DOI: 10.11858/gywlxb.20240769

B-C-N-Ti 四元超硬复合材料的高压烧结

黄鸿东[1], 于晓辉[2], 贺端威[1]

（1. 四川大学原子与分子物理研究所, 四川 成都 610065;
2. 中国科学院物理研究所, 北京 100190）

摘要: 以金刚石、立方氮化硼（cBN）和钛（Ti）为初始材料, 通过高温高压反应烧结制备了 B-C-N-Ti 四元超硬复合材料。结果表明: 在高温高压下, Ti 与金刚石及 cBN 反应生成 $TiC_{0.7}N_{0.3}$ 和 TiB_2; $TiC_{0.7}N_{0.3}$ 作为黏结相以键合金刚石和 cBN 晶粒, 适量 Ti 的加入可以有效地提高烧结体的韧性; 反应生成的 $TiC_{0.7}N_{0.3}$ 和 TiB_2 等陶瓷相以及 cBN 对金刚石晶粒的包裹提高了烧结体的抗氧化性。当金刚石、cBN 和 Ti 的摩尔比为 2∶1∶0.10 时, 在压力为 12 GPa、温度为 2 000 ℃、保温 5 min 的条件下得到的烧结样品性能较好, 其维氏硬度达到 (49.0±1.2) GPa, 韧性为 (14.2±0.6) MPa·$m^{1/2}$, 空气氛围下的起始氧化温度为 921 ℃。

关键词: 金刚石; 立方氮化硼; 钛; 超硬复合材料; 高温高压; 烧结

中图分类号: O521.3; O521.2 **文献标志码:** A

通常将维氏硬度超过 40 GPa 的材料称为超硬材料[1]。超硬材料一般由 B、C、N、O 等轻元素构成, 这些轻元素原子之间形成的强而定向的共价键构成紧密的三维晶格网络, 具有极强的抗压缩、抗剪切能力, 从而具备较高的硬度、不可压缩性和耐磨性, 被广泛应用于采矿、油气开采、地质钻探以及各种材料的车削、切削、磨削、钻孔和镗孔等机械加工领域。最被人们熟知的超硬材料是金刚石和立方氮化硼(cBN)。金刚石是自然界中已知的最硬的材料, 维氏硬度达 70～100 GPa; 而 cBN 具有与金刚石相似的晶体结构和共价键特性, 也具备较高的硬度, 维氏硬度达 35～45 GPa, 是仅次于金刚石的第二硬商用超硬材料。然而, 由于金刚石的热稳定性不高(在空气氛围下约 600 ℃ 开始氧化), 且易与铁族类金属发生反应, 因此, 金刚石不能用于高速切削钢铁类材料[2]。虽然 cBN 的硬度仅为金刚石的一半, 但是 cBN 表现出更高的热稳定性和化学惰性, 是加工黑色金属材料的首选刀具材料[3]。一直以来, 研究者们希望制备出兼具金刚石和 cBN 两者优点(高硬度、高热稳定性、高化学惰性)的新型复合超硬材料, 如 BC_2N、BC_4N、金刚石-cBN 复合材料等[4–10]。

Wang 等[8] 的研究表明, 在约 20 GPa、2 500 K 的高温高压条件下烧结的金刚石-cBN 合金块体样品具有比多晶金刚石(poly-crystalline diamond, PCD)更优异的化学惰性以及比单晶 cBN 更高的硬度。Liu 等[9] 以金刚石和 hBN 为初始材料, 在 15 GPa、2 000 ℃ 的高温高压条件下制备了金刚石-cBN 复合材料, 维氏硬度达 95 GPa, 热稳定性高达 910 ℃。Li 等[10] 以由洋葱状碳纳米颗粒均匀包裹的 hBN 微片为前驱体, 在 15 GPa、2 000 ℃ 的条件下经过相变制备出非均相的金刚石-cBN 复合材料, 其努氏硬度达到 85 GPa, 断裂韧性高达 16.9 MPa·$m^{1/2}$, 热稳定性达到 1 022 ℃。可见, 金刚石-cBN 复合超硬材料兼具金刚

* **收稿日期:** 2024-03-29; **修回日期:** 2024-04-25
基金项目: 国家重点研发计划(2023YFA1406200)
作者简介: 黄鸿东(1997—), 男, 硕士研究生, 主要从事高压下超硬材料的合成研究. E-mail: hongdonghuangsss@163.com
通信作者: 于晓辉(1981—), 男, 博士, 研究员, 主要从事高压物理及材料研究. E-mail: yuxh@iphy.ac.cn
贺端威(1969—), 男, 博士, 教授, 主要从事高压物理、大腔体静高压技术以及超硬材料研究. E-mail: duanweihe@scu.edu.cn

