

纯 PCBN 高压烧结行为与工艺规律^{*}

邓雯丽^{1,2,3}, 邓福铭^{1,2,3}, 张 鹏^{1,2,3}, 周蕾蕾^{1,2,3}, 席沛尧^{1,2,3}, 马向东^{1,2}

(1. 中国矿业大学(北京)超硬刀具材料研究所, 北京 100083;

2. 中国矿业大学(北京)高压新材料研发中心, 北京 100083;

3. 焦作天宝恒祥机械科技有限公司, 河南 焦作 454150)

摘要: 采用粒度为 10 μm 的纯 cBN 微粉在不同的高压烧结工艺参数(烧结压力、温度和时
间)下制备了纯聚晶立方氮化硼(PCBN)烧结体。利用扫描电镜观察了 PCBN 烧结体的微
结构,并测试了其耐磨性和抗压强度,进而讨论了压力、温度和烧结时间对纯 PCBN 烧结体性能
的影响规律。结果表明:对纯 PCBN 烧结体性能影响最大的因素是烧结压力,其次是烧结温
度和时间;在本实验条件下,当压力为 9 GPa、温度为 1700 $^{\circ}\text{C}$ 和烧结时间为 240 s 时,高压烧结
得到的纯 PCBN 烧结体样品性能最优,其磨耗比为 10 200,抗压强度为 2.52 GPa。

关键词: 立方氮化硼(cBN); 纯 PCBN 烧结体; 高压高温; 耐磨性; 抗压强度

中图分类号: O521.2; O521.9; TG74

文献标识码: A

聚晶立方氮化硼(Polycrystalline Cubic Boron Nitride, PCBN)是 20 世纪 70 年代初发展起来的一
种新型超硬复合材料,由于其具有较高的硬度与耐磨性,同时具有比金刚石更优的耐热性和化学惰
性^[1-4],因此特别适用于淬硬钢、铸铁及其他高硬度材料的切削加工。目前使用的 PCBN 刀具材料主要
有含黏结剂的金属型^[5-6]、陶瓷型^[7-9]和金属-陶瓷混合型^[10-11]。金属结合剂会降低 cBN(Cubic Boron
Nitride)的耐热性^[2-3];含碳化物、氮化物、碳氮化物等陶瓷结合剂的 PCBN 适合于基于“金属软化效应”
的硬态干切削,然而,当陶瓷黏结相含量过高时,不仅会使 PCBN 的硬度降低、刀具的使用寿命缩短,而
且其抗热冲击性也变差,高速切削过程中容易产生崩刃,难以胜任高速硬态干切削的使用性能要求^[3-4]。
上述情况中,含黏结剂 PCBN 中的非 cBN 组分降低了 cBN 烧结体的硬度和强度,直接导致了其耐磨性
和耐热性降低,因此纯 PCBN 烧结体已经成为近年来国内外研究的热点^[12-16]。目前纯 PCBN 的制备方
法主要有两种:一种是首先将 hBN 高压高温烧结成 cBN,然后将 cBN 粉末经高温高压烧结成纯
PCBN^[14-15];另一种是由 hBN^[16]或 gBN^[17]作为原料,直接经高温高压合成为纯 PCBN。纯 PCBN 与含
黏结剂 PCBN 材料的高压烧结工艺特点完全不同,其中纯 PCBN 材料的高温高压合成条件十分苛刻,
要求更高的烧结压力、烧结温度及 cBN 颗粒表面洁净度,因此迫切需要研究烧结压力、烧结温度和时
间等因素对纯 PCBN 烧结体性质的影响。

为了揭示纯 cBN 的高压烧结行为和工艺规律,本工作通过研究高压烧结工艺参数对纯 PCBN 烧结
体微结构与性能的影响,得到较优的高压烧结工艺参数,以期研制开发出高性能的纯 PCBN 刀具材料,
为促进我国纯 PCBN 刀具材料的推广应用奠定理论和技术基础。

^{*} 收稿日期: 2017-07-17; 修回日期: 2017-07-23

基金项目: 高等学校博士学科点专项科研基金(20120023110016);北京市自然科学基金与北京市科学技术研究
院联合基金(L150012);国家自然科学基金(51172278)

