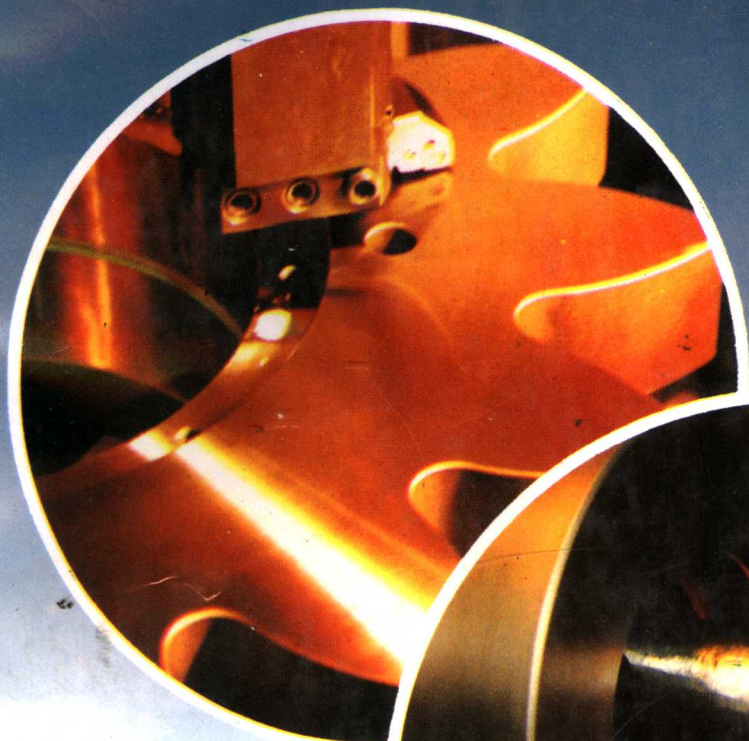


# 立方氮化硼 合成与应用

王光祖 李刚 张相法

C  
B  
N



河南科学技术出版社

LIFANGDANHUA  
PENG  
HECHENG  
YUYINGYONG

# 立方氮化硼合成与应用

王光祖 李 刚 张相法

江苏工业学院图书馆  
藏书章

河南科学技术出版社

(豫)新登字 02 号

### 内容简介

本书详细地介绍了立方氮化硼的合成条件和工艺方法;讨论了影响立方氮化硼合成的因素;例举了国内外立方氮化硼工具的应用实例。

本书可供从事超硬材料专业的工程技术人员、生产人员、教师和学生参考,亦可供从事机械加工领域的工程技术人员和生产人员阅读。

### 立方氮化硼合成与应用

王光祖 李 刚 张相法

责任编辑 刘 嘉

河南科学技术出版社出版发行

(郑州市农业路73号)

河南黄河水利委员会印刷厂印刷

787×1092毫米 16开本 11.75印张 295千字

1995年10月第1版 1995年10月第1次印刷

印数:1—3230册

ISBN 7-5349-1790-5/G·454

定 价:17.60元

## 前 言

立方氮化硼是继人造金刚石问世后出现的又一种新型高新技术产品。由于它具有高的硬度、高的热稳定性和高的化学惰性,以及良好的透红外性和较宽的禁带宽度等优异性能,所以,在工业发达国家中它不仅作为工程材料已得到广泛的应用,并取得明显的经济效益,而且被视为一种具有潜在发展前景的功能材料。

立方氮化硼的出现促使磨削技术的第二次飞跃,大量事实还证明其刀具基本符合当今刀具发展的主要方向。可见,扩大立方氮化硼磨具、刀具的开发、生产和应用,是促使机械加工技术进步的重要举措。笔者认为,国外立方氮化硼之所以发展很快,是与他们掌握了先进的制造工艺技术和在应用技术研究推广工作方面所取得的卓有成效的成果密切相关。我国立方氮化硼的发展速度是不理想的,生产技术的总体水平不高,与国外比较存在着较大的差距,具体表现在产品品种和质量,特别是应用推广等方面。

为推动我国立方氮化硼晶体生长技术水平的提高和拓宽应用领域,加快应用步伐,我们着手编写了《立方氮化硼合成与应用》一书。在编写过程中查阅了大量的文献资料,力求全面地、系统地反映立方氮化硼晶体生长和应用技术的最新成果,并结合自己在科研和生产实践中的经验和体会,把立方氮化硼基础理论和应用技术汇集于一体,以飨读者。由于作者的水平有限,书中难免出现这样或那样的错误和不妥之处,殷切期望广大读者提出宝贵意见,以便修正。

本书能得以出版,应衷心感谢航天工业总公司七八〇三厂、核工业华东金鼎钻石总公司、湖南飞碟超硬材料机械总厂、营口鑫利金刚石工业有限公司、湖南三一集团材料工业有限公司、河南九华科技实业有限公司等行业同仁的热情关怀和赞助。

作 者

1995. 6

# 目 录

|                       |      |
|-----------------------|------|
| 前 言                   |      |
| 绪 论                   | (1)  |
| 第一章 氮化硼的结构和性质         | (3)  |
| 第一节 六方氮化硼和菱方氮化硼的结构    | (3)  |
| 第二节 立方氮化硼与纤锌矿氮化硼的结构   | (4)  |
| 第三节 立方氮化硼的性质          | (6)  |
| 第四节 立方氮化硼产品品种特性       | (9)  |
| 第二章 立方氮化硼静态高压触媒合成方法   | (15) |
| 第一节 六方与立方氮化硼平衡曲线及结构转变 | (15) |
| 第二节 合成工艺              | (21) |
| 第三节 合成参数              | (22) |
| 第四节 立方氮化硼的提纯          | (23) |
| 第三章 静态高压合成法的条件        | (25) |
| 第一节 高压高温装置            | (25) |
| 第二节 硬质合金顶砧与压缸         | (27) |
| 第三节 传压介质              | (30) |
| 第四章 原料                | (34) |
| 第一节 六方氮化硼的制备          | (34) |
| 第二节 菱方氮化硼的制造方法        | (37) |
| 第三节 触媒                | (38) |
| 第五章 静态高压触媒法的影响因素      | (43) |
| 第一节 六方氮化硼的影响          | (43) |
| 第二节 不同触媒的影响           | (51) |
| 第三节 添加物的影响            | (56) |
| 第六章 冲击压缩法合成氮化硼        | (64) |
| 第一节 冲击压缩法             | (64) |
| 第二节 产生激波的装置           | (67) |
| 第三节 冲击压缩法合成氮化硼        | (68) |
| 第七章 立方氮化硼大单晶的培育       | (70) |