石的高硬度和 cBN 的高热稳定性和化学惰性，但其无黏结剂合成/烧结压力均在 15 GPa 以上。

此外，金刚石和 cBN 都属于硬且脆的陶瓷材料，断裂韧性较低，其中：单晶金刚石的断裂韧性为 4～6 MPa·m$^{1/2}$[11]，单晶 cBN 的断裂韧性为 3～5 MPa·m$^{1/2}$[12]，这是由于沿 (111) 晶面容易产生解理的弱共价键造成的。研究者们通过调控聚晶金刚石/cBN 的晶界、引入微观结构（如纳米孪晶[10, 13−14]、晶须[15]）等方式引导裂纹扩展方式发生变化，分散裂纹尖端的应力，并耗散裂纹能量，从而提高金刚石和 cBN 复合材料的韧性。

在金刚石和 cBN 的烧结过程中，通常使用黏结剂降低烧结所需的温压条件，同时改善材料性能。Zhao 等[16] 以 SiC 为黏结剂，在 5 GPa 、1 800 K 的条件下合成了断裂韧性高达 12.0 MPa·m$^{1/2}$ 的金刚石-SiC 纳米复合材料。Hong 等[17] 以非化学计量比的 $TiC_{0.6}$ 为黏结剂，在 6.5 GPa、1 900 ℃ 的条件下制备了维氏硬度达 45 GPa 的金刚石-TiC 复合材料。Wang 等[18] 以 Ti_3SiC_2 为结合剂，在 5.5 GPa、1 450 ℃ 的条件下制备了断裂韧性达 14 MPa·m$^{1/2}$ 的金刚石-TiC 复合材料。Zhou 等[19] 以真空热处理后的金刚石和 TiH_2 混合粉末作为前驱体，在 5.5 GPa、1 300 ℃ 的条件下制备了断裂韧性为 11.6 MPa·m$^{1/2}$、热稳定性为 765 ℃ 的金刚石-TiC 复合材料。Li 等[20] 以 Ti-Al 为黏结剂，在 6 GPa 、1 450 ℃ 的条件下制备了维氏硬度为 33 GPa、抗弯强度达 994 MPa 的 cBN-Ti-Al 复合材料。

超硬材料作为结构材料进行应用（如机械加工用刀具）时，硬度、韧性及耐热性是关键性能指标。目前，已使用或已报道的超硬材料或超硬复合材料所含主体元素通常不超过 3 种。本研究将开展四元超硬复合材料高温高压烧结制备探索，希望通过增加组元获得具有良好综合性能的新型超硬材料。选用钛作为金刚石与 cBN 烧结的黏结剂前驱体，其主要原因是钛作为提升金刚石抗氧化性的镀覆元素之一[19, 21−24]，也可作为 cBN 的烧结黏结剂[20, 25-26]，同时，TiC 和 TiN 具有相同的晶体结构，可以反应生成连续固溶体 TiC_xN_{1-x}[27−28]，能作为金刚石-cBN 晶粒之间的黏结剂。另外，复合材料中同时含有金刚石和 cBN 将有利于材料兼具高硬度和高耐热性。综合以上考虑，本研究以钛作为金刚石和 cBN 的黏结剂前驱体，通过高温高压烧结，制备具有较高韧性和热稳定性的 B-C-N-Ti 四元超硬复合材料。

1　实　验

本实验选用金刚石微粉（粒径 1.0～1.5 μm，纯度高于 99.9%，由上海昌润极锐超硬材料有限公司生产）、cBN 微粉（粒径 1.0～1.5 μm，纯度高于 99.9%，由富耐克超硬材料股份有限公司生产）和钛纳米粉（粒径 60 nm，纯度高于 99.8%，由上海麦克林生化科技股份有限公司生产）作为初始原料，按照摩尔比 2∶1∶x（0≤x≤0.20）混合。在充满氩气的手套箱中使用玛瑙研钵进行研磨混合，以避免钛粉在混合过程中发生氧化，将混合好的初始原料用钽箔封装包裹成直径为 3.5 mm、高度为 2.0 mm 的圆柱体。选用棱长为 14 mm 的掺钴 MgO 八面体作为传压介质，ZrO_2 作为保温材料，Ta 作为加热管，采用 8 个截角边长为 8 mm 的碳化钨硬质合金立方块作为二级增压装置产生高压，利用 Mavo-1000 Walker 型两面顶压机进行高温高压烧结实验。在 12 GPa、2 000 ℃ 的条件下烧结，保温 5 min 后淬火。使用压力诱导相变方法标定压力，使用 WRe3%-WRe25% 热电偶直接测量腔体中心温度。回收的合成产物为烧结良好的圆柱体，直径约 3.0 mm，高约 1.6 mm，将表面抛光成光滑的镜面，所得样品以初始原料的摩尔比命名，即 BND_2Ti_x。

