

超硬材料烧结体制造

主 编：瞿光辉

编 写：侯玉霞 杨志芬

全国磨料磨具行业情报网

机械部郑州磨料磨具磨削研究所

一九九三年六月

序

世界超硬材料(人造金刚石和立方氮化硼)自50年代末、60年代初研制成功以来发展迅猛,品种牌号日益增多,应用领域不断扩大,世界工业金刚石年产量不断增加,人造金刚石以每年10~15%的速度增长,立方氮化硼以每年15~20%的速度增长,已成为衡量一个国家工业发展水平的重要标志。超硬材料烧结体作为超硬材料的一个重要方面,应用也日益扩大,销售额不断上升,目前已占据了超硬材料市场的不可忽视的地位。西方国家1990年金刚石和立方氮化硼单晶销售额近5亿美元,而烧结体坯料销售额已达1亿美元,随着应用领域的开拓,制品的发展,其前景是十分美好的。

我国自1963年人造金刚石问世以后,1975年研制成功第一颗人造金刚石烧结体,1987年又研制成功人造金刚石—硬质合金复合材料和立方氮化硼—硬质合金复合材料,很快在刀具、钻探、拉丝、修整工具、耐磨器件等方面得到了应用,显示出该类材料性能的优越性,取得了很好的效果。随着我国经济建设事业的发展,超硬材料烧结体必将获得越来越广泛的应用,创造可观的经济效益和社会效益。但目前我国超硬材料烧结体在产品品种、质量、技术水平和应用范围等方面与工业发达国家相比,仍存在较大的差距,还不适应经济发展的需要,有待从事超硬材料开发研究和生产的同仁们共同努力。为了促进我国超硬材料工业的发展,全国磨料磨具行业情报网和机械部郑州磨料磨具磨削研究所联合组织编写了这本资料,对搜集的国内外的有关信息进行了归纳整理,给从事该项工作的技术人员、工人提供了一本较为系统的资料,它必将对大家有所助益,从而对我国超硬材料烧结体的发展起到一定的促进作用。

愿《超硬材料烧结体制造》一书成为您的益友,让我们为超硬材料工业的发展共同努力,创造我国超硬材料工业更加美好的明天。

机械部郑州磨料磨具磨削研究所总工程师

王文经

一九九三年六月二十日于郑州

目 录

第一章 绪论	1
1.1 超硬材料烧结体发展简况	1
1.2 超硬材料烧结体的种类	2
1.3 超硬材料烧结体的性质	4
1.4 超硬材料烧结体的应用	7
1.4.1 人造金刚石烧结体的应用	7
1.4.2 立方氮化硼烧结体的应用	21
第二章 金刚石烧结体的制造	28
2.1 金刚石烧结体制造方法分类	28
2.2 影响金刚石烧结体性能的因素	30
2.2.1 结合剂的影响	30
2.2.2 合成工艺参数(P, T, t)的影响	35
2.2.3 烧结性能的改善	39
2.3 金刚石烧结体制造综述	42
2.3.1 静压法金刚石烧结体制造流程	42
2.3.2 由石墨生长烧结	46
2.3.3 金刚石的固相烧结	51
2.3.4 金刚石的液相烧结	53
2.3.5 亲和中介烧结	57
2.3.6 非亲和中介烧结	59
2.4 金刚石烧结体制造实例	65
2.4.1 施特洛姆贝格添加B、Si、Be的高硬度金刚石烧结体	65

.....	65
2.4.2 美国GE公司的Compax系列产品.....	68
2.4.3 De Beers公司的Syndite	75
2.4.4 日本无机材质研究所的金刚石—钴系烧结.....	76
2.4.5 日本住友公司的金刚石—硬质合金的混合烧结.....	77
2.4.6 碳化硅和硅结合的金刚石烧结体.....	81
2.4.7 含中间粘结层的复合烧结体.....	87
2.4.8 自由烧结法烧结体的制造.....	91
2.4.9 金刚石表面石墨化后再烧结的方法.....	92
2.4.10 微米级金刚石烧结体的制造	95
2.4.11 气相合成法制造金刚石烧结体	97
第三章 立方氮化硼烧结体的制造	98
3.1 立方氮化硼烧结体制造方法分类.....	98
3.1.1 固相烧结.....	98
3.1.2 液相烧结.....	98
3.1.3 分散形烧结.....	98
3.1.4 由hBN生长烧结.....	100
3.1.5 WBN烧结	101
3.2 影响立方氮化硼烧结的因素.....	101
3.2.1 结合剂的选择.....	101
3.2.2 杂质的影响及消除.....	107
3.2.3 硅对CBN烧结体性质的影响.....	108
3.2.4 烧结温度对CBN烧结体性质的影响.....	109
3.2.5 热膨胀对复合材料性能的影响	112
3.2.6 复合材料层间扩散渗透的影响	113
3.3 立方氮化硼烧结体的制造	113