|      |                              |       |
|------|------------------------------|-------|
| 第一节  | 温度梯度法和晶种法在高温高压合成中的应用 .....   | (71)  |
| 第二节  | 用温度梯度—晶种法合成大颗粒立方氮化硼单晶体 ..... | (73)  |
| 第八章  | 立方氮化硼薄膜 .....                | (78)  |
| 第一节  | 薄膜制备技术概述 .....               | (78)  |
| 第二节  | CVD 法制备氮化硼薄膜 .....           | (80)  |
| 第三节  | PVD 法合成氮化硼薄膜 .....           | (86)  |
| 第九章  | 多晶立方氮化硼的制造 .....             | (91)  |
| 第一节  | 微晶立方氮化硼 .....                | (91)  |
| 第二节  | 立方氮化硼聚晶 .....                | (92)  |
| 第三节  | 立方氮化硼复合体 .....               | (100) |
| 第十章  | 立方氮化硼磨具和刀具 .....             | (103) |
| 第一节  | 立方氮化硼磨具 .....                | (103) |
| 第二节  | 立方氮化硼刀具 .....                | (109) |
| 第三节  | 国外立方氮化硼工具应用特点 .....          | (115) |
| 第十一章 | 陶瓷结合剂磨具应用 .....              | (122) |
| 第十二章 | 金属结合剂磨具应用 .....              | (137) |
| 第十三章 | 立方氮化硼磨具的其它磨削用途 .....         | (143) |
| 第十四章 | 立方氮化硼刀具的应用 .....             | (151) |
| 附录一  | 立方氮化硼技术条件 .....              | (169) |
| 补充件  | 微粉的氮化硼含量测定方法 .....           | (173) |
| 附录二  | 人造金刚石或立方氮化硼冲击韧性测定方法 .....    | (175) |
| 补充件  | 逼近系数 .....                   | (177) |
| 参考文献 | .....                        | (179) |

## 绪 论

立方氮化硼是继人造金刚石问世之后,于1957年,美国通用电气公司的 R. H. Wentorf 以六方氮化硼为原料,有碱金属或碱土金属以及它们的氮化物参与,在静态超高压高温条件下首先合成出的高新技术产品。30多年来,各国研究者对立方氮化硼的合成方法(包括动态高压合成法,低压气相生长法)及其机制,立方氮化硼晶体性能及其应用等技术问题进行了广泛、深入的探讨,并获得了长足进展。美国通用电气公司、前苏联、英国 De Beers 公司、日本等都有了系列产品。我国于1966年试制成功立方氮化硼,近年来国内科技工作者对合成立方氮化硼的两个基础材料——六方氮化硼和触媒与立方氮化硼晶体生长关系开展了较系统的、深入的研究,从而使立方氮化硼晶体生长技术水平取得了突破性进展。用新型触媒合成出了高品级的琥珀色、棕色、黑色立方氮化硼,从而结束了我国立方氮化硼发展中长期以来徘徊不前的局面,为立方氮化硼制品的开发提供了必要条件。

立方氮化硼自问世以来,产量每年增长率在15%以上,销量的增长几乎与之同步(图1),这主要是由立方氮化硼材料的性能和用途决定的。立方氮化硼最广泛地应用于黑色金属加工领域,使机械加工在实现高精、高效、节能及自动化方面向前迈进了一大步,因而国外把立方氮化硼定为重点发展和普及的重要材料,甚至认为“立方氮化硼的出现导致了磨削技术的革命”。确实,立方氮化硼的出现给机械加工业带来了巨大的利益,大量的应用结果表明,立方氮化硼在加工黑色金属时硬度高,韧性大,耐磨性好,使用寿命长。加工中金属磨除率是金刚石的10倍,且被加工工件表面无裂纹、无烧伤,提高了工件的疲劳强度,耐用度也相应地提高几倍乃至数十倍,经济效益显著,综合加工成本可降低百分之几至十分之几。立方氮化硼热压烧结制品、电镀制品、珩磨油石、复合片、铰刀等已被广泛应用,解决了以前认为“极困难”的加工问题,使被加工产品的质量大幅度提高。

1974年, Sawaka 等人用爆炸法使六方氮化硼转变为纤锌矿氮化硼以来,至今用动态超高压法不仅可以合成纤锌矿氮化硼,而且也可合成立方氮化硼,动态超高压法设备简单、成本低,用该法合成的产品具有一定的实用价值。近年来,国内在这方面的实验研究也取得了可喜的进展。

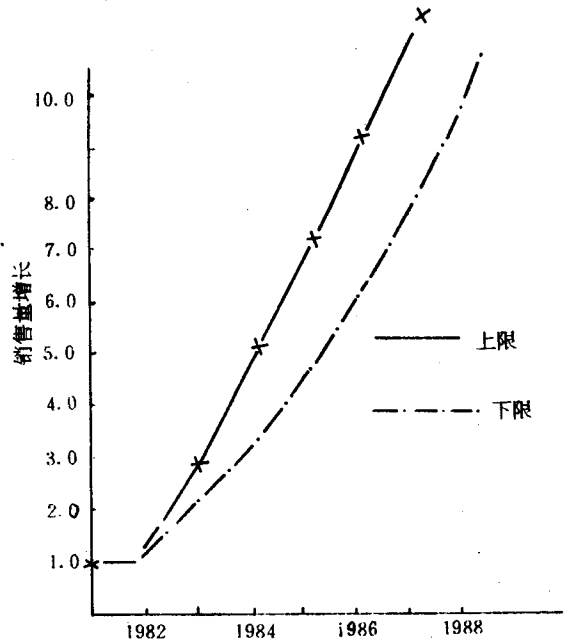


图1 80年代世界立方氮化硼销售量增长情况

自 1978 年以来,用类似合成金刚石薄膜的 PVD 法和 CVD 法,如离子蒸镀、激光蒸镀、溅射法、等离子化学反应法、微波等离子 CVD 法等合成了立方氮化硼薄膜,才使得立方氮化硼的优异热学、电学、光学和声学等性能在一系列高技术领域中的应用成为可能。开展立方氮化硼薄膜生长技术的研究是发展立方氮化硼的一个重要组成部分。