使用 X 射线衍射仪（DX-2700，丹东浩元仪器有限公司，Cu 靶）对样品的相组成进行分析，使用扫描电子显微镜（JSM-IT500HR，日本电子株式会社）表征样品的微观形貌和元素分布，使用维氏硬度计（FV-700，日本 Future Tech）对样品的硬度和韧性进行表征，使用热重-差示扫描量热分析仪（STA-449F3，德国 Netzsch）对样品的热稳定性进行测量。

2　实验结果与讨论

2.1　相组成分析

为了确定金刚石、Ti、cBN 经高温高压烧结后所得样品的相成分，将烧结后的样品进行抛光，得到

的 X 射线衍射(X-ray diffraction, XRD)谱, 如图 1 所示。从图 1 可以明显地看出, 烧结样品中除了含有初始原料金刚石和 cBN 外, 还有 Ti(C, N) 相和 TiB_2 相生成, 且以 Ti(C, N) 相($TiC_{0.7}N_{0.3}$)为主, 无金属 Ti 残留。随着 Ti 含量的增加, 相成分并没有明显变化, 说明 Ti 在高温高压下完全反应, Ti 与金刚石及 cBN 生成 TiC、TiN 和 TiB_2, 其中 TiC 和 TiN 在高温高压下形成固溶体 $TiC_{0.7}N_{0.3}$, 并作为金刚石与 cBN 晶粒之间的黏结相。XRD 分析结果表明, 可能发生以下反应

$$C(\text{diamond}) + Ti \rightarrow TiC \tag{1}$$

$$2BN + 3Ti \rightarrow 2TiN + TiB_2 \tag{2}$$

$$0.7TiC + 0.3TiN \rightarrow TiC_{0.7}N_{0.3} \tag{3}$$

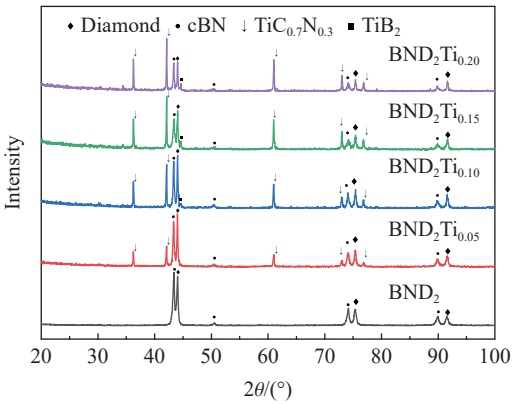
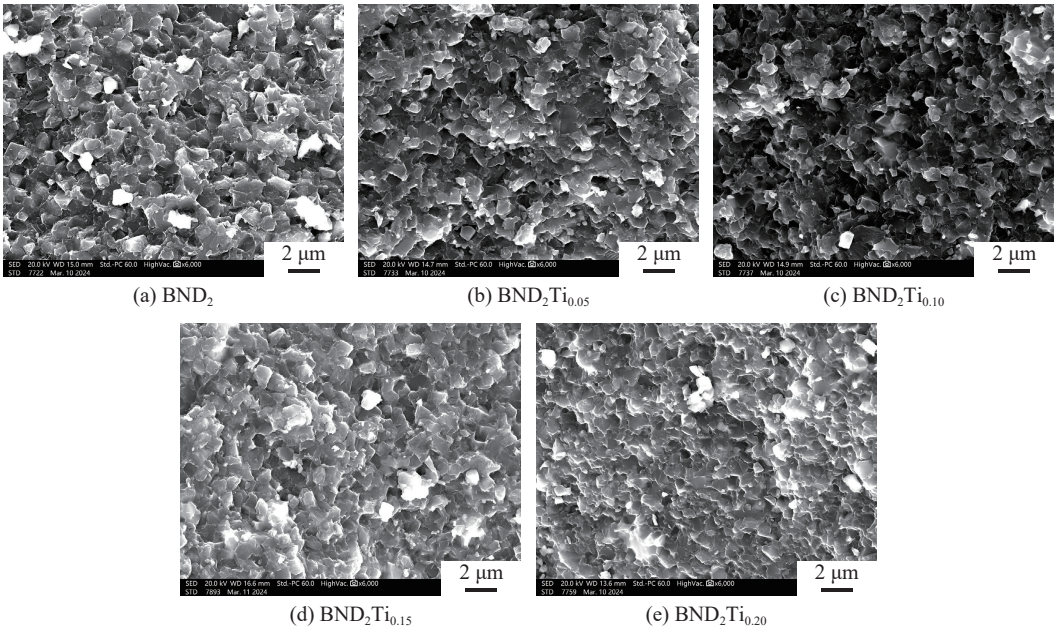


