



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102548932 B

(45) 授权公告日 2016. 07. 06

(21) 申请号 201080041976. 3

B22F 1/02(2006. 01)

(22) 申请日 2010. 08. 03

C22C 26/00(2006. 01)

(30) 优先权数据

61/231, 149 2009. 08. 04 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2012. 03. 21

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2010/044241 2010. 08. 03

(87) PCT国际申请的公布数据

W02011/017318 EN 2011. 02. 10

(73) 专利权人 阿洛梅特公司

地址 美国宾夕法尼亚州

(72) 发明人 J. M. 基尼 R. M. 格曼

(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

11105

代理人 封新琴

(51) Int. Cl.

C04B 35/628(2006. 01)

C22C 29/02(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1997475 A, 2007. 07. 11, 说明书第 4-6 页发明概述部分, 第 8 页第 2, 3-4 段, 第 9 页第 2 段, 第 14 页第 4 段, 第 17 页第 2 段, 说明书附图 3-5.

US 3752655, 1973. 08. 14, 第 5 栏实施例 1.

US 3752655, 1973. 08. 14, 第 5 栏实施例 1.

CN 1997475 A, 2007. 07. 11, 说明书第 4-6 页发明概述部分, 第 8 页第 2, 3-4 段, 第 9 页第 2 段, 第 14 页第 4 段, 第 17 页第 2 段, 说明书附图 3-5.

审查员 栾奇

权利要求书3页 说明书18页 附图8页

(54) 发明名称

固结在韧性基质材料中的韧性经涂布硬质颗粒

(57) 摘要

本发明公开包含分散在韧性基质材料中的多个经涂布颗粒的固结材料。所述经涂布颗粒包括多个核心颗粒, 所述核心颗粒具有大体上包围每个核心颗粒的中间层。所述中间层上可以存在任选外层。基质含有或大体上含有经涂布颗粒中的各个颗粒并由至少一种第三化合物形成, 所述至少一种第三化合物包括 W、WC 和 / 或 W_2C 与 Co 的混合物。所述至少一种第三化合物中 Co 的量可以在大于 0 到约 20 重量% 范围内。本发明也公开用于提供固结材料的方法和包含所述固结材料的制品。

1. 一种固结材料,其包含:

在基质中的经涂布颗粒,所述经涂布颗粒包含:

核心材料;和

在所述核心材料上的至少一个中间层,其中所述至少一个中间层包含与所述核心材料不同的材料且所述中间层具有高于所述核心材料的断裂韧性;

其中所述基质包含含有W或WC的第一颗粒与含有Co的第二颗粒的混合物,和/或所述基质包含Co与W和/或WC的合金,Co在所述基质中所占的量在5到15重量%范围内;

其中,在所述基质中相邻经涂布颗粒之间的颗粒间距离为基础颗粒间距离的2-15倍,其中所述基础颗粒间距离是指在不存在添加的基质的情况下所固结的韧性经涂布硬质颗粒之间的颗粒间距离,其中所述经涂布颗粒与所述基质的重量比为5:95到50:50。

2. 根据权利要求1所述的固结材料,其中所述核心材料包含金刚石、立方氮化硼和至少一种第一化合物中的至少一种,所述至少一种第一化合物包含与至少一种次要元素复合的至少一种主要元素,其中所述至少一种主要元素选自钛、锆、钪、钒、铌、钽、铬、钼、钨、铝、镁和硅,且所述至少一种次要元素选自氮、碳、硼、硫和氧。