国外发达国家立方氮化硼发展很快,年耗用量增长率很高,这不仅与他们掌握了先进的制造工艺技术有关,而且还与他们在应用技术研究方面取得的卓越成效的成果密切相关。相比之下,国内则很不理想,1990 年国内立方氮化硼的产量只占金刚石产量的 2.5% 左右。那么,国外立方氮化硼的产量占金刚石产量的比例如何? 国外 70 年代中期平均占 5.4%,80 年代约占 30%,90 年代初国外专家估计立方氮化硼已占约 40%,由此来看,国内立方氮化硼的生产、消耗水平只相当于国外 70 年代(表 1)的水平。究其原因至少有这样三点:①对立方氮化硼这种新型材料缺乏必要的了解;②立方氮化硼制品的开发工作没有跟上;③应用技术的实验研究虽有开展,但广度和深度还不够。可喜的是,近几年来不少科研、生产单位已着手立方氮化硼的合成、工具制造、应用推广等工作,相信国内立方氮化硼在不久的将来将会有很大的发展。

表 1 70 年代某些国家金刚石与立方氮化硼构成比

| 国别        | 美 国  | 原苏联 | De Beers<br>系 统 | 日 本  | 西 德  | 法 国  | 平 均    |
|-----------|------|-----|-----------------|------|------|------|--------|
| 立方氮化硼/金刚石 | 1/40 | 1/8 | 1/20            | 1/40 | 1/17 | 1/25 | 1/18.5 |

# 第一章 氮化硼的结构和性质

氮化硼是由氮原子和硼原子所构成的晶体。化学组成为 43.6% 的硼和 56.4% 的氮, 具有四种不同的变体: 六方氮化硼(HBN)、菱方氮化硼(RBN)、立方氮化硼(CBN)和纤锌矿氮化硼(WBN)。

## 第一节 六方氮化硼和菱方氮化硼的结构

氮原子和硼原子采取不同杂化方式互相作用, 可形成不同结构的氮化硼晶体。当氮原子和硼原子以  $SP^2$  方式杂化后, 由于键角为  $120^\circ$ , 成键后形成与石墨类似的平面六角网状结构分子, 这种大的平面网状分子采取不同的空间堆垛方式后, 又可形成不同的结构——六方氮化硼(HBN)和菱方氮化硼(RBN)。

### 一、六方氮化硼

六方氮化硼具有与石墨类似的结构, 外观为白色, 因而有时也称该种氮化硼为类石墨氮化硼或白石墨。

六方氮化硼的结构如图 1-1 所示, 层状排列为  $AA'AA' \dots$  类型, 晶格常数  $a = 0.251 \pm 0.002 \text{ nm}$ ,  $c = 0.670 \pm 0.004 \text{ nm}$ , 密度  $\rho$  为  $2.25 \text{ g/cm}^3$ 。

六方氮化硼在空气中非常稳定, 能耐 2270K 高温, 在 3270K 时升华, 氮化硼具有良好的绝缘性、导热性和化学稳定性, 不溶于冷水, 水煮沸时水解非常缓慢并产生少量的硼酸和氢; 与弱酸和强碱在室温下均不反应, 微溶于热酸, 用熔融的氢氧化钠、氢氧化钾处理才能分解, 利用这一性质, 可以将立方氮化硼从六方氮化硼中分离出来。

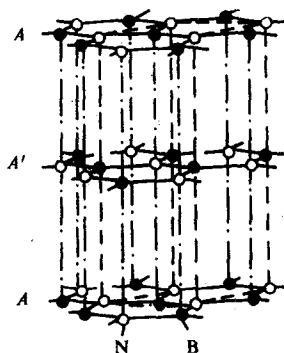


图 1-1 六方氮化硼

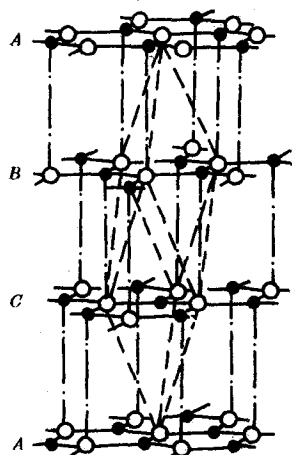


图 1-2 菱方氮化硼

## 二、菱方氮化硼

菱方氮化硼的结构如图 1-2 所示,层状排列为  $ABCABC \cdots$  类型,晶格常数  $a = 0.22556 \text{ nm}$ ,  $c = 0.4175 \text{ nm}$ , 密度  $\rho$  为  $2.25 \text{ g/cm}^3$ 。

菱方氮化硼具有与六方氮化硼相同的性质,不能用物理方法将其分开。菱方氮化硼层间的  $ABCABC \cdots$  排列更有利于向立方氮化硼转变,因而有人用菱方氮化硼在冲击压缩中直接得到了立方氮化硼。

表 1-1 六方氮化硼衍射数据

| $d(\text{nm})$ | $I/I_1$ | $d(\text{nm})$ | $I/I_1$ | $hkl$   |
|----------------|---------|----------------|---------|---------|
| 0.333          | 100     | 0.333          | 100     | 002     |
|                |         | 0.217          | 15      | 6       |
|                |         | 0.206          | 6       | 101     |
|                |         | 0.1817         | 13      | 102     |
| 0.217          | 15      | 0.1667         | 6       | 004     |
|                |         | 0.1552         | 1       | 103     |
|                |         | 0.1322         | 3       | 104     |
|                |         | 0.1252         | 6       | 110     |
| 0.182          | 13      | 0.1173         | 8       | 112     |
|                |         | 0.111          | 1       | 006     |
|                |         | 0.1086         | 1       | 200     |
|                |         | 0.1022         | 1       | 202     |
| 0.333          | 100     | 0.1001         | 5       | 114     |
|                |         | 0.0989         | 1       | 106     |
|                |         | 0.0910         | 1       | 204     |
|                |         | 0.083          | 5       | 008 116 |

