

纳米金刚石对聚晶立方氮化硼力学性能的影响

张群飞, 肖长江, 马金明, 汤黎辉, 栗正新

Effect of nano-diamond on mechanical properties of polycrystalline cubic boron nitride

ZHANG Qunfei, XIAO Changjiang, MA Jinming, TANG Lihui, and LI Zhengxin

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.19591/j.cnki.cn11-1974/tf.2023110004>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

纳米金刚石对聚晶立方氮化硼力学性能的影响

张群飞, 肖长江, 马金明, 汤黎辉, 栗正新✉

河南工业大学材料科学与工程学院, 郑州 450001

✉通信作者, E-mail: zhengxin-li@haut.edu.cn

摘 要 以立方氮化硼 (cBN) 粉体为原材料, Al 粉和 Si 粉为结合剂, 纳米金刚石为添加剂, 在 5.5 GPa 和 1500 °C 下高温高压烧结制备了聚晶立方氮化硼 (PcBN), 研究了纳米金刚石质量分数对 PcBN 的物相组成、微观结构、密度、硬度、断裂韧性和磨耗比的影响。结果表明: 纳米金刚石的加入对 PcBN 的性能有很大影响。当金刚石质量分数为 5% 时, PcBN 的相对密度达到最大值 (98.5%); 随着纳米金刚石含量的增加, PcBN 样品的维氏硬度、断裂韧性和磨耗比先升高后下降。当纳米金刚石质量分数为 5% 时, PcBN 的硬度、断裂韧性和磨耗比达到最高值, 分别为 47 GPa、4.89 MPa·m^{1/2} 和 6350。

关键词 聚晶立方氮化硼; 纳米金刚石; 高温; 高压; 力学性能

分类号 TF125; TQ163

Effect of nano-diamond on mechanical properties of polycrystalline cubic boron nitride

ZHANG Qunfei, XIAO Changjiang, MA Jinming, TANG Lihui, LI Zhengxin✉

School of Materials Science and Engineering, Henan University of Technology, ZhengZhou 450001, China

✉Corresponding author, E-mail: zhengxin-li@haut.edu.cn

ABSTRACT Polycrystalline cubic boron nitride (PcBN) was sintered at the high temperature of 1500 °C under the pressure of 5.5 GPa, using cubic boron nitride (cBN) powders as the raw materials, Al powders and Si powders as the binders, and nano-diamond as the additive. The effects of nano-diamond mass fraction on the phase composition, microstructure, density, hardness, fracture toughness, and wear ratio of PcBN were investigated. The results show that, the addition of nano-diamond has the great influence on the performance of PcBN. When the diamond mass fraction is 5%, the relative density of PcBN reaches the maximum as 98.5%. Vickers hardness, fracture toughness, and wear ratio of the PcBN samples increase and then drop as the nano-diamond content increases. When the nano-diamond mass fraction is 5%, the hardness, fracture toughness, and wear ratio of PcBN reach the highest values, which are 47 GPa, 4.89 MPa·m^{1/2}, and 6350, respectively.

KEY WORDS polycrystalline cubic boron nitride; nano-diamond; high temperature; high pressure; mechanical property

立方氮化硼 (cBN) 是硬度仅次于金刚石的工程材料, 与金刚石相比, 它有着更优越的热化学稳定性^[1-2], 被广泛应用于铁系黑色金属材料 (如高速钢、轴承钢、铸铁等) 和硬脆材料的加工^[3-5]。

收稿日期: 2023-11-25

基金项目: 2023 鼎锐河南省科技重点研发专项 (231111230500)

DOI: 10.19591/j.cnki.cn11-1974/tf.2023110004; <https://pmt.ustb.edu.cn>

由于共价键连接方式, 纯 cBN 的烧结比较困难, 往往需要极高的温度和压力 (压力 >7.7 GPa、温度 >2000 $^{\circ}\text{C}$) 才能完全致密化, 限制了其在工业上的大规模应用^[6-9]。同时, 由于单晶材料的各向异性, cBN 单晶的使用还会受到晶体解理性的影响。聚晶立方氮化硼 (PcBN) 单晶呈现无规则取向, 使其获得了更为广阔的应用空间^[10-13]。

