

文章编号: 1000-324X(2008)02-0253-04

Al 与 cBN 在高温高压下的相互作用

赵玉成, 王明智

(亚稳材料制备技术与科学国家重点实验室, 燕山大学 材料科学与工程学院, 秦皇岛 066004)

摘 要: 将立方氮化硼 (cBN) 微粉和铝 (Al) 微粉按照体积比 7:3 的比例进行混配, 在高温 (1300~1500°C)、高压 (5.5GPa) 条件下进行烧结. 利用 X 射线衍射分析 (XRD)、透射电子显微镜 (TEM) 以及 X 射线色散能谱 (EDS) 对烧结体的物相构成、显微结构以及各组分元素的分布进行了分析. 实验结果表明, 1300°C, Al 尚未与 cBN 反应; 当温度升至 1400°C 时, Al 与 cBN 反应生成 AlN 和 AlB₂; 温度进一步升高至 1500°C, 反应产物增多, 产物种类不变. TEM 和 EDS 分析表明, 在反应过程中 Al 扩散进入 cBN 的表层, B 扩散进入富 Al 的区域, 生成新相 AlN 和 AlB₂.

关 键 词: 立方氮化硼; 烧结; 高温高压; 相互作用

中图分类号: TG164 **文献标识码:** A

Interaction of Al and cBN under High Temperature and High Pressure

ZHAO Yu-Cheng, WANG Ming-Zhi

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

Abstract: Polycrystalline cubic boron nitride (PcBN) samples were obtained by sintering cBN and aluminum micro-powders in volume ratio of 7:3 at high temperature (1300–1500°C) and high pressure (5.5GPa). The identification and the morphology of phases, and the distribution of elements in PcBN samples were studied by using X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscope (TEM), selected-area electron diffraction (SAED), and energy dispersive X-ray spectrometry (EDS). Results show that Al does not react with cBN at 1300°C. When the temperature is increased to 1400°C, Al can react with cBN to form AlN and AlB₂, and the temperature is increased to 1500°C, the amount of products increases. TEM and EDS analyzing results indicate that Al atoms diffuse into surface layer of cBN particle, and B atoms diffuse into Al zone, forming new phases AlN and AlB₂.

Key words: cBN; sinter; high temperature and high pressure; interaction

1 引言

立方氮化硼 (cBN) 是一种硬度仅次于金刚石的人工合成超硬材料. cBN 具有一系列独特的性能, 如高的抗氧化性、良好的热传导性、以及对铁族元素高的化学惰性, 在机器加工和制造业被广泛用来加工淬硬钢、高硬度铸铁和抗磨零件等难加工材料^[1-4]. 由于难以获得大尺寸的 cBN 单晶, 人们通常将 cBN 微粉经过高温高压工艺烧结成立方氮化

硼聚晶 (PcBN) 材料来使用^[5-7]. 周期表中的 IV、V、VI 族的金属或其他金属元素, 如 Al、Ti 等常用来作为活化烧结的助剂^[8-10]. 在烧结过程中, 这些烧结助剂与 cBN 发生化学反应, 生成一系列高熔点、高硬度的物相, 将 cBN 微粉结合在一起. 各种烧结助剂与 cBN 在高温高压下的反应机制是合理选择和使用结合剂组分的重要依据. 在各种金属元素当中, 铝是最常用来将 cBN 和其他结合剂组分结合在一起的材料. 从 BN-Al 系化学平衡的计算

收稿日期: 2007-04-12, 收到修改稿日期: 2007-05-27

作者简介: 赵玉成 (1967-), 男, 博士研究生. E-mail: yczhao@ysu.edu.cn

得知 Al 和 cBN 在一个宽广的温度和压力范围内均能发生化学反应, 形成单一的 AlB_{12} 相或 AlB_2 与 AlN 的混合物相^[11], 形成新相的数目和类型则取决于烧结时的压力和温度. 本实验通过对 Al 和 cBN 体系进行高温高压烧结, 并借助于 XRD、TEM、SAED 和 EDS 等测试技术对烧结体 PcBN 的物相构成和显微结构进行分析, 以探讨 Al 与 cBN 在高温高压下的相互作用机制.

2 实验

将粒度为 $3\sim 5\mu\text{m}$ 的 M850 型 cBN 微粉 (河南富耐克) 和粒度约为 $38\mu\text{m}$ 的化学纯 Al 微粉按照体积比 7:3 的比例进行配混料. 混合均匀后, 装入石墨罐, 然后按照图 1 所示的组装方式进行组合, 放入 CS-1B 型六面顶压机 (广西桂林冶金机械总厂) 中进行高压烧结, 工艺参数为压力 5.5GPa, 温度分别为 1300、1400 和 1500°C, 保温 10min.

