



NORGE

[NO]

**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

[B] (11) UTLEGNINGSSKRIFT Nr. 137008

(51) Int. Cl.² C 04 B 31/16

(21) Patentsøknad nr. 741414

(22) Inngitt 19.04.74

(23) Løpedag 19.04.74

(41) Alment tilgjengelig fra 22.10.74
(44) Søknaden utlagt, utlegningskrift utgitt 05.09.77
(30) Prioritet begjært 20.04.73, USA, nr. 352884

(54) Oppfinnelsens benevnelse Bornitridslipekorn og fremgangsmåte ved fremstilling derav.

(71)(73) Søker/Patenthaver GENERAL ELECTRIC COMPANY,
159 Madison Avenue,
New York, NY 10016,
USA.

(72) Oppfinner JOHN DAVID BIRLE,
Galloway, OH,
USA.

(74) Fullmektig Tandbergs Patentkontor A-S, Oslo.

(56) Anførte publikasjoner Ingen.

Bornitrid er kjent i en bløt form og i to harde former. Den bløte form er en hexagonal krystall som ligner grafitt og som er nyttig som smøremiddel. I den harde form har partiklene en hardhet som nærmer seg en diamants. Slipeskiver med bornitrid-slipepartikler eller korn er bedre enn slipeskiver med diamantpartikler eller med andre slipemidler når de anvendes for sliping av hardt verktøystål.

Ingen av de harde slipende typer av bornitrid forekommer i naturen. Omvandlingen fra den bløte hexagonale form til en hard form med en kubisk krystallstruktur tilsvarende atomkrystallstrukturen for sinkblende er beskrevet i US patentskrift nr. 2947617. Omvandlingen av den bløte form av bornitrid til en hard hexagonal krystallinsk form med en atomkrystallstruktur tilsvarende wurzit er beskrevet i US patentskrift nr. 3212851. Den foreliggende oppfinnelse angår korn av kubisk bornitrid med sinkblendestrukturen, fremstilt ved katalytisk omvandling fra den bløte form av hexagonalt bornitrid.

For den katalytiske omvandling ifølge US patentskrift nr. 2947617 benyttes som katalysatormaterialer alkalimetaller, jordalkalimetaller, bly, antimon, tinn og nitrider av alle disse metaller. Tilstedeværelsen av ett eller flere av disse katalysatormaterialer muliggjør at omvandlingen finner sted innen det stabile område for kubisk bornitrid innen fasediagrammet på et punkt nær likevektslinjen for fasediagrammet.

Når kubisk bornitrid fremstilles, innesluttet en liten mengde katalysatormateriale i krystallstrukturen. Restmengden av katalysatormaterialet i krystallstrukturen kan økes av andre materialer som er tilstede under omvandlingen. Således kan f.eks. grafitt eller carbon black settes til chargen slik at det fås kubiske bornitridkrystaller inneholdende carbonpartikler. Disse partikler fremmer sluttkrystallens slipeegenskaper. Andre tilsetningsmidler eller dopemidler kan innføres i den opprinnelige charge for fremstilling av en sluttslipepartikkel som inneholder slike tilsetningsmidler eller dopemidler. Bruk av beryllium som dopemiddel for å gjøre kubisk bornitrid elektrisk ledende, er beskrevet i US patentskrift nr. 3078232, bruk av silicium og germanium i US patentskrift nr. 3141802 og bruk av selen og svovel i US patentskrift nr. 3216942.

Det har ifølge oppfinnelsen vist seg at kubiske bornitridkrystaller hvor fosfor er tilstede, ikke bare er meget seige, men også homogene krystaller. Når slike krystaller anvendes som slipepartikler i glassbundne, metallbundne eller harpiksbundne slipeskiver, gir de forbedrede resultater ved sliping av hardt verktøystål.

Oppfinnelsen angår således slipekorn på basis av kubisk bornitrid, spesielt for den ytre slipeflate til en slipeskive, hvor slipekornet er bundet i en harpiksgrunnmasse, glassgrunnmasse eller metallgrunnmasse, og slipekornet er særpreget ved at partiklene for slipekornet av kubisk bornitrid er i det vesentlige mettet med fosfor og eventuelt forsynt med et overtrekk av nikkél.

Oppfinnelsen angår også en fremgangsmåte ved fremstilling av slipekorn på basis av kubisk bornitrid, hvor bløtt, hexagonalt bornitrid i nærvær av en katalysator, som lithiumforbindelser, utsettes for høye temperaturer og høye trykk, spesielt i 2-20 minutter, fortrinnsvis 6-15 minutter, for å omvandle bornitridets hexagonale krystallstruktur til kubisk krystallstruktur, og fremgangsmåten er særpreget ved at før det bløte, hexagonale bornitrid omvandles, blandes det med 0,5-7 vekt% fosfor og/eller en fosforholdig forbindelse.