3. 根据权利要求1所述的固结材料,其中所述核心材料基本上由以下中的至少一种组成:AlB₂、Al₄C₃、AlN、Al₂O₃、AlMgB₁₄、B₄C、立方氮化硼(cBN)、六方氮化硼(hBN)、CrB₂、Cr₃C₂、Cr₂O₃、金刚石、HfB₂、HfC、HfN、Hf(C,N)、MoB₂、Mo₂B₅、Mo₂C、MoS₂、MoSi₂、NbB₂、NbC、NbN、Nb(C,N)、SiB₄、SiB₆、SiC、Si₃N₄、SiAlCB、TaB₂、TaC、TaN、Ta(C,N)、TiB₂、TiC、TiN、Ti(C,N)、VB₂、VC、VN、V(C,N)、WB、WB₂、W₂B₅、WC、W₂C、WS₂、ZrB₂、ZrC、ZrN、Zr(C,N)、ZrO₂及其混合物和合金。

4. 根据权利要求1所述的固结材料,其中所述核心材料上的所述至少一个中间层包含任选与钴形成合金或复合的W、WC、W₂C、Ti(C,N)、TiC、TiN中的至少一种。

5. 根据权利要求4所述的固结材料,其中所述基质包含的钴多于所述至少一个中间层。

6. 根据权利要求1所述的固结材料,其中所述经涂布颗粒具有小于2μm的平均粒径。

7. 根据权利要求1所述的固结材料,其中所述基质进一步包含选自钒、铌、钽、钛、铬的碳化物及其混合物的至少一种添加剂。

8. 根据权利要求1所述的固结材料,其中所述经涂布颗粒在所述基质中所占量在5到50重量%范围内。

9. 根据权利要求1所述的固结材料,其中

所述核心材料包含金刚石、立方氮化硼和/或至少一种第一化合物中的至少一种,所述至少一种第一化合物包含与至少一种次要元素复合的至少一种主要元素,其中所述至少一种主要元素选自钛、锆、钪、钒、铌、钽、铬、钼、钨、铝、镁和硅,且所述至少一种次要元素选自氮、碳、硼、硫和氧;和

所述核心材料上的所述至少一个中间层包含W、WC、W₂C和Ti(C,N)中的至少一种。

10. 一种烧结材料,其包含:

-在基质中的经涂布颗粒,其中所述经涂布颗粒包含:

-多个核心颗粒,其包含基本上由选自立方氮化硼和金刚石的至少一种第一化合物组成的核心材料;和

-至少一个中间层,其大体上围绕所述多个核心颗粒中的每个颗粒,所述至少一个中间层基本上由组成与所述第一化合物不同的至少一种第二化合物组成,所述第二化合物具有

高于所述第一化合物的断裂韧性；和

-其中所述基质包围或大体上包围所述经涂布颗粒中的每个颗粒或大体上每个颗粒，所述基质包含至少一种第三化合物，所述至少一种第三化合物包含含有钨和/或碳化钨的第一颗粒与含有钴的第二颗粒的混合物，和/或所述至少一种第三化合物包含钨和/或碳化钨与钴的合金颗粒，钴在所述第三化合物中所占的量在5到15重量%范围内；

其中，在所述基质中相邻经涂布颗粒之间的颗粒间距离为基础颗粒间距离的2-15倍，其中所述基础颗粒间距离是指在不存在添加的基质的情况下所固结的韧性经涂布硬质颗粒之间的颗粒间距离，其中所述经涂布颗粒与所述基质的重量比为5:95到50:50。

11. 根据权利要求10所述的烧结材料，其中所述至少一种第二化合物包含碳化钨和钴。

12. 一种提供固结制品的方法，其包含：

-提供包含核心材料的多个核心颗粒；

-在所述多个核心颗粒中的大体上每个颗粒上提供至少一个中间层以便形成经涂布颗粒，其中所述至少一个中间层包含与所述核心材料不同的材料并具有高于所述核心材料的断裂韧性；

-混合所述经涂布颗粒与基质材料的粉末，以便形成混合粉末，其中所述基质材料包含含有钨和/或碳化钨的第一颗粒与含有钴的第二颗粒的混合物，和/或所述基质包含钨和/或碳化钨与钴的合金颗粒，钴在所述基质材料中所占的量在5到15重量%范围内；