将经过高温高压烧结得到的 PcBN, 用金刚石微粉磨平, 利用 X 射线衍射分析其物相构成, 所用仪器型号为 D/max-rB 衍射仪 (日本理学); 同时选取 1400°C 烧结的样品, 用金刚石锯片切片, 研磨至厚度 $<50\mu\text{m}$, 用美国 Gatan PIPS 公司生产的 691 型精密离子减薄仪进行减薄, 从而获得 TEM 试样, 进行透射电镜观察, 所用仪器型号为 JEM2010 (日本电子).

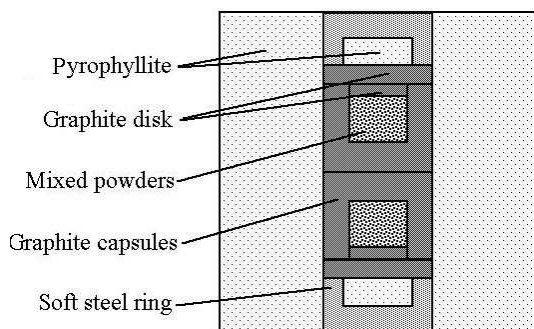


图 1 样品的组装示意图

Fig. 1 Schematic diagram of assembled samples

3 结果分析和讨论

图 2 为不同烧结温度下所得 PcBN 样品的 XRD 图谱, 对照 JCPDS 卡片可知, 在烧结温度为 1300°C 时, 样品中含有 cBN 和单质 Al, 没有发生反应, 没有新的产物出现. 当温度升到 1400°C 时, cBN 和 Al 发生反应, 生成了新相氮化铝 (AlN) 和二硼化铝 (AlB_2); 其反应方程式可表达为:

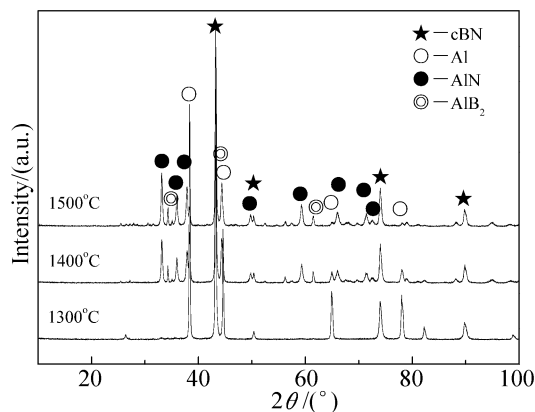
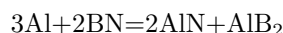


图 2 不同烧结温度所得样品的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of Al-BN sintered at different temperatures



当温度升到 1500°C, 生成的产物种类没有改变, 只是 AlN 相的衍射峰的相对强度有所增强; 衍射分析结果表明, 单质 Al 几乎全部转化为产物相 AlN 和 AlB_2 .

图 3 为 Al-BN 烧结体的透射电镜明场像及 HRTEM 像. 表 1 为图 3 中 A、B、C、D、E 各区域对应的 X 射线能谱分析结果. 从图 3 中可以看出, 不同的产物区域呈现不同的衬度和形貌. 从表 1 的数据可以看出, B 区和 C 区为 Al 区; A 区和 E 区为反应产物区, 其成分构成成为 Al、B、N, 根据 XRD 分析可知, 该区含有反应产物新相 AlN 和 AlB_2 , 同时还有一定量未完全反应的 Al; 而 D 区主要为 B 和 N, 有极少量的 Al, 说明该区为 cBN 区; 依据各元素的分布结果推测在反应过程中, Al 原子扩散进入到 cBN 的表层区域, 与 cBN 反应生成主要产物 AlN , 同时部分 B 原子扩散转移进入 Al 区, 与 Al 反应生成 AlB_2 . 从 1400°C 样品的 HRTEM 像中可以看出, Al 与 BN 的界面产物层的厚度约为 5~7nm, 其中产物层的晶格条纹像表现为非单一取

表 1 各区域的 X 射线色散能谱分析结果

Table 1 EDS results of different zones for the specimen sintered at 1400°C

Zone	Element content(at%)			
	B	N	Al	O
A	4.82	32.44	62.75	
B			98.23	1.77
C			97.50	2.50
D	49.56	50.17	0.27	
E	21.35		77.48	1.17