## 第二节 立方氮化硼与纤锌矿氮化硼的结构

### 一、立方氮化硼

氮化硼晶体除有六方氮化硼和菱方氮化硼两种结构外,还有两种采取  $SP^3$  杂化后形成的类似金刚石结构的氮化硼,它们是具有闪锌矿结构的立方氮化硼和具有纤锌矿结构的六方氮化硼(WBN)。

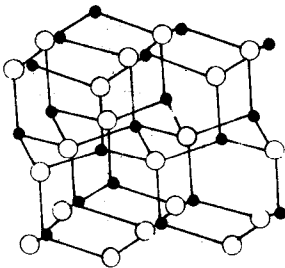


图 1-3 立方氮化硼

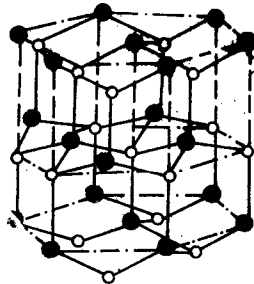


图 1-4 纤锌矿氮化硼

立方氮化硼具有类似金刚石的晶体结构(图 1-3),不仅晶格常数相近(金刚石为 0.3567 nm,立方氮化硼为 0.3615 nm),而且晶体中的结合键亦基本相同,即都是沿四面体杂化轨道形成的共价键,所不同的是金刚石中的结合纯属碳原子之间的共价键,而立方氮化硼晶体中的结合键则是硼、氮异类原子间的共价结合,此外尚有一定的弱离子键。在理想的立方氮化硼晶格中,所有四个 B-N 键的键长彼此皆相等(0.157 nm),键与键间的夹角为  $109^{\circ}5'$ 。

立方氮化硼晶体每一层是按紧密球堆积的原则构成的,且是同类原子所组成的,由硼原子构成的单层与由氮原子构成的单层相互交替。立方氮化硼格子具有  $aa'bb'cc'aa'bb'$  的连续层堆垛。它的晶格常数为  $0.3615 \pm 0.0001$  nm,密度为  $3.48\text{g/cm}^3$ 。

立方氮化硼最典型的几何形状是正四面体晶面和负四面体晶面的结合,常见的形态有:四面体、假八面体,假六角形(扁平的四面体),如图 1-5 所示。

根据立方氮化硼的 B、N 表面腐蚀的显微结构,四面体的立方氮化硼晶体可分为两种:一种是硼四面体,即四个表面是硼表面;另一种是氮四面体,即四个表面是氮表面。硼表面和氮表面的特征是不一样的。从立方氮化硼的 (111) 面的腐蚀图可看到,硼表面比较光滑,氮表面比较粗糙,至于为什么有这样的区别,目前还没有很好的解释。

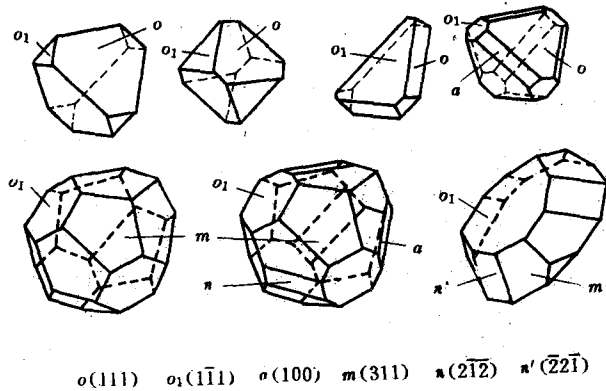


图 1-5 立方氮化硼单晶多面体

## 二、纤锌矿氮化硼

纤锌矿氮化硼属于六方晶体,其结构如图 1-4 所示。纤锌矿氮化硼和立方氮化硼的结构都是由成对的原子层组成的,一个平面是硼原子,另一个平面是氮原子。如果只看最近邻原子,不可能说出是立方结构还是六方结构,但远到次近邻原子时,就能区别它们的结构。这两种结构中相邻键长接近相等。纤锌矿氮化硼的晶格常数  $a = 0.255 \pm 0.002$  nm,  $c = 0.420 \pm 0.004$  nm,密度  $\rho$  为  $3.49 \pm 0.03\text{g/cm}^3$ 。

表 1-2 立方氮化硼和纤锌六方氮化硼的粉末 X 光衍射数据

|          | <i>hkl</i> | <i>d</i> <sub>测</sub> (nm) | <i>d</i> <sub>计</sub> (nm) | <i>d</i> <sub>测</sub> | <i>d</i> <sub>计</sub> |
|----------|------------|----------------------------|----------------------------|-----------------------|-----------------------|
| 立方<br>BN | 111        | 0.209                      | 0.209                      | s                     | 236                   |
|          | 200        | 0.181                      | 0.181                      | w                     | 10                    |
|          | 220        | 0.128                      | 0.128                      | m                     | 77                    |
|          | 311        | 0.1086                     | 0.109                      | mw                    | 47                    |
|          | 222        | ...                        | 0.1045                     | ...                   | 5                     |
|          | 400        | 0.0904                     | 0.0905                     | w                     | 20                    |
|          | 331        | 0.0832                     | 0.0831                     | w                     | 55                    |
| 六方<br>BN | 100        | 0.221                      | 0.221                      | ms                    | 39                    |
|          | 002        | 0.210                      | 0.210                      | m                     | 21                    |
|          | 101        | 0.196                      | 0.196                      | m                     | 27                    |
|          | 102        | 0.152                      | 0.152                      | mw                    | 27                    |
|          | 110        | 0.1275                     | 0.1276                     | mw                    | 25                    |
|          | 103        | 0.1185                     | 0.1183                     | m                     | 57                    |
|          | 200        | ...                        | 0.1104                     | —                     | 5                     |
|          | 112        | 0.109                      | 0.1091                     | mw                    | 40                    |

### 第三节 立方氮化硼的性质

#### 一、物理机械性质

1. 硬度 由图 1-6 可见,立方氮化硼的硬度仅次于金刚石,而比其它两种磨料  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{SiC}$  要高得多。

