

立方氮化硼涂层刀具制备及切削性能研究现状

涂禄强,徐锋,田帅,许晨辉,王雪,高继业,左敦稳

(南京航空航天大学 机电学院,江苏 南京 210016)

摘要:立方氮化硼是一种硬度和热导率仅次于金刚石的超硬材料。对 cBN 涂层刀具的制备及切削性能研究现状进行简要的概述,分析了 cBN 涂层刀具制备和应用面临的难题,结合当前研究现状,给出了 cBN 涂层刀具研究的发展方向,可为 cBN 涂层刀具在难加工材料上的高效高精密切削加工工业化应用提供参考。

关键词:立方氮化硼涂层;切削刀具;涂层制备;切削性能

中图分类号:TG71 **文献标志码:**A **文章编号:**1671-5276(2020)01-0016-04

Recent Advances under Study of Deposition and Cutting Performance of Cubic Boron Nitride Coated Cutting Tools

TU Luqiang, XU Feng, TIAN Shuai, XU Chenhui, WANG Xue, GAO Jiye, ZUO Dunwen

(College of Mechanical and Electrical Engineering, Nanjing University of Aeronautics and

Astronautics, Nanjing 210016, China)

Abstract: The hardness and the heat conductivity of cubic boron nitride is only lower than ones of diamond. This paper describes the recent advances under the study of deposition and cutting performance of cBN coated cutting tools, analyzes the difficulty faced with in this process and proposes the research directions and trends of cBN coated cutting tools based on current research focus. A guideline is provided for machining hardened ferrous materials with cBN coated cutting tools in the high-efficiency and high-precision cutting applications.

Keywords: cubic boron nitride coatings; cutting tools; deposition coatings; cutting performance

0 引言

超高强度钢、复合材料以及工程陶瓷等难加工材料凭借耐高温、抗磨损等优异性能而应用于现代航空工业。但是,这些难加工材料在切削过程中加工刀具必须承受苛刻的高速、高温、重载以及冲击等多因素耦合作用,导致了切削刀具寿命短和加工效率低等问题^[1]。因此,难加工材料的高效切削加工需要刀具材料兼具高硬度、高耐磨性、高化学稳定性及优异的摩擦磨损性能等。然而,高速钢和硬质合金等传统刀具材料已经无法胜任这些难加工材料的高效精密加工要求^[2]。

立方氮化硼(cubic boron nitride, cBN)是一种硬度和热导率仅次于金刚石的超硬材料^[3]。但是在加工黑色金属方面,其热稳定性和化学惰性则远优于金刚石,1 200 ℃以下加工黑色金属时化学性能非常稳定,使其弥补了金刚石刀具在加工黑色金属方面的不足^[4]。因此,cBN 成为了加工高温合金和高强度钢等黑色金属理想的刀具材料。目前,商用的 cBN 刀具是通过高温高压技术制备的 PcBN,由于其制备工艺复杂、价格昂贵等因素,使得人们试图寻求一种低成本、高灵活性的 cBN 刀具制备技术^[5]。

cBN 涂层技术克服了商用 PcBN 不适应制备复杂形状刀

具的缺点,在高效高精密切削航空复杂形状零件方面具有独特的优势。然而 cBN 涂层在制备过程中的涂层厚度、膜基结合性能等因素制约了其在切削加工领域的工业化应用。

1 cBN 性质及应用

立方氮化硼与金刚石性能对比如表 1 所示^[6]。

表 1 cBN 与金刚石性能对比

性能参数	cBN	金刚石
最小原子间距/nm	0.156(B-N)	0.154(C-C)
晶格常数/Å	3.615	3.567
密度/(g/cm ³)	3.480	3.515
显微硬度/GPa	70~90	80~100
摩擦系数	0.10~0.20	0.08~0.10
带隙/eV	6.30±0.20	5.45
掺杂	p 型(Be, Mg); n 型(Si, S)	p 型(B)
热导率/(W·cm ⁻¹ ·K ⁻¹)	13	20
热稳定性/(℃)	1 000~3 000	600
与铁族元素亲和性	弱	强

基金项目:国家自然科学基金(51575269);江苏省六大人才高峰资助计划(ZBZZ-005)

