文章编号:1000-5773(2007)04-0409-05

含纳米金刚石的立方氮化硼聚晶的制备*

赵玉成,孙金峰,王明智

(燕山大学材料学院亚稳材料制备技术与科学国家重点实验室,河北秦皇岛 066004)

摘要:采用在 cBN 表面进行镀钛、并在 PcBN 结合剂中加入纳米金刚石的方法,对静压法合成的 PcBN 的组织结构进行研究。通过对镀钛后的 cBN 和合成的 PcBN 样品进行 XRD、SEM、显微硬度、致密度分析和热稳定性分析,并与结合剂中不含纳米金刚石的 PcBN 样品进行对比,研究纳米金刚石的添加对合成 PcBN 的组织结构和性能的影响。实验结果表明,在有镀钛 cBN、Al 和 Si 存在的环境中,采用先升压至 5.5 GPa,然后升温至 1 400 ℃,保温保压 500 s的合成工艺,在 PcBN 中未发现纳米金刚石发生石墨化;作为碳源,与 Si、Ti、Al 等共同作用,在 PcBN 组织中形成多种耐热、高硬、稳定的化合物。适当过量地加入使得 PcBN 组织中残留部分未反应的纳米金刚石,不仅提高了 PcBN 的致密性,而且提高了 PcBN 的硬度,更为重要的是消除和减轻了"架桥"现象。在合成 PcBN 的过程中,Ti 和纳米金刚石的反应活性最强。结合真空微蒸发镀钛技术,cBN 表面镀钛和加入纳米金刚石使 PcBN 中的各组分之间充分反应形成的多种化合物过渡层,使得 PcBN 中各相之间有良好的相容性,PcBN 的热稳定性得到提高。

关键词:立方氮化硼;聚晶立方氮化硼;纳米金刚石;组织结构

中图分类号:TQ164;TG711 **文献标识码**:A

1 引 言

在现代机械制造技术中,金属切削加工占有极其重要的地位,因此,研究和开发新型的工具材料对切削加工技术的进步具有决定性的作用。众所周知,金刚石具有世界上最高的硬度,因此金刚石刀具具有很高的硬度和使用寿命,但在金属切削工艺中,由于金刚石对黑色金属进行切削时容易石墨化,降低金刚石刀具的使用性能,而立方氮化硼(Cubic Boron Nitride,以下简称 cBN)则不会产生类似现象[1-2]。聚晶立方氮化硼(Polycrystalline Cubic Boron Nitride,以下简称 PcBN)是由 cBN 颗粒在结合剂存在下,经高温高压烧结而成的立方氮化硼多晶体[3-4]。PcBN 的理想组织为各微小晶粒呈无序排序,硬度均匀、没有方向性,具有均匀的耐磨性和抗冲击性,特别是组织中的结合剂最好由尽量接近 cBN 性能的化合物组成。这样的组织构成克服了单晶 cBN 易解理和各向异性等不足,因此在切削行业中 PcBN 越来越受到关注,其发展速度也越来越快[5-7]。目前,金属陶瓷结合剂 PcBN 的应用最为广泛,它结合了金属结合剂和陶瓷结合剂的优点,既有较高的硬度、热稳定性又有较好的韧性。结合剂主要由 Al 和 Si 以及一些稀土金属化合物等组成[8]。

PcBN 的性能取决于它的组成和结构。在高温高压合成过程中,超高压迫使 cBN 颗粒紧密接触,但由于 cBN 颗粒的高强度,难以产生塑性变形,在其相互接触后产生"架桥"效应[9],形成微小的空隙,在 PcBN 刀具使用中易造成软点,由于应力集中而产生微裂纹等缺陷,如何减少"架桥"而引起的空隙是提高 PcBN 性能的重要课题。针对上述问题,本实验在结合剂中添加了一定量的纳米金刚石[10-11],一方面纳米金刚石的粒度很细,方位自调节性好,可以填充 cBN 微粉及结合剂微粉之间的空隙,提高 PcBN 的