Det er to kriterier for bestemmelse av anvendbarheten av forskjellige kubiske bornitrider, dvs. (1) den ved fremstillingen erholdte partikkelstørrelsesfordeling og (2) sprøhetsindeksen. For bestemmelse av sistnevnte utsettes krystaller med en viss størrelse for gjentatte støt, og minskningen i krystallenes størrelse på grunn av knusing måles. For dette formål anvendes prøver på 0,5 g. Sprøhetsindeksen beregnes som det prosentuelle tap til den etterfølgende mindre standard maskeåpning. Jo høyere sprøhetsindeksen er, desto svakere er således krystallen. Det er derfor ønskelig at det ikke bare fremstilles en krystall med lav sprøhetsindeks, men også krystaller innen de størrelsesområder som er mest etterspurt.

Når kubiske bornitridkrystaller er mettede med fosfor, utgjør fosformengden inntil ca. 0,042 vekt% av krystallen. Selvom mindre forholdsvis mengder av fosfor gir forbedrede krystaller, foretrekkes det ifølge oppfinnelsen at fosfor er tilstede i tilnærmet metningsmengden. Selvfølgelig må en langt høyere prosentuell mengde fosfor enn 0,042 vekt% være tilstede i den opprinnelige charge for å kunne oppnå et sluttprodukt som er mettet med fosfor. Den opprinnelige charge inneholder således 0,5 - 7,0 vekt% fosfor. Ifølge oppfinnelsen utsettes den opprinnelige charge for en temperatur og et trykk innen det stabile område for kubisk krystall i fasediagrammet for kubiske hexagonale krystaller spesielt i 2 - 20 minutter, fortrinnsvis 6-15 minutter.

Den fosforholdige charge anbringes på vanlig måte i reaksjonskammeret til et høytrykks- og høytemperaturapparat. Temperaturen økes deretter til minst 1200° C og trykket til et nivå ved hvilket kubisk bornitrid er stabilt ved den spesielle temperatur som chargen utsettes for. Dette trykk er vanligvis over 40 kilobar. Temperaturen minskes deretter ved at oppvarmingskretsen slås av, hvorefter trykket reduseres. Chargen fjernes deretter fra apparatet, og de kubiske bornitridpartikler separeres fra chargegrunnmassen.

Ikke alle fosforholdige blandinger gir de samme resultater. En rekke blandinger gir et så lavt utbytte av kubisk bornitrid av de ikke kan anvendes kommersielt. Resultatene erholdt med forskjellige fosforholdige blandinger er gjengitt i de nedenstående eksempler 1 - 28:

137008

Eksempel nr.	Sammensetning (vekt%)	Krystallbeskrivelse	%80/140 mesh i utbytte	Sprøhet for for 100/120 mesh
1	83,5 % BN, 10 % Li ₃ N, 3 % LiH, 3 % LiOH, 0,5 % P ₃ N ₃	gul	33	50
2	83 % BN, 10 % Li ₃ N, 3 % LiH, 3 % LiOH, 1,0 % P ₃ N ₅	gul	35	33
3	82 % BN, 10 % Li ₃ N, 3 % LiH, 3 % LiOH, 2,0 % P ₃ N ₃	gul	43	26
4	83 % BN, 10 % Li ₃ N, 3 % LiH, 3 % Kulfä kâ0 % P*	gul	51	36
5	82 % BN, 10 % Li ₃ N, 3 % LiH, 3 % LiOH, 2,0 % P	gul	46	27
6	81 % BN, 10 % Li ₃ N, 3 % LiH, 3 % LiOH, 3,0 % P	gul	44	26
7	85 % BN, 10 % Li ₃ N, 2 % NH ₄ Cl, 2 % NH ₄ H ₂ PO ₄ , 1 % P ₃ N ₅	gul meget liten	-	-
8	85 % BN, 10 % Li ₃ N, 3 % NH ₄ Cl, 1,5 % NH ₄ H ₂ PO ₄ , 0,5 % P ₃ N ₅	gul meget liten	-	-
9	83,5 % BN, 10 % Li ₃ N, 4 % NH ₄ Cl, 1,0 % NH ₄ H ₂ PO ₄ , 1,5 % P ₃ N ₅	gul	46	30

