

· 学科进展与展望 ·

超细纳米孪晶结构极硬立方氮化硼研究进展

田永君 徐波 于栋利

(燕山大学亚稳材料制备技术与科学国家重点实验室, 秦皇岛 066004)

[摘要] 各向同性的多晶超硬材料广泛应用于机械加工、地质勘探、石油和天然气开采等相关行业,是国民经济发展的重要基础性工具材料。在简述多晶立方氮化硼超硬材料研究现状的基础上,本文详细介绍了超细纳米孪晶结构极硬立方氮化硼这一最新成果,包括形成超细纳米孪晶结构的新策略能够全面提高多晶立方氮化硼综合性能的基本原理、实施过程和实施效果,并对后续研究工作和此类极硬材料的工业化应用进行了讨论。

[关键词] 超硬材料,显微组织,硬化机制

1 引言

立方氮化硼(cBN)是一种人工合成的超硬材料,自然界中并不存在。1957年,科学家继人工合成金刚石之后又成功地合成出第2种超硬材料cBN^[1]。在已工业化应用的超硬材料中,cBN硬度仅次于金刚石。根据晶体学取向的不同,人工合成cBN单晶的维氏硬度为30—45 GPa^[2]。此后,cBN超硬材料及其工具逐步在现代工业中得到了广泛应用,并发挥着不可替代的作用。多晶cBN材料具有硬度高、热稳定性好和各向同性的特点,已成为加工钢铁材料和碳化物形成元素材料中性能最好的刀具材料。刀具材料的硬度直接决定着加工效率。以车削加工为例:多晶cBN刀具材料的实际应用显著提高了加工效率^[3]。与早期的碳钢车刀相比,切削速度提高了上千倍;与硬质合金车刀相比,切削速度提高了近50倍。

化学键的强共价性造成cBN粉体的烧结性极差。在用烧结方法制造多晶cBN块材时通常都要用到结合剂(如金属Co等),cBN粉体之间并未形成共价键。对于含有金属结合剂的多晶cBN而言,一方面硬度和抗氧化温度难以超过cBN单晶本身,另一方面材料的弯曲强度在800℃左右已明显下降^[4],没有发挥出cBN热稳定性好的优势。目前,

商用多晶cBN材料的晶粒尺寸为微米量级,维氏硬度为39—42 GPa^[5],远低于金刚石单晶的100 GPa^[6]。为了进一步改善多晶cBN的综合性能,人们开始尝试采用TiN等非金属结合剂制备多晶cBN刀具材料。这样的刀具材料,使用温度确实得到了明显提高,可以实现无冷却液的车削加工,但硬度并无任何改善,断裂韧性反而明显下降^[6]。为此,如何在大幅度提高多晶cBN材料硬度的同时充分发挥cBN本身良好的热稳定性已成为学术界和产业界的共同追求。

根据著名的Hall-Petch关系^[7,8],多晶材料的硬度随晶粒尺寸减小而增大,细化晶粒必将成为进一步提高多晶cBN材料硬度的主要途径。无结合剂多晶cBN的合成需要高温高压条件,除了保证立方相等高密度相的形成,高温能够提高成核率,高压能够抑制晶粒长大,高温和高压的结合能够获得较小的晶粒尺寸。最成功的两个实例是在超高压条件下合成出的纳米晶cBN^[9]以及纳米晶cBN和纤锌矿结构BN(wBN)的复合材料(ABNNC)^[10]。报道的最小晶粒尺寸为14 nm,样品的维氏硬度可以达到85 GPa,断裂韧性为10.5 MPa·m^{1/2},与商用硬质合金相当,抗氧化温度仅比cBN单晶低60℃。从作为刀具材料的角度来看,由于抗氧化温度高,该材料的综合性能明显优于日本科学家合成的纳米晶金刚石^[11]。这样的学术思路虽然解决了材料硬度和断