* **收稿日期**:2006-11-02;**修回日期**:2006-12-21

作者简介:赵玉成(1967—),男,博士研究生,副教授,主要从事超硬材料的制备与磨具研究. E-mail:yczhao@ysu.edu.cn

通讯作者:王明智(1952—),男,博士生导师,教授,主要从事超硬材料的制备与磨具研究. E-mail:cycl@ysu.edu.cn

致密程度，填充作用还可以减少或消除“架桥”效应，使合成时的压力分布均匀；另一方面，纳米金刚石的活性较高，容易与结合剂中的金属或非金属反应形成合金相，如各类碳化物等，强化结合剂，从而增加 PcBN 的强度和硬度。本实验利用真空微蒸发镀覆技术对 cBN 进行镀钛处理，使金属 Ti 与 cBN 形成牢固的冶金键合，并在镀层中形成过渡层，外层的 Ti 与结合剂中其它的元素形成化合物，从而提高 cBN 与结合剂之间的结合强度。

2 实验方法与测试分析

2.1 试样制备

实验所用原料：cBN 采用牌号为 M850 型的微粉，平均粒径为 20 μm 与 10 μm 两种；纳米金刚石采用以爆轰法生产的粒径为 2～12 nm 的纳米粉；铝粉、硅粉、钛粉均为 30 μm 以内的粉体。利用超硬材料镀膜机(CMD-5000)对 cBN 微粉进行真空微蒸发镀钛处理。表 1 为试样配方(体积分数)，表中所用的 cBN 微粉为由 W20 与 W10 两种粒径按 1∶1 体积比配合的混合粉体。

表 1 样品的配方

Table 1 The composition of specimens (%)

No.	Ti-coating cBN	Al	Nanodiamond	Ti	Si
1	70	15	10	—	5
2[a]	70	10	—	10	10

Note: (a) cBN without Ti-coating.

根据表 1 数据，进行准确称量，用玛瑙研钵将各种原料混匀，然后装入石墨罐内，放入 ZT-25-20 型真空碳管炉内对原料进行真空热处理，真空度为 10^{-2} Pa，温度为 400 ℃，时间为4 h。将真空处理后的石墨罐按如图 1 所示的组装方式组装。然后在 CS-1B 型铰式六面顶压机上进行高压实验，工艺参数为 5.5 GPa、1 400 ℃、500 s。

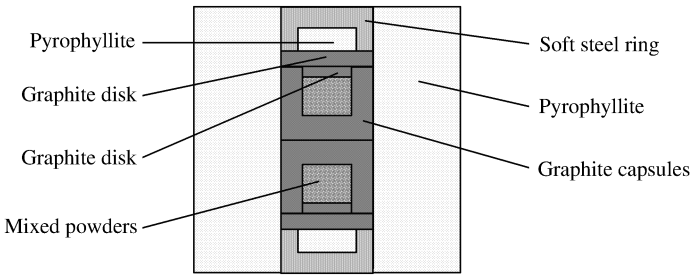


图 1 高温高压合成腔内合成样的组装

Fig. 1 Sample assembly in the synthesis cell

2.2 测试分析

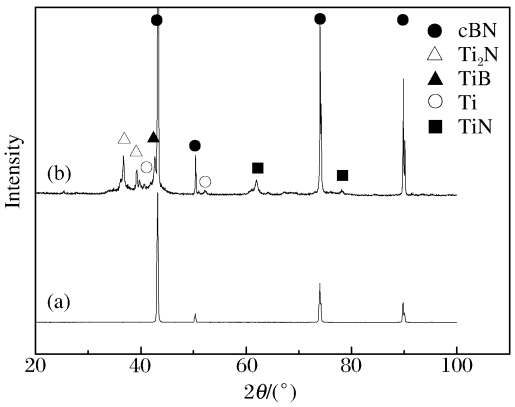
利用扫描电子显微镜(SEM)(型号为 KYKY-2800 型)对镀覆前后的 cBN 颗粒和烧结后 PcBN 样品的新鲜断口进行显微形貌观察，用 X 射线衍射仪(XRD)(型号为 D/MAX-rB，Rigaku)进行试样的物相分析，利用 HVS-1000 型显微硬度计测试烧结 PcBN 的显微硬度，采用阿基米德原理测试 PcBN 试样的密度，并对烧结体 PcBN 的热稳定性进行了分析。

