

# 金刚石 - cBN - 硬质合金复合柱齿的理论分析

马保松<sup>1</sup> 张祖培<sup>2</sup>

(1. 中国地质大学工程学院, 武汉 430074; 2. 长春科技大学勘察工程系, 长春 130026)

**摘要:** 通过多种分析手段对所研制的金刚石 - 立方氮化硼(cBN) - 硬质合金超硬复合柱齿进行了深入的研究分析, 得出了由于 B 的烧结促进和强化作用、Ni - P 的活化烧结作用以及 cBN 加入, 大大提高了超硬复合柱齿的性能, 同时还分析指出, 在金刚石与基体合金之间存在过渡区, 该过渡区能有效地保护金刚石免受高温损伤, 另外, 该过渡区还大大增强了基体与金刚石之间的结合强度。

**关键词:** 金刚石; 立方氮化硼(cBN); 硬质合金; 复合柱齿; 活化烧结; 机理分析。

**中图分类号:** P634.5<sup>+</sup>3 **文献标识码:** A

**文章编号:** 1000 - 2383(2000)03 - 0329 - 04

**作者简介:** 马保松, 男, 副教授, 1968 年生, 1998 年毕业于长春科技大学, 获得地质工程博士学位, 1998 年进入中国地质大学(武汉)博士后流动站, 现主要从事岩土钻凿工程用超硬复合材料及钻具的科研与教学工作。

为了解决冲击回转钻进坚硬、强研磨性岩层时, 钻头切削具磨损严重、钻头寿命短、钻进时效低的难题, 本文采用添加微量元素 B, P 以及用 Ni 取代 WC - Co 硬质合金中部分 Co 的方法, 大大降低了烧结合成温度, 成功研制了具有三高特性(高硬度、高强度和高耐磨性)的金刚石 - 立方氮化硼(cBN) - 硬质合金超硬复合柱齿, 以取代传统的冲击回转凿岩用的硬质合金柱齿。

从金刚石 - cBN - 硬质合金超硬复合柱齿的性能检测结果可以看出, 超硬复合柱齿基体的硬度为 HRA 88 以上, 和常规硬质合金相当; 超硬部分的耐磨性为常规硬质合金的 100~200 倍; 整体抗冲击性能大于 104J, 抗疲劳能力也较强; 可以说, 金刚石 - cBN - 硬质合金超硬复合柱齿达到了研制之初所预期的高耐磨性和高抗冲击性能。本文对该新型复合材料为何具有如此优良的物理力学性能做了进一步的研究分析, 得出如下一些结论<sup>[1]</sup>。

## 1 B 的烧结促进和强化作用

在粉料中加入少量的 B(有时可用 Si 或 Be 代

替), 对烧结具有促进作用, 有利于形成强韧的烧结合体, 由于 B 可以掺杂到金刚石的晶格中, 在某种程度上削弱和软化了金刚石等固相颗粒, 使这些颗粒在高温高压下能挤得更紧, 增加粘结强度, 减少气孔的存在, 从而能提高超硬复合柱齿的性能。

金刚石是碳的一种变体, 在金刚石晶体中, 每个 C 原子有 4 个最邻近的 C 原子和 12 个次邻近的 C 原子, 在一个单位立方体中共有 8 个 C 原子, 约为一个密集结构填充比率的 46%。由于 B 原子的半径较小, 容易进入金刚石的晶体中。在金刚石晶体表面上, 每个 C 原子只用了 3 个价电子与其内部的 3 个 C 原子形成共价键, 还有一个悬键没利用, 容易与外来缺电子的原子发生反应。在超硬复合柱齿混合粉料中加入 B, 烧结时 B 原子将扩散到金刚石晶界, 与金刚石表面的 C 原子反应生成耐高温的硬质相 B<sub>4</sub>C(其硬度仅次于金刚石和 cBN), 它一方面强化了晶界, 结合了金刚石表面多余的价电子, 消除了金刚石表面的不稳定因素, 提高了金刚石的抗氧化性能; 另一方面, B 能够降低 Co 的熔点, 并与 Co 形成活性较好的混合物, 这种混合物有利于浸润金刚石并可形成 Co 的硼化物, 减少体系中单质 Co 的存在, 有利于提高超硬复合柱齿的热稳定性。另外, 由于 B 原子的半径较小, 在高温(1 000 °C)时化学活性迅速增加, 因此 B 原子在超硬复合柱齿烧结过程中容易进

入金刚石晶体的缺陷处,使金刚石的结构更为致密,从而提高了金刚石的强度;B 的加入还可以起到活化金刚石表面,消除或防止氧等有害杂质对金刚石表面的污染等.

## 2 cBN 对提高超硬复合柱齿性能的作用

cBN 在高温条件下与 Ni 反应生成的硼化物见表 1<sup>①</sup>.