本文于2013年5月30日收到。

裂韧性倒置的问题,却带来了材料稳定性变差的问题。

根据多晶材料硬化机制的传统图像^[12],在硬度随晶粒尺寸变化的曲线中存在一个临界尺寸(d_c),一般 d_c 约10—15 nm。大于临界尺寸,晶界阻碍位错运动,硬度遵从 Hall-Petch 关系;小于临界尺寸,晶界滑移等晶界协同过程为主导,硬度开始快速下降,这种软化也被称作反 Hall-Petch 效应。这说明,靠细化晶粒进行硬化是有限度的,总是存在一个材料硬化的尺寸下限,这个下限通常是10—15 nm。很明显,文献报道的多晶 cBN 的晶粒尺寸14 nm 已达到或接近材料硬化的尺寸下限,因此有理由认为85 GPa 应该是多晶 cBN 的硬度上限。根据传统的硬化机制,如果进一步降低 cBN 的晶粒尺寸,将导致硬度急剧下降^[10,13]。

2 多晶共价材料硬度的理论模型

对于金属及其合金,大量的实验数据均可以证明多晶材料硬化机制的传统图像是正确的。对于像 cBN 这样的共价材料,尽管前人一直沿用金属材料研究中积累的已有知识来讨论超硬材料中的硬化问题^[10,13],实际上一直都没有确凿的实验事实能够证明这个图像的适用性。我们对此提出质疑,我们的问题是:对于超硬材料,材料硬化的尺寸下限可以突破吗?如果可以突破,硬度提高的最大幅度应该有多大?下面我们通过理论分析来回答上述两个基本科学问题。

与陶瓷材料相似,金刚石和 cBN 这两种超硬材料都是宽能隙的绝缘体,而金属是良导体。金属和绝缘体材料这种本质上的区别,导致了它们在力学性能和物理、化学性质上的巨大差异。根据我们早期提出的硬度的微观理论^[14],共价晶体的硬度正比于共价能隙,这一点至关重要。

现在我们来具体考虑多晶 cBN 材料的硬化机制问题。与金属材料相同的是,多晶 cBN 中的晶界能够阻碍位错运动,此时硬度遵从 Hall-Petch 关系,维氏硬度(H_V)与晶粒尺寸(d)的关系可以用下式表示^[7,8]:

$$H_V = H_0 + H_{HP} = H_0 + k_{HP}d^{-1/2} \quad (1)$$

式中 H_0 为 cBN 单晶的硬度, H_{HP} 为 Hall-Petch 效应的贡献, k_{HP} 为 cBN 材料的硬化系数。

与金属材料不同的是,对于 cBN 这样的绝缘材料还有一个额外效应必须要考虑:颗粒或晶粒尺寸减小将导致能隙增大,这种现象也被称作量子限域

效应。根据我们的理论模型^[14],量子限域效应必然带来对硬度的附加贡献。最近,我们从理论上处理了这个问题。量子限域效应对硬度的贡献(H_{QC})可以用下式描述^[15]:

$$H_{QC} = k_{QC}d^{-1} = 211d^{-1}N_e^{1/3}e^{-1.191f_i} \quad (2)$$

式中 $k_{QC} = 211N_e^{1/3}e^{-1.191f_i}$ 为量子限域效应的硬化系数,它是一个材料常数,由材料的价电子密度(N_e)和化学键的 Phillips 离子性(f_i)共同决定。对于 cBN 而言,计算得到 $k_{QC} = 136$ GPa·nm。很明显,当晶粒尺寸小于50 nm,量子限域效应的贡献才开始显现,晶粒尺寸越小,量子限域效应的贡献越明显。

下面我们讨论临界尺寸问题。在压缩状态下,定性地讲,材料的晶内强度可以用 Hall-Petch 关系描述,而晶界强度与晶粒尺寸成正比^[16]。这样,晶内强度和晶界强度随晶粒尺寸变化总会存在一个交点,对应的晶粒尺寸就是临界晶粒尺寸。这里也存在一种可能性,即共价材料 cBN 的临界尺寸会比金属小。在临界尺寸之上,材料的硬度应该由 Hall-Petch 效应和量子限域效应共同决定:

$$H_V = H_0 + k_{HP}d^{-1/2} + 211d^{-1}N_e^{1/3}e^{-1.191f_i} \quad (3)$$

这一点已经得到了前人实验数据的支持^[10,17]。在临界尺寸之下,如果考虑 cBN 的最小晶粒尺寸(一个单胞)这个极端情况,晶粒尺寸(d_{min})可以取 cBN 的点阵参数0.3616 nm,此时晶界滑移起主导作用,Hall-Petch 效应已经失效,材料硬化的极限应为 $(H_V)_{max} = H_0 + K_{QC}d_{min}^{-1}$,且 $H_0 = 39$ GPa^[10]。这样我们就得到了超细纳米结构 cBN 维氏硬度的理论上限值为415 GPa。