纳米金刚石不但拥有金刚石材料优异的物理、化学特性, 还具备纳米材料的优势^[14]。cBN 与金刚石有着相似的晶体结构和共价键, 因此, 越来越多的研究者开始关注 cBN 与金刚石复合材料的制备和性能研究。在聚晶金刚石 (PDC) 中添加 cBN 能使 PDC 的初始石墨氧化温度从 780 $^{\circ}\text{C}$ 提高到 950 $^{\circ}\text{C}$ ^[15]。在 cBN 中加入不同含量的金刚石, 发现适量细粒金刚石有利于提高复合材料的力学性能^[16-17]。赵玉成等^[18]在 cBN 中加入纳米金刚石, 高温高压制备了 PcBN, 结果表明纳米金刚石的加入能提高 PcBN 的密度、硬度和热稳定性; 但所用的 cBN 晶粒尺寸较粗 (20 μm 和 10 μm), 加入的纳米金刚石尺寸过小 (2~12 nm), 且没有对 PcBN 的力学性能进行系统分析。

本文以尺寸较细的 cBN 粉体 (1~2 μm) 为原材料, Al 粉和 Si 粉为结合剂, 纳米金刚石 (65 nm) 为添加剂, 采用高温高压法制备 PcBN, 系统研究纳米金刚石质量分数对 PcBN 复合材料显微结构、物相组成和力学性能的影响, 以期获得高性能的 PcBN。

1 实验材料及方法

1.1 实验原料

实验原料为 cBN 粉体 (纯度为 99.0%), 添加剂为纳米金刚石 (65 nm), 均由郑州中南杰特超硬材料有限公司提供。结合剂为 Al 粉 (10~30 μm) 和 Si 粉 (1~3 μm), 均由阿拉丁生化科技股份有限公司提供, 纯度为 99.0%。

1.2 PcBN 复合材料制备

首先对 cBN 粉体和纳米金刚石进行净化处理。处理工艺如下: 先在质量分数 30% 稀盐酸溶液中煮 30 min, 洗净; 随后将酸处理后的 cBN 粉体放入质量分数 30% 的 NaOH 溶液中煮 30 min, 洗净; 最后在超声波仪器中分别用蒸馏水和无水乙醇进行超声洗净, 再放入 60 $^{\circ}\text{C}$ 真空干燥箱中干燥 24 h 备用。

随纳米金刚石加入量 (0%、5%、10%、15%

和 20%, 质量分数) 的不同, cBN 粉体和结合剂 (Al 粉和 Si 粉) 的加入量也不同, 总原则是 cBN 和结合剂间的质量比为 9:1, Al 粉和 Si 粉间的质量比也为 9:1。具体组分如表 1 所示。按照配比将各种原材料混合粉体放入球磨机中球磨 6 h, 转速 300 r/min, 球料质量比 3:1, 然后将混好的混合物取出, 真空干燥。

表 1 PcBN 复合材料原料组分 (质量分数)

Table 1 Raw material components of the PcBN composite

materials	%			
试样编号	cBN	纳米金刚石	Al	Si
1	90.0	0	9.00	1.00
2	85.5	5	8.55	0.95
3	81.0	10	8.10	0.90
4	76.5	15	7.65	0.85
5	72.0	20	7.20	0.80

PcBN 复合材料的高温高压烧结工艺为烧结压力 5.5 GPa、烧结温度 1500 $^{\circ}\text{C}$ 、保温时间 5 min, 冷却卸压得到 PcBN, 经研磨和抛光后进行材料性能检测。