表 1 cBN-Ni 系加热后生成的各相

Table 1 Materials generated by heated cBN-Ni mixture

T/K	$\varphi(\text{cBN})/\%$	生成相
1 300	60	Ni, Ni <sub>3</sub> B
	70	cBN, Ni, NiB, Ni <sub>3</sub> B
	80	cBN, Ni <sub>2</sub> B, Ni <sub>3</sub> B
	90	cBN, Ni <sub>2</sub> B, Ni <sub>3</sub> B
	95	cBN, Ni <sub>2</sub> B
1 400	60	Ni, Ni <sub>2</sub> B
	70	cBN, Ni <sub>3</sub> B
	80	cBN, Ni <sub>2</sub> B, Ni <sub>3</sub> B
	90	cBN, Ni <sub>2</sub> B

cBN 是共价键晶体,当粘结金属 Ni 与 cBN 表面充分化合后,硼化物中共价键的比例随  $n(\text{B})/n(\text{Ni})$  的增加而增加,金属键性则相反,随  $n(\text{B})/n(\text{Ni})$  的增加而减少,所以从 cBN→NiB→Ni<sub>2</sub>B→Ni<sub>3</sub>B→Ni,就形成了共价键性由强变弱,金属键性由弱变强的连续过渡的梯度效应.由于 Ni 与 cBN 表面的充分化合,使 cBN 与粘结剂有机地结合起来,cBN 在粘结剂中形成强化质点,在 cBN 与 Ni 反应生成少量硼化物的同时,也产生了一定的氮化物,由于 N 离子的半径很小,很容易进入金刚石的晶体中,在一定的温度和压力条件下,这些氮离子多富集在金刚石晶体的(100)面,使(100)面出现小板片状氮,有利于阻挡位错运动,降低了金刚石中 C 原子的塑性流动,使其强度增加<sup>[2]</sup>.

总之,粘结金属对 cBN 具有较强的把持力,同时也由于 cBN 与粘结金属反应形成的 N 离子富集在金刚石晶体中,提高了金刚石的强度,从而使得金刚石-cBN-硬质合金超硬复合柱齿具有较高的抗冲击性能和耐磨性.这里要强调指出的是,cBN 的加

入,不仅仅是简单地利用其高硬度和高耐磨性来提高超硬复合柱齿的性能,而主要是利用 cBN 与其他成分反应生成 B, N 离子来提高金刚石的强度以及复合柱齿的整体烧结性能,试验结果也证明了这一点.

## 3 Ni-P 的活化烧结及对提高超硬复合柱齿性能的作用

### 3.1 Ni-P 的活化烧结作用

由 Ni-P 的二元合金相图可知, Ni-P 二元合金的共晶温度为 880 ℃,比 WC-Co 的共晶温度 1 340 ℃低了 460 ℃,因此,在超硬复合柱齿混合粉料体系中加入 Ni, P 元素之后,使得烧结体系能够在较低的温度下出现液相.液相的提前出现,又促使超硬复合柱齿烧结过程中的颗粒重排、固相颗粒的溶解和析出以及固相骨架的形成也提前发生,因此它能使液相烧结过程的 3 个阶段作用更为充分,有效地提高了超硬复合柱齿的致密度和物理力学性能.

### 3.2 Ni-Co-P 合金晶介偏析 P 化物的程度小、分散均匀

图 1 是 Co-P 合金和 Ni-Co-P 合金的晶介偏析物电镜图像,放大倍数均为 1 100 倍.从中可以看出,由于 Ni 元素的加入,使得 Ni-Co-P 合金中 P 化物在晶介的偏析程度远小于 Co-P 合金,其分散也更趋均匀,这种结构有利于提高超硬复合柱齿的物理力学性能.

另外, Ni-P 合金的晶粒明显小于 Co-P 合金



图 1 Co-P 合金和 Ni-Co-P 合金的晶界偏析物特征  
Fig. 1 The feature of crystal interface of Co-P alloy and Ni-Co-P alloy

a. Co-P 合金晶界偏析磷化物电镜图像; b. Ni-Co-P 合金晶界偏析磷化物电镜图像

①瞿光辉.超硬材料烧结体制造.全国磨料磨具行业情报网, 1993.

的晶粒,而且晶界线细小均匀,白色流纹分散也比较均匀.Ni-P合金的这种组织结构特征,使其具有良好的机械性能.

### 3.3 Ni、Co形成的固溶体有固溶强化作用

Ni原子为面心立方结构,具有良好的韧性.同时,由于Ni和Co有很多性能都十分相近,如分子量、原子半径、密度、熔点、沸点和线膨胀系数等,二者可以形成无限互溶固溶体.因此,在WC-Co合金中加入Ni元素,可以形成Ni-Co固溶体,具有良好的固溶强化作用.

## 4 超硬复合柱齿的组织分析

为了深化对超硬复合柱齿性能(这里指力学性能、物理性能和化学性能等)的分析和认识,应当着重分析研究超硬复合柱齿的组织结构.本文主要从宏观和微观两个方面对超硬复合柱齿进行了组织分析,研究了超硬复合柱齿内部的成分、组织结构和性能之间的关系,以及它们的变化规律.