作者简介: 邓雯丽(1990—),女,博士研究生,主要从事聚晶立方氮化硼超硬复合材料研究。

E-mail: 393454753@qq.com

通信作者: 邓福铭(1963—),男,博士,教授,主要从事金刚石、立方氮化硼及其他超硬复合材料研究。

E-mail: dfm@cumtb.edu.cn

1 实验过程与方法

实验采用由富耐克公司生产的、型号为 M-850 的纯 cBN 微粉,其粒度为 $10\ \mu\text{m}$,纯度为 99.5%。因为获得 cBN-cBN 结合需要 cBN 表面足够洁净,所以实验前先对 cBN 粉末进行高温真空处理。处理后的 cBN 粉末组装到钼杯里,然后和其他材料组装到一起进行高压高温烧结实验。

由于本实验要求的压力很高,因此使用了腔体增压技术,在充分考虑高压合成安全性和稳定性的条件下,通过改进传统高压腔体结构和组装方式,如改变顶锤结构设计和合理优化合成腔体结构,使高压烧结腔体的最高压力达到 10 GPa。为了实验安全起见,本实验采用的最高压力低于设备的极限压力,为 9 GPa。另外,本实验中的最高烧结温度达到 $1800\ ^\circ\text{C}$,对烧结腔体加热方式也提出了更高的要求。实验时采用间接加热方式,依靠腔体内部的发热体加热 cBN 粉末,并采用了腔体保温措施,以加强高压烧结系统的安全性和腔体烧结温度的均匀性。实验过程中,利用 Bi、Ba、Ti 金属丝的高压相变点标定腔体内部的实际压力,采用双铂铑 B 型热电偶标定腔体内实际温度,并根据标定结果确定实验表压和加热功率对应的腔体压力与温度。

高压烧结实验完成后,首先在普通平面磨床上利用金刚石砂轮将各烧结的纯 PCBN 样品磨平,然后在 BDMT-JP903 型镜面抛光机上抛光至镜面光泽,最后采用丙酮清洗、烘干,从而获得用于测试分析的样品。采用 HITACHI S-3400N 型扫描电镜(SEM)对抛光后的样品进行显微形貌观察及 EDS 能谱分析;采用日本理光 D/max-rA 12 kW 型 X 射线衍射仪分析高压烧结纯 PCBN 样品中的物相及组成;采用法国 JY 公司生产的 HR800 显微共焦拉曼光谱仪(激发光源为 Ar 激光器,波长为 $514.5\ \text{nm}$,功率为 $25\ \text{mW}$)进一步分析确定高压烧结 cBN 材料中是否存在 hBN 相;采用 JS2000 型金刚石烧结体磨耗比仪,按照 JB/T3235-2013 标准,在砂轮转速为 $5000\sim 5500\ \text{r/min}$,工作台摆动频率为 $35\sim 40\ \text{min}^{-1}$,进给压力为 $2\sim 4\ \text{N}$ 的条件下,通过烧结样品与标准砂轮对磨进行纯 PCBN 样品的磨耗比测定,并参照国家标准测试烧结纯 PCBN 样品的抗压强度。高压烧结实验设计方案及测试结果见表 1,其中 p 为烧结压力, T 为烧结温度, t 为烧结时间, Q 为磨耗比, S 为压缩强度。

表 1 纯 PCBN 高压烧结实验设计方案与测试结果

Table 1 Design of the sintering experiment and measurement results of sintered pure PCBN samples

No.	p/GPa	$T/^\circ\text{C}$	t/s	Q	S/GPa	No.	p/GPa	$T/^\circ\text{C}$	t/s	Q	S/GPa
1	9	1500	240	4560	1.46	6	9	1700	270	9620	2.46
2	9	1600	240	5390	1.68	7	6	1700	240	1030	0.95
3	9	1800	240	8370	2.41	8	7	1700	240	4760	1.78
4	9	1700	180	5050	1.55	9	8	1700	240	7570	2.36
5	9	1700	210	6390	1.68	10	9	1700	240	10200	2.52