3 结果分析与讨论

3.1 试样的显微形貌观察与物相分析

图 2 为 cBN 颗粒镀钛前后的 X 射线衍射图谱。由图可以看出，利用真空微蒸发镀镀钛后(镀覆温度为 800 ℃)，cBN 并无六方相出现，即 cBN 并未发生相变，而且 cBN 与 Ti 形成了原子间键合，形成了 Ti_2N、TiN 和少量的 TiB，另外还有金属钛的存在。在 cBN 镀钛过程中，Ti 首先蒸发沉积在 cBN 颗粒的表面，随着镀覆过程的进行，cBN 中的 N 原子和 B 原子向金属 Ti 中扩散，由于 N 原子的扩散速度大于 B 原子的扩散速度，所以镀钛后的 cBN 由内向外的物相依次是 cBN、TiB、TiN、Ti_2N、Ti[12]，因为镀覆时间有限，因此 B 原子在没有来得及扩散至外层时，N 原子则已经扩散到外层，所以富钛的氮化物相 Ti_2N 的含量很多，而 TiB 的含量相对来说很少。通过真空微蒸发镀覆，形成的各种过渡层已经达到了原子间的键合，镀层与 cBN 已经牢固的结合在一起。

图 3 为镀钛前后 cBN 颗粒的表面形貌,从扫描分析的结果可以看出,镀钛后的 cBN 颗粒的边棱仍很清晰,并未发生圆钝化,根据镀覆后 cBN 颗粒的增重推算出镀层的厚度约为 0.5 μm;如果镀层过厚,则对合成 PcBN 的强度和硬度不利,因金属 Ti 的硬度远低于 cBN 的硬度,过厚的镀层必然导致 PcBN 颗粒间残留未充分反应的单质金属 Ti,导致 PcBN 的强度和硬度降低。