上述理论分析预测了两点:一是共价材料的硬化与强化不同,硬化可以突破临界尺寸而持续硬化,显微组织的特征尺寸越小,硬化效果越明显;二是采用纳米结构来硬化 cBN,维氏硬度有达到400 GPa 的可能性,关键是在技术上如何实现和获得这种超细的显微组织。

3 超细纳米孪晶结构 cBN 的合成

对于 cBN 类的陶瓷材料来讲,如何获得极为细小的显微组织一直是个技术上的挑战。大量的高能晶界将产生非常大的生长驱动力,这就是到目前为止在实验上还没有获得10 nm 以下晶粒尺寸块材的原因。与大角度晶界相比,共格孪晶界的过剩能要低一个量级以上^[18]。从能量上看,纳米孪晶结构比纳米晶结构要更加稳定,更容易获得超细结构。亚

微米尺度以上的孪晶强化和硬化效果并不明显,但是纳米尺度的孪晶界与大角度晶界的硬化效果却是等同的^[18,19]。超细纳米孪晶结构的塑性变形由孪晶处位错形核和运动所控制,这一点与纳米晶的塑性变形有本质上的差异,导致超细纳米孪晶结构不仅能够实现材料的硬化,而且也能实现材料的韧化^[19]。因此,纳米孪晶亚结构的形成可能成为获得超细显微组织尺寸的一个比较现实的途径。

自从卢柯小组采用脉冲电解沉积制备出纳米孪晶铜^[20]以来,虽然人们在一些纯金属和合金中也获得了超细的纳米孪晶结构,但发展纳米孪晶金属材料的实用技术仍然面临着巨大的挑战^[19]。在cBN单晶或薄膜生长中,人们也经常观察到孪晶结构的形成,并一直作为结构缺陷来加以研究。实际上,与纯金属及其合金相比,超硬材料要获得高密度的超细纳米孪晶结构就更加困难了。

cBN是B-N二元体系中的一个高压相,其形成需要高温高压条件。要制备出无结合剂的多晶cBN块材,通常是利用常压下稳定的低密度相六方BN(hBN)在高温高压下的马氏体相变来合成多晶cBN。在相变过程中,粗晶hBN通过结构中的平面状BN层发生褶皱来形成晶粒状cBN^[21],这一点与直接法合成多晶金刚石的原理是完全一致的。前人的实验研究已经证实^[9,10],采用这种方法不可能获得高密度纳米孪晶结构,只能获得纳米晶结构。大家知道,获得高压相还有另外一条途径,就是采用比高压相能量更高的前驱体来合成高压相^[22]。从原理上讲,如果这种高能前驱体中BN面上某些原子排列方式与hBN-cBN马氏体相变过程中的某个中间亚稳结构相类似的话,一方面能够有效降低这个相变的势垒,另一方面前驱体的这些特定结构就可被视作cBN相成核的晶胚。再进一步,如果可以维持共格的cBN晶核与母体前驱体的这些特定结构之间的取向关系,那么在高压下前驱体到cBN的无扩散型马氏体相变就会在晶粒内部形成多重平行的片状孪晶亚结构。洋葱BN的结构与俄罗斯套娃极其相似^[17],两个相邻BN球面间的距离为0.351 nm,比hBN的层间距略大;B原子和N原子的排列方式和间距与hBN中BN原子层也类似,BN球面上已形成了自发的褶皱。上述分析表明,洋葱BN具有结构相变后形成孪晶组织的条件,是合成纳米孪晶结构cBN的理想前驱体。