图 1　不同 Ti 含量下金刚石-Ti-cBN 烧结样品(12 GPa、2 000 ℃)的 XRD 谱

Fig. 1　XRD patterns of diamond-Ti-cBN composites sintered at 12 GPa and 2 000 ℃ with different contents of Ti

2.2　形貌表征

图 2 显示了在 12 GPa、2 000 ℃ 条件下烧结样品断裂面的扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM)图像。从图 2 可以看出, 样品中的晶粒致密, 较少出现大于初始晶粒尺寸的空隙。由于 cBN 的硬度小于金刚石的硬度, cBN 晶粒在高压下可能发生破碎, 从而填补晶粒之间的缝隙。同时, Ti 填充在金刚石与 cBN 晶粒之间的间隙中, 在高温高压下与金刚石及 cBN 发生原位反应, 生成 $TiC_{0.7}N_{0.3}$ 和 TiB_2, 不仅将金刚石与 cBN 晶粒黏结, 而且进一步减少了样品的气孔率。从图 2 还可以看到明显的晶粒轮廓, 意味着烧结样品的断裂模式为沿晶断裂, 而促进裂纹沿晶断裂是陶瓷材料的主要增韧机制之一[29]。



(a) BND_2　(b) $BND_2Ti_{0.05}$　(c) $BND_2Ti_{0.10}$

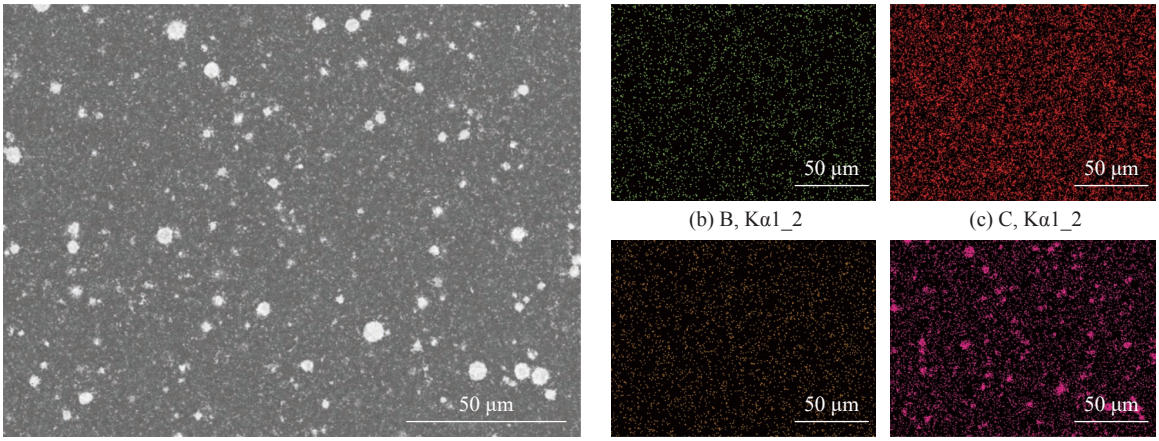
(d) $BND_2Ti_{0.15}$　(e) $BND_2Ti_{0.20}$

图 2　金刚石-Ti-cBN 烧结样品断裂面的 SEM 图像

Fig. 2　SEM images of the fracture surfaces of diamond-Ti-cBN sintered composites

$BND_2Ti_{0.10}$ 样品抛光面的 SEM 和 EDS(energy dispersive spectroscopy)图像如图 3 所示。金刚石-Ti-cBN 烧结样品中, 各元素的均匀性良好, cBN、金刚石颗粒及初始黏结剂 Ti 在高温高压下反应所生成的

陶瓷相紧密结合，形成 B-C-N-Ti 四元复合陶瓷块体。然而，部分含 Ti 陶瓷相出现局部团聚现象，这主要是由于初始原料钛粉为纳米金属粉末，而金刚石和 cBN 属于陶瓷微粉，研磨混料时，因纳米钛粉的比表面积大、表面能高，在被金刚石和 cBN 微粉分散的同时，部分纳米钛粉会团聚在一起。