第一作者简介:涂禄强(1991—),男,贵州贵阳人,硕士研究生,研究方向为切削加工、结构设计、表面涂层。

cBN 优异的物化性质使其在机械加工、摩擦领域、光学及电子元器件等方面的应用具有广阔的发展前景^[3]。

1) 机械加工

在机械加工领域,cBN 主要用作切削刀具。cBN 的硬度和热导率仅次于金刚石,对铁族元素及其合金有优良的化学惰性,在真空或氩气中直到 1350℃~1400℃才与铁、镍、钴反应,与铁合金或镍合金在 1250℃~1300℃反应,而金刚石在 600℃以上与铁接触则很容易被氧化或石墨化。cBN 优异的力学性能使其在难加工材料和结构加工方面具有独特的优势。

2) 摩擦领域

cBN 凭借其高硬度和低摩擦系数及可涂层零件表面以增强其耐磨性和使用寿命。cBN 涂层的摩擦磨损性能对涂层器件的加工性能、使用寿命以及被加工或对磨工件的表面质量均具有决定性的影响。因此,开展 cBN 涂层摩擦磨损性能研究具有重大的实用价值。

3) 光学及电子元器件

与金刚石相比,cBN 具有更宽的禁带宽度,可实现 p 型和 n 型掺杂,对于制造高温、大功率、抗辐射及在极端恶劣环境中工作的电子元器件具有重大意义。cBN 从可见光到红外光范围内有良好的透光性,加上其化学性质非常稳定,不易被氧化,因此适合作精密光学仪器窗口的保护层,如硒化锌、硫化锌窗口的表面涂层。cBN 具有高的热导率、低介电常数、良好的化学和热稳定性,与 GaAs、Si 相近的热膨胀系数,因此是一种优异的集成电路热沉材料。另外,cBN 具有负的电子亲和势,是一种很好的场发射材料,在大面积平板显示领域有广阔的应用前景。

2 cBN 涂层刀具制备及切削性能研究

1) cBN 直接生长于 WC/Co

IKEDA 等^[7]基于电弧等离子体增强离子镀技术,在温度为 350℃下,直接在 WC 刀具基体上成功制备出 cBN 涂层。YU 等^[8]通过直流等离子体增强化学气相沉积法(DC-PECVD),在温度为 1050℃条件下,直接在 WC 刀具基体上成功制备出 cBN 涂层。然而在涂层制备过程中,WC 刀具基体中的钴(Co)粘结剂与氮气(N₂)极易反应形成氮化钴;而氮化钴极易抑制 cBN 的形核和生长,导致生长的 cBN 纯度较低。

为提高 cBN 的纯度,TEII 和 MATSUMOTO 等^[9-10]采用两步法对 WC 基体表面进行预处理(酸洗 WC 表面、机械抛光和氢等离子体刻蚀)以减小 Co 对 cBN 生长的抑制。分析了 WC 刀具表面粗糙度对制备 cBN 涂层的生长速率和纯度的影响。结果表明,对刀具表面做适当的粗糙化处理可提高 cBN 涂层的生长速率和立方相的含量。采用氟化学辅助的电感耦合等离子体化学气相沉积技术(ICP-CVD)直接在 WC 基体上制备得到约 2 μm 的 cBN 涂层,其立方相含量达 70%。但并未对制备的 cBN 涂层进行切削性能测试方面研究。

2) 引入过渡层

为减小内应力,提高涂层膜基结合性能,增加 cBN 涂层厚度。M. Okamoto 等^[11]以硼(B)为过渡层,通过电子

回旋共振等离子体增强化学气相沉积技术(ECR-MPCVD),并增加负偏压辅助,在 WC 基体上成功制备出约 150 nm 的 cBN 涂层。过渡层 B 填补了离子轰击对 WC 表面造成的不平坦区域,为 cBN 的形核和生长提供了良好的条件。SETSUHARA 等^[12]基于离子束辅助沉积技术(IBAD),引入 B(1700 nm)作为过渡层,在 WC 上制备得到约 700 nm 的 cBN 涂层。与无过渡层的 cBN 涂层相比,其应力可减小到 0.25 GPa;通过纳米压痕测试得到制备的 cBN 涂层硬度达 60 GPa,弹性模量 320 GPa。