3.3.1	立方氮化硼烧结体制造概述	114
3.3.2	由六方氮化硼直接转化立方氮化硼烧结体的制造	117
3.3.3	添加碳源的致密立方氮化硼烧结体的制造	127
3.3.4	立方氮化硼金属陶瓷复合烧结体的制造	132
3.3.5	立方氮化硼—金刚石复合烧结体的制造	146
第四章	超硬材料烧结体的加工	149
4.1	切断	149
4.2	焊接与其他接合方式	149
4.3	放电加工	150
4.4	激光加工	150
4.5	研磨加工	150
4.6	超声波加工及抛光加工	154
第五章	超硬材料烧结体性能的检测及其标准	160
5.1	超硬材料烧结体性能检测主要项目	160
5.1.1	超硬材料烧结体耐磨性能的测定	161
5.1.2	超硬材料烧结体热稳定性的检测	165
5.1.3	超硬材料烧结体烧结体强度的测定	166
5.1.4	超硬材料烧结体岩相检验	168
5.1.5	金刚石复合片的超声探伤	171
5.1.6	超硬材料烧结体的超声声速及弹性模量的测定	171
5.2	超硬材料烧结体的有关标准	173
5.2.1	JB3233-83 钴探用人造金刚石烧结体	173
5.2.2	JB/T6084-92 钴探用三角形金刚石烧结体	176
5.2.3	JB3234-83 拉丝模用人造金刚石烧结体	182
5.2.4	ZBJ43010-90 金刚石或立方氮化硼与	

硬质合金复合片品种、尺寸	185
5.2.5 JB3235-83人造金刚石烧结体	
磨损比测定方法	189
第六章 世界主要公司超硬材料烧结体产品介绍	196
6.1 世界主要公司超硬材料烧结体主要品种	196
6.2 人造金刚石烧结体产品规格	201
6.2.1 美国 GE公司	201
6.2.2 英国 De Beers公司	209
6.2.3 中国郑州磨料磨具磨削研究所	222
6.3 立方氮化硼烧结体产品规格	222
6.3.1 美国GE 公司.....	222
6.3.2 英国 De Beers 公司	225
6.3.3 中国郑州磨料磨具磨削研究所.....	231

第一章 绪 论

自然界有两种多晶金刚石，一种叫卡邦纳多的金刚石，它是一种很不明显的结晶多面体，是外观不好看的立方体、八面体、菱形十二面体等规则晶系。卡邦纳多是黑色的、很硬而不透明、大部分是微小八面体的不规则的多孔集结体和树枝状连生体，有时多少它有点呈规则的球形固结方式。还有一种叫巴拉斯的金刚石，它在一定程度上属于博特类，即不规则的晶体，连生体及球形放射状的集合体。它们由于某种原因而不能作珠宝材料，其中大部分是黄色、褐色及灰色，也有的是无色的。巴拉斯比卡邦纳多硬度大、强度高，但数量要少得多。这两类晶体都可以通过人工合成的办法在高温高压下制取。

本书介绍的主要是人工合成的卡邦纳多类金刚石烧结体，但也涉及到巴拉斯的人工合成方法。本书包括金刚石和CBN烧结体。

关于烧结体一词，国内外有许多种说法。如聚晶、多晶、烧结体、聚结体、金刚石(超硬材料)陶瓷或超硬陶瓷等等，本资料为了与国家标准一致，故普遍称做烧结体。包括金刚石或CBN的固相烧结、液相烧结以及由石墨或CBN直接转变而成的金刚石多晶体或CBN多晶体。