В·Б·щипило 等对添加硅合成的立方氮化硼晶体的某些性质进行了研究,指出,硅原子溶解到立方氮化硼晶格中导致其显微硬度、位错密度和密度的明显增加,以及晶格常数的减小。未添和添加硅合成的立方氮化硼显微硬度的变化值如表 1-3 所示。

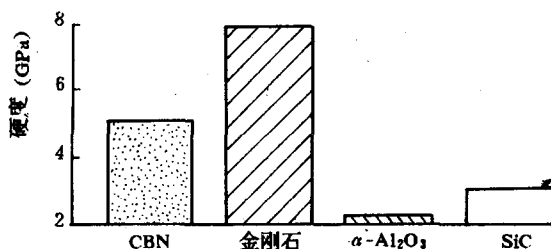


图 1-6. 琥珀色氮化硼与其它磨料硬度的比较

2. 强度 强度是立方氮化硼产品分级和评定其质量的重要指标。影响单晶强度的因素很多,包括应力状态的

特点、亚结构、尺寸、晶形、内部和表面存在的裂纹及其它缺陷等,在脆性状态中,单晶强度与结晶块的散射角大小成正比,而散射角是亚结构的重要特征之一。亚结构对立方氮化硼强度特性的影响研究表明,当块状晶体散射角增加到一定值( $1\sim 2.5^\circ$ )时,发现强度有提高的趋势。当散射角更大时,块状晶体强度明显地降到接近集合体的强度;复杂断层结构的块状单晶体具有最高的强度。对不同亚结构的立方氮化硼单晶机械强度进行试验,认为获得粗颗粒、高强度立方氮化硼所必需的条件是,块状晶体散射角的变化在  $1\sim 2.5^\circ$  的范围内。

表 1-3 立方氮化硼晶体显微硬度

| 立方氮化硼      | 合成参数  |         | 显微硬度<br>(Gpa) |
|------------|-------|---------|---------------|
|            | 温度(K) | 时间(min) |               |
| 未添硅        | 2220  | 5       | 64.9          |
|            | 2150  | 15      | 67.4          |
|            | 2070  | 30      | 72.8          |
| 添 0.5wt%Si | 2170  | 30      | 78.0          |
| 添 3.0wt%Si | 2170  | 10      | 72.3          |
|            | 2070  | 30      | 78.8          |
|            | 2250  | 15      | 76.0          |

3. 弹性模量( $\text{N/m}^2$ )  $C_{11}$  为  $71.2 \times 10^{10}$  (由  $C_{11}/C_0$  计算值),  $C_{12}$  为  $\sim 8 \times 10^{10}$  (估计值),  $C_{44}$  为  $33.4 \times 10^{10}$  (由  $C_{44}/C_0$  计算值),  $K$  (体积模量)  $= \frac{C_{11} + 2C_{12}}{3} \approx 29 \times 10^{10}$ 。

4. 压缩率( $\text{cm}^2/\text{N}$ )  $(0.24 \sim 0.37) \times 10^{-17}$ ,  $0.34 \times 10^{-17}$  (从弹性模量计算的)。

5. 位错迁移温度  $> 1570\text{K}$ 。

6. 声子波谱( $\text{cm}^{-1}\text{meV}$ )

|      |             |      |       |
|------|-------------|------|-------|
| 光学纵波 | 1304(161.6) | 拉曼光谱 | 多晶氮化硼 |
| 光学纵波 | 1304(166)   | 红外反射 | 多晶复合体 |

|      |             |      |        |
|------|-------------|------|--------|
| 光学纵波 | 1365(169)   | 红外透射 | 粉末在丙酮中 |
| 光学横波 | 1056(130.9) | 拉曼光谱 | 光学横波   |
|      | 1065(132)   | 红外反射 |        |
| 光学横波 | 1075(133)   | 红外透射 | 粉末     |
| 音响纵波 | 685(85)     | 红外透射 | 单晶     |
| 音响横波 | 348(43)     | 红外透射 | 单晶     |
| 中心频率 | 1175(145.7) | 红外透射 |        |

## 二、光学性质

立方氮化硼的光学性质研究得很少,简单介绍如下。

1. 颜色 无色(稀少),通常为黄色(琥珀色、蜂蜜色、黄棕色),还有橘色、黑色(B掺杂)、褐色和深蓝色(Be掺杂)。

2. 色散( $n_{\lambda_1} - n_{\lambda_2}$ ) 687 nm ~ 397 nm 687 nm ~ 430.8 nm 656.3 nm ~ 486.1 nm

