虽然国外两面顶超高压技术已经相当成熟,但其也存在固有缺陷,使其在合成工艺要求与控制、生产成本等方面较六面顶超高压技术表现出明显的劣势,主要体现在以下几个方面。①利用两面顶超高压装置合成高品质超硬材料制品不仅要求其压力和温度控制精度高,而且要求高压腔压力密封传压元件质量稳定且有极高的重复性。苛刻的合成工艺技术要求是两面顶超高压装置的一个严重缺陷。②两面顶超高压装置的技术关键在于其年轮模具,合成材料所需的同步性、对中性 and 稳定性均由年轮模具来解决,因而模具形状复杂,制造精度要求高,造价极为昂贵。③硬质合金压缸作为年轮模具的核心部件,单个质量大,如 100MN 的两面顶超高压装置所配备的压缸单个质量在 300kg 以上。如此大的部件,对其制造质量稳定性要求十分严格,即使不出现“放炮”或裂缸现象,压缸的寿命也要受到高压模具塑性形变的限制,寿命短且造价昂贵,将直接增加超硬材料的合成成本。由此可见,

两面顶超高压技术难度大、工艺要求高、生产成本低,这就注定了它的发展将受到限制,不会如同六面顶超高压技术那样普及。也正因为如此,六面顶超高压技术的发展才使得我国人造金刚石占据世界人造金刚石中低档产品的大部分市场。随着现代加工技术的进步和控制系统的高速发展,六面顶装置的设计加工精度越来越高,造价越来越低,使用性能越来越好,保证了我国超硬材料制品质量得到不断提升,并正在逐步占领中高档产品的市场。

1.2 高压合成设备——金刚石液压机

本章所介绍的超硬材料合成设备为铰链式 $6 \times 14000\text{kN}$ 六面顶人造金刚石液压机(CS-IV型),也称为国产六面顶液压机,是我国自主研发并具有自主知识产权的超高压设备。其运行温度可达 1500°C 以上,压强可达 $5 \sim 6\text{GPa}$ 。金刚石液压机主要用来合成人造金刚石、立方氮化硼单晶、聚晶及其复合片等超硬材料,也可进行其他粉体和块体材料的高压制备和改性工作。

金刚石液压机由六组工作缸体组成,每组工作缸体对应一个顶锤,六个锤面形成一个近似正六面体结构的高压腔体,并且每相邻两组工作缸体之间用铰链梁进行连接,因此也称为多压源铰链式国产六面顶液压机,如图 1-1 所示。该设备具有结构紧凑、操作灵活、造价低廉、维护简单和经济效益高等优点,其高性价比非常符合我国国情。经过近几十年来的提高和积累,金刚石液压机合成技术已成为我国独具一格的技术。

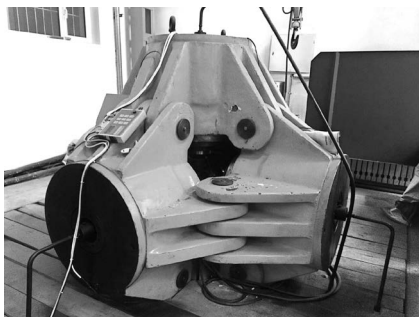


图 1-1 金刚石液压机

1.2.1 金刚石液压机的结构

金刚石液压机主要由主机、增压器、液压系统和加热系统组成。

1. 主机

主机由工作缸、铰链梁、底座和防护装置等部分组成。

金刚石液压机采用六面顶结构,所谓六面顶结构是指叶蜡石合成块外形为六

面体,六个形状完全相同的硬质合金顶锤在六个不同方向同时对叶蜡石合成块施加压力。每个顶锤(图 1-2)都是通过钢环、小垫块、大垫块连接在工作缸的活塞上,并由调节螺杆进行固定和调节,以保证顶锤的径向和轴向调节,使六个锤面位置刚好形成一个六面体的腔体。