由于 B 具有高度活化性,暴露在空气中易形成硼氧化物进而导致涂层脱落。BEWILOGUAA 和 KEUNECKE 等^[13]以 B-C-N 为过渡层,采用射频二极管溅射技术,在 WC 刀具上成功制备约 0.8 μm 的 cBN 涂层。高温试验结果表明,在 900℃温度下,涂层有明显脱落;通过车削灰铸铁(30 HRC)试验研究了后刀面磨损宽度随切削时间变化,结果表明:切削时间大约在 75 s 时磨损曲线急剧上升,推断其原因可能是 cBN 涂层脱落。

为提高涂层与基体之间的结合性能,KEUNECKE 等^[14]又以 TiN 和 TiAlN 为过渡层,利用射频二极管溅射技术,成功在 WC 刀具基体上制备约 1 μm 的 cBN 涂层。随后用制备的 cBN 涂层刀具车削 H13 淬硬钢(52 HRC)试验,主要研究后刀面磨损宽度随切削时间变化。磨损曲线表明,与 TiAlN 和 TiN 涂层刀具相比,cBN 涂层刀具具有更长寿命,更好切削性能。然而,在车削一定时间后,磨损曲线急剧上升,推断其原因可能是涂层磨尽。为增加 cBN 涂层的厚度,UHLMANN 等^[15]以 TiAlN-B₄C-BCN 为过渡层,利用物理气相沉积(PVD)技术,在 WC 上成功制备约 1.4 μm 的 cBN 涂层。随后进行车削 Inconel 718(43HRC)试验,主要研究了后刀面磨损宽度随切削时间变化、切削力和已加工表面粗糙度。结果表明,与 TiAlN 涂层相比,cBN 涂层刀具具有更小的切削力,更好的加工表面质量以及更长的刀具寿命。

为改善制备的 cBN 涂层质量,STEIN 等^[16]在过渡层 TiAlN 中加入合金元素 Cr、Si 等,通过射频二极管溅射技术,以 TiAlN/CrTiAlN/CrTiAlSiN-B₄C-BCN 为过渡层,在 WC 刀具上成功制备约 1.1 μm 的 cBN 涂层。高温试验结果表明,在温度为 900℃~1000℃时制备的 cBN 涂层仍具备良好热稳定性。JIANG 等^[17-20]基于静电喷涂(ESC)和化学气相渗透(CVI)技术在 WC 刀具基体上成功制备约 1 μm 的 cBN-TiN 复合涂层,并进行加工淬硬钢 Al-Si4140(52 HRC)试验,主要研究了切削速度和进给量对切削力、工件已加工表面粗糙度影响,分析了刀具磨损形貌和刀具寿命,研究了刀具后刀面磨损随切削时间变化和加工成本。结果表明,cBN-TiN 复合涂层加工的工件表面粗糙度为 Ra 0.5~0.7 μm,可比拟研磨加工(0.1~1.6 μm)的表面质量;刀具的前刀面主要发生月牙洼磨损,切削刃伴随积屑瘤,后刀面主要以磨料磨损为主,但并未对磨损区进行深入的质量分数分析(是否存在扩散磨损)。与 PcBN 刀具相比,cBN-TiN 复合涂层 WC 刀具在已加工表面粗糙度、耐磨性、加工成本方面具有明显的优势;但在刀具寿命和切削力方面稍有不足,推断其原因可能是刀具几何角度等的差异^[19]。之后 JIANG^[18]等又对参数进行优

化,以 PVD TiAlN 涂层 WC 刀具和 PcBN 刀具作对比,又进行干式车削 AISI4140 (52 HRC) 试验,主要研究后刀面磨损宽度随切削时间变化,结果表明,制备的 cBN-TiN 复合涂层具有更高的耐磨性和更长的刀具寿命。