红外和紫外光谱峰在 $\approx 9.1\mu\text{m}$ 处。

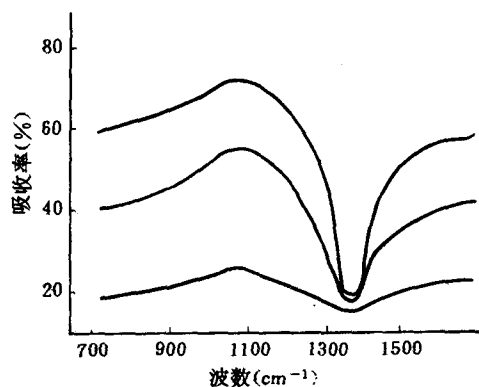


图 1-7 在浓度不同的丙酮中 CBN 的透射光谱

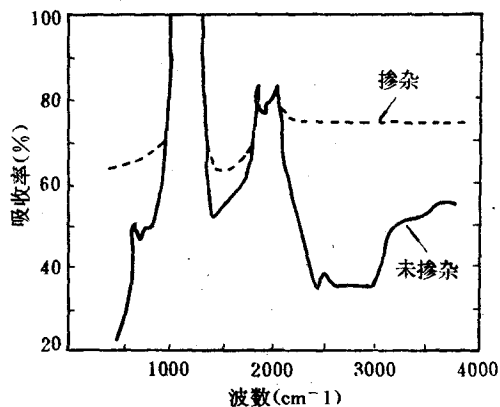


图 1-8 单晶 CBN 的吸收

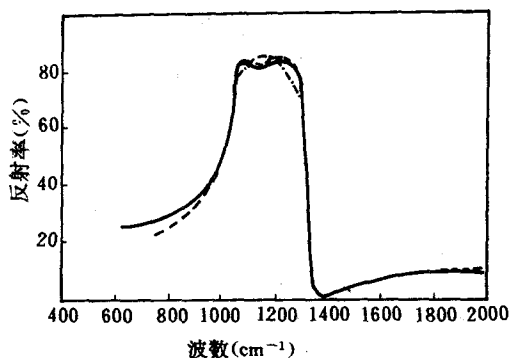


图 1-9 不同条件下 CBN 的反射

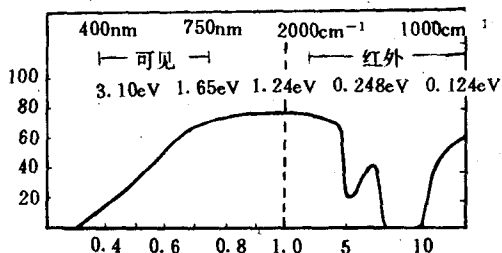


图 1-10 单晶 CBN(黄色无掺杂)的透射光谱

## 三、电磁性质

1. 电阻率( $\Omega \cdot \text{cm}$ )  $p$  型(Be掺杂)为  $10^2 \sim 10^4$ , 导电激活能为 0.19~0.23 eV;  $n$  型

(B、S、Si、CN 掺杂)当  $10^3 \sim 10^7$ , 导电激活能  $0.05 \sim 0.41 \text{ eV}$ 。

$10^{10}$  (无掺杂), 从 298K 升到 773K 无掺杂的黄色晶体的电阻从  $10^{10} \Omega$  降低到  $10^7 \Omega$  (电阻的降低伴随颜色的变化)。

2. 介电常数  $\epsilon_0 = 7.1, \epsilon_\infty = 4.5 (n = 2.117; n^2 = 4.48)$ 。

立方氮化硼的空间群因为是没有对称中心的  $F\bar{4}3m$ , 所以显示压电性, 推定压电系数  $d_{14} = 0.843 \times 10^{-12} \text{ C/N}$ , 机电耦合系数  $K_{14} = 0.14$ 。如果利用立方氮化硼作为压电半导体, 可能会在超声波大和光高次谐波方面引起关注。

Philip, Taft 和 Chrenko 等根据反射光谱的测定, 估计立方氮化硼的频带宽度约  $8 \text{ eV}$ , 此值比金刚石的频带宽度 ( $5.47 \text{ eV}$ ) 大, 但与 Si, AlP, Ge 和 GaAs, 以及 Sn 和 In, Sb 各频带宽度大小一样的。

3. 磁化率 研究表明, 立方氮化硼具有弱的铁磁性, 如图 1-11 和图 1-12 所示。

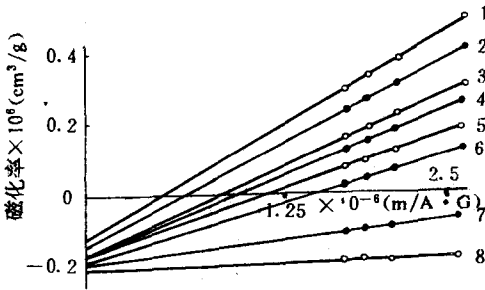


图 1-11 在 670K (○) 和 1370K (●) 下退火试样的磁化率, 在 281K (1)、290K (2)、394K (3)、391K (4)、424K (5)、425K (6)、460K (7) 和 490K (8) 温度下测得的磁场强度的倒数函数

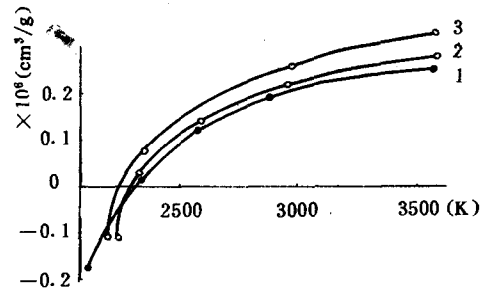


图 1-12 在 870K (1)、1020K (2) 和 1220K (3) 下退火试样磁化率与温度的关系

#### 四、热(力)学性质

1. 比热 图 1-13 所示数据是恒压下测得的室温至 1473K 的立方氮化硼的比热。

2. 德拜温度 (K) 1700K 是由红外光谱测得的。

1900K 是根据  $\theta_D(0) = \left( \frac{4.19 \times 10^{-8}}{\sqrt{a^3 M}} \right) G$  所计算的。

式中,  $a$  为立方氮化硼的晶格常数, 为  $0.3615 \text{ nm}$ ,  $M$  为立方氮化硼原子量的平均值  $12.42$ ,  $G = \sqrt{C_{11}/C_0}$ 。

3. 线热膨胀  $\alpha (\text{K}^{-1})$  热膨胀系数在不同温度下不同, 如为  $4.80 \times 10^{-6}$  (703K);  $4.30 \times 10^{-6}$ , (973K);  $5.60 \times 10^{-6}$  (1173K);  $5.80 \times 10^{-6}$ , (1433K)。

4. 热稳定性 (<1 大气压)

(1) 在空气、氧气中: 常温至 1573K 时,  $\text{B}_2\text{O}_3$  保护层能阻止进一步的氧化; 1673K 时没有转变为六方的结构。

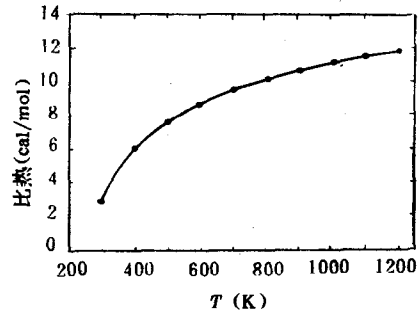


图 1-13 立方氮化硼的比热

(2)在氮气中:在 1525K 下加热 12 小时少量转变为六方结构。

(3)在真空中( $10^{-7}$ 托):转变为六方结构的临界温度为 1773~1873K。

高压下(5.0~6.0GPa)强脉冲加热,转变为六方结构 BN 的临界温度为 3400~3500K。

5. 熔点(在三相点) 10.5GPa 时,约 3500K。

## 五、化学性质

### (一) 立方氮化硼的氧化过程

由图 1-14 曲线分析得知,微粉重量变化分若干阶段进行。第一阶段(I 区段),由于加热到 573K,重量减少 0.3%,显然与微粉吸附的物质解吸有关。第二阶段(II 区段)表明,在 573~973K 的范围内,被氧化的微粉的重量变化。在这个阶段氧化表现出化学作用的特征是典型的,可用反应式表达为: $2\text{BN} + \frac{3}{2}\text{O}_2 = \text{B}_2\text{O}_3 + \text{N}_2 \uparrow$ 。微粉氧化的第四阶段起始于 1273K(IV 区段),在此阶段氧化的高速与微粉颗粒分裂所引起的氧化表面的更新有关。