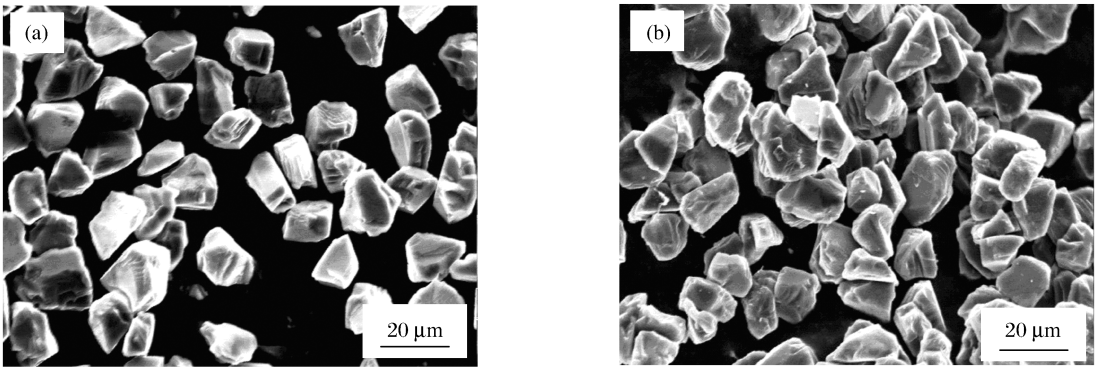


(a) Before plating　　(b) After plating

图 2　镀钛前后 cBN 的 XRD 图

Fig. 2　X-ray diffraction patterns of cBN

图 4 为配方 1 经过高温高压后烧结得到的样品 1 的 X 射线衍射结果。从图中可以看出,由于 cBN 有镀层的保护,其他的结合剂组分很难与 cBN 直接发生反应形成产物,而是通过镀层的过渡作用,由镀层中的各种物质与其他的结合剂组分相互作用,形成各种难熔的高硬度高强度的粘结相将 cBN 结合在一起。纳米金刚石首先与镀层金属 Ti 反应生成 TiC,甚至还进一步与镀层中的 TiN 反应形成 $C_{0.3}N_{0.7}Ti$;同时与结合剂中的 Al 反应形成 Al_4C_3,与 Si 反应形成 SiC 化合物,经过高温高压后,在 1 号样品中出现了一系列新的物相,如 TiB_2、$C_{0.3}N_{0.7}Ti$、Ti_2N、Al_4C_3、TiC、SiC 等,同时还有单质 Si 的残留,说明在结合剂的配方体系中 Si 的引入量过多。特别值得注意的是在配方体系中引入的纳米金刚石除了和各种结合剂组分相互作用形成相应的化合物以外,还有一定的剩余,而且是以金刚石的结构存在于烧结体中,没有转变为石墨相,这正是所期望的。图 5 为配方 2 体系经过高温高压后所得样品 2 的 X 射线衍射图谱。在本体系中使用的为没有 Ti 镀层 cBN,同时没有纳米金刚石的引入。从图中可以看出,在 cBN 的表面由于没有 Ti 镀层的保护,结合剂组分 Al 与 cBN 直接反应形成了 AlN,Ti 与 cBN 形成 TiB_2,同时结合剂组分 Ti 与 Si 之间也相互作用形成了 Ti_5Si_3、$TiSi_2$ 等化合物。由于 Si 的引入量较高,仍有剩余。



(a) Before plating　　(b) After plating

图 3　镀钛前后 cBN 的 SEM 图像

Fig. 3　The SEM morphology of cBN before plating and after plating

图 6 为烧结后 PcBN 样品的新鲜断口 SEM 照片。从图中可以看出,含纳米金刚石的试样致密无孔隙;而未加纳米金刚石的烧结体,由于 cBN 颗粒的“架桥”效应,出现了微孔,如图中箭头 A、B 所示。这也说明纳米金刚石的引入确实可以提高 PcBN 的致密度,减轻或消除了“架桥”效应。

3.2　试样显微硬度和密度的测定

表 2 为配方 1 和配方 2 烧结后所得 PcBN 的显微硬度和相对密度。由表中数据可知,含纳米金刚石烧结体的相对密度高于未加纳米金刚石的烧结体的相对密度,说明纳米金刚石的引入有助于烧结体更加致密化。该结果与图 6 中试样的显微形貌观察的结果相一致。