(a) SEM image　(b) B, Kα1_2　(c) C, Kα1_2　(d) N, Kα1_2　(e) Ti, Kα1

图 3　$BND_2Ti_{0.10}$ 的 SEM 图像以及 B、C、N 和 Ti 元素的 EDS 图谱

Fig. 3　SEM image and the corresponding EDS mapping of B, C, N, and Ti element for $BND_2Ti_{0.10}$ specimen

2.3　硬度及韧性测试

采用压痕法，使用维氏硬度计对烧结样品的硬度和断裂韧性进行表征。测量硬度时，加载力为 49 N，保压 15 s，每个样品进行 5 次压痕测试。烧结样品的硬度和韧性测量结果如图 4 所示。从图 4 可以看出，随着 x 的增加，烧结样品 BND_2Ti_x 的硬度呈降低趋势，而断裂韧性则先升高后降低。BND_2、$BND_2Ti_{0.05}$、$BND_2Ti_{0.10}$、$BND_2Ti_{0.15}$、$BND_2Ti_{0.20}$ 的维氏硬度（H_V）分别为 (47.9±0.9) GPa、(54.1±2.3) GPa、(49.0±1.2) GPa、(46.6±1.4) GPa、(46.9±1.9) GPa，断裂韧性（K_{IC}）分别为 (13.5±0.7) MPa·m$^{1/2}$、(13.4±0.7) MPa·m$^{1/2}$、(14.2±0.6) MPa·m$^{1/2}$、(14.1±0.9) MPa·m$^{1/2}$ 、(9.9±1.6) MPa·m$^{1/2}$。

当初始材料中金刚石、cBN、Ti 的摩尔比为 2∶1∶0.10 时，高温高压烧结所得到的样品既具有较高的硬度（H_V=(49.0±1.2) GPa），又具有较好的韧性（K_{IC}=(14.2±0.6) MPa·m$^{1/2}$）；当金刚石、cBN、Ti 的摩尔比为 2∶1 ∶0.20 时，韧性降至最低，为 (9.9±1.6) MPa·m$^{1/2}$，且硬度也相对较低。上述结果说明，高温高压烧结过程中形成的适量的含 Ti 陶瓷相可以提高金刚石-cBN 复合材料的韧性。此外，相同条件下，未添加 Ti 的金刚石-cBN 烧结体的硬度略低于少量掺杂 Ti 的金刚石-Ti-cBN 烧结体（$BND_2Ti_{0.05}$）的硬度，可能的原因是在 12 GPa、2000 ℃ 条件下，无黏结剂的金刚石和 cBN 未能进行稳固的键合。

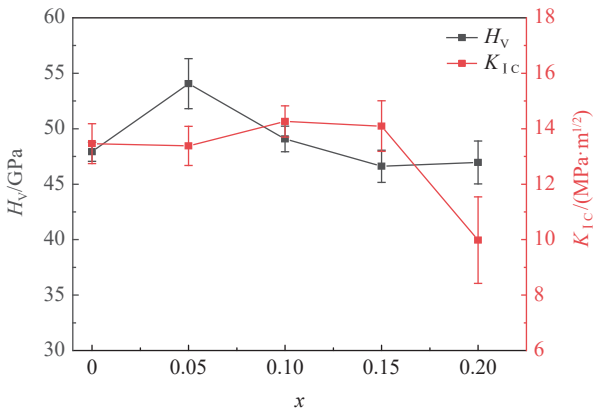


图 4　不同 Ti 含量的金刚石-Ti-cBN 烧结样品的维氏硬度和韧性

Fig. 4　Vickers hardness and fracture toughness of diamond-Ti-cBN specimens with different contents of Ti

图 5 为 $BND_2Ti_{0.10}$ 样品抛光表面的压痕 SEM 图像。从图 5 可以清楚地看到，源自压痕对角线的裂纹不断弯曲，并以锯齿形路径扩展，沿晶断裂是其主要断裂方式，与图 2 所示结果一致。另一方面，从图 2 还可以看出，断裂面多为完整晶粒的凸显，基本观测不到晶粒的粗糙断裂面。当裂纹产生时，在金刚石与 cBN 晶界处反应生成的 Ti(C, N) 可以促进裂纹沿晶界偏转，消耗裂纹能量，减少穿晶断裂，并抑制微观裂纹的进一步长大，以此提高金刚石-

cBN 复合材料的断裂韧性。当 Ti 的含量进一步升高时，$BND_2Ti_{0.20}$ 烧结体的断裂韧性出现明显的降低，此时 Ti 相的含量相对于金刚石-cBN 晶界的含量过高，Ti 富集而发生局部团聚。当裂纹产生并穿过这些 Ti 富集区时，裂纹更多地在 Ti(C, N) 相和 TiB_2 相内部产生和扩展，从而减少裂纹沿金刚石-cBN 晶界处发生偏转的次数，导致韧性降低。