按照上述思路,我们尝试开展纳米孪晶结构cBN的合成。实验中使用了化学法合成的纳米洋葱

BN粉体,其直径分布在30到150 nm之间。在12—25 GPa和1800℃以上的高温高压条件下,获得了透明的单相cBN块材^[17]。透射电镜观察表明,每个晶粒内部都形成了{111}纳米孪晶亚结构,测得的孪晶宽度主要分布在10 nm以下,平均孪晶宽度为3.8 nm。

采用标准的维氏硬度计压头,测得了合成块材硬度随载荷的变化曲线。为了消除硬度测量的尺寸效应,通常用硬度的渐近值来表示材料硬度。对于纳米孪晶结构cBN样品,当载荷大于3 N时,硬度随载荷变化曲线趋于一个渐近值。测得的最高渐近硬度值为108 GPa,大约是cBN单晶硬度的2倍以上,也超过了人工合成金刚石单晶的硬度值。如果将已发表的多晶cBN维氏硬度随晶粒或孪晶尺寸变化的实验数据用公式(3)来拟合,得到 $k_{qc} = 130.7 \text{ GPa}\cdot\text{nm}$,与理论值 $136 \text{ GPa}\cdot\text{nm}$ 非常一致。这个一致不是偶然的,这也为量子限域效应对硬度的附加贡献提供了间接的实验佐证。需要强调的是,我们的理论分析和实验事实都说明,极性共价材料的硬化是个与能隙相关的过程,而强化不是。这就造成了共价材料的硬化和强化在纳米尺度完全不同的变化趋势,这一点与金属材料的行为明显不同。金属材料可以看成是一类能隙为零的材料,其硬化与能隙无关,所以硬度和强度随晶粒尺寸的变化趋势是相同的,总存在一个硬化或强化的尺寸下限。

采用压痕法测得的纳米孪晶cBN块材的断裂韧性为 $12.7 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$,约为cBN单晶的4.5倍,比纳米晶cBN块材高出21%,比工业上广泛使用的刀具材料硬质合金还高出27%^[17]。高密度孪晶亚结构的存在大幅度提高了本征脆性材料cBN的断裂韧性,其微观机制应该与卢柯小组提出的孪晶铜的韧化机制相类似。纳米孪晶界的高度对称性,既允许位错沿孪晶界运动,也允许位错与孪晶界反应后跨越孪晶界进入相邻晶粒。这提高了材料的塑性变形能力,从而大幅度提高材料的断裂韧性^[23]。

采用差热分析方法测量了纳米孪晶结构cBN的热稳定性。令人惊奇的是,材料的抗氧化温度高达1294℃,比cBN单晶的1103℃高出191℃。这一点对于刀具材料来说尤为重要,如此高的抗氧化温度能够有效地保证刀具在无切削液的绿色加工过程中的使用寿命。很明显,材料的高热稳定性源于超细的纳米孪晶结构。根据热力学计算的高压相图^[24],当cBN的晶粒或孪晶厚度小于6 nm时,立方相cBN和六方相hBN的相对稳定性可能发生反

转, cBN 可能会从亚稳相变成了稳定相, 稳定性的提高将直接导致材料抗氧化温度的提高。

4 展望

极硬 cBN 刀具材料的研究进展表明, 极性共价材料的硬化不仅可以突破传统知识中人们普遍认为的材料硬化的尺寸下限, 实现材料硬度和韧性的同时提高, 而且还可以进一步改善纳米结构超硬材料的稳定性, 从而实现超硬刀具三大性能——硬度、韧性和热稳定性的同时提高。如果这一原理及其合成技术能够成功应用于金刚石的话将更有意义。长期以来, 学术界对“比金刚石单晶更硬”这个命题一直存在激烈争论^[25,26], 认为合成出比天然金刚石更硬的材料是不可能的, 只是个幻想^[26]。可以预见, 如果在多晶金刚石中形成与孪晶 cBN 中类似的、尺度相当的纳米孪晶亚结构, 多晶金刚石块材的硬度和稳定性都会达到一个前所未有的新水平。一方面硬度记录将被刷新, 多晶金刚石块材的硬度可能提高到天然金刚石单晶硬度的 2 倍以上, 同时断裂韧性也会得到进一步改善。这将给上述争论一个明确的、勿容置疑的结论。换句话说, 幻想将变成现实。另一方面, 多晶金刚石块材的抗氧化温度可能提高到 1000℃ 以上, 甚至超过 cBN 单晶。作为工具材料, 纳米孪晶结构金刚石将能够克服金刚石本身热稳定性差的缺点, 从而得到更加广泛的工业应用。为此, 后续研究工作的重点将围绕以下几个方面展开: (1) 继续深入阐明纳米孪晶材料硬化、强化、韧化和稳定化的机制; (2) 合成纳米孪晶结构的金刚石; (3) 实现纳米孪晶结构 cBN 和金刚石的复合化; (4) 实现纳米孪晶结构极硬材料合成技术的工业化; (5) 实现纳米孪晶结构 cBN、金刚石及其复合材料的工具化和产品化。我们有理由相信, 随着纳米孪晶结构 cBN、金刚石及其复合材料工具的工业化应用, 切削加工效率和工具寿命将明显提高, 切削速度完全有希望进入到 10^4 m/min 的量级, 机械加工效率、方式和装备的发展可能进入到一个崭新的发展阶段。