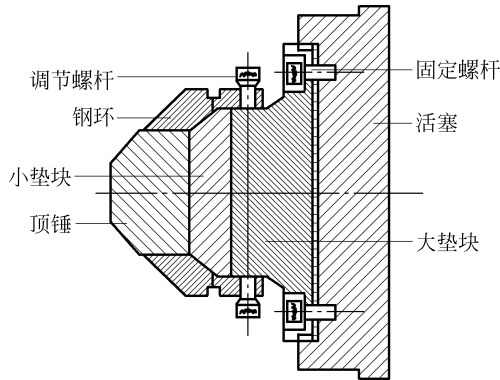


图 1-2 顶锤结构示意图

上、下、左、右、前、后顶锤分别对应上缸、下缸、左缸、右缸、前缸和后缸,每组工作缸都可以单独控制对应顶锤的行程。通常,下缸、左缸和后缸设置为定缸,用限位环锁死,非冲液状态下活塞不能向后移动;而上缸、右缸和前缸设置为动缸,在非冲液状态下可以回程。敞开六面体腔体,便于操作者在高压腔体中摆放或取出叶蜡石合成块和调节顶锤位置。

工作缸主要由缸筒、缸底、活塞、导向套等部件组成,由六个相互铰接的铰链梁连接在一起,组装好的六个铰链梁用销轴穿过销孔相互铰接在一起;缸筒和缸底被固定于铰链梁内部;活塞能在缸筒内作往复运动,并用导向套限制其转动。当各工作缸通入液压油后,会产生较大的工作压力并推动活塞前进,通过垫块和顶锤将压力传递到六面体的叶蜡石合成块上,叶蜡石在顶锤的挤压下流向顶锤间的缝隙中形成密封边,六个锤面构成的六面体腔体形成合成高压腔。

底座支撑整台金刚石液压机,主机的操作空间均有防护装置(防护板),主要用于防止高压烧结过程中合成高压腔爆炸(放炮),叶蜡石或硬质合金碎块弹出伤人。

2. 增压器

作为一种超高压设备,需要在工作缸内产生 100MPa 的油压,而普通液压设备采用的油泵只能产生 20MPa 左右的油压。为了解决这个问题,金刚石液压机在液压系统中普遍采用了增压器结构。

通常,增压器由连成一体的上下两个缸体组成,上面直径较小的缸称为超缸,下面直径较大的缸称为增压缸。两缸体内的活塞连接在一起,与两缸体相配合。增压缸活塞向上运动,推动超缸活塞同步向上运动;超缸活塞向下运动,推动增压

缸活塞向下运动。增压器结构简图如图 1-3 所示。

使用时油泵将液压油注入增压器下腔,增压器上腔与工作缸相通,假设增压缸活塞横截面积与超缸活塞横截面积比为 $m:1$ (这个比值称为增压比)。根据帕斯卡原理,当下腔油压为 p MPa 时,忽略阻力的情况下,与增压器相连的工作缸即可获得 $m \times p$ MPa 的高压。

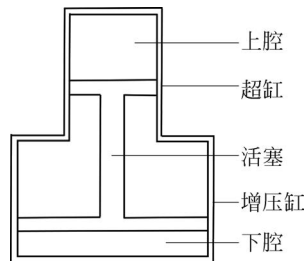


图 1-3 增压器结构简图

3. 液压系统

金刚石液压机是一台液压机械设备,通常采用电控液压阀件将工业控制计算机发出的电信号指令转化为液压元件的具体动作,电信号控制电磁铁吸合或复位来控制液压阀件的阀芯,改变阀件中油路的流向,实现对液压系统的控制,使工作缸体内活塞按照工作要求作往复运动,推动顶锤挤压叶蜡石合成块获得高压。