1.3 分析和测试

使用 Phenom ProX 型扫描电子显微镜 (scanning electron microscope, SEM) 观察 PcBN 样品微观形貌。利用 MiniFlex 600 型 X 射线衍射仪 (X-ray diffraction, XRD) 分析 PcBN 样品和原料的物相组成。采用阿基米德原理测量样品密度。使用 MHV-2000 型显微硬度计测定样品的维氏硬度。通过测定样品的裂缝长度和压痕对角线长度表征其断裂韧性。使用 MS175-W 型磨削摩擦试验机对磨 80#粒度的 SiC 砂轮, 其中轴向力 300 N、主轴转速 300 r/min, 记录碳化硅砂轮磨损量与 PcBN 磨损量, 由两者比值确定样品的磨耗比。

2 结果与讨论

2.1 纳米金刚石添加对 PcBN 复合材料物相组成的影响

图 1 为添加不同质量分数纳米金刚石制备的 PcBN 物相组成。从 X 射线衍射图谱可以发现, 高温高压烧结过程中 cBN 并没有转变为 hBN, 金刚石也没有石墨化, 加入的金刚石和 Al 反应生成的少量 Al_4C_3 。不含金刚石的样品中含有 AlN、游离 Si、cBN, Si 没有参与反应。在金刚石质量分数为

0 和 5% 的样品中存在有未反应的 Al。样品中残留的 Al 和游离 Si 随金刚石添加量的增加, 不断参与反应, 当金刚石含量为 10% 时, Al 峰和 Si 峰消失, 说明残留的 Al 和游离 Si 已反应完全, 反应如式 (1) ~ 式 (3) 所示。

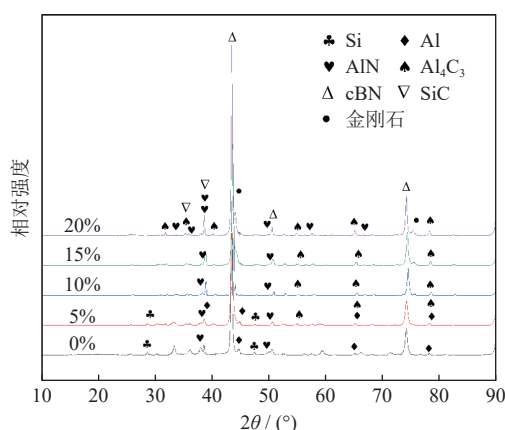


图 1 添加不同质量分数纳米金刚石 PcBN 样品 X 射线衍射图谱

Fig.1 XRD patterns of the PcBN samples added by nano-diamond with the different mass fraction



2.2 纳米金刚石添加对 PcBN 微观形貌的影响

对烧结体进行 X 射线衍射分析可知, 纳米金刚石在烧结体内仅作为第二相弥散分布, 并没有与结合剂或者 cBN 发生反应。图 2 为添加不同质量分数纳米金刚石的 PcBN 断面显微结构。从图 2 中可以看出, 纳米金刚石能填充 cBN 颗粒间隙, 使它们与结合剂材料紧密结合, 有利于 PcBN 复合材料的结构致密。但当纳米金刚石添加过多时, 纳米材料的团聚使 PcBN 复合材料的烧结性能变差, 从而在 PcBN 复合材料中出现团聚, 导致孔隙的出现。当添加质量分数 5% 纳米金刚石时, 样品烧结状态良好, 其断面存在极少的孔隙。在纳米金刚石添加量为 10%、15% 和 20% 时, 较多的纳米金刚石容易在烧结体内部团聚, 产生较强的应力集中, 导致内部出现较多的孔洞和微裂纹。

2.3 纳米金刚石添加对 PcBN 相对密度的影响

图 3 为添加不同质量分数纳米金刚石制备的 PcBN 实测密度和相对密度。由图可知, 随着纳米金刚石的添加, PcBN 样品的实测密度和相对密度先增加再缓慢地下降。未加纳米金刚石的 PcBN 样品相对密度为 96.7%; 当纳米金刚石的加入量为