2 实验结果与讨论

2.1 烧结温度对纯 PCBN 烧结体微结构与性能的影响

表 1 为 cBN 粒度为 $10\ \mu\text{m}$ 时,在不同烧结条件下制备的纯 PCBN 烧结体性能测试结果。由表 1 可知,在烧结压力为 9 GPa、烧结时间为 240 s、不同烧结温度条件下,纯 PCBN 烧结体的性能随着温度的升高先升高后降低(见图 1)。当烧结温度为 $1700\ ^\circ\text{C}$ 时,10 号烧结样品的性能最佳,其磨耗比为 10200,抗压强度为 2.52 GPa。温度进一步升高,PCBN 烧结体的性能反而下降。当温度为 $1500\ ^\circ\text{C}$ 时,1 号样品的性能最低,其磨耗比和抗压强度分别为 4560 和 1.46 GPa,与 10 号样品相比,其磨耗比和抗压强度分别降低了 55.3%和 42.1%。这是因为当烧结温度过低时,cBN 晶粒塑性变形不充分,cBN 晶粒间不易产生粘连,导致烧结体中原始颗粒形貌依然可见,从而使烧结体性能变差,如图 2(a)所示。当达到适当的烧结温度时,在压力作用下 cBN 晶粒碎化和塑性变形充分,使碎化的新鲜晶面之间 cBN-cBN 直接

结合变得容易,由于晶粒变得更细小,cBN 晶粒得以形成广泛的空间骨架结构,如图 2(b)所示,即可能形成了 cBN-cBN 的直接键合,烧结纯 PCBN 样品的性能得以提高。当烧结温度过高时,可能导致烧结体中的晶粒再结晶长大,烧结样品的性能变差。

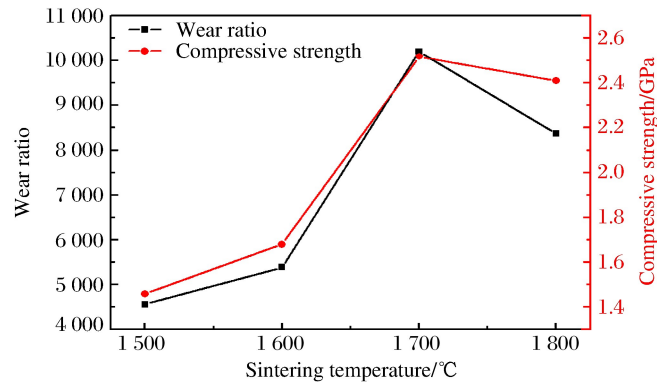


图 1 不同烧结温度下所得纯 PCBN 烧结体的磨损比和抗压强度

Fig. 1 Wear ratio and compressive strength of sintered pure PCBN samples at different sintering temperatures

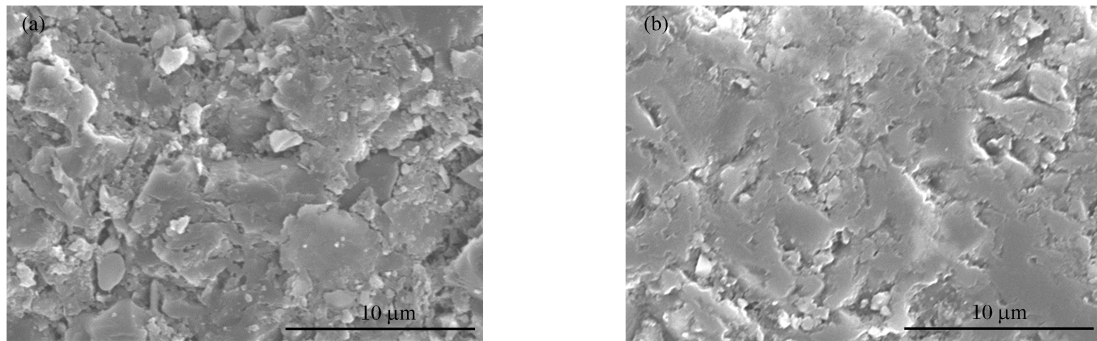


图 2 不同烧结温度下纯 PCBN 烧结体的 SEM 形貌照片:(a) 1500 °C,(b) 1700 °C

Fig. 2 SEM images of the pure PCBN sintered bodies at different temperatures:(a) 1500 °C,(b) 1700 °C