ZHANG 等^[21-22]的研究已证明了金刚石是生长 cBN 最佳的衬底材料,可实现在金刚石上直接生长或异质外延生长 cBN。

MATSUMOTO 和 ZHANG 等^[23]通过氟化学辅助的电子回旋共振等离子体增强化学气相沉积 (ECR-MPCVD) 技术,以金刚石为过渡层,已经成功在 Si 上制备出高质量 (纯度约 90% 纳米晶)、大厚度 (约 20 μm)、低残余应力 (1~2 GPa) 的 cBN 涂层。

基于氟化学辅助的 ECR-MPCVD 技术,BELLO 和 ZHANG 等^[24]对 WC 刀具表面进行去钴化预处理,以纳米金刚石为过渡层,在 WC 刀具基体上成功制备约 1 μm 的 cBN 涂层。模具钢 (25 HRC) 铣削试验结果表明,cBN/金刚石涂层从 WC 刀具基体上脱落。为增强金刚石与 WC 基体的结合强度,CHONG 和 ZHANG 等^[25]对 WC 表面 Co 的预处理工艺参数进行优化,以金刚石为过渡层,成功在硬质合金 (WC:Co) 刀片上制备出约 2.8 μm 的 cBN 涂层。随后对制备的 cBN 涂层进行纳米压痕测试,其硬度达 70 GPa。

尽管对 WC:Co 刀具表面进行化学刻蚀,但在金刚石制备中仍会有 Co 向金刚石-WC 基体界面扩散催化金刚石石墨化,从而削弱涂层与基体的结合强度。为了规避此问题,XU 等^[26]选择 Si_3N_4 刀具基体,以掺硼金刚石为过渡层,采用 ECR-MPCVD 技术成功制备出约 2.2 μm 的 cBN 涂层。并对制备的 cBN 涂层进行纳米压痕和摩擦磨损测试研究;结果表明,制备的 cBN 涂层硬度达 78 GPa,摩擦系数 0.17,具有优异的耐磨性能。

3) 多层膜交替生长模型

为降低残余应力,增强涂层与基体的结合性能。有研究者尝试采用“多层膜交替生长模型”以缓解界面的热应力累积导致涂层脱落问题,增加 cBN 涂层的总厚度。

LI 等^[27]基于磁控溅射和微波等离子体增强化学气相沉积技术,以纳米金刚石 (ND, 2.5 μm) 为过渡层,在 Si 上成功制备出交替 3 层,总厚度约达 500 nm 的 ND-cBN (100 nm+100 nm) 纳米多层膜结构。力学性能测试研究结果表明,与等厚度单层 cBN 相比,其硬度大幅提高,内应力显著降低。然未见其在刀具基体上交替生长 ND-cBN 多层膜的报道。

PARK 和 KEUNECKE 等^[28]基于射频二极管溅射技术,以 TiAlN (2.5 μm) 为过渡层,在 WC 刀具基体上成功制备出交替 2 层,总厚度约达 4 μm 的 B_4C -cBN (1 μm +1 μm) 多层膜结构。随后对制备的 cBN 涂层进行力学性能测试,得到 cBN 涂层的硬度达 65 GPa,却仍未见其有关切削性能测试的报道。

3 结语

cBN 是一种具有巨大发展潜力的超硬涂层刀具材料。今后可从以下几方面进行研究:

1) 刀具基体

切削加工处于一个高温、高压、大应变等热力耦合工况,所以刀具基体必须兼具高硬度、高刚度、高韧性、良好热稳定性等。目前,大多数 cBN 涂层刀具的基体为 WC:Co,其具有良好的韧性、强度、刚度,但硬度和热稳定性不足。直接生长 cBN 必须对其表面进行去钴化等相关的预处理工艺。其次是 Si_3N_4 ,具有高的硬度和热稳定性,但韧性、刚度不足且是绝缘体。可探索一种刀具基体的性能介于 WC:Co 和 Si_3N_4 之间,兼具高硬度、韧性、热稳定性和导电性。

2) 过渡层

过渡层材料的性能介于基体和涂层材料之间,起到缓解基体与涂层之间较大性能差异导致的内应力累积问题。目前,应用较多的过渡层是 TiAlN (TiN) 和金刚石。在 WC:Co 基体与 cBN 涂层之间主要是 TiAlN, TiN (Cr, Si)。与金刚石作过渡层比,其硬度较低,具有一定的韧性,可以缓解应力积累;其次,可避免金刚石沉积中 Co 催化形成石墨的问题。