参 考 文 献

- [1] Wentorf R H. Cubic form of boron nitride. *J Chem Phys*, 1957, 26: 956.
- [2] Harris T K, Brookes E J, Taylor C J. The effect of temperature on the hardness of polycrystalline cubic boron nitride cutting tool materials. *Int J Refract Met Hard Mater*, 2004, 22: 105—110.
- [3] Riedel R. *Handbook of Ceramic Hard Materials*. Weinheim: WILEY-VCH Verlag, 2000.
- [4] Sumiya H, Harano K. Distinctive mechanical properties of nano-polycrystalline diamond synthesized by direct conversion sintering under HPHT. *Diamond Relat Mater*, 2012, 24: 44—48.
- [5] Liew W Y H, Yuan S, Ngoi B K A. Evaluation of machining performance of STAVAX with PCBN tools. *Int J Adv Manuf Technol*, 2004, 23: 11—19.
- [6] Savvides N, Bell T J. Microhardness and Young's modulus of diamond and diamondlike carbon films. *J Appl Phys*, 1992, 72(7): 2791—2796.
- [7] Hall E O. The deformation and ageing of mild steel; III Discussion of results. *Proc Phys Soc London B*, 1951, 64: 747—753.
- [8] Petch N J. The cleavage strength of polycrystals. *J Iron Steel Inst*, 1953, 174: 25—28.
- [9] Solozhenko V L, Kurakevych O O, Godec Y L. Creation of nanostructures by extreme conditions: High-pressure synthesis of ultrahard nanocrystalline cubic boron nitride. *Adv Mater*, 2012, 24: 1540—1544.
- [10] Dubrovinskaia N, Solozhenko V L, Miyajima N et al. Superhard nanocomposite of dense polymorphs of boron nitride: Noncarbon material has reached diamond hardness. *Appl Phys Lett*, 2007, 90: 101 912.
- [11] Irifune T, Kurio A, Sakamoto S et al. Ultrahard polycrystalline diamond from graphite. *Nature*, 2003, 421: 599—600.
- [12] Yip S. The strongest size. *Nature*, 1998, 391: 532—533.
- [13] Sumiya H, Irifune T. Hardness and deformation microstructures of nano-polycrystalline diamonds synthesized from various carbons under high pressure and high temperature. *J Mater Res*, 2007, 22(8): 2345—2351.
- [14] Gao F M, He J L, Wu E D et al. Hardness of covalent crystals. *Phys Rev Lett*, 2003, 91(1): 015 502.
- [15] Tian Y J, Xu B, Zhao Z S. Microscopic theory of hardness and design of novel superhard crystals. *Int J Refract Met Hard Mater*, 2012, 33: 93—106.
- [16] Bringa E M, Caro A, Wang Y M et al. Ultrahigh strength in nanocrystalline materials under shock loading. *Science*, 2005, 309: 1838—1841.
- [17] Tian Y J, Xu B, Yu D L et al. Ultrahard nanotwinned cubic boron nitride. *Nature*, 2013, 493: 385—388.
- [18] Lu L, Chen X, Huang X et al. Revealing the maximum strength in nanotwinned copper. *Science*, 2009, 323: 607—610.
- [19] Lu K, Lu L, Suresh S. Strengthening materials by engineering coherent internal boundaries at the nanoscale. *Science*, 2009, 324: 349—352.
- [20] Lu L, Shen Y F, Chen X H et al. Ultrahigh strength and high electrical conductivity in copper. *Science*, 2004, 304: 422—426.
- [21] Britun VF, Kurdyumov AV. Mechanisms of martensitic transformations in boron nitride and conditions of their development. *High Pressure Res*, 2000, 17: 101—111.
- [22] McMillan P F. New materials from high-pressure experiments. *Nat Mater*, 2002, 1: 19—25.
- [23] 卢柯, 张哲峰, 卢磊等. 国家自然科学基金重大项目“金属材料强韧化的多尺度结构设计”课题综述. *中国科学基金*, 2013, 27(2): 70—74.
- [24] Hu S L, Yang J L, Liu W et al. Prediction of formation of cubic boron nitride by construction of temperature - pressure phase diagram at the nanoscale. *J Solid Stat Chem*, 2011, 184: 1598—1602.