1.1 超硬材料烧结体发展简况

人造金刚石烧结体的发展始于60年代初，1964年美国GE公司的DeLai首次申请以某些金属添加剂使金刚石与金刚石之间产生直接

结合的美国专利;1966年De Beers的Blainley等人提出用亲和性金属作为结合剂的金刚石烧结体;1967年前苏联的斯拉乌基奇——金刚石与硬质合金的混合烧结体以及由石墨相变烧结的人造巴拉斯和卡邦纳多;1970 的美国的 Hall 和 Stromberg 完成烧结金刚石试验,1971年Katzman公布了金刚石微粉通过钴熔融再结晶的报告。比较有代表性的是GE Co.1970年公布,1972~1973年正式商品生产的Compax。之后,De Beers的Syndite,日本住友公司1977年的细微度金刚石——硬质合金混合烧结体等。

我国1969年开始研制金刚石烧结体(PCD),从1969年8月至1971年10月间,用不同工艺共研制出五种PCD,即为生长型、烧结型、生长—烧结型。郑州三磨所研制的JRSN(1972年)在国际上首先用于岩层钻进,不仅寿命长、效益高,取芯率高,而且,在研磨性较强并破碎性的岩层中钻进,其效果比天然金刚石钻头还好。1975年《人民日报》称不仅是中国的技术进步,也推动了其它国家将人造金刚石用于地质钻探的步伐。郑州三磨所的烧结型PCD于1977-1979年用于拉丝模,使用效果良好。进入80年代,在拉丝模、钻探、刀具等方面取得了一大批成果,并取得较好的成绩。

CBN烧结体的研制在CBN合成成功后就开始展开。GE公司1971年用硬质合金基体,接合0.5mm左右的CBN烧结体薄层,作工具材料。前苏联、日本也先后开展了这方面的研究工作。我国从70年代中后期开始这方面的研究工作。先后有郑州三磨所、成都工具所、六砂、北超厂、桂林地矿院、北京钢院等单位研制各种牌号的CBN复合烧结体,在切削加工领域中逐渐得到应用。

1.2 超硬材料烧结体的种类

超硬材料烧结体包括金刚石烧结体和立方氮化硼烧结体两大

类。从其结构特点和制备的工艺方法上大致可分为三个类型,即烧结型、生长型和生长—烧结型。

(1) **烧结型** 系指以细粒超硬材料为原料,可添加或不加结合剂,在高温高压下烧结的块状体。其结构与Carbonado相似,晶粒排列无序、无方向性、无解理面。工业上常用的有:

柱状金刚石烧结体 如美国麦加公司的Mega-diamond, GE公司的Geoset, De Beers的Syn-DAX, 郑州三磨所的JRSN, 上砂、六砂的JRS等。这些烧结体大部分是以粒径为 $100\sim 0.5\mu\text{m}$ 的金刚石微粉为原料,添加少量的结合剂,在 $6\sim 9\text{GPa}$, $1400\sim 2000^\circ\text{C}$ 下,烧结成金刚石粒间以共价键形相结合的多晶体。

柱状CBN烧结体 如前苏联超硬材料所的NCMNT, De Beers的Amborite等。主要用于切削。一般使用粒径小于 $50\mu\text{m}$,大部分选用小于 $10\mu\text{m}$ 的CBN或WBN或CBN+WBN与少量结合剂在 $6\sim 8.5\text{GPa}$, $1750\sim 3000^\circ\text{C}$ 下烧结而成的。

带衬底的CBN烧结体 如GE公司的Compact, 日本住友的BN100、BN200、BN400, 郑州三磨所的DLJ、LF等。

多晶金刚石——CBN的复合烧结体 如前苏联的CBA、ЛKH BAC等。

(2) **生长型** 系指原料为石墨或hBN,添加触媒在高温高压下使之转变为立方结构的块状多晶金刚石或CBN。其合成过程中有核的形成和生长,故为生长型。这种多晶体,其外形似球状或橄榄状,新生长的金刚石外壳呈放射状。此类烧结体属巴拉斯,也有的结构与Carbonado相似,晶粒交错生长。主要有:前苏联的AC6、ACЛK, 郑州三磨所的球型、豆型I(未用于生产)等多晶金刚石和前苏联的БелбОР等。

(3) **生长—烧结型** 系指原料中有六方和立方两种结构,在触媒

的参与下通过高温高压获得的块状多晶体。主要有:

外壳为生长型,芯部为烧结型的多晶体 如中科院物理所的黑金刚石等。

带衬底的金刚石烧结体 如GE公司的Compax、Stratapax,日本住友的DA400, De Beers的Syndite, 六砂的JRSF, 工具所的FJ, 郑州三磨所的DF等。这些产品,有的是将金刚石层与硬质合金层一次获得,有的是先获得金刚石烧结层再与硬质合金焊接。他们都有新的金刚石的生长过程,故视为生长—烧结型。在合成时必须考虑与外界(炭管)的屏蔽,只允金刚石层长出新的金刚石。

1.3 超硬材料烧结体的性质

超硬材料烧结体具有晶粒呈无序排列状态,因而硬度均匀,不具方向性;具有较高硬度,特别是抗冲击强度以及耐磨性好;可以制成特定的形状,可以设计或预测产品的性能,赋予产品必要的特点从而适应它的特定用途。

表1-1 金刚石与立方氮化硼比较

项 目	C B N	金 刚 石
结晶构造	闪亚锌矿型	金刚石型
热稳定性大气中 真空或不活性气体中	至1300℃稳定 至1500℃稳定	740~830℃ 至1400℃稳定
与金属的反应性	与Fe、Ni、Co等至 1350℃还不反应	与Fe、Ni、Co共存 700℃开始石墨化
自然界的存在	无	有

表1-2 前苏联斯拉乌基奇的物理机械性能

性能	指标	性能	指标
密度	12.0~12.2g/cm ³	硬度 (基体)	89~90HRA
矫顽力	13.9~14.3A/M	耐破裂性	9.5~9.6MPam [†]
极限 抗压强度	820~930MPa	冲击韧性	(0.8~1.0) × 10 ⁴ J/m ²
极限 抗弯强度	320~330MPa	电阻率	(32~43) × 10 ⁻⁸ Ω · m
导热系数	120~130W/m		

注:基体-BK6, 金刚石-A400/315, 相对浓度100%。

表 1-3* 金刚石和立方氮化硼烧结体的物理性能

性质	单位	整体 PCD	整体 PCBN	金刚石	Al ₂ O ₃ +TiC	Sialon	Al ₂ O ₃	硬质合金 (K10)
密度	g/cm ³	3.43	3.12	3.52	4.28	3.20	3.91	14.70
抗压强度	GPa	4.74	3.8	8.58	4.50	3.50	4.00	4.50
断裂韧性	MPa·m ^{1/2}	6.89	10.0	3.4	3.31	5.0	2.33	10.8
努普硬度	MPa	50	28	57-104	17	13	16	13
杨氏模量	GPa	925	680	1141	370	300	380	620
刚性模量	GPa	426	279	553	160	117	153	258
体积模量	GPa	372	405	442	232	227	243	375
泊松比		0.086	0.22	0.070	0.22	0.28	0.24	0.22
热膨胀系数	10 ⁻⁶ /k	3.8	4.9	1.5 - 4.8	7.8	3.2	8.5	5.0
热导率	W/m·K	120	100	500~2000	16.7	20-25	22.7	100
相对耐磨性*		2.99	2.01	2.14~5.49	0.79	0.91	0.76	0.92

* 摘自《Superabrasives》1985年第1期。

※ 相对耐磨性质量因数 $W_R = K_{IC}^{0.5} \cdot E^{-0.6} \cdot H^{1.43}$, K_{IC} —断裂韧性,

E—杨氏模量、H—硬度

表1-4 美国GE公司Compax的物理性能

性能	单位	数量	性能	单位	温度	数量
$\sigma_{折}$ (max)	kg/cm ²	28132.2	热传导	卡/秒 度·cm	50℃	0.26
$\sigma_{压}$ (max)	"	42184.8	"	"	100℃	0.26
$\sigma_{拉}$ (max)	"	14061.6	"	"	150℃	0.24
$\sigma_{冲击}$	kg·m	19586	"	"	200℃	0.24
弹性 系数	kg/cm ²	5624640	热膨胀 系数	$\times 10^{-6}/F$	750	3.1
延伸率	%	0.3	"	"	1100	3.3
电阻率	$\Omega \cdot \text{cm}$	17.0	"	"	1500	3.5
Knoop 硬度	kg/mm ²	6500~ 8000	"	"	1800	3.6