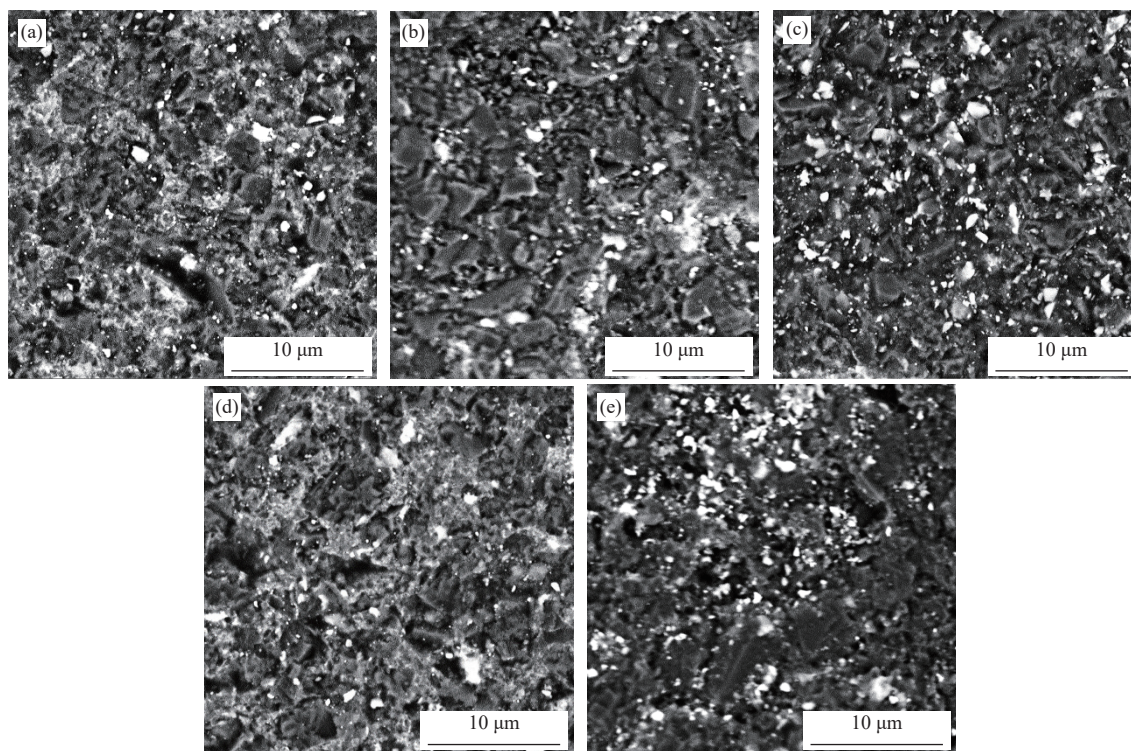


图 2 添加不同质量分数纳米金刚石 PcBN 样品显微形貌: (a) 0%; (b) 5%; (c) 10%; (d) 15%; (e) 20%

Fig.2 SEM images of the PcBN samples added by nano-diamond with the different mass fraction: (a) 0%; (b) 5%; (c) 10%; (d) 15%; (e) 20%

5% 时, 相对密度达到最大, 为 98.5%, 此后, 随纳米金刚石加入量的增加, PcBN 样品的实测密度和相对密度缓慢地下降, 当纳米金刚石加入量为 20% 时, 相对密度为 97.4%, 这可能是纳米材料的团聚导致的。