2.2 烧结时间对纯 PCBN 烧结体微结构与性能的影响

图 3 给出了烧结压力为 9 GPa、烧结温度为 1700 °C、不同烧结时间条件下烧结纯 PCBN 样品的耐磨性和抗压强度的变化。从图 3 可以看出:随着烧结时间从 180 s 增加到 240 s,纯 PCBN 烧结体的磨损比由 5 050 增加到 10 200,提高约 102.0%;抗压强度从 1.55 GPa 增至 2.52 GPa,提高了约 62.6%。之后随着烧结时间的延长,纯 PCBN 烧结体的性能反而下降。其原因是随着烧结时间的延长,cBN 晶粒塑性流动充分,cBN 晶粒间的直接结合增多,使 PCBN 烧结体的耐磨性和抗压强度增加,如图 4(a)和图 4(b)所示;但烧结时间过长时,cBN 晶粒通过回复再结晶长大使 PCBN 烧结体的性能下降。

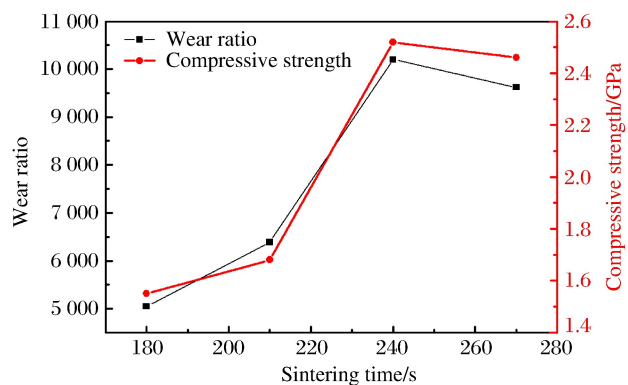


图 3 不同烧结时间下所得纯 PCBN 烧结体的磨损比和抗压强度

Fig. 3 Wear ratio and compressive strength of sintered pure PCBN samples at different sintering times

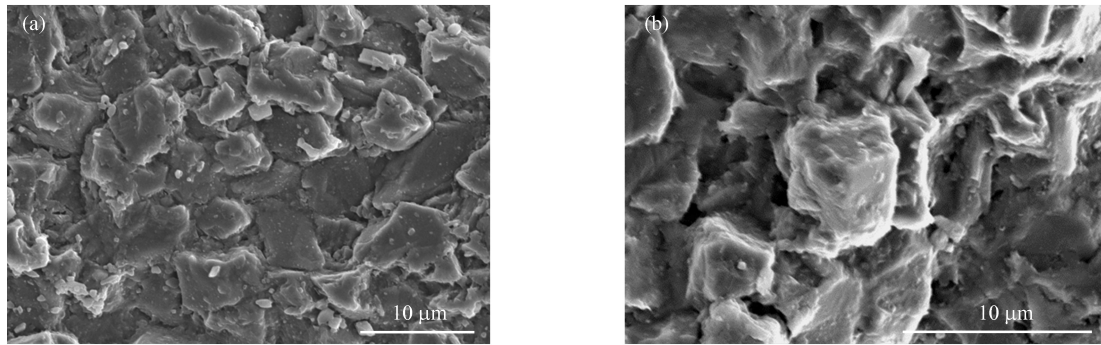


图 4 不同烧结时间下纯 PCBN 烧结体的 SEM 形貌照片:(a) 240 s,(b) 270 s

Fig. 4 SEM images of the pure PCBN sintered bodies at different sintering times:(a) 240 s,(b) 270 s