应用电子显微镜观察分析了超硬复合柱齿超硬部分中金刚石(cBN)与基体合金之间的结合情况,并利用电子探针对基体内部各组成成分的含量进行了定量分析.

### 4.1 金刚石(cBN)与基体合金之间存在过渡区

通过观察金刚石-cBN-硬质合金超硬复合柱齿超硬部分断口的二次电子图像(如图2a)发现,在

金刚石(cBN)与基体合金的晶界之间,存在有结晶异常区域,金刚石与异晶域之间呈微观相互嵌合的结合形式,并且异晶域与基体之间的晶体结构呈过渡状态;而在常规的含金刚石复合材料胎体中,金刚石与胎体金属之间则不存在这样的过渡区(如图2b).

形成过渡区的原因可以解释为:在一定的温度和压力条件下,超硬复合柱齿混合粉末中的B、P等元素和金刚石表面扩散的一定量的C元素,可以形成 $B_4C$ ;另外,由于B、P、C的电负性较所有过渡金属元素都大得多,将形成一定量的过渡金属硼化物、磷化物和碳化物等,这些化合物主要是以离子键结合.过渡金属之间也存在不同程度的化学反应,由于它们的电负性相近,故产生的有限数量的化合物主要是共价键成分.

在扩散作用、渗透作用、自扩散作用和固溶反应的共同作用下,各组分的原子重新组合,重结晶的结果是在金刚石(cBN)与基体合金之间形成新的结构,使晶粒细化,形成过渡区.实验证明,由于过渡区中成分、结构上特点,结合强度较大,晶粒细化,具有较强的限制,阻碍C元素扩散的能力,因此能较好地保护金刚石.同时,由于过渡区的存在,有效地增强了基体与金刚石的结合强度.

### 4.2 电子探针定量分析

利用EMX-SM7电子探针仪,对超硬复合柱齿基体中W、Ni、Co、P等元素进行了定量分析.结果如表2所示,基体中各组分的分布基本均匀,没有偏析现象.

表2 超硬复合柱齿基体电子探针分析结果

Table 2 Compounds of new type button matrix alloy obtained by electronic probing %

样号	测点	W	Ni	Co	P
4	1	87.57	1.44	5.38	0.62
	2	85.32	1.51	3.01	0.61
8	1	77.66	1.64	8.01	0.65
	2	76.66	1.16	9.22	0.54



图2 金刚石-cBN-硬质合金复合柱齿超硬部分断口(a)与常规含金刚石复合材料断口(b)二次电子图像对比

Fig. 2 Comparison of electronic images of diamond-cBN enhanced TC composite material fracture surface with traditional diamond composite button fracture surface

## 5 结论

(1)在烧结过程中,B与金刚石表面的C原子反应生成耐高温的硬质相 $B_4C$ ,提高了金刚石的抗氧化性能,同时B的加入还可以起到削除或防止氧等有害杂质对金刚石表面的污染.(2)cBN与粘结金属

反应生成的 N 离子富集在金刚石晶体中,提高了金刚石的强度,有利于提高复合柱齿的整体强度。(3) Ni-P 的活化烧结作用大大降低了超硬复合柱齿的合成温度,使得液相烧结过程的 3 个阶段作用更为充分,有效地提高了超硬复合柱齿的物理力学性能。(4) 金刚石与基体合金之间存在微观上相互嵌合的过渡区,该过渡区具有较强的限制 C 元素扩散的能力,因此能较好地保护金刚石。(5) 电子探针分析结

果表明,复合柱齿基体中各组分的分布基本均匀,没有偏析现象。

#### 参考文献:

- [1] 马保松. 金刚石 - cBN - 硬质合金超硬复合体的研制 [D]. 长春: 长春科技大学, 1998. 4.  
[2] 郭志猛, 宋月清, 陈宏霞, 等. 超硬材料与工具 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 1996.

## THEORETICAL ANALYSIS OF COMPOSITE BUTTON COMPOSED OF DIAMOND cBN AND TUNGSTEN CARBIDE

Ma Baosong<sup>1</sup> Zhang Zupei<sup>2</sup>

(1. Faculty of Engineering, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China; 2. Faculty of Exploration Engineering, Changchun University of Science and Technology, Changchun 130026, China)

**Abstract:** This paper presents a new type of composite button composed of diamond and cubic boron nitride-enhanced tungsten carbide. The working properties such as hardness, bending strength, and abrasion ratio of this type of composite button increases by a large margin because of the integration of the boron-sintering promotion and enhancement, the Ni-P activation sintering, and the addition of cubic boron nitride. In addition, a transitional zone between diamond particles and matrix alloy can effectively prevent the carbon atoms of the diamond surface from diffusion, a key element to protect diamond from deformation and damage at a high temperature. Furthermore, this transitional zone increases greatly the bonding strength between diamond and matrix alloy.

**Key words:** diamond; cubic boron nitride (cBN); tungsten carbide; composite button; activation sintering; mechanic analysis.