温度和维持时间的进一步提高和延长,导致了立方氮化硼微粉的第五阶段(V 区段)的发生。在第五阶段中, $\text{B}_2\text{O}_3$  的蒸发速度超过其形成的速度,因而,氧通过氧化硼层的迁移更加激烈,整个过程加速进行,这点已被氧化的试样的重量明显降低所证明。

### (二) 立方氮化硼与一些元素的化学作用

立方氮化硼与铁、碳没有明显的亲和力,因此决定着它在磨削钢时是十分有价值的。

立方氮化硼与一些元素的化学作用如下:Mo 在  $10^{-4}$ mm 真空中,约 1630K 时与立方氮化硼反应。Ni 在  $10^{-4}$ mm 真空中,1630K 时湿润立方氮化硼。Fe、Ni、Co 在氮气中,1620~1670K 时开始与立方氮化硼反应。Fe、Ni、Co 在  $10^{-5}$ mm 真空中,湿润六方氮化硼。含有 Al 的 Fe 或 Ni 基合金,1520~1570K 时与立方氮化硼反应。Al 在  $10^{-5}$ mm 真空中,1320K 时与立方氮化硼和六方氮化硼产生明显的湿润和反应。Si 在  $10^{-5}$ mm 真空中,1770K 时湿润立方氮化硼。Cu、Ag、Au、Ga、In、Ge、Sn 在  $10^{-5}$ mm 真空中,1370K 时不湿润立方氮化硼或六方氮化硼,湿润功为  $(0.6 \sim 3.5) \times 10^{-5} \text{J/cm}^2$ 。Fe、Co、Ni、Si 在  $10^{-5}$ mm 真空中,1550℃时湿润六方氮化硼,湿润功为  $(1.0 \sim 3.5) \times 10^{-4} \text{J/cm}^2$ 。

B 在 2470K 时不湿润六方氮化硼,添加 0.1~1%Ti 或 Cr,湿润性增加。

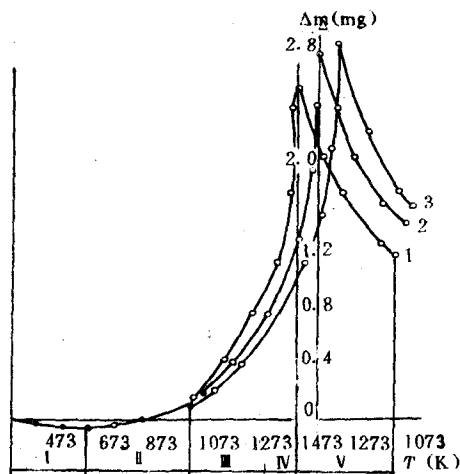


图 1-14 在不同的分压 [ $6.7 \times 10^1$  (1),  $6.7 \times 10^3$  (2) 和  $2.0 \times 10^4$  Pa] 下加热和冷却时,被氧化的立方氮化硼微粉重量变化与温度的关系

## 第四节 立方氮化硼产品品种特性

自 1957 年 R. H. Wentorf 用六方氮化硼为原料,在碱金属或碱土金属或它们的氮化物参与下,通过超高压高温成功地制得立方氮化硼以来,立方氮化硼已有了很大的发展,美国、前苏

联和 De Beers 公司都有系列产品。本节将对这些国家(或公司)的产品及其特性和应用等问题做一概述。

一、美国 G. E 公司的立方氮化硼产品及其特性

立方氮化硼是美国的 G. E 公司研制成功的,生产技术水平也很高,产品如表 1-4 所示

表 1-4 Borazon CBN 系列产品

| Borazon CBN 产品 | 结 合 剂    | 特 征            | 应 用                                                              |
|----------------|----------|----------------|------------------------------------------------------------------|
| I 型            | 金属、陶瓷、电镀 | 中等脆性、等积形晶体     | 精密磨削工具、模具钢、超级高温合金, 不锈钢以及其它淬硬合金钢                                  |
| I 型            | 树 脂      | 镀金属衣的 I 型晶体    |                                                                  |
| 500            | 电 镀      | 韧性的块状晶体        |                                                                  |
| 510            | 金属、陶瓷    | 特殊表面处理的 500 晶体 | 精密磨削硬质和软质铁基合金和铸铁                                                 |
| 550            | 金属、陶瓷    | 特韧的微晶结构        | 适宜对淬硬的和软质的铁基材料进行精密磨削和用超硬磨料进行加工而又要求砂轮特别细长的场合。最适宜于需要磨料晶体具有高热韧性的结合剂 |
| 560            | 树 脂      | 金属镀覆的 550 晶体   |                                                                  |
| 570            | 电 镀      | 特韧的可镀的 550 晶体  |                                                                  |
| 微粉             | 电镀、金属、陶瓷 | 中等脆性的块状晶体,未镀覆  | 对工具钢、模具钢、不锈钢以及其它淬硬合金钢进行抛光、研磨和精磨                                  |
| I 型            | 树 脂      | 金属镀覆           |                                                                  |

表 1-5 Borazon CBN 的磨料粒度

| Borazon CBN 产 品 | 18 /20        | 20 /30 | 30 /40 | 40 /50 | 40 /60 | 50 /60 | 60 /80 | 100 /120 | 120 /140 | 140 /170 | 170 /200 | 200 /220 | 230 /270 | 270 /325 | 325 /400 |
|-----------------|---------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| I 和 I 型         |               |        |        |        | ×      |        | ×      | ×        | ×        | ×        | ×        | ×        | ×        | ×        | ×        |
| 500 和 510       |               |        |        |        |        |        | ×      | ×        | ×        | ×        | ×        | ×        | ×        | ×        | ×        |
| 500,560,570     |               | ×      | ×      | ×      |        | ×      | ×      | ×        | ×        | ×        | ×        |          |          |          |          |
| I 型微粉           | 9,15,30,45 四种 |        |        |        |        |        |        |          |          |          |          |          |          |          |          |
| I 型微粉           | 15,30,45 三种   |        |        |        |        |        |        |          |          |          |          |          |          |          |          |