-将所述混合粉末成形为制品；和

-固结所述制品使得所述基质层含有或大体上含有所述经涂布颗粒中的每个颗粒；

其中，在所述基质中相邻经涂布颗粒之间的颗粒间距离为基础颗粒间距离的2-15倍，其中所述基础颗粒间距离是指在不存在添加的基质的情况下所固结的韧性经涂布硬质颗粒之间的颗粒间距离，其中所述经涂布颗粒与所述基质的重量比为5:95到50:50。

13. 根据权利要求12所述的方法，其中所述核心材料包含金刚石、立方氮化硼和至少一种第一化合物中的至少一种，所述至少一种第一化合物包含与至少一种次要元素复合的至少一种主要元素，其中所述至少一种主要元素选自钛、锆、钨、钒、铌、钽、铬、钼、钨、铝、镁和硅，且所述至少一种次要元素选自氮、碳、硼、硫和氧。

14. 根据权利要求13所述的方法，其中所述核心材料基本上由以下中的至少一种组成：AlB₂、Al₄C₃、AlN、Al₂O₃、AlMgB₁₄、B₄C、立方氮化硼(cBN)、六方氮化硼(hBN)、CrB₂、Cr₃C₂、Cr₂O₃、金刚石、HfB₂、HfC、HfN、Hf(C,N)、MoB₂、Mo₂B₅、Mo₂C、MoS₂、MoSi₂、NbB₂、NbC、NbN、Nb(C,N)、SiB₄、SiB₆、SiC、Si₃N₄、SiAlCB、TaB₂、TaC、TaN、Ta(C,N)、TiB₂、TiC、TiN、Ti(C,N)、VB₂、VC、VN、V(C,N)、WB、WB₂、W₂B₅、WC、W₂C、WS₂、ZrB₂、ZrC、ZrN、Zr(C,N)、ZrO₂及其混合物和合金。

15. 根据权利要求12所述的方法，其中所述核心材料上的所述至少一个中间层包含任选与钴形成合金或复合的W、WC、W₂C、Ti(C,N)、TiC、TiN。

16. 根据权利要求15所述的方法，其中所述基质材料包含的钴多于所述至少一个中间层。

17. 根据权利要求12所述的方法，其中所述经涂布颗粒具有小于2μm的平均粒径。

18. 根据权利要求12所述的方法，其中所述固结所述制品的步骤包含烧结，且烧结后所述至少一个中间层的厚度在所述多个核心颗粒的直径的3%到200%范围内。

19. 根据权利要求12所述的方法，其中所述经涂布颗粒在所述基质中所占量在5到50重

量%范围内。

20.根据权利要求12所述的方法,其中通过至少一种选自以下的方法提供所述至少一个中间层:化学气相沉积、物理气相沉积、等离子沉积、激光熔覆或沉积方法、等离子熔覆、磁等离子沉积、电化学沉积、无电沉积、溅射、固相合成或溶液化学沉积方法。

21.根据权利要求12所述的方法,其中所述固结所述制品的步骤包含通过选自以下的至少一过程进行的烧结和/或熔覆:烧结压制、液相烧结、真空烧结、粉末注射成型、塑化挤出、热压、热等静压(HIP)、炉烧结、激光熔覆、等离子熔覆、高速火焰(HVOF)烧结、放电等离子烧结、压力传递介质、动态/爆炸性压实、烧结锻造、快速原型、电子束加工和电弧法。

22.一种包含固结材料的拉模,所述固结材料包含:

在基质中的经涂布颗粒,所述经涂布颗粒包含:

核心材料;和

在所述核心材料上的至少一个中间层,其中所述至少一个中间层包含与所述核心材料不同的材料并具有高于所述核心材料的断裂韧性;

其中:

-所述核心材料基本上由以下组成:金刚石、立方氮化硼、 Al_2O_3 、 B_4C 、 TiB_2 、 TiC 、 TiN 、 $Ti(C,N)$ 、 WS_2 、 ZrN 和 ZrO_2 及其混合物和合金;