以增压器为分界点,金刚石液压机的液压系统可以分为高压和超高压两部分:高压部分与增压器下腔相连并通过油泵直接供油;超高压部分则与增压器上腔连通,直接为工作缸提供超高压。从功能上来讲,这两部分也分别被称为控制油路和主油路。高压部分(控制油路)主要由油泵、油箱、增压器下腔和将一系列电控液压阀件整合在一起的阀板组成。通过电控液压元件,将工业控制计算机发出的电信号指令转变为控制油路中的液压信号,对超高压部分的液压阀件进行控制。超高压部分(主油路)是由增压器上腔、超高压单向阀、二位七通阀、六个工作缸组和六个工作缸对应的液控超高压单向阀及连通这些部件的超高压油管所组成。其中,液控超高压单向阀主要控制工作缸的超压和卸压;二位七通阀有两种工作状态和七个外接主油路,将增压器上腔和六个工作缸体连通,并能够控制这七个主油路的连通和断开,从而保证了六个工作缸体油压完全一致。同时六个工作缸活塞的面积相等,六个顶锤完全一样,这样,施加在叶蜡石合成块的压力也完全相等。所有超高压部分的阀件都采用液控超高压阀件,而控制这些阀件的油路与高压部分连接,由油路进行控制。

4. 加热系统

金刚石液压机是通过顶锤在叶蜡石合成块两端通以低压大电流,合成块内部电阻导电产生热量来创造高温生产环境的。通常,金刚石液压机的加热方式分为两种:直接加热和间接加热。直接加热方式在金刚石单晶生产中比较常见,加热电流直接通过叶蜡石合成块内部的石墨原料,使石墨原料自身发热,达到加热的目的,最终转化为金刚石。在直接加热方式下,石墨既是原料又是加热电阻。间接加热方式是指在叶蜡石合成块内部安装一个石墨管作为电阻。加热电流通过石墨管导电发热,产生的热量可以传递给合成材料,使合成材料发生反应。比较两种加热方式,二者存在明显的差异,间接加热方式所需的加热功率较小,同等烧结过程中,

间接加热方式要比直接加热方式省电 70% 左右。因此间接加热方式被广泛应用于大规模的高压生产中。

1.2.2 金刚石压机的工作原理

金刚石压机主要是为人造金刚石、聚晶立方氮化硼单晶、聚晶及其整体片、复合片等超硬材料合成提供高温高压环境的超高压设备,对科研实验或工业生产来说,实验参数的精确性是十分重要的,直接关系到材料制备的成败和产品的质量。在高温高压合成过程中,有两个关键的实验参数——温度和压力。

1. 温度控制和标定

金刚石压机主要是在叶蜡石合成腔体两端的加热顶锤通以低电压(低于 10V)和大功率(1000W 以上)电流,并通过叶蜡石合成腔体内部的电阻材料(通常为石墨)发热源实现加热的。因此金刚石压机通常配备大功率变压器,可将 380V 的高压工业用电转换为 10V 以下的低压电用于加热。而加热电路则是在变压器的副边接加热铜编带、大垫块、小垫块、顶锤,再通过合成腔体顺次串联组成加热回路。

温度的测量在材料的高温高压合成中具有非常重要的意义。在实际的高压合成实验中,不能每次都对高压腔体温度进行原位测定,只能通过输出功率间接控制高压腔体温度,这就需要对腔体温度进行标定,以此获得输出功率和腔体温度的对应关系。通常使用双铂铑 B 型热电偶(铂铑 30%/铂铑 6%)对腔体温度进行原位测量,加热测温原理如图 1-4 所示。在温度测量时,我们通常选取并设定不同的功率值,记录下不同实际功率所对应的热电偶电动势,对照已知的热电偶电动势与温度的对应关系即可较精确地得到腔体的实际温度。