2.3 烧结压力对纯 PCBN 烧结体微结构与性能的影响

图 5 给出了烧结温度为 1 700 °C、烧结时间为 240 s、不同烧结压力条件下纯 PCBN 烧结体磨耗比和抗压强度的变化曲线。由图 5 可知,纯 PCBN 烧结样品的磨耗比和抗压强度均随着烧结压力的增加而增加。当烧结压力为 6 GPa 时,7 号样品的磨耗比和抗压强度均很低,分别为 1 030 和 0.95 GPa,说明在此烧结压力下,cBN 晶粒难以塑性流动形成 cBN-cBN 直接结合;从 6 GPa 升压到 8 GPa,烧结样品的磨耗比和抗压强度随着压力增加而增加的速率加快;之后再继续升压,烧结样品的磨耗比和抗压强度随压力增加而增加的速率也并不降低。当烧结压力升至本实验设计的最高压力 9 GPa 时,烧结样品的磨耗比和抗压强度均达到最大值,分别为 10 200 和 2.52 GPa,相比于 6 GPa 压力下烧结样品的磨耗比和抗压强度分别提高了 890.3%和 165.3%。这表明烧结压力是影响烧结纯 PCBN 性能的主要因素,其作用机制主要是通过 cBN 晶粒在高压下的逆转化和高压塑性流变进行。

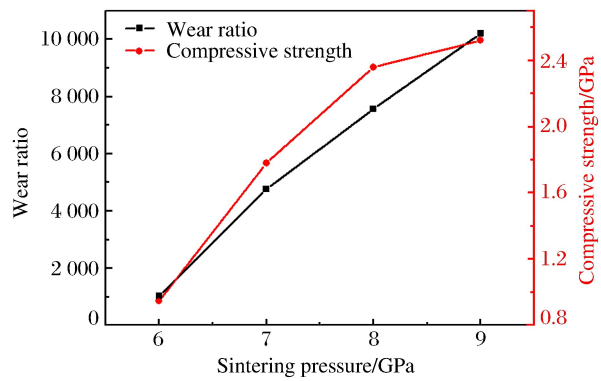


图 5 不同烧结压力下所得纯 PCBN 烧结体的磨耗比和抗压强度

Fig. 5 Wear ratio and compressive strength of sintered pure PCBN samples at different sintering pressures

图 6 为不同烧结压力条件下烧结纯 PCBN 样品的 XRD 图谱。由图 6 可知:当压力为 7 GPa 时,烧结 cBN 样品中出现了 hBN 相,说明在此压力下 cBN 晶粒发生了逆转化;当压力为 9 GPa 时,烧结样品中未出现 hBN 相,说明 cBN 晶粒并未发生 cBN 逆转化。烧结纯 PCBN 样品中 hBN 相的出现将大大降

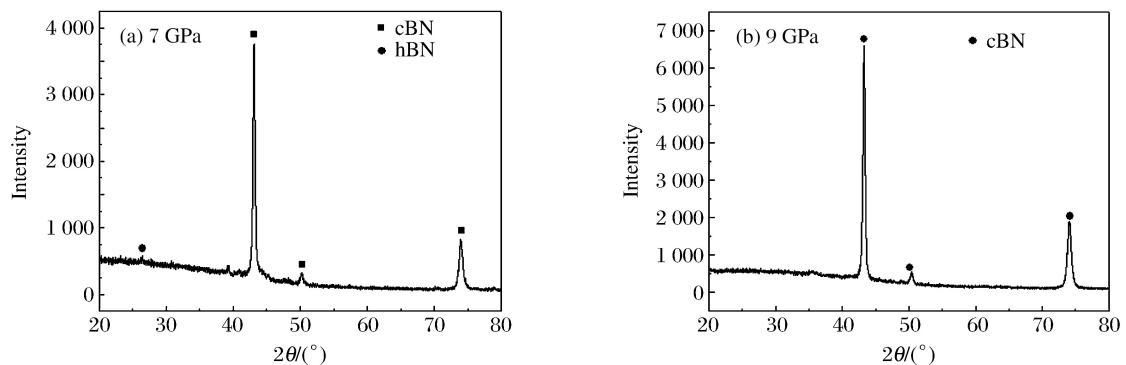


图 6 不同烧结压力下纯 PCBN 烧结体的 XRD 图谱

Fig. 6 XRD spectra of the pure PCBN sintered bodies at different sintering pressures