3) 功能梯度多层膜交替生长模型

交替生长多层膜结构可以缓解热应力累积导致的涂层脱落问题,通过涂层结构、界面和制备工艺参数的优化设计,合理控制每层膜的厚度,可实现功能梯度的多层膜结构。在不显著影响涂层性能前提下增加 cBN 的总厚度,以提高涂层刀具的使用寿命。

4) 纳米或超纳米结构

根据 Hall-petch 理论^[29],当物质的晶粒尺寸处于纳米或超纳米级,会出现性能反常现象。已有研究报道用高温高压法制备得到纳米孪晶 cBN^[30-31],其具有异乎寻常的硬度和刚度。通过优化涂层制备工艺参数和涂层结构,可实现纳米或超纳米 cBN,此时的 cBN 兼具高硬度和强韧性,不仅耐磨还具有抵抗大变形能力,可显著提高刀具的使用寿命。

5) 先进的制备技术和工艺参数优化

在涂层的制备方法中,目前各种 PVD 和 CVD 法,增加辅助技术,比如,电感耦合等离子体 (ICP)、电子回旋共振 (ECR)、高功率脉冲磁控溅射 (HiPIMS)、阳极源等并进行制备工艺参数优化,可显著提高涂层制备效率和质量。

6) 切削性能和机理研究

在制备得到 cBN 涂层刀具后,进行刀具切削性能评价 (切削力、切削温度、已加工表面粗糙度) 的试验研究;开展刀具磨损试验研究,探索 cBN 涂层刀具的磨损机理,为 cBN 涂层刀具的工业化应用提供理论基础。

参考文献:

- [1] SHAW M. Metal cutting principles [M]. [S.I.]: Oxford University Press, 1984.
- [2] BOOTHROYD, GEOFFREY. Fundamentals of machining and machine tools [M]. [S.I.]: Marcel Dekker Inc, 1989.
- [3] ZHANG W.J. Cubic boron nitride films: properties and applications [M]. [S.I.]: Comprehensive Hard Materials, 2014: 607-639.
- [4] R.C. DeVries. Cubic boron nitride: handbook of properties [M]. [S.I.]: General Electric Company, 1972.

