

新型超硬材料立方氮化硼的 发展及其应用

杨志达

(冶金部第一地质勘探公司金刚石工业公司)

本文综合国内外资料,叙述了立方氮化硼的性能、发展简史、生产情况和合成工艺,介绍了国外立方氮化硼的产品类型及其应用情况,着重分析了立方氮化硼在地质钻头制做中的应用前景。

关键词:立方氮化硼;性能;生产情况;工业应用;地质钻头

立方氮化硼的性能

立方氮化硼(以下简称CBN)是一种人工合成的新型超硬材料。它的硬度仅次于金刚石,而且热稳定性高,在钢铁元件加工过程中与铁族元素不发生化学亲和作用,从而弥补了金刚石的不足,被誉为21世纪的新型材料。其主要技术性能是:

1. 硬度大。由于CBN的原子间距($1.56\text{ \AA}$)比金刚石($1.54\text{ \AA}$)稍大,因而其硬度(努氏硬度 $43\sim 43\text{ GPa}$)低于金刚石($56\sim 102\text{ GPa}$)。

2. 热稳定性高。金刚石在空气中加热到 $700\sim 800^\circ\text{C}$ 即发生氧化,而CBN在 $1100\sim 1200^\circ\text{C}$ 时切削能力仍不减弱。CBN为亚稳定变体,而六方氮化硼(HBN)为稳定变体,由亚稳定变体转化为稳定变体的温度为 1475°C ,这一温度界限超过了一般磨削工艺过程所发生的温度。

3. 化学惰性。金刚石表面有剩余价电子,易与外电子壳层缺电子的其他元素(如铁族)起作用,而CBN则无此缺点。二者在难加工材料领域构成了互相补充又有区别的两类磨料。

4. CBN不能加工碱金属和碱土金属材料,因为它们是合成CBN的触媒金属。

CBN的发展史及生产情况

首次人工合成氮化硼是在150年以前,长期以来只是把它当作化学珍品。到了本世纪初,人们才开始注意到它的某些特性。氮化硼晶体结构类似石墨,白色,故有人称它为白石墨。50年代初,在研究氮化硼相转化的基础上,合成出各种相态的氮化硼。

1957年,美国G.E.公司Wentorf首次合成CBN,这是继人造金刚石之后,超硬材料领域内的又一重大突破。美国的CBN工业生产始于1964年,随后,西德、日本、法国、英国等也相继加入了CBN生产竞争的行列。苏联于1960年研制成功CBN,1964年开始生产并用于刀具,目前CBN产量居世界第一位,约占世界总产量的一半。

目前CBN世界总产量的确切数字尚未见报道。据“IDR”1988年第3期报道,CBN每年以 $15\sim 20\%$ 的速度增长,据此推测其总产量为 $3000\sim 3500$ 万克拉。日本专家预言,世界CBN的消耗量将达到金刚产量的三分之一。1988年人造金刚石产量已突破5亿克拉,可见CBN的发展前景是广阔的。

CBN合成工艺

氮化硼有3种变体:立方氮化硼(CBN)、

六方氮化硼 (HBN) 和纤锌矿状氮化硼 (WBN)。

CBN又称纤锌矿状氮化硼, 等轴晶系, 四面体结构, 四配位相, 属高压相。

HBN又称石墨状氮化硼, 六方晶系, 鳞片状结构, 三配位相, 属低压相。

WBN为六方晶系, 呈锥状、短柱状、板状, 属高密度相, 是低温、高压下合成的。高温、高压下WBN转化为CBN。

另外还有菱形氮化硼 (RBN)。

1. 优化温度、压力参数, 提高CBN转化率

由单相形态或是多相形态向CBN转化, 对温度和压力参数的要求是不同的。例如, 由HBN向CBN转化所需的活性能, 要比WBN向CBN转化少3倍。在7GPa、1600~1700℃温度下, HBN→CBN和WBN→CBN转化积极。随着温度升高, HBN比WBN更容易转化为CBN。而在8GPa、低温下, WBN向CBN转化比较积极。

另据介绍, 两次升压对提高CBN转化率有益。据称, 日本CBN的转化率已达70%。

2. 严格控制HBN质量, 检测杂质含量

HBN原粉的杂质含量及成分, 对向CBN转化的速度及其质量有很大影响。为严格控制杂质含量及成分, 有关国家还颁布了各自的标准。例如, 有的要求HBN中的Mg、Ca、Si、Al、Fe、Cu、C每种元素不得超过0.03%; 有的要求W、Mn、Ti、Cu、C、Si、Al各不得超过0.07%。