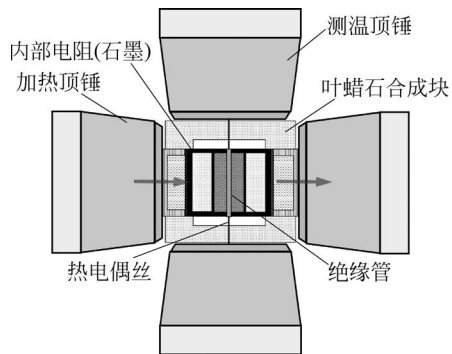


图 1-4 金刚石压机加热测温原理图

请扫 I 页二维码看彩图

2. 压力控制和标定

金刚石压机的主机部分为铰链式六面顶油压机。液压系统由专门设计的超高压油泵、集成阀等组成,与电气控制配合可完成压机的前进、升压、保压、回程

等动作。超高压油泵将液压油送到六面顶缸体内,推动活塞前进,将压力传递给顶锤,由于缸体与锤面面积不同(缸体截面面积远大于锤面面积),假设缸体横截面面积与锤面面积比为 $n:1$ (增压比),忽略压力损失的情况下,根据帕斯卡原理,当缸体的油压为 μMPa 时,锤面即可获得 $n \times \mu\text{MPa}$ 的高压。该液压部分具有结构简单、便于维修、传动精度高的特点。

那么,高压合成腔体内部的压力如何测定呢?通常,我们会利用某些物质的相变压力点对高压腔体内的压力进行测量和标定,这些物质被称为压力标定物。根据已知压力标定物高压下的相变点,只需测出这些相变点在高压装置中对应的油压值,即可较精确地获得高压腔体内的实际压力与油压值的对应关系,完成对高压腔体压力的测定。最常用的压力标定物是铋(Bi)、钡(Ba)和铊(Tl)。

1.2.3 常用触媒和黏结剂

1. 触媒

在人造金刚石的合成过程中,加入某种物质作为催化剂,使合成金刚石的压力和温度大幅降低,使工业生产金刚石产业化,我们称这种物质为“触媒”。合成金刚石的生产与触媒材料密切相关,工业上合成金刚石常用的触媒主要有铁基、钴基和镍基三个合金体系。其中,镍基触媒合成金刚石所要求的压力和温度容限较宽,产品综合性能较好,因此在金刚石液压机中得到广泛应用。下面简单介绍几种合成超硬材料常用的触媒。

1) NiMnCo 合金触媒

NiMnCo 合金的组织为面心立方的单相奥氏体,是合成粗粒度金刚石片状触媒的代表产品,其工艺适应性强,使用方便、可靠。在高温高压下,参与合成的触媒处于熔融状态,且在单一奥氏体相中会出现球状石墨及碳化物相。NiMnCo 触媒在金刚石合成中会出现明显的偏析,如 Mn 会向触媒与金刚石的界面集结,引起基体贫化。与 Ni、Co 相比,Mn 在石墨中的扩散速率最快,Co 对石墨的浸润性最好。由于 Mn 较为活泼,故金刚石晶体中的包裹体多为 Mn 的化合物。Mn 在 NiCoMn 触媒中主要起降低触媒熔点和溶解碳的作用。按 Ni、Mn 和 Co 在组分中的比重,我们经常将这种合金的表达式写成 $\text{Ni}_{70}\text{Mn}_{25}\text{Co}_5$ 来直观体现其组成比例关系,可见这是一种 Ni 基合金。为了进一步提高合成金刚石的强度和粒度,通常在 $\text{Ni}_{70}\text{Mn}_{25}\text{Co}_5$ 触媒中添加某些微量元素,如在触媒中加入 Ti 和 Si 元素能提高金刚石的抗压强度,增大金刚石的粒径;添加 N 元素能明显改善金刚石晶体的力学性能,提高晶体的质量;含稀土元素的触媒,还可以提高金刚石的抗氧化能力。在 NiMnCo 触媒中加入少量的 Fe、Si 元素后,会加速石墨的溶解与活化,使合成工艺得到明显改善,因此其合成效果也优于纯 $\text{Ni}_{70}\text{Mn}_{25}\text{Co}_5$ 触媒,采用这种新型触媒材料,可以有效提高高强度金刚石的单次产量和抗压强度。