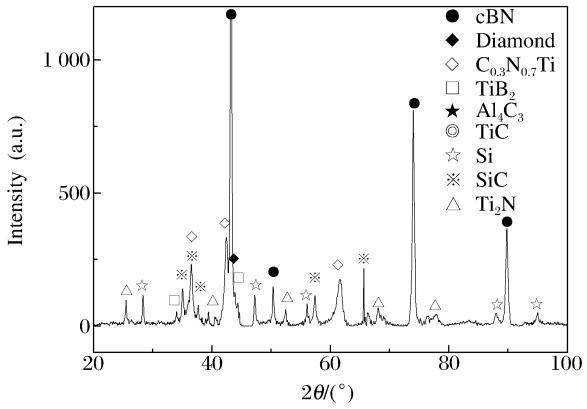


图 4 样品 1 的 XRD 图谱

Fig. 4 X-ray diffraction pattern of specimen 1

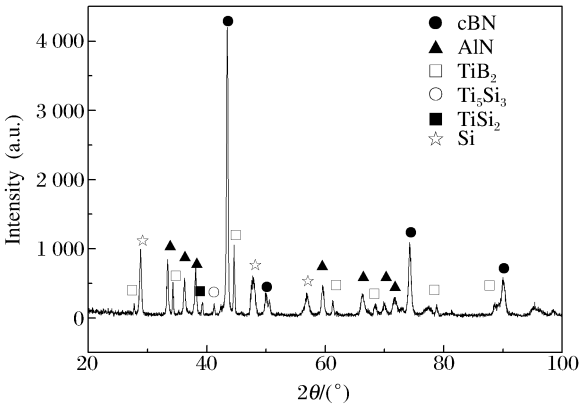
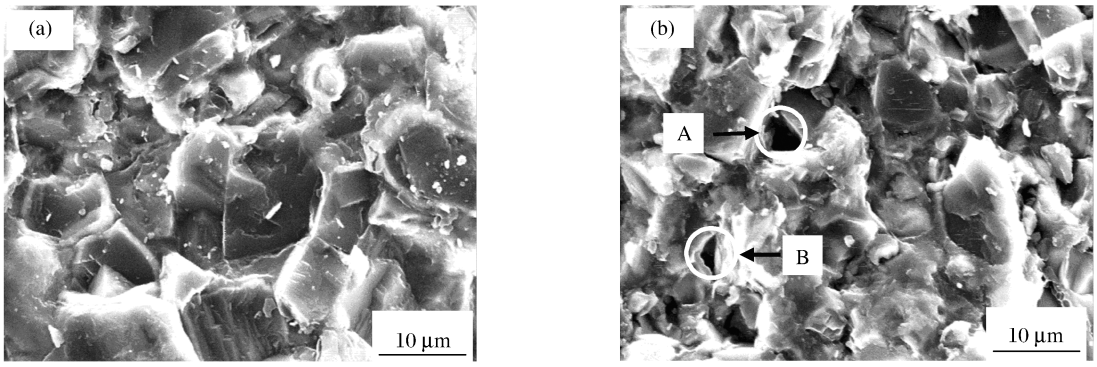


图 5 样品 2 的 XRD 图谱

Fig. 5 X-ray diffraction pattern of specimen 2



(a) Specimen 1 (b) Specimen 2

图 6 PcBN 样品新鲜断口的 SEM 照片

Fig. 6 SEM images for section of sintered PcBN

3.3 试样热稳定性的测试

将按配方 1 和配方 2 合成的 PcBN 试样放置于铺有 40 μm 刚玉微粉的耐火砖上，再将盛有 PcBN 试样的耐火砖放于电加热炉内靠近热电偶的部位。将炉子温度设定为 750 ℃，当温度达到 750 ℃后，将 PcBN 试样在炉子内保温 3 min 后连耐火砖一起从炉子内取出，立即放入冷水中，30 s 后将试样从冷水中取出、擦干，再重新放置于铺有刚玉的耐火砖上，置于炉子内。重复上述步骤，炉子起始时温度设定为 750 ℃，保温时间为 120 min，在 120 min 内共“淬火”24 次，结果 1 号配方对应的 PcBN 试样未发生碎裂，而 2 号配方对应的 PcBN 试样出现了裂纹，说明含纳米金刚石及镀钛 cBN 的 PcBN 的热稳定性优良，可以满足热稳定性的要求。

表 2 PcBN 的显微硬度和相对密度

Table 2 Microhardness and relative density of PcBN

Specimens No.	Microhardness /(GPa)	Relative density /(%)
1	33.5	99.73
2	30.6	98.15

4 结 论

(1) 在有镀钛 cBN、Al 和 Si 存在的环境中，采用先升压至 5.5 GPa，然后升温至 1 400 ℃，保温保压 500 s 的合成工艺，纳米金刚石依然保持金刚石结构，不会发石墨化。

(2) 在 PcBN 的结合剂中加入纳米金刚石，不仅提高了 PcBN 的致密性，消除了 cBN 颗粒的“架桥”效应，而且纳米金刚石与结合剂中的 Ti、Al、Si 等反应，分别形成 TiC、Al_4C_3 和 SiC 等高硬度碳化物，和残留纳米金刚石共同作用，提高了 PcBN 的硬度。

(3) 利用真空微蒸发镀技术对 cBN 表面镀钛，镀覆质量好。镀层的存在有利于结构的过渡，相容性改善，从而提高 PcBN 的热稳定性。

References:

[1] Cook M W, Bossom P K. Trends and Recent Developments in the Material Manufacture and Cutting Tool Application of Polycrystalline Diamond and Polycrystalline Cubic Boron Nitride [J]. International Journal of Refractory Metals & Hard Materials, 2000, (18): 147-152.