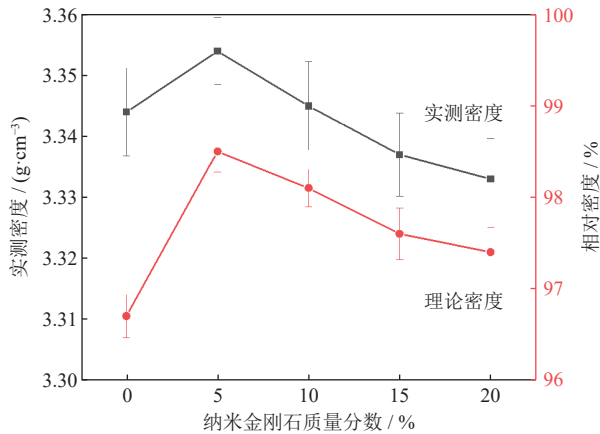


图 3 纳米金刚石质量分数对 PcBN 密度的影响

Fig.3 Effect of the nano-diamond mass fraction on the density of PcBN samples

2.4 纳米金刚石添加对 PcBN 的维氏硬度和断裂韧性的影响

图 4 为添加不同质量分数纳米金刚石制备的 PcBN 复合材料的维氏硬度和断裂韧性, 插图为样品硬度测试后的压痕光学图片。维氏硬度和断裂韧性的计算方法如文献 [19] 所示。少量添加纳米金刚石提高了 PcBN 样品的相对密度, 纳米金刚石作为增强相均匀填充 cBN 晶界处, 提高 PcBN 的力学性能。作为自然界中最硬的材料, 纳米金刚石的添加也使得 PcBN 的维氏硬度处于一个较高水平,

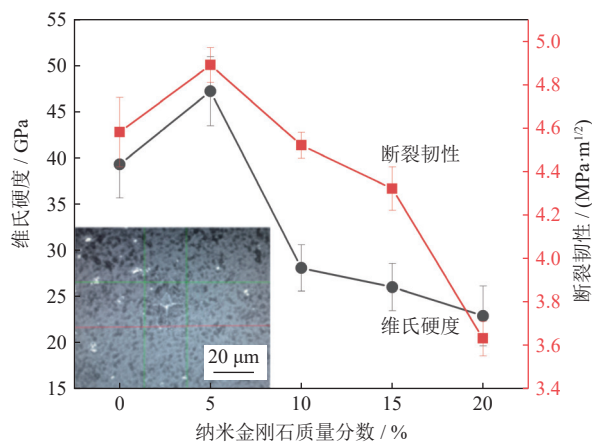


图 4 纳米金刚石质量分数对 PcBN 硬度和断裂韧性的影响

Fig.4 Effect of the nano-diamond mass fraction on the hardness and fracture toughness of the PcBN samples

在添加量为 5% 时, 维氏硬度达到最高值 (47 GPa)。纳米金刚石硬质相的存在会在样品断裂或者裂纹发生时消耗裂纹尖端的能量, 从而达到增韧效果。在纳米金刚石添加量为 5% 时, PcBN 样品具有最大的断裂韧性, 为 4.89 MPa·m^{1/2}。但随纳米金刚石含量的增加, cBN 粉体和结合剂含量减小, 纳米金刚石发生团聚, 使 PcBN 复合材料出现了孔隙和裂纹, 硬度和断裂韧性降低。

2.5 纳米金刚石添加对 PcBN 磨耗比的影响

图 5 添加不同质量分数纳米金刚石制备的 PcBN 复合材料磨耗比。随纳米金刚石添加量的增加, PcBN 样品磨耗比呈现先增加后减少趋势。在添加量为 5% 时, PcBN 磨耗比达到最大值 (6350)。当纳米金刚石添加过多时 (> 5%), 结合剂含量减少, cBN 和金刚石与结合剂间的结合性能变差, 纳米金刚石磨耗比下降, PcBN 复合材料中出现了纳米金刚石的团聚、孔隙和裂纹。当纳米金刚石含量为 10%, 磨耗比下降到 1179, 然后随纳米金刚石含量的增加, 磨耗比逐渐下降, 当纳米金刚石含量的达到 20% 时, 磨耗比仅有 335。