1969 年生产出两个基本品种、四个牌号的磨料,即 CBN I、CBN I、CBN500 和 CBN510。1981 年又增加了三个新牌号,即 CBN550、CBN560 和 CBN570,使产品达到 7 个。

值得指出的是,CBN550、CBN560 和 CBN570 与以前的产品不同,有高的脆性,工作时能保持新的切削刃,如图 1-15 所示。用这些材料制造的砂轮具有磨损小,生产率高,不需要修整即能在工作过程中自锐的特点。新牌号的立方氮化硼具有高的机械强度,加热到近 1473K 时其强度仍保持不变。它们对 Fe、Ni、Co 的化学稳定性高于金刚石,新牌号的立方氮化硼微粒是由很多晶体形状不规则的微米级颗粒所构成的 20/30~140/170(US mesh)的多晶体。微晶立方氮化硼与立方氮化硼单晶的区别在于,不仅可用于硬质难磨材料的加工,而且可用于较软(HRC<50)材料的加工。新牌号立方氮化硼因其制造工艺与性能的不同,所以应用范围也不同。

CBN500 是一种具有韧性、等积形的晶体,耐磨性高,抗裂能力强,热稳定性高达 1170~1270K。

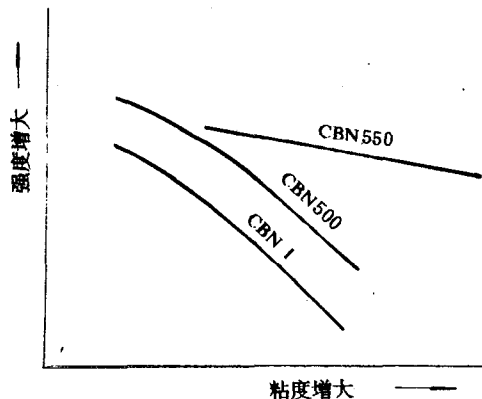


图 1-15 粒度与强度的关系

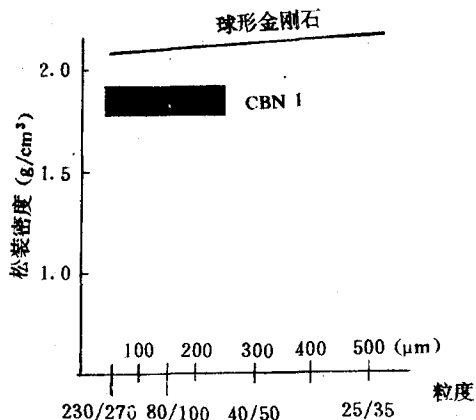


图 1-16 CBN I 型的松装密度

CBN550 是一种晶形不规则的微晶结构,无解理晶面,强度高,在高达 1470K 的温度下其强度保持不变。

松装密度可作为衡量颗粒形状的尺度。CBN I 型的松装密度如图 1-16 所示。图中球状 I 型的松装密度较大,表明其颗粒形状接近于球形。

比表面积如图 1-17 所示,密度和比容见表 1-6。

表 1-6 几种立方氮化硼牌号的立方氮化硼密度和比容

| CBN 牌号 | 密度(g/cm <sup>3</sup> ) | 比容(cm <sup>3</sup> /g) |
|--------|------------------------|------------------------|
| CBN I  | 3.48                   | 0.287                  |
| CBN500 | 3.48                   | 0.287                  |
| CBN550 | 3.48                   | 0.287                  |

## 二、De Beers 公司的立方氮化硼产品及其特性

为了满足不同的加工要求,De Beers Co. 已发展两个系列的立方氮化硼磨料(表 1-7、表 1-8)。ABN300 和 ABN360 是 1974 年推出的,用于快速常规磨削;1981 年又推出新的 ABN600 系列产品,可提供更粗的粒度。ABN600、ABN615 和 ABN660 用于要求高的加工,如高速切削的微量纵摆磨削或缓进给磨削,可获得最佳的使用性能。

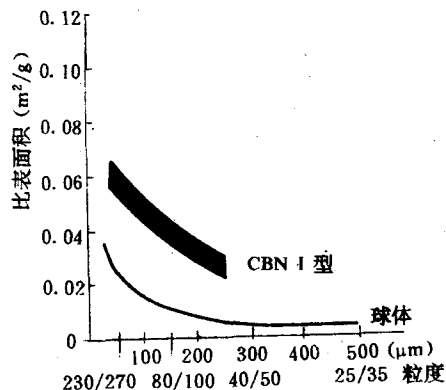


图 1-17 CBN I 型的比表面积

表 1-7 De Beers Co. ABN 系列产品

| ABN 系列产品 | 特 点                                                                  | 应 用                          |
|----------|----------------------------------------------------------------------|------------------------------|
| ABN300   | 透明琥珀色晶体,呈不规则晶形,密度 3.48g/cm <sup>3</sup>                              | 金属和电镀结合剂磨具                   |
| ABN360   | 镀 60wt% 镍的 ABN300 晶体,密度 5.2±0.1g/cm <sup>3</sup>                     | 用于各种树脂结合剂磨具,干磨和湿磨都可获得优异的使用性能 |
| ABN600   | 黑色等积形晶体,强度高,晶粒粗,密度 3.48g/cm <sup>3</sup>                             | 最适于电镀和烧结金属结合剂磨具              |
| ABN615   | 镀 0.6wt% 钛的 ABN600 晶体,对提高磨粒热稳定性具有特殊意义,密度 3.55±0.006g/cm <sup>3</sup> | 陶瓷结合剂磨具                      |
| ABN660   | 镀 60wt% 镍的 ABN600 晶体                                                 | 适用树脂结合剂磨具;在重负荷和缓进给磨削时优越性更显著  |