[2] Casanova C A M, Balzaretti N M, Voronin G, et al. Experimental Study of Plastic Deformation during Sintering of Cubic Boron Nitride Compacts [J]. Diam Relat Mater, 1999, 8: 1451-1454.

[3] Wang Y, Zhao Y F. Properties and Applications of CBN Cutting Tools [J]. Express Information of Mining Industry, 2002, (18): 26-28. (in Chinese)
王　勇,赵云峰. CBN 刀具的性能及其用途 [J]. 矿业快报, 2002, (18): 26-28.

[4] Wang G Z, Yuan X G. Superhard Materials [M]. Zhengzhou: Henan Scientific Technology Press, 1996: 239-244. (in Chinese)
王光祖,院兴国. 超硬材料 [M]. 郑州:河南科学技术出版社, 1996: 239-244.

[5] Camuscu N, Aslan E. A Comparative Study on Cutting Tool Performance in End Milling of AISI D3 Tool Steel [J]. Journal of Materials Processing Technology, 2005, 170(1-2): 121-126.

[6] Ding X, Liew W Y H, Liu X D. Evaluation of Machining Performance of MMC with PCBN and PCD Tools [J]. Wear, 2005, 259(7-12): 1225-1234.

[7] Aslan E. Experimental Investigation of Cutting Tool Performance in High Speed Cutting of Hardened X210 Cr12 Cold-Work Tool Steel (62 HRC) [J]. Materials & Design, 2005, 26(1): 21-27.

[8] Liu Y B, Tu H Z, Qi X H, et al. Study on Binders of Polycrystalline Cubic Boron Nitride [J]. Superhard Materials Engineering, 1996, (4): 22-25 (in Chinese)
刘一波,屠厚泽,齐秀华,等. 聚晶立方氮化硼(PcBN)结合剂的研究 [J]. 超硬材料与工程, 1996, (4): 22-25.

[9] Gneiner N R, Phillips D S, Johnson J D, et al. Diamond in Detonation Soot [J]. Nature, 1988, 333: 440-443.

[10] Iakoubovskii K, Baidakova M V, Wouters B H, et al. Structure and Defects of Detonation Synthesis Nanodiamond [J]. Diam Relat Mater, 2000, 9: 861-865.

[11] Yushin G N, Osswald S, Padalko V I, et al. Effect of Sintering on Structure of Nanodiamond [J]. Diam Relat Mater, 2005, 14: 1721-1729.

[12] Wang M Z, Zang J B, Wang Y H. Interface between Ti-Cladding CBN and Metal Alloy Bond [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 1997, 7(2): 104-106, 132. (in Chinese)
王明智,臧建兵,王艳辉. 立方氮化硼表面镀 Ti 及其与金属粘结剂的作用 [J]. 中国有色金属学报, 1997, 7(2): 104-106, 132.

Preparation of Cubic Boron Nitride Polycrystalline Containing Nanodiamond

ZHAO Yu-Cheng, SUN Jin-Feng, WANG Ming-Zhi

(*State Key Laboratory of Metastable Material Science & Technology, College of Materials Science and Engineering, Yanshan University, Qinhuangdao* 066004, *China*)

Abstract: The polycrystalline cBN was prepared at 5.5 GPa and 1400 ℃ for 500 s. The cBN was coated with titanium by vacuum slow vaporizing technology, and nanodiamond, aluminum and silicon were also used as additives to binding components. By SEM and XRD inspections, the structure and phases of PcBN were identified. The density, microhardness and heat endurance of PcBN were also tested. The effects of Ti-coating and nanodiamond in PcBN were studied. The results showed that nanodiamond could be used as carbon source to react with silicon, titanium and aluminum to form various compounds with super hardness, high heat resistance and high stability. These compounds improved the structure consistency and eliminated the extra residual stress between different substances. The residual nanodiamond in PcBN was still in diamond structure, and was not graphitized during the sintering. It not only increased the density and hardness of PcBN, but also reduced the "bridging effect". As there were so many kinds of compounds distributed in the binder, the compatibility was improved and the heat endurance of PcBN was increased.

Key words: cBN; PcBN; nanodiamond; structure