检测HBN和CBN的相态、杂质成分及含量, 通常采用中子活化分析、等离子射谱分析、X衍射光谱分析, 以及电子扫描显微镜等手段。

3. 正确选择金属触媒

金属触媒的作用是降低转化过程的活性能, 松动HBN的热稳定晶格, 促使化学键改变。

国外合成CBN采用的金属触媒, 一般是元素周期表中Ia、IIa、IIIa、IVa和Va的Li、Mg、Ca、Al、Si、Sn、Sb及其氮化物、硼化物、氢化物。CBN的粒度、硬度和颜色因触媒而异。

CBN聚晶复合片合成工艺

目前, CBN主要以聚晶或聚晶复合片(PCBN)的形式广泛用于工业领域。苏联有两类CBN: 一类CBN占85~95%; 另一类CBN占75%。美国CBN聚晶中CBN占90~95%; 日本住友和东芝公司CBN占60%。其余为各种粘结剂。压力为5.5~6.0MPa, 温度1300℃。

据悉, 镍钛合金易与CBN作用, 所生聚晶坚硬, 所用CBN粒度5~40μm, 烧结温度为镍钛的熔化温度。试验证明, 镍钛合金中增加钛的含量, 可提高工具的切削强度, 但过多又会使CBN变脆、容易断裂。通常聚晶料中CBN粉(粒度5~10μm)占60重量%, 镍钛粘结剂占40重量%。镍钛合金中的锰含量以45%为宜。增大CBN的粒度并不能提高工具强度, 却提高了材料的成本。

苏联新研制的БПК型CBN聚晶复合材料(CBN坚固的骨架切削层+硬质合金底片)用的是陶瓷结合剂, 抗弯强度400~470MPa, 导热性80W/cm·k, 在空气中的热稳定性1200℃。

据介绍, 铝可阻止CBN再结晶而引起的破坏, 加铝活性剂的CBN, 其强度比CBN聚晶体的强度高得多。

1. 关于CBN聚晶的裂纹问题

PCBN的强度与其中的裂纹有关, 不同型号PCBN的使用寿命相差悬殊。

研究断口查明, 苏联的Эльбор为典型的横贯结晶破坏, 而Гексанит为晶粒间破坏。前者为100%CBN聚晶, 没有微裂纹形成, 加压到极限水平(3.8~4.2MPa/m^{1/2})材料突然破坏。看来高的晶粒间强度可阻止

大裂隙发育。

Гексанит为多相BN聚晶:

第一种: WBN80~90%	} + HBN < 1%
CBN10~20%	
第二种: WBN40~50%	
CBN50~60%	
第三种: WBN5~10%	
CBN90~95%	

经声波发射法检测, 第一种声波活动范围最小, 加压到 $4.1\text{MPa}/\text{m}^{1/2}$, 脉冲痕迹接近破坏性破坏。第二种声波活动范围最大, 形成大量微裂隙, 裂隙峰部应力降低。据认为, 裂隙生长于亚临界应力状态(临界值为 $7.6\text{MPa}/\text{m}^{1/2}$)。第三种基本上是由CBN组成的聚晶, 在小范围内有声波脉冲痕迹断续出现, 加压到 5.8MPa 完全破坏。可见, 两相成分比例不同的Гексанит, 由于微裂隙的生成特点, 其最大压力值也有所不同。

据介绍, HBN占7重量%以上时, 浸润性变差, 这与相的化学活性和粗度结构有关。由于HBN在聚晶中粘结性差, 在金属熔体浸润时会轻度裂开, 出现微量渗入、渗出现象。X射线结构分析查明, 有不到1%的CBN向HBN逆转化现象。如果聚晶含HBN7~9%, 则它在 $950\sim 1000^\circ\text{C}$ 时即被破坏。同时, WBN向HBN部分转化, 也会导致聚晶残样破坏。

2. 关于PCBN刀头在夹具上固定的问题

目前, PCBN已广泛应用于切削刀具。但由于它对焊接温度有特殊要求, 即 927°C 时浸润性差, 因此其切削刃很难焊接在刀具上。国外多采取在CBN表面涂镀金属衣(预金属化)来改善焊接浸润性。在PCBN上镀钛、钨、钽、钼、铬等金属层, 而以镀铬与焊料结合最牢固, 而且抗氧化, 也比较难熔。

PCBN金属化后, 可借助于真空或高频焊接法, 用铜将其焊在夹具上, 焊接强度不

低于 120MPa 。镀衣PCBN工具的寿命, 通常为硬质合金(T15K6)工具的20~30倍。

各国CBN产品及其使用情况

目前, 美国G.E.公司的CBN有7种产品, 注册商标BoRaZon, 即BoRaZonCBN I、II、500、510、550、560和570。BZn I为黑色, 适于电镀及玻璃粘结剂, 也可以使用树脂和金属粘结剂。BZn II为BZn I的镀镍产品。BZn500为琥珀色, 最适于电镀, 也可用金属或玻璃粘结剂。BZn510为BZn500的镀钛产品。BZn550、560和570均为20/30目的粗颗粒, 性脆自锐性好, 即使温升达到 1200°C 仍能保持原有特性。