1.4 超硬材料烧结体的应用

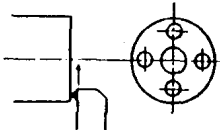
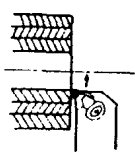
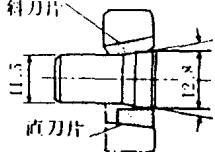
1.4.1 人造金刚石烧结体的应用

(1) 切削工具 人造金刚石烧结体可作各种刀具,包括车刀、铣刀、铰刀、镗刀等,用来加工铜、铝等非铁金属及其合金以及碳、石墨、塑料橡胶、陶瓷、玻璃钢和硬质合金等非金属材料。如加工硅铝合金气缸活塞,车削速度可达1000m/min,切深达10mm,刀具

耐用度为硬质合金的100倍,天然金刚石的10倍,并可间断切削加工。其加工实例如下。

车刀 金刚石烧结体车刀最初用于切削铝合金非铁金属,后来逐渐应用于塑料、硬橡胶、陶瓷材料等许多材料,它可进行外径车削、内孔搪孔、端面粗车、车沟等等。如表1-5是加工树脂材料、碳材料的例子,与硬质合金车刀比寿命长100~200倍。表1-6是对WC-21%Co切削和磨削的比较,说明加工效率大为提高,且加工成本只有磨削的一半。表1-7是切削陶瓷材料的参考条件。

表1-5 金刚石烧结体对树脂及碳材料的使用实例

工件材质	形状及加工法	切削条件			结果
		V [m/min]	f [mm/rev]	d [mm]	
硅 epoxy 树脂		750~ 200	0.3	0.5	硬质合金K10 30个/reg 金刚石烧结体刀 具 3,000个/reg
epoxy 树脂		硬质合 金K10 50~25	0.15	1	硬质合金K10 5个/reg 金刚石烧结体刀 具 40个/reg
		金刚石 烧结体 140~70	0.15	1	
硬质碳 (电极)		40~50	-	-	硬质合金K10 1,000个/reg 金刚石烧结体刀 具200,000个/reg

注:V—速度、f—进给、d—切深

表1-6 硬质合金加工的切削与磨削比较

切 削 加 工		磨 削 加 工	
加工条件	刀具: 金刚石烧结体刀片 TNG332 条件: $V=5.8[m/min]$ $d=1.1\sim 1.4[mm]$ $f=0.125[mm/rev]$ 湿 式	加工条件	刀具: 单层金刚石磨轮
结 果	标准加工时间: 7小时 刀具使用量: 8个 刀具费用: TNG332 新品标准价格 13.500元 再磨削价格 3.000元 $13.500 \times 2 + 6 \times 3.000$ $= 45.000(\text{元})$ (6为再磨削次数)	结 果	标准加工时间: 27小时 刀具使用量: 6个 刀具费用: $15.000 \times 6 = 90.000(\text{元})$

铣刀 金刚石铣刀是仅次于车刀的实用化刀具,主要加工铝合金外壳板,比较典型的例子是汽车缸、油泵的加工,如图1-3和表1-9。不仅提高了寿命且加工精度高。

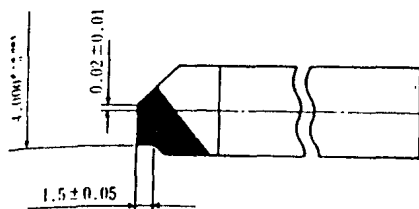


图1-1 高精度金刚石
烧结体端铣刀



图1-2 金刚石烧结体
圆铣刀

表 1-7 金刚石烧结体车刀切削陶瓷的参考条件

被切削材质	硬度 (HV)	切 削 条 件			备 注
		速度(m/min)	切深(mm)	进给(mm/转)	
氧化铝	~2300	30~80	~2.0	~0.12	粗加工, 园刀头好, 湿式
氮化硅	1000~1600	10~50	~0.5	~0.05	使用园刀头, 根据工件情况, 用干式也可
	800~1000	50~80	~3.0	~0.20	
氧化锆	1000~1200	50~100	~1.0	~0.20	湿式
		200~400	0.2~0.3	~0.05/刀	
硬质合金		10~30	~0.5	~0.20	铣削, 湿式
氧化铝耐火砖		200~400	~1.0	~0.12/刀	铣削, 湿式