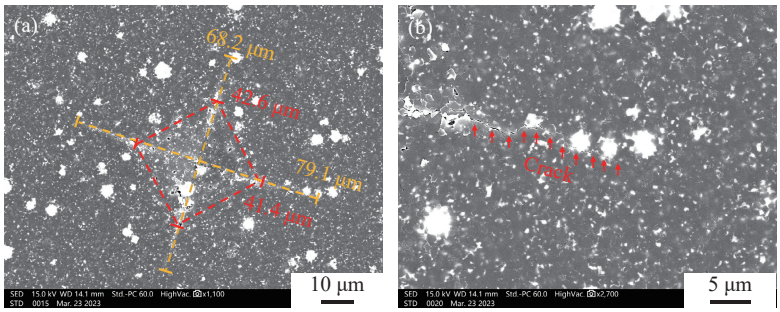


图 5　$BND_2Ti_{0.10}$ 样品在 49 N 加载下的压痕 SEM 图像

Fig. 5　SEM images of the Vickers hardness indentation for $BND_2Ti_{0.10}$ specimens at the applied load of 49 N

2.4　热稳定性与抗氧化性

对具有较高硬度和韧性的样品 $BND_2Ti_{0.10}$ 进行热重-差示扫描量热分析（thermo gravimetric-differential scanning calorimetry, TG-DSC）。在空气氛围中，以 10 ℃/min 的速率从 30 ℃ 升高到 1400 ℃，以测定样品的抗氧化性和热稳定性，结果见图 6。在 30～750 ℃ 温度范围内，样品的质量损失在 2.3% 左右，这是样品表面吸附的水分和其他气体挥发所致。从图 6 可以看出，所制备的 B-C-N-Ti 四元超硬复合材料样品在空气氛围中的起始氧化温度约为 921 ℃，远高于聚晶金刚石的 750 ℃[9]，略高于 Liu 等[9] 合成的金刚石-cBN 复合材料的 910 ℃。这是因为 cBN 的起始氧化温度在 1200℃ 以上，远高于金刚石的起始氧化温度[30]；同时，金刚石表面的 $TiC_{0.7}N_{0.3}$ 和 TiB_2 等陶瓷相先于金刚石发生氧化反应（450 ℃ 左右），形成致密氧化膜 TiO_2，延缓了金刚石在空气中的氧化反应。根据文献 [24, 31] 报道，TiB_2 在 800 ℃ 完全氧化生成 TiO_2，TiCN 在 900 ℃ 左右完全氧化生成 TiO_2，其完全氧化温度均高于金刚石单晶的起始氧化温度（约 600 ℃[8]）。总而言之，cBN、$TiC_{0.7}N_{0.3}$、TiB_2 等陶瓷相对金刚石的包裹避免了金刚石与氧气的直接接触，提高了金刚石在空气中氧化的起始温度，其中 cBN 对于烧结体的高热稳定性占据主导作用。因此，样品中的 cBN 相和含 Ti 陶瓷相可以延缓金刚石相的氧化温度，从而整体上提高 B-C-N-Ti 四元超硬复合材料在空气中的热稳定性。