英国DeBeers公司的CBN有5种产品, 注册商标ABN, 即ABN300、360、600、615和660。ABN300为琥珀色, ABN360为ABN300的镀镍产品。ABN600为黑色, 最粗粒可达20/30美国目。ABN615为金属镀衣CBN, 最粗粒为60/70美国目, 适于玻璃陶瓷粘结剂。ABN660为镀镍60重量%的CBN, 最粗粒为60/70美国目, 强度高, 可做优质磨具。

苏联CBN有两个系列, 注册商标为Эльбор和Кубонит。

PCBN产品, G.E.公司的注册商标有Compat。DeBeers公司的注册商标是Ambrite和Ambrazite。苏联的产品有两大类: 一类含CBN(或WBN)85~95%, 包括Эльбор-р、Бельбор、Иснит、Гексанит-р和ЛТНБ等; 第二类含CBN(或WBN)75%, 包括K05等。苏联还有一种CBN与金刚石的混合聚晶——Дисмит, 系由20~50%人造金刚石细粉和80~75%CBN以及金属粘结剂在高温高压下烧结而成, 其热稳定性和化学稳定性好, 冲击韧性大, 硬度高。苏联的另一种新产品叫Теплонит, 是一种CBN基的高欧姆聚晶材料, 室温下导热性达 $400\text{W}/\text{m}\cdot\text{k}$, 可用作导热元件。

CBN的主要用途是:

1. 制作磨具。CBN砂轮的粘结剂有树脂、陶瓷和金属。树脂和陶瓷中可加入各种添加剂,以改善其性能,如碳化硼、铁粉、刚玉粉和硫酸钡等。

砂轮用CBN一般都镀有金属层(镍、铜、钛、银等),镀层金属量通常为磨料重量的40~60%。

CBN砂轮磨削铁件不产生化学亲和力,磨削性能稳定,加工精度高。砂轮磨损少,不需修正或更换,其寿命为普通砂轮的30~60倍。磨削效率高。西德产砂轮转速为100 m/s,冷却剂用油、水加化学剂,不污染环境。瑞士自动出屑磨床,最大转速1500/min。

用BZn砂轮加工单件,可降低费用40%。干磨速度17~25 m/s,湿磨可达28~33 m/s。冷却剂为乳化油,其浓度为2~10%。研磨用冷却剂是硫化纯油。

2. 制作刀具。CBN在工业生产上的应用,给车床加工带来革命性的变化(见表)。

年 份	刀 具 材 质	切 削 速 度 (m/min)
1923	高速钢	>10
1932	镀层高速钢	
1965	碳化钨 镀层碳化钨	<100 >200
1972	陶瓷金属	300~700
1974	金刚石/CBN	1800

切削速度加快引起的刃口温度上升,会使大部分刀具被损坏,如用碳化钨刀具切削

钢件,刀尖温度达到650℃时,其硬度将由17GPa降到10GPa。镀TiC的碳化钨刀具,硬度维持在20GPa,镀上陶瓷可保持在24GPa。CBN在1000℃时仍保持相当高的强度和硬度,不会氧化,也不与铁、钛、镍等产生化学亲和作用。

3. 制做地质钻头。苏联产的地质钻头,所用CBN与金刚石的用量为1:3。用Эльбор制做的ЛКР型钻头,直径为59、76和93mm,钻头唇面上分别设计7个、9个和12个扇形块,每块镶有3个底刃和2个侧刃圆柱体Эльбор-р。切刃直径和高度均为4mm。这种钻头适于钻进Ⅷ~Ⅺ级岩石,如含铁石英岩,其机械钻速比金刚石钻头高1~2倍。

用Эльбор制做的КРК型钻头,为使其有效地刻取岩石,其切削件与唇面倾角为130°,切削刃出露量1.5mm。它采用МКВ-20型低温胎体,用热压法烧结而成。以后又改用低温合金(Cu78%、Sn20%、Mn2%),在950~970℃温度下,用浸渍法制做。

苏联产的ЛКН型孕镶钻头镶有20~150粒/克拉Эльбор-р碎粒,在980℃温度下热压而成,烧结时间2~3分钟,粘结金属为МКВ-20。

以上是根据国外文献资料初步归纳的CBN的研制、生产和工业应用的若干情况,目的是为国内同行提供一些信息,启迪思路,不断提高这一新型超硬材料的质量,开发新产品,扩大其应用领域。

The Superhard Material-Cubic Boron Nitride: Its Development and Application

Yang Zhida

Based upon the materials at home and abroad gathered, the author gives a summary account in this paper on the performance, the historical development, production circumstance and the synthetic technology of cubic boron nitride. The types of cubic boron nitride products made in other countries and thier applications are described respectively. The stress of discussion is focused on the prospects of application of cubic boron nitride to geological drilling bit manufacture.