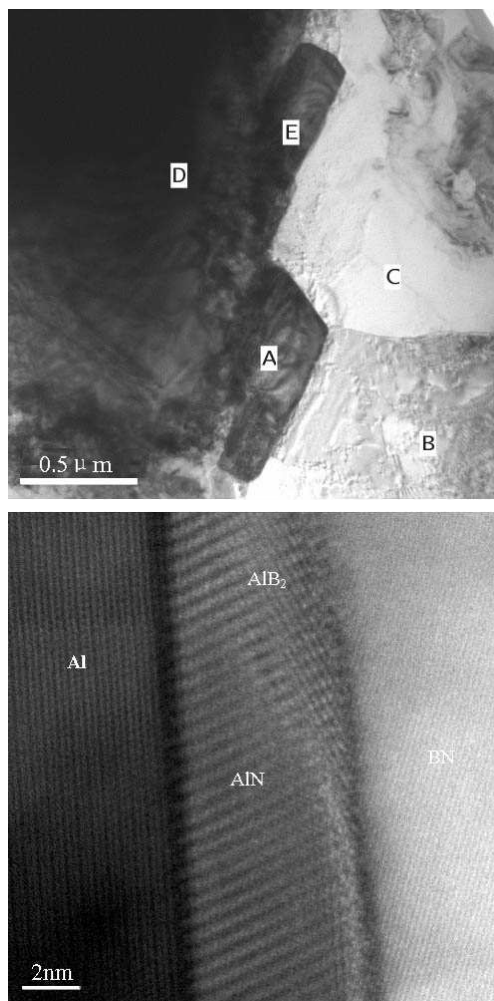


图 3 1400°C 烧结试样的 TEM 和 HRTEM 照片
Fig. 3 TEM and HRTEM images of specimen sintered at 1400°C

向,说明该产物层可能含有两种不同的晶体,即 AlN 和 AlB_2 ,而且存在一种交错生长的趋势,该结论与前面的 XRD 分析结果相一致。

图 4 为 AlN 晶体颗粒的明场像及其选区电子衍射.从图中可以看出生成的 AlN 具有较规则的六方结构的晶体形态,这与 X 射线衍射分析以及选区电子衍射分析的结果相吻合. Du 等^[12]在研究 Al 与六方氮化硼 (hBN) 在高能球磨中发生的化学反应时给出了一个反应模型,认为 Al 与 hBN 的反应实际上是一个置换反应,也就是 Al 原子置换出 hBN 中的 B 原子,从而生成了 AlN,置换出的 B 与 Al 反应生成了 AlB_2 ;而且 AlN 沿袭了 hBN 的结构.本实验的结果表明,虽然 Al 扩散进入 cBN 的表层,置换出其中的 B 原子,形成了 AlN,但 AlN 的结构并未沿袭 cBN 的立方结构,而是形成了六方结构的 AlN.结合图 5 所示的 cBN 晶体的 HRTEM 像以及表 1 所示各区域不同元素分布的分析结果,可