* rødt fosfor

Eksempel nr.	Sammensetning (vekt%)	Krystallbeskrivelse	%80/140 mesh i utbytte	Sprøhet for 100/120 mesh
10	84 % BN, 10 % Li ₃ N, 4 % NH ₄ Cl, 1,0 % NH ₄ H ₂ PO ₄ , 1,0 % P ₃ N ₅	gul meget liten	-	-
11	84 % BN, 10 % Li ₃ N, 2 % NH ₄ Cl, 2 % NH ₄ H ₂ PO ₄ , 2 % P	gul meget liten	-	-
12	80 % BN, 10 % Li ₃ N, 3 % LiH, 3 % LiOH, 2 % P, 2 % NH ₄ H ₂ PO ₄	gul	46	28
13	80 % BN, 10 % Li ₃ N, 3 % LiH, 3 % LiOH, 2 % P, 2 % (NH ₄) ₂ CO ₃	sort og gul	50	31
14	86 % BN, 10 % Li ₃ N, 2 % P, 2 % (NH ₄) ₂ CO ₃	sort og gul	-	-
15	80 % BN, 10 % Li ₃ N, 3 % LiH, 3 % LiOH, 2 % NH ₄ BF ₄ , 2 % P	gul	42	31
16	80 % BN, 10 % Li ₃ N, 3 % LiH, 3 % LiOH, 2 % P, 2 % (NH ₄) ₂ SO ₄	gul meget liten	-	-
17	80 % BN, 10 % Li ₃ N, 3 % LiH, 3 % LiOH, 2 % P, 2 % NH ₄ F	lys gul	50	29
18	83,5 % BN, 10 % Li ₃ N, 3 % LiH, 3 % LiOH, 0,5 % P ₂ O ₅	gul	47	48

137008

6

Eksempel nr.	Sammensetning (vekt%)	Krystallbeskrivelse	% 80/140 mesh i utbytte	Sprøhet for 100/120 mesh
19	83 % BN, 10 % Li ₃ N, 3 % LiH, 3 % LiOH, 1,0 % P ₂ O ₅	lys gul	50	34
20	82 % BN, 10 % Li ₃ N, 3 % LiH, 3 % LiOH, 2 % P ₂ O ₅	lys gul	53	34
21	81 % BN, 10 % Li ₃ N, 3 % LiH, 3 % LiOH, 3 % P ₂ O ₅	lys gul, liten	-	-
22	78 % BN, 10 % Li ₃ N, 3 % LiH, 3 % LiOH, 6 % P ₂ O ₅	lys gul liten	-	-
23	82 % BN, 10 % Li ₃ N, 3 % LiH, 3 % LiOH, 2 % BP	sort	30	41,8 (120/140)
24	80 % BN, 10 % Li ₃ N, 3 % LiH, 3 % LiOH, 2 % P, 2 % NH ₄ Cl	gul	47	26
25	79 % BN, 10 % Li ₃ N, 3 % LiH, 3 % LiOH, 2 % P, 3 % NH ₄ Cl	gul	49	34
26	78 % BN, 10 % Li ₃ N, 3 % LiH, 3 % LiOH, 2 % P, 4 % NH ₄ Cl	gul	30	27
27	79 % BN, 10 % Li ₃ N, 3 % LiH, 3 % LiOH, 1 % NH ₄ H ₂ PO ₄ , 4 % NH ₄ Cl	gul	36	38
28	81 % BN, 10 % Li ₃ N, 3 % LiH, 3 % LiOH, 3 % NH ₄ Cl	gul	24 (80/120)	47

Eksempel 24 var basert på den beste blanding da denne ga et godt utbytte av det ønskede 80/140 materiale og hadde en sprøhetsindeks på 26 for 100/120 materialet. I dette eksempel utgjordes katalysatoren av lithiumnitrid, og ammoniumklorid tjente som mineraliseringsmiddel.

Partikkelstørrelsesfordelingen og sprøheten for materialet ifølge eksempel 24 var som følger:

<u>Mesh</u>	<u>Vekt%</u>	<u>Sprøhets- indeks</u>
+60	2,1	-
60/80	15,9	35,8
80/100	16,7	30,6
100/120	17,0	26,4
120/140	15,4	23,4
140/170	14,6	19,4
170/200	7,4	18,2
200/230	2,8	-
230/270	4,2	-
270/325	3,0	-
325/400	0,7	-
-400	0,2	-

Doping med fosfor gir en meget seig kubisk bornitridkrystall med en nærmest perfekt krystallinitet. Da slike krystaller ble benyttet som slipepartikler i harpiksbundne slipeskiver, ble det oppnådd betraktelig forbedrede resultater ved visse sammenlignende slipeprøver. I den nedenstående tabell I er prøveresultatet ved tørrsliping med harpiksbundne slipeskiver med nikkelbelagt kubisk bornitrid som slipemiddel for T-15 stål sammenlignet. I kontrollslipeskivene (kubisk bornitrid) inneholdt det kubiske bornitrid ca. 1,0 vekt% carbon som er et tilsetningsmiddel som fører til en betraktelig økning av krystallens seighet. For slipeskivene som inneholder kubisk bornitrid dopet med fosfor, ble det anvendt krystaller som var mettet med fosfor, men som ikke inneholdt carbon.