低其力学性能。压力通过塑性流变影响烧结纯 PCBN 烧结体性能的作用可能更大,尤其是在比本实验更高压力的情况下。文献[18]采用亚微米的 cBN 合成了具有纳米结构性能的亚微米纯 cBN 聚晶,并指出在超过 cBN 本身屈服强度的超高压高温条件下,cBN 晶粒将发生强烈的塑性变形,产生大量的位错、滑移带、层错及孪晶等晶体缺陷,起到类似于纳米晶界的作用,提高材料的强度和硬度;另一方面,超高压高温条件可以提供实现材料致密化和键合所需的塑性变形。综上所述,纯 PCBN 高压烧结过程中,最关键的影响因素是压力,其次是烧结温度,最后是烧结时间。

3 结 论

(1) 随着烧结压力、温度、时间增加,纯 PCBN 烧结体的耐磨性和抗压强度均有所提高,但以烧结压力影响最显著,其次是烧结温度,最后为烧结时间。

(2) 烧结压力是通过高压下 cBN 逆转化、晶粒碎化及塑性流动起作用的。压力越高,晶粒碎化越严重,小颗粒充填大颗粒间隙,压力均衡作用越强,cBN 逆转化可能性越小;同时晶粒碎化和塑性变形越严重,cBN-cBN 直接键合的可能性越大。

(3) 烧结压力过低时,cBN 处于亚稳态,导致 cBN 发生逆转化;只有当压力足够高、cBN 处于稳态时,烧结温度和烧结时间才能通过回复再结晶影响烧结体性能。

(4) 本实验条件下较优工艺参数为烧结压力 9 GPa,烧结温度 1700 °C、烧结时间 240 s,在此条件下 10 μm cBN 烧结的纯 PCBN 样品性能最优,其磨耗比为 10 200,抗压强度为 2.52 GPa。

参考文献:

- [1] 彭进,侯永改,董企铭,等. 聚晶立方氮化硼(PCBN)的制备及应用研究进展 [J]. 金刚石与磨料磨具工程,2008,28(4):81-86.
PENG J, HOU Y G, DONG Q M, et al. Progress in preparation and application of polycrystalline cubic boron nitride [J]. Diamond & Abrasives Engineering, 2008, 28(4): 81-86.
- [2] 王光祖,张相法. 立方氮化硼 [M]. 郑州:河南科技出版社,1995.
WANG G Z, ZHANG X F. Cubic boron nitride [M]. Zhengzhou: Henan Science and Technology Press, 1995.
- [3] 刘献礼. 聚晶立方氮化硼刀具及其应用 [M]. 哈尔滨:黑龙江科技出版社,1999.
LIU X L. Polycrystalline cubic boron nitride cutting tool and its application [M]. Harbin: Heilongjiang Science and Technology Press, 1999.
- [4] 屠厚泽. 聚晶立方氮化硼切削刀具的研究现状及其发展 [J]. 探矿工程,1995,22(2):14-16.
TU H Z. Research situation and its development of polycrystalline cubic boron nitride cutting tool [J]. Drilling Engineering, 1995, 22(2): 14-16.
- [5] RONG X Z, YANO T. TEM investigation of high-pressure reaction-sintered cBN-Al composites [J]. Journal of Materials Science, 2004, 39(14): 4705-4710.
- [6] BENKO E, KLIMCZYK P, MORGIEL J, et al. Electron microscopy investigations of the cBN-Ti compound composites [J]. Materials Chemistry & Physics, 2003, 81(2): 336-340.
- [7] GARBUZ T O, BEZHENAR M P, BOZHKO S A, et al. Physico-mechanical and physicochemical interaction at sintering of cBN-TiB₂ composites under high pressure [J]. Functional Materials, 2007, 14(1): 130-133.
- [8] 王庆明. 对陶瓷粘结相立方氮化硼刀具材料的物理机械性能和加工性能的研究 [J]. 工具技术, 1985, 29(8): 44-46.
WANG Q M. Study on physical-mechanical and processing properties of PcBN cutting tool with ceramic binders [J]. Tool Engineering, 1985, 29(8): 44-46.
- [9] 刘进,姜伟,李丹,等. AlN 基 CBN 整体烧结体的研究 [J]. 金刚石与磨料磨具工程, 2006(5): 57-61.
LIU J, JIANG W, LI D, et al. Study on the solid sintering of cBN-AlN composites [J]. Diamond Abrasives & Engineering, 2006(5): 57-61.
- [10] 刘一波,彭先奇,屠厚泽,等. Al+TiC_{0.47}+B 系掺杂制备多晶立方氮化硼烧结过程分析 [J]. 粉末冶金工业, 1998,