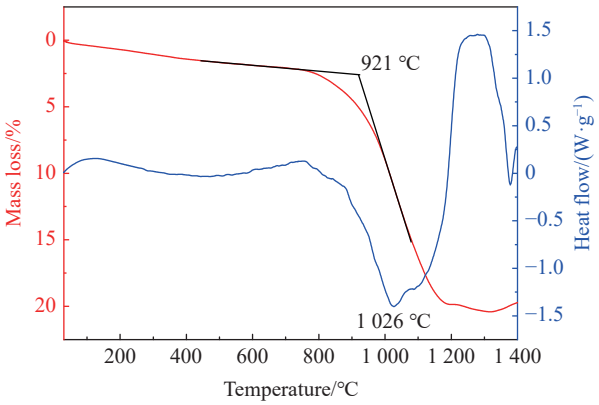


图 6　空气氛围下加热至 1400 ℃ 的 $BND_2Ti_{0.10}$ 烧结样品的 TG-DSC 曲线

Fig. 6　TG-DSC curve of $BND_2Ti_{0.10}$ specimen to 1400 ℃ under air condition

3　结　论

基于 Walker 型两面顶压机，以金刚石-cBN-钛混合粉末为初始原料，在 12 GPa、2000 ℃ 的高温高压条件下制备了具备高韧性和高热稳定性的 B-C-N-Ti 四元超硬复合材料。结果表明，Ti 与金刚石及 cBN 反应生成的 $TiC_{0.7}N_{0.3}$ 可以作为连接金刚石与 cBN 晶粒的共同黏结剂。在初始材料中添加适量的 Ti 可以提升烧结体的韧性，随着 Ti 含量的升高，金刚石-cBN-Ti 烧结样品的硬度降低，断裂韧性呈先升高后降低的变化趋势。当金刚石、cBN 和 Ti 的摩尔比为 2∶1∶0.10 时，在 12 GPa、2000 ℃ 条件下得到

的烧结样品性能较好，维氏硬度达到 (49.0±1.2) GPa，韧性达 (14.2±0.6) MPa·$m^{1/2}$。此外，cBN 晶粒与反应生成的 $TiC_{0.7}N_{0.3}$ 和 TiB_2 对金刚石的包裹可以提高烧结体的抗氧化性，烧结样品在空气氛围中的起始氧化温度达到 921 ℃。

参考文献：

[1] VEPŘEK S. The search for novel, superhard materials [J]. Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films, 1999, 17(5): 2401–2420.

[2] IRIFUNE T, KURIO A, SAKAMOTO S, et al. Ultrahard polycrystalline diamond from graphite [J]. Nature, 2003, 421(6923): 599–600.

[3] MONTEIRO S N, SKURY A L D, DE AZEVEDO M G, et al. Cubic boron nitride competing with diamond as a superhard engineering material: an overview [J]. Journal of Materials Research and Technology, 2013, 2(1): 68–74.

[4] SOLOZHENKO V L, ANDRAULT D, FIQUET G, et al. Synthesis of superhard cubic BC_2N [J]. Applied Physics Letters, 2001, 78(10): 1385–1387.

[5] ZHAO Y, HE D W, DAEMEN L L, et al. Superhard B-C-N materials synthesized in nanostructured bulks [J]. Journal of Materials Research, 2002, 17(12): 3139–3145.

[6] DONG H N, HE D W, DUFFY T S, et al. Elastic moduli and strength of nanocrystalline cubic BC_2N from X-ray diffraction under nonhydrostatic compression [J]. Physical Review B, 2009, 79(1): 014105.

[7] TANG M J, HE D W, WANG W D, et al. Superhard solid solutions of diamond and cubic boron nitride [J]. Scripta Materialia, 2012, 66(10): 781–784.

[8] WANG P, HE D W, WANG L P, et al. Diamond-cBN alloy: a universal cutting material [J]. Applied Physics Letters, 2015, 107(10): 101901.

[9] LIU Y J, HE D W, KOU Z L, et al. Hardness and thermal stability enhancement of polycrystalline diamond compact through additive hexagonal boron nitride [J]. Scripta Materialia, 2018, 149: 1–5.

[10] LI B Z, YING P, GAO Y F, et al. Heterogeneous diamond-cBN composites with superb toughness and hardness [J]. Nano Letters, 2022, 22(12): 4979–4984.

[11] DRORY M D, DAUSKARDT R H, KANT A, et al. Fracture of synthetic diamond [J]. Journal of Applied Physics, 1995, 78(5): 3083–3088.

[12] DUB S, LYTVYN P, STRELCHUK V, et al. Vickers hardness of diamond and cBN single crystals: AFM approach [J]. Crystals, 2017, 7(12): 369.

[13] TIAN Y J, XU B, YU D L, et al. Ultrahard nanotwinned cubic boron nitride [J]. Nature, 2013, 493(7432): 385–388.

[14] HUANG Q, YU D L, XU B, et al. Nanotwinned diamond with unprecedented hardness and stability [J]. Nature, 2014, 510(7504): 250–253.

[15] LI J, SHAO G, MA Y, et al. Processing and properties of polycrystalline cubic boron nitride reinforced by SiC whiskers [J]. International Journal of Applied Ceramic Technology, 2019, 16(1): 32–38.

[16] ZHAO Y S, QIAN J, DAEMEN L L, et al. Enhancement of fracture toughness in nanostructured diamond-SiC composites [J]. Applied Physics Letters, 2004, 84(8): 1356–1358.

[17] HONG S M, AKAISHI M, YAMAOKA S. High-pressure synthesis of heat-resistant diamond composite using a diamond-$TiC_{0.6}$ powder mixture [J]. Journal of the American Ceramic Society, 1999, 82(9): 2497–2501.