Tabell I.

Slipeforhold ved tørrsliping av T-15 stål

<u>Nikkelbelagt slipemiddel</u>	<u>Mesh</u>	<u>Fremmating (mm)</u>			
		<u>0,025</u>	<u>0,050</u>	<u>0,076</u>	<u>0,101</u>
Kubisk bornitrid	100/120	91	33	18	12
Kubisk bornitrid dopet med fosfor	100/120	194	59	24	15
Kubisk bornitrid	80/100	122	55	35	21
Kubisk bornitrid dopet med fosfor	80/100	309	105	47	26

T-15 stål er et jernbasert stål som inneholder 13 vekt% wolfram, 5 vekt% vanadium, 4 vekt% krom og 5 vekt% cobolt. Dette stål ble herdet til R_c58-60.

I den nedenstående tabell II er prøveresultater ved tørrsliping med harpiksbundne slipeskiver med nikkelbelagt kubisk bornitrid som slipemiddel for M-2 stål sammenlignet.

Tabell II

Slipeforhold ved tørrsliping av M-2 stål

<u>Nikkelbelagt slipemiddel</u>	<u>Mesh</u>	<u>Fremmating (mm)</u>			
		<u>0,025</u>	<u>0,050</u>	<u>0,076</u>	<u>0,101</u>
Kubisk bornitrid	100/120	233	40	16	10
Kubisk bornitrid dopet med fosfor	100/120	329	46	19	9
Kubisk bornitrid	80/100	199	54	34	17
Kubisk bornitrid dopet med fosfor	80/100	422	74	31	19

M-2 stål er et jernbasert stål inneholdende ca. 4 vekt% krom, 2 vekt% vanadium, 6 vekt% wolfram og 5 vekt% molybden. Dette stål ble herdet til R_c60-62.

Det skal her understrekes at de egenskaper som gjør at slipemiddelpartiklene er bedre for visse slipeprosesser, gjør at de blir dårligere for andre slipeprosesser. Således ga for visse våtslipeanvendelser harpiksbundne slipeskiver inneholdende slipepartikler dopet med fosfor et dårligere slipeforhold enn lignende slipeskiver med slipepartikler som ikke inneholdt fosfor. Det synes som om en lav sprøhetsindeks ikke alltid er en ønsket egenskap. Lav sprøhet og homogen krystallstruktur adfølger hverandre. For visse slipeanvendelser gir de svakere krystaller som lettere kan

kløves slik at nye skjæroverflater avdekkes, et mer effektivt resultat. Således innebærer det forhold at en spesiell krystall har en høy sprøhetsindeks, ikke at den vil gi bedre resultater for visse anvendelser. Variable, som den anvendte type bindemiddel, den prosentuelle mengde slipesmiddel i bindemidlet, slipeskivens hastighet, slipeskivens fremmatning, slipebørhastigheten, den eventuelt anvendte type kjølemiddel og andre variable vil utøve sin virkning. Alle disse variable sammen med egenskapene til det materiale som skal slipes, må taes i betraktning for erholdelse av en optimal virkning ved anvendelse av den angjeldende slipeskive.

P a t e n t k r a v

1. Slipekorn på basis av kubisk bornitrid, spesielt for den ytre slipeflate til en slipeskive, hvor slipekornet er bundet i en harpiksgrunnmasse, glassgrunnmasse eller metallgrunnmasse, k a r a k t e r i s e r t v e d at partiklene for slipekornet av kubisk bornitrid er i det vesentlige mettet med fosfor og eventuelt forsynt med et overtrekk av nikkel.
2. Slipekorn ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at partiklene for slipekornet inneholder ca. 0,042 vekt% fosfor.
3. Fremgangsmåte ved fremstilling av slipekorn på basis av kubisk bornitrid ifølge krav 1 eller 2, hvor bløtt, hexagonalt bornitrid i nærvær av en katalysator, som lithiumforbindelser, utsettes for høye temperaturer og høye trykk, spesielt i 2-20 minutter, fortrinnsvis 6-15 minutter, for å omvandle bornitridets hexagonale krystallstruktur til kubisk krystallstruktur, k a r a k t e r i s e r t v e d at før det bløte, hexagonale bornitrid omvandles, blandes det med 0,5-7 vekt% fosfor og/eller en fosforholdig forbindelse.
4. Fremgangsmåte ifølge krav 3, k a r a k t e r i s e r t v e d at det anvendes en blanding av 80 vekt% bløtt, hexagonalt bornitrid, 10 vekt% lithiumnitrid, 3 vekt% lithiumhydrid, 3 vekt% lithiumhydroxyd, 2 vekt% fosfor og 2 vekt% ammoniumklorid.