- [5] T. Taniguchi. Defect characterization of cBN single crystals grown under HP/HT[J]. Phys. Status. Solidi, 2004, 201: 25-37.
- [6] BELLO I, CHONG Y M, LEUNG K M, et al. Cubic boron nitride films for industrial applications[J]. Diamond & Related Materials, 2005, 14(11): 1784-1790.
- [7] IKEDA T, KAWATE Y, HIRAI Y. Formation of cubic boron nitride films by arc-like plasma-enhanced ion plating method[J]. Journal of Vacuum Science & Technology A Vacuum Surfaces & Films, 1990, 8(4): 3168-3174.
- [8] YU J, MATSUMOTO S. Growth of cubic boron nitride films on tungsten carbide substrates by direct current jet plasma chemical vapor deposition [J]. Journal of Materials Research, 2004, 19(5): 1408-1412.
- [9] TEII K, HORI T, MATSUMOTO S. Enhanced deposition of cubic boron nitride films on roughened silicon and tungsten carbide-cobalt surfaces[J]. Thin Solid Films, 2011, 519(6): 1817-1820.
- [10] TEII K, MATSUMOTO S. Direct deposition of cubic boron nitride films on tungsten carbide-cobalt[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2012, 4(10): 5249-5253.
- [11] M. Okamoto, Y. Utsumi, Y. Osaka. Formation and properties of cubic boron nitride films on tungsten carbide by plasma chemical vapor deposition [J]. Jpn. J. Appl. Phys, 1992, 31: 34-55.
- [12] SETSUHARA Y, KUMAGAI M, SUZUKI M, et al. Properties of cubic boron nitride films with buffer layer control for stress relaxation using ion-beam-assisted deposition [J]. Surface & Coatings Technology, 1999, 99: 100-107.
- [13] BEWILOGUA K, KEUNECKE M, WEIGEL K, et al. Growth and characterization of thick cBN coatings on silicon and tool substrates[J]. Thin Solid Films, 2004, 469: 86-91.
- [14] KEUNECKE M, WIEMANN E, WEIGEL K, et al. Thick c-BN coatings-preparation, properties and application tests[J]. Thin Solid Films, 2006, 515(3): 967-972.
- [15] UHLMANN E, FUENTES J A O, KEUNECKE M. Machining of high performance workpiece materials with CBN coated cutting-tools[J]. Thin Solid Films, 2009, 518(5): 1451-1454.
- [16] STEIN C, KEUNECKE M, BEWILOGUA K, et al. Cubic boron nitride based coating systems with different interlayers for cutting inserts[J]. Surface & Coatings Technology, 2011, 205(4): 103-106.
- [17] JIANG W, MALSHE A P, GOFORTH R C. Cubic boron nitride (cBN) based nanocomposite coatings on cutting inserts with chip breakers for hard turning applications[J]. Surface & Coatings Technology, 2005, 200(5): 1849-1854.
- [18] JIANG W, MOREA S, BROWN W D, et al. A cBN-TiN composite coating for carbide inserts; coating characterization and its applications for finish hard turning [J]. Surface & Coatings Technology, 2006, 201(6): 2443-2449.
- [19] MORE A S, JIANG W, BROWN W D, et al. Tool wear and machining performance of cBN-TiN coated carbide inserts and PCBN compact inserts in turning AISI 4340 hardened steel[J]. Journal of Materials Processing Tech, 2006, 180(1): 253-262.
- [20] JIANG W, MALSHE A P. A novel cBN composite coating design and machine testing: a case study in turning [J]. Surface & Coatings Technology, 2011, 206(2/3): 273-279.
- [21] ZHANG X W, BOYEN H G, DEYNEKA N, et al. Epitaxy of cubic boron nitride on (001)-oriented diamond[J]. Nature Materials, 2003, 2(5): 312-315.
- [22] ZHANG W, BELLO I, LIFSHTIZ Y, et al. Epitaxy on diamond by chemical vapor deposition: a route to high-quality cubic boron nitride for electronic applications[J]. Advanced Materials, 2010, 16: 1405-1408.
- [23] MATSUMOTO S, ZHANG W J. The introducing of fluorine into the deposition of BN: a successful method to obtain high-quality, thick cBN films with low residual stress [J]. Diamond & Related Materials, 2001, 10(9): 1868-1874.
- [24] BELLO I, CHAN C Y, ZHANG W J, et al. Deposition of thick cubic boron nitride films: the route to practical applications[J]. Diamond & Related Materials, 2005, 14(3): 1154-1162.
- [25] CHONG Y M, ZHANG W J, YANG Y, et al. Deposition of cubic boron nitride films on diamond-coated WC:Co inserts[J]. Diamond & Related Materials, 2009, 18(11): 1387-1392.
- [26] XU F, YUEN M F, He B, et al. Microstructure and tribological properties of cubic boron nitride films on Si₃N₄ inserts via boron-doped diamond buffer layers [J]. Diamond & Related Materials, 2014, 49: 9-13.
- [27] LI H Q, LEUNG K M, Ma K L, et al. Nanocubic boron nitride/nanodiamond multilayer structures[J]. Applied Physics Letters, 2007, 91(20): 184-185.
- [28] PARK S T, HAN J G, KEUNECKE M, et al. Mechanical and structural properties of multilayer c-BN coatings on cemented carbide cutting tools [J]. International Journal of Refractory Metals & Hard Materials, 2016, 102: 65-72.
- [29] FRIEDMAN L H, CHRZAN D C. Scaling theory of the hall-petch relation for multilayers [J]. Physical Review Letters, 1998, 81(13): 2715-2718.
- [30] TIAN Y, XU B, YU D, et al. Ultrahard nanotwinned cubic boron nitride[J]. Nature, 2013, 493: 385-388.
- [31] LI B, SUN H, CHEN C. Large indentation strain-stiffening in nanotwinned cubic boron nitride.[J]. Nature Communications, 2014, 5(5): 49-65.

收稿日期: 2018-11-08