- 8(2):15-20.
- LIU Y B, PEMG X Q, TU H Z. Analysis for sintering process of PcBN with dopants Al+TiC_{0.47}+B [J]. Powder Metallurgy Industry, 1998, 8(2):15-20.
- [11] BEZHENAR M P, BOZHKO S A, GARBUZ T O, et al. Titanium/aluminum diborides in composites produced in the cBN-TiC-Al system by reaction sintering under high pressure [J]. Journal of Superhard Materials, 2008, 30(5):317-325.
- [12] FLEMING M A, BOSSOM P K. PCBN-performance goals for the 21st century [J]. Industrial Diamond Review, 2000, 60(4):259.
- [13] OHASHI T, YAMAMOTO K, HAMADA Y, et al. Some properties and cutting performance of polycrystalline cubic boron nitride with no additives [J]. International Journal of Refractory Metals & Hard Materials, 1998, 16(16):403-407.
- [14] D'EVELYN M P, TANIGUCHI T. Elastic properties of translucent polycrystalline cubic boron nitride as characterized by the dynamic resonance method [J]. Diamond & Related Materials, 1999, 8(8/9):1522-1526.
- [15] TANIGUCHI T, AKAISHI M, YAMAOKA S. Sintering of cubic boron nitride without additives at 7.7 GPa and above 2000 °C [J]. Journal of Materials Research, 1999, 14(1):162-169.
- [16] SUMIYA H, UESAKA S, SATOH S. Mechanical properties of high purity polycrystalline cBN synthesized by direct conversion sintering method [J]. Journal of Materials Science, 2000, 35(5):1181-1186.
- [17] DUB S N, PETRUSHA I A. Mechanical properties of polycrystalline cBN obtained from pyrolytic gBN by direct transformation technique [J]. High Pressure Research, 2006, 26(2):71-77.
- [18] LIU G D, KOU Z L, YAN X Z, et al. Submicron cubic boron nitride as hard as diamond [J]. Applied Physics Letters, 2015, 106(12):121901.

Sintering Behavior and Technical Rule of Pure PCBN Synthesized under High Pressure

DENG Wenli^{1,2,3}, DENG Fuming^{1,2,3}, ZHANG Peng^{1,2,3}, ZHOU Leilei^{1,2,3},
XI Peiyao^{1,2,3}, MA Xiangdong^{1,2}

(1. *Institute of Superhard Cutting Tool Materials, China University of Mining and Technology (Beijing), Beijing 100083, China;*

2. *Research Center of High Pressure Materials, China University of Mining and Technology (Beijing), Beijing 100083, China;*

3. *Jiaozuo Tianbao Huanxiang Machinery Technology Co. Ltd., Jiaozuo 454150, China)*

Abstract: In the present work, pure polycrystalline cubic boron nitride (PCBN) sintered bodies were synthesized under different high pressure sintering conditions using 10 μm-sized cBN grains. The microstructure of the sintered pure PCBN bodies were investigated using the scanning electron microscope (SEM) and X-ray diffractometer (XRD). The wear ratio and compressive strength of the sintered pure PCBN bodies were tested, and the effects of the sintering pressure, temperature and holding time on the microstructure and properties of sintered pure PCBN bodies were examined. The results show that the factors exerting the most significant influence on the properties of the sintered samples are the pressure, the sintering temperature and the holding time, in order of their degrees of influence. When they are 9 GPa, 1700 °C and 240 s, respectively, the optimal properties of the pure PCBN are achieved, *i. e.* with the wear ratio as 10 200 and the compressive stress as 2.52 GPa.

Keywords: cubic boron nitride (cBN); sintered pure PCBN body; high pressure and high temperature; wear ratio; compressive strength