(下转第 209 页)

与不足。

我国应与转化医学研究实力较强的国家如美国、意大利、德国和日本等开展多方位合作,吸收和借鉴转化医学组织模式的经验,加快形成符合我国健康需求和研究优势的合作研究体系;进一步探索高校、科研院所与医疗单位、企业的合作模式,形成高效、多学科交叉的研究队伍,促进基础研究与中国病例资源优势的深度整合,快速提升我国医药研发的原始创新能力,为医学科学水平的提高和生命健康的保障做出贡献。

3.4 优化转化医学研究的环境

一个好的环境对转化医学的发展将起到巨大的推动作用。为此,本文建议:(1)改革医学人才的培养模式,注重培养具有转化医学理念和能力的研究型人才,以转化医学的理念来指导医学科学研究工作;(2)整合医学科技及生命科学领域的信息资源,加强医学科技数据共享平台的建设,为推动医学科技的创新发展提供信息支撑;(3)健全知识产权及成果转化等法律保护机制;(4)建立科学的医疗经济模式,通过一整套良性的医药定价与医疗保险方案,鼓励转化医学领域的科技创新。

BIBLIOMETRICAL ANALYSIS ON GENERAL RESEARCH TREND OF TRANSLATIONAL MEDICINE

Zhu Qingping Qian Wanqiang Jiang Haiyan

High Tech Research and Development Center (Administrative Center for Basic Research),
The Ministry of Science and Technology, PRC, Beijing 100044

Abstract Translational medicine has been increasingly paid attention by international medical circle. This article analyses the articles of 3 main kinds of magazines associated with translational medicine to figure current tendency of translational medicine at home and abroad. Furthermore, to improve research and application level of translational medicine in China, it suggests to strengthen the top-level design and integral deploy, urge enterprises to play an important role in translational medicine, emphasize the intermediate links among research and application departments, and create a good policy and medical system environment.

Key words translational medicine, research trend

(上接第 204 页)

[25] Brazhkin V, Dubrovinskaia N, Nicol M et al. What does 'harder than diamond' mean? *Nat Mater*, 2004, 3: 576—577.

[26] Chaudhri M M, Lim Y Y. Harder than diamond? Just fiction. *Nat Mater*, 2005, 4: 4

RESEARCH PROGRESS: ULTRAFINE NANOTWINNED ULTRAHARD CUBIC BORON NITRIDE

Tian Yongjun Xu Bo Yu Dongli

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

Abstract Isotropic polycrystalline superhard materials as vital tool materials are widely used in the industries of machining, geological exploration, oil and gas extraction, and are of essential importance to the development of national economy. Following a brief summary of the research status in superhard polycrystalline cubic boron nitride (cBN) material, we report our latest achievements of ultrafine nanotwinned ultra-hard cBN. Fundamental principles for synergistic performance improvement in polycrystalline cBN through ultrafine nanotwinned structure are presented in detail along with the implementation pathway and product characterization. Follow-up researches on ultrahard materials with this strategy and the impact on industrial applications are also discussed.

Key words superhard materials, microstructure, hardening mechanisms