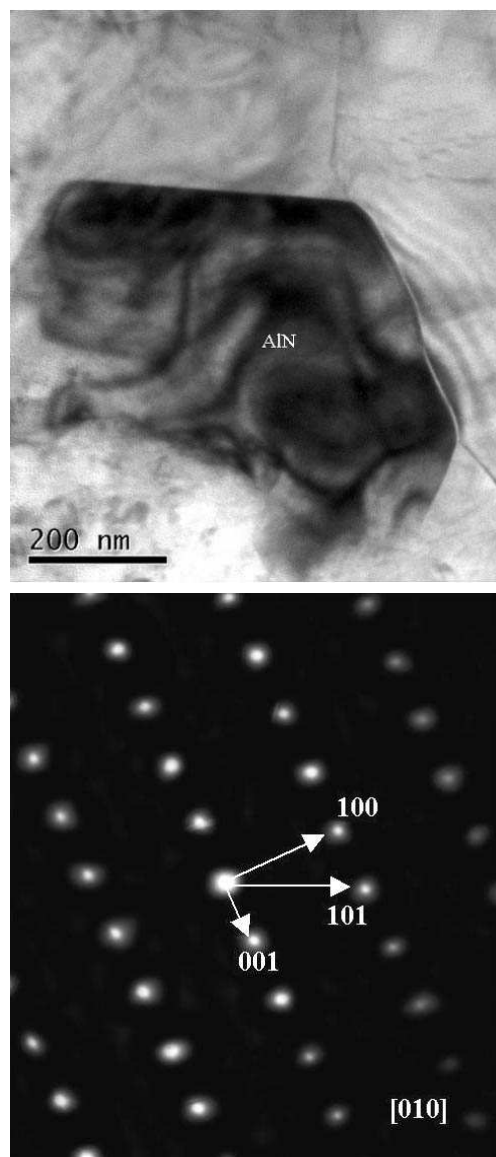


图 4 AlN 晶体的 TEM 明场像及其选区衍射
Fig. 4 TEM image and SAED pattern of AlN crystal

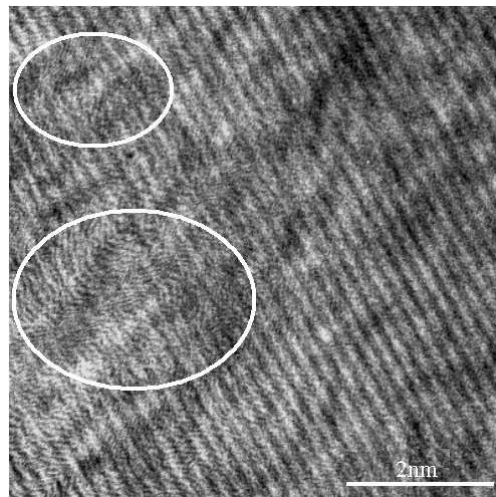


图 5 立方氮化硼晶体的 HRTEM 像
Fig. 5 HRTEM image of the cBN crystal

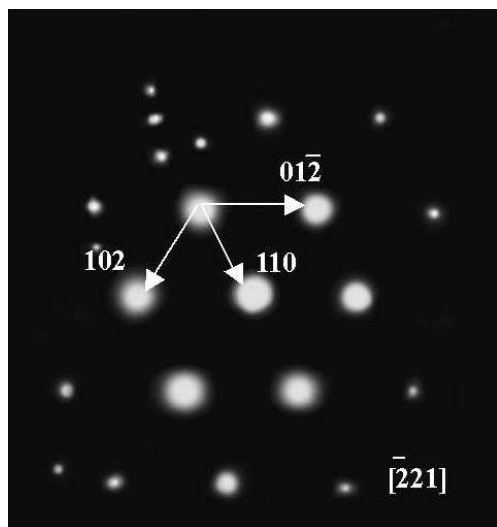


图 6 AlB₂ 晶体的选区电子衍射

Fig. 6 SAED pattern of AlB₂ crystal

以认为, 由于 Al 原子的扩散进入以及 B 原子的扩散转移, 使得 cBN 的表层结构发生了改变, 出现了一定程度的结构紊乱区, 随着反应的进行, 该结构紊乱区逐渐调整为产物 AlN 和 AlB₂ 的混合区, 并且 AlN 形成稳定的六方结构; 虽然在透射电镜下未能观测到完整的 AlB₂ 颗粒, 但通过 XRD 分析结果以及图 6 所示的选区电子衍射可以确定 AlB₂ 的存在.

4 结论

1. Al-cBN 体系在 5.5GPa、1400°C 的工艺条件下开始进行反应, 生成了 AlN 和 AlB₂.

2. Al 原子首先扩散进入 cBN 的表层与 cBN 反应生成 AlN, 同时, B 原子扩散进入金属 Al 区域与 Al 反应生成 AlB₂. AlN 的结构未沿袭 cBN 的立方结构而是形成了六方 AlN 结构.

参考文献

- [1] Kopac J, Krajnik P. *Journal of Materials Processing Technology*, 2006, **175** (1-3): 278-284.
- [2] Kato Hideharu, Shintani Kazuhiro, Sumiya Hitoshi. *Journal of Materials Processing Technology*, 2002, **127** (2): 217-221.
- [3] Liu X L, Wen D H, Li Z J, et al. *Journal of Materials Processing Technology*, 2002, **129** (1-3): 200-206.
- [4] Neo K S, Rahman M, Li X P, et al. *Journal of Materials Processing Technology*, 2003, **140** (1-3): 326-331.
- [5] Casanova C A M, Balzaretti N M, Voronin G, et al. *Diamond and Related Materials*, 1999, **8** (8-9): 1451-1454.
- [6] Benko Ewa, Stanisław Jan Skrzypek, Królicka Bogna, et al. *Diamond and Related Materials*, 1999, **8** (10): 1838-1846.
- [7] Klimczyk P, Benko E, Lawniczak-Jablonska K, et al. *Journal of Alloys and Compounds*, 2004, **382** (1-2): 195-205.
- [8] Rong X Z, Tsurumi Takaaki, Fukunaga Osamu, et al. *Diamond and Related Materials*, 2002, **11** (2): 280-286.
- [9] Benko E, Klimczyk P, Morgiel J, et al. *Materials Chemistry and Physics*, 2003, **81** (2-3): 336-340.
- [10] Faran Eilon, Gotman Irena, Gutmanas Elazar Y. *Materials Science and Engineering A*, 2000, **288** (1): 66-74.
- [11] Benko E. In Proc. World Ceramic Congress. ed. P. Vincenzini. Techna, Firenze, 1995. 1430-1434.
- [12] Du Y J, Li S Y, Zhang K, et al. *Scripta Materialia*, 1997, **36** (1): 7-14.