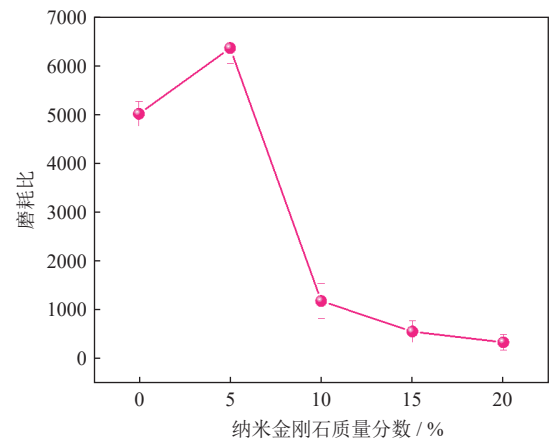


图 5 纳米金刚石质量分数对 PcBN 磨耗比的影响

Fig.5 Effect of nano-diamond content on the abrasive ratio of PcBN samples

3 结论

(1) 高温高压烧结过程中 cBN 并没有转变为 hBN, 金刚石也没有石墨化。加入的金刚石和 Al 反应生成的少量 Al₄C₃, 改善了 PcBN 复合材料的力学性能。

(2) 纳米金刚石质量分数对 PcBN 复合材料的性能有很大的影响。少量添加纳米金刚石提高了 PcBN 样品的相对密度, 纳米金刚石作为增强相

均匀填充 cBN 晶界处, 提高 PcBN 的力学性能。当金刚石质量分数为 5% 时, PcBN 的相对密度达到最大值, 为 98.5%, 同时, PcBN 的硬度、断裂韧性和磨耗比最高, 达到 47 GPa、 $4.89 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 和 6350。

(3) 随着纳米金刚石含量的增加, 结合剂含量减少, cBN 和金刚石与结合剂间的结合性能变差, PcBN 复合材料中出现了纳米金刚石的团聚、孔隙和裂纹, 使 PcBN 样品的密度、硬度、断裂韧性和磨耗比下降。