2) FeNiMn 合金触媒

这是一种 Fe 基触媒,按 Fe、Ni 和 Mn 在组分中的比重,将这种合金的表达式写成 $\text{Fe}_{60}\text{Ni}_{30}\text{Mn}_{10}$ 。FeNiMn 合金也是一种合成粗粒度、高强度金刚石常用的触媒材料。在 FeNiMn 中加入一定量的辅助元素,可以改善触媒的工艺性能,用这种触媒合成金刚石,其中包裹体成分与触媒组分差别很大,Ni 的含量显著偏高。利用 Fe 基合金触媒合成金刚石的压力温度条件与 Ni 基合金触媒差别不大,选择合适的 Fe 基触媒,在适宜的合成条件下能够合成高质量且高产量的金刚石。但用含 Fe 触媒合成粗粒度、高强度金刚石时,往往因合成条件不易掌握,导致金刚石的颜色和抗压强度不够理想。

3) FeNiMnCo 合金触媒

用 5% 的金属 Co 取代 Fe 基合金触媒中的部分 Mn 原子,就形成了 Fe 基合金触媒系列中的 $\text{Fe}_{60}\text{Ni}_{30}\text{Mn}_5\text{Co}_5$ 触媒材料。这种合金触媒也是面心立方晶体结构,并且与金刚石单晶体的晶格常数以及(111)晶面内的原子间的最小距离极为接近。也就是说,Fe 基合金触媒的(111)晶面上的原子排列与金刚石单晶体(111)晶面原子排列的对应关系一致,这也是 Fe 基合金触媒能够用来合成金刚石单晶的原因。

2. 黏结剂

由于单晶立方氮化硼(cBN)的粒度小,且存在解理面,易劈裂,导致其无法直接用于制造切削刀具。在工业中作为切削刀具的是聚晶立方氮化硼(PcBN),由于其具有 cBN 的高热稳定性、高硬度和化学稳定性,同时又是由无数无序的 cBN 单晶所构成,无解理面,无方向性,因而其单晶解理裂劈减少,抗冲击韧性较高。

PcBN 是以 cBN 微粉为原料,在高温高压条件下烧结而成的 cBN 多晶体。通常我们会在 cBN 原料中添加某些物质作为黏结剂,使之烧结成 BN-M-BN 型块状聚晶体。加入黏结剂虽然在一定程度上影响了材料的硬度和强度,但极大地降低了 PcBN 的合成条件。同时,在烧结过程中黏结剂可以与 cBN、吸附的氧气或水蒸气发生反应,生成某些陶瓷材料,起到除氧除水的作用,有助于 cBN 的致密化,提高材料的综合性能。目前 PcBN 采用的黏结剂多达 100 多种,大体可归结为三大类:①金属黏结剂,如 Co、Ti、Ni、W、Ni-Al 等金属或合金材料,金属黏结剂的 PcBN 烧结体抗冲击韧性较好,但抗高温能力差,高温下易软化,影响刀具的使用寿命;②陶瓷黏结剂,如 TiN、AlN-TiN、 Al_2O_3 、 TiO_2 等,耐高温,但抗冲击韧性差,刀具易出现破损或崩刃;③金属陶瓷黏结剂,如硼化物、碳化物、氮化物和 Co、Ni 等形成的固溶体等,可有效弥补其他两种类型黏结剂的不足。下面简单介绍几种制备超硬材料常用的黏结剂。

1) Al 和 Al 的化合物

用 AlN 作为黏结剂,所获得的 cBN 烧结体中含有 Al_2O_3 ,说明 AlN 与颗粒间吸附的氧发生了反应,生成了新的物相 Al_2O_3 ,其反应式为 $4\text{AlN} + 3\text{O}_2 \longrightarrow 2\text{Al}_2\text{O}_3 +$