-所述核心材料上的所述至少一个中间层包含任选与钴形成合金或复合的 W 、 WC 、 W_2C 、 $Ti(C,N)$ 、 TiC 和 TiN 中的至少一种;和

-所述基质包含含有 W 或 WC 的第一颗粒与含有 Co 的第二颗粒的混合物,和/或所述基质包含 Co 与 W 和/或 WC 的合金, Co 在所述基质中所占的量在5到15重量%范围内;

其中,在所述基质中相邻经涂布颗粒之间的颗粒间距离为基础颗粒间距离的2-15倍,其中所述基础颗粒间距离是指在不存在添加的基质的情况下所固结的韧性经涂布硬质颗粒之间的颗粒间距离,其中所述经涂布颗粒与所述基质的重量比为5:95到50:50。

固结在韧性基质材料中的韧性经涂布硬质颗粒

[0001] 发明描述

[0002] 本申请要求2009年8月4日提交的美国专利申请No.61/231,149的优先权,所述申请的内容以引用的方式并入本文。

发明领域

[0003] 本发明涉及包括分散在韧性基质中的经涂布颗粒的固结材料。本发明也涉及用于制造所述材料的方法和包括所述材料的制品。

[0004] 发明背景

[0005] 韧性经涂布硬质颗粒(“TCHP”或EternAloy®)是新型家族的微粒材料。TCHP常规上包含至少一种类型的超硬、Geldart C类或较大陶瓷和/或耐火合金核心颗粒,所述核心颗粒具有极端耐磨性、润滑性和其它特性,经个别涂布有具有相对高断裂韧性的金属化合物薄(例如nm)层,所述金属化合物诸如WC或TaC。在常规TCHP中,在个别颗粒周围提供诸如Fe、Co或Ni的金属外涂层。TCHP结构中多特性合金的组合使通常冲突的性能极端得以在先前由经烧结同质粉末所形成的材料无法获得的水平组合,所述性能极端包括但不限于韧性、耐磨性、化学耐磨性和轻重量。在Toth的美国专利No.6,372,346中描述TCHP材料,所述专利以引用的方式并入本文。在美国核准前公布No.2005/0275143中描述用于固结TCHP材料的方法,所述公布同样以引用的方式并入本文。

[0006] 结晶物质的强度取决于原子键和位错结构。位错为可移动或可固定且无法移动的线性原子晶格缺陷。位错通常被固定且无法移动。在两种经组合以便形成复合结构的原子键结的结晶材料的混合物中,如通过混合规则和混合反规则所计算,存在复合物的上限和下限弹性模量估计。经受不断增加的负荷时,材料弹性变形,直到晶粒中的位错开始流动或滑动,从而导致永久性屈服和限制适用强度的开始。在约1微米和以下的粒径,主要由于影像位错应力,使得极高强度可以在所述材料中发展。

[0007] 在向外延伸进入周围晶格的各位错周围通常存在圆柱形应变场。理论上来说,各位错周围的所述应变场必须通过抵抗应变场来平衡,否则位错将会移动远离表面。当与应变场相比晶体尺寸较大时,除非位错位于晶体表面,否则位错周围无影像应力产生。在多个结晶颗粒由基质材料接合的烧结材料中,影像应力与基质的较低强度相匹配,但对于较大晶体来说,由于大多数位错并不在表面附近,这一点是些微的校正。

[0008] 在亚微米多晶颗粒中,应变场可以延伸进入邻近晶粒中,所述应变场的原子晶格很可能并未与任何邻近晶粒的应变场的原子晶格相对齐。在晶粒表面外部来如此平衡应变场限制位错移动,因此限制屈服并增加强度。当晶粒尺寸进一步减小时,较多位错在表面附近并且强度进一步增加。