参 考 文 献

- [1] Wang C Q, Kou Z L. A review of high temperature and high pressure preparation of pure phase PcBN. *Diamond Abras Eng*, 2022, 42(2): 162
(王楚琦, 寇自力. 纯相 PcBN 的高温高压制备综述. 金刚石与磨料磨具工程, 2022, 42(2): 162)
- [2] Xiao C J, Ma J M, Zhu Z D, et al. Effect of La_2O_3 etching on the properties of diamond single crystal. *Powder Metall Technol*, 2023, 41(1): 79
(肖长江, 马金明, 朱振东, 等. La_2O_3 刻蚀对金刚石单晶性能的影响. 粉末冶金技术, 2023, 41(1): 79)
- [3] Hang J N, Zhang J X, Ma Y L. Synthesis and properties of cubic boron nitride superhard tool materials. *Powder Metall Ind*, 2023, 33(1): 89
(黄建娜, 张洁溪, 马玉琳. 立方氮化硼超硬刀具材料的合成与性能研究. 粉末冶金工业, 2023, 33(1): 89)
- [4] Li D, Liu J, Hu J, et al. Properties and applications of polycrystalline cubic boron nitride materials. *Instrum Technol*, 2006, 40(12): 11
(李丹, 刘进, 胡娟, 等. 聚晶立方氮化硼材料的性能及其应用. 工具技术, 2006, 40(12): 11)
- [5] Zhao X L. *Research on New Polycrystalline Cubic Boron Nitride (PcBN) Tool Material and Its Cutting Mechanism* [Dissertation]. Jinan: Shandong University, 2011
(赵兴利. 新型聚晶立方氮化硼 (PcBN) 刀具材料研制及其切削机理研究 [学位论文]. 济南: 山东大学, 2011)
- [6] Chu D L. *High Temperature and High Pressure Preparation and Characterization of cBN Matrix Composite* [Dissertation]. Changchun: Jilin University, 2020
(褚栋梁. cBN 基复合材料的高温高压制备与表征 [学位论文]. 长春: 吉林大学, 2020)
- [7] Zhong S L, Wang P, Mo P C, et al. Research and development of ceramics combined with PcBN (polycrystalline cubic boron nitride) superhard materials. *Superhard Mater Eng*, 2018, 30(5): 51
(钟生林, 王鹏, 莫培程, 等. 陶瓷结合 PcBN(聚晶立方氮化硼) 超硬材料的研究与发展. 超硬材料工程, 2018, 30(5): 51)
- [8] Kong S F, Li Z X. Brief description of the development status of domestic cubic boron nitride industry. *Superhard Mater Eng*, 2016, 28(5): 54
(孔帅斐, 栗正新. 国内立方氮化硼产业发展现状简述. 超硬材料工程, 2016, 28(5): 54)
- [9] Zhang X L, Chen Y H, Qi W B, et al. Study on densification and physical properties of pressureless sintered SiC-diamond polycrystalline materials. *Powder Metall Technol*, DOI: 10.19591/j.cnki.cn11-1974/tf.2021090009
(张秀玲, 陈宇红, 戚武彬, 等. 无压烧结 SiC-金刚石多晶材料致密化及物理性能研究. 粉末冶金技术, DOI: 10.19591/j.cnki.cn11-1974/tf.2021090009)
- [10] Ma S S, Fang H J. China composite superhard material industry development overview. *Diamond Abras Eng*, 2017, 37(6): 45
(马姗姗, 方海江. 我国复合超硬材料行业发展概况. 金刚石与磨料磨具工程, 2017, 37(6): 45)
- [11] Fan W J, Liu F, Dong Y L. Study on the influence of CBN particle size and assembly method on the performance of PcBN. *Diamond Abras Eng*, 2009, 170(2): 67
(范文捷, 刘芳, 董艳丽. CBN 粒度及组装方式对 PcBN 性能影响的研究. 金刚石与磨料磨具工程, 2009, 170(2): 67)
- [12] Fang H L. *Study on Synthesis Technology of High Temperature and High Pressure Polycrystalline Cubic Boron Nitride (PcBN) Monolithic Sheet* [Dissertation]. Mudanjiang: Mudanjiang Normal College, 2020
(房洪亮. 高温高压聚晶立方氮化硼 (PcBN) 一体片合成工艺的研究 [学位论文]. 牡丹江: 牡丹江师范学院, 2020)
- [13] Li Q Q, Sun C H, Liu S F. Research on the development status of PcBN composites and their application as cutting tools. *J Zhongyuan Inst Technol*, 2019, 30(5): 1
(李启泉, 孙长红, 刘书锋. PcBN 复合材料及其用作刀具的发展现状研究. 中原工学院学报, 2019, 30(5): 1)
- [14] Chihaoui S, Yallese M A, Belhadi S, et al. Coated cBN cutting tool performance in green turning of gray cast iron EN-GJL-250: modeling and optimization. *Int J Adv Manuf Technol*, 2021, 113(4): 3643
- [15] Slipchenko K, Vstratlichuk D, Turkevich A, et al. Sintering of cBN based materials with a TaC binder for cutting tool application. *J Superhard Mater*, 2020, 42(2): 3
- [16] 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. *Int J Refract Met Hard Mater*, 2021, 96: 105468
- [17] Liu Y T, Li Y, Ou Q X, et al. Acquired EGFR L718V mutation mediates resistance to osimertinib in non-small cell lung cancer but retains sensitivity to afatinib. *Lung Cancer*, 2018, 118(4): 1
- [18] Zhao Y C, Sun J F, Wang M Z. Preparation of cubic boron nitride polycrystal containing nano-diamond. *Chin J High Pressure Phys*, 2007(4): 409
(赵玉成, 孙金峰, 王明智. 含纳米金刚石的立方氮化硼聚晶的制备. 高压物理学报, 2007(4): 409)
- [19] Deng W L, Deng F M, Hao C, et al. Self-bonding mechanism of pure polycrystalline cubic boron nitride under high pressure and temperature. *Int J Refract Met Hard Mater*, 2020, 86(12): 105061