[18] WANG H K, HE D W, XU C, et al. Nanostructured diamond-TiC composites with high fracture toughness [J]. Journal of Applied Physics, 2013, 113(4): 043505.

[19] ZHOU L, LI Y Y, KOU Z L, et al. Heterogeneous diamond-TiC composites with high fracture toughness and electrical conductivity [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2024, 44(8): 4887–4894.

[20] LI K, MO P C, CHEN J R, et al. Phase composition, microstructure, and mechanical properties of PcBN composites with Ti and Ti-Al binders: effects of holding time and synthesis pressure [J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2024, 118: 106434.

[21] WU J H, ZHANG H L, ZHANG Y, et al. The role of Ti coating in enhancing tensile strength of Al/diamond composites [J].

Materials Science and Engineering: A, 2013, 565: 33–37.
[22] SHA X H, YUE W, ZHANG H C, et al. Enhanced oxidation and graphitization resistance of polycrystalline diamond sintered with Ti-coated diamond powders [J]. Journal of Materials Science & Technology, 2020, 43: 64–73.
[23] SHA X H, FENG B, YUE W, et al. Comparison of tribological behaviors of polycrystalline diamonds synthesized by titanium- and boron-coated diamond particles [J]. Diamond and Related Materials, 2022, 128: 109242.
[24] CHEN Z R, MA D J, WANG S M, et al. Wear resistance and thermal stability enhancement of PDC sintered with Ti-coated diamond and cBN [J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2020, 92: 105278.
[25] KLIMCZYK P, BENKO E, LAWNICZAK-JABLONSKA K, et al. Cubic boron nitride: Ti/TiN composites: hardness and phase equilibrium as function of temperature [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2004, 382(1/2): 195–205.
[26] CHEN C, MO P C, CHEN J R, et al. Effects of different binder systems on the reaction mechanism, microstructure and mechanical properties of PcBN composites [J]. Diamond and Related Materials, 2023, 134: 109797.
[27] ARAMIAN A, SADEGHIAN Z, NARIMANI M, et al. A review on the microstructure and properties of TiC and Ti (C,N) based cermets [J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2023, 115: 106320.
[28] PENG Y, MIAO H Z, PENG Z J. Development of TiCN-based cermets: mechanical properties and wear mechanism [J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2013, 39: 78–89.
[29] RITCHIE R O. The conflicts between strength and toughness [J]. Nature Materials, 2011, 10(11): 817–822.
[30] SOLOZHENKO V L, KURAKEVYCH O O, LE GODEC Y. Creation of nanostuctures by extreme conditions: high-pressure synthesis of ultrahard nanocrystalline cubic boron nitride [J]. Advanced Materials, 2012, 24(12): 1540–1544.
[31] CHEN Z R, MA D J, WANG S M, et al. Enhanced thermal and mechanical performance of polycrystalline diamond compact by introducing polycrystalline cubic boron nitride at the grain boundaries [J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2021, 96: 105468.

High Pressure Sintering of B-C-N-Ti Quaternary Superhard Composites

HUANG Hongdong[1], YU Xiaohui[2], HE Duanwei[1]

（1. *Institute of Atomic and Molecular Physics*, *Sichuan University*, *Chengdu* 610065, *Sichuan*, *China*;
2. *Institute of Physics*, *Chinese Academy of Sciences*, *Beijing* 100190, *China*）

Abstract: In this work, the B-C-N-Ti quaternary superhard composite was prepared by high pressure and high temperature sintering with diamond, cubic boron nitride (cBN) and titanium (Ti) as starting materials. The characterization results show that Ti reacts with diamond and cBN to form $TiC_{0.7}N_{0.3}$ and TiB_2 under high pressure and high temperature, which acts as the binding additives for diamond and cBN grains. The addition of appropriate amount of Ti can effectively improve the toughness of the sintered composite specimen. The formation of $TiC_{0.7}N_{0.3}$ and TiB_2 ceramics and cBN coated the diamond grains and greatly enhanced the oxidation ability. When the molar ratio of diamond, cBN and Ti is 2∶1∶0.10 and sintered at 12 GPa and 2000 ℃ for 5 min, the specimen exhibits the best performance with Vickers hardness of (49.0±1.2) GPa, fracture toughness of (14.2±0.6) MPa·$m^{1/2}$ and oxidation temperature of 921 ℃ under air condition.

Keywords: diamond; cBN; titanium; superhard composites; high pressure and high temperature; sintering