[0009] 在包括涂布有中间层和任选Fe、Ni、Co或其组合的外层的核心颗粒的常规烧结TCHP中,中间层的厚度相对较薄。尽管尚未准确理解,但相信当常规烧结TCHP中连接经涂布颗粒的中间层和任选外层(如果存在)足够薄时,应变场实际上穿过外层材料并进入邻近颗粒。此举可能导致并不受TCHP颗粒(如果存在)之间的材料控制的高强度的产生。换句话说,

假如外层相为结晶并且极薄,那么常规烧结TCHP的机械特性可以不依赖于外层相的特性。

[0010] 尽管应变场在常规烧结TCHP中的传递可以产生某些改善特性,例如强度,但其不利地影响由所述材料形成的制品的韧性。因此,由常规烧结TCHP形成的制品可能呈现出极高强度,但对一些应用来说可能呈现出不足的断裂韧性。

[0011] 因此,本领域需要相对于常规烧结TCHP,呈现出提高的断裂韧性同时保持或大体上保持常规烧结TCHP所呈现出的硬度和/或其它有益特性的固结材料和制品。本发明的固结材料和方法通过例如将TCHP分散在韧性基质相材料中和/或通过控制固结制品的微结构以便限制相邻TCHP颗粒之间的应变场传递来达成所述目标。

[0012] 发明概述

[0013] 本文公开包括分散在基质中的经涂布颗粒的固结材料。在一非限制性实施方案中,所述经涂布颗粒包括核心材料。在所述核心材料上设置至少一个中间层。所述至少一个中间层包括与核心材料不同并具有高于核心材料的断裂韧性的材料。例如包含Fe、Co和Ni中的至少一种的任选外层可以存在于所述至少一个中间层上。所述固结材料的基质包括第一颗粒与第二颗粒的混合物,所述第一颗粒包括W和/或WC,所述第二颗粒包含Co,作为第一颗粒与第二颗粒的混合物的替代或补充,所述基质包括Co与W和/或WC的合金。基质中Co的量可以在大于0到约20重量%或20重量%以上范围内。

[0014] 本文也公开包括在基质中的经涂布颗粒的烧结材料。在一非限制性实施方案中,所述经涂布颗粒包括多个核心颗粒,所述核心颗粒包括选自立方氮化硼和金刚石的至少一核心材料。在所述多个核心颗粒的大体上各颗粒周围设置至少一个中间层。所述至少一个中间层包括至少一种第二化合物,所述至少一种第二化合物的组成与至少一种第一化合物的组成不同并具有高于所述第一化合物的断裂韧性。包含Fe、Co和Ni中的至少一种的任选外层可以存在于所述至少一个中间层上。所述烧结材料的基质含有或大体上含有经涂布颗粒中的各颗粒或大体上各颗粒,并包括至少一种第三化合物。所述至少一种第三化合物可以包括钨和/或碳化钨的第一颗粒与Co的第二颗粒的混合物。作为第一颗粒与第二颗粒的混合物的替代或补充,所述至少一种第三化合物可以包含钨和/或碳化钨与Co的合金。Co在所述第三化合物中所占的量可以在大于0到约20重量%或20重量%以上的范围内。

[0015] 本发明也描述用于提供固结制品的方法。在一非限制性实施方案中,本发明描述用于提供包含在基质中的多个经涂布颗粒的固结制品的方法。在所述非限制性实施方案中,提供包括核心材料的多个核心颗粒。在所述多个核心颗粒中的大体上各颗粒上提供至少一个中间层,以便形成经涂布颗粒。所述至少一个中间层包括与核心材料不同并具有高于核心材料的断裂韧性的材料。包含Fe、Co和Ni中的至少一种的任选外层可以存在于所述至少一个中间层上。

[0016] 将经涂布颗粒与基质颗粒相混合以便形成混合粉末。包括大于0到约20重量%或20重量%以上的Co的基质可以包括钨和/或碳化钨的第一颗粒与Co的第二颗粒的混合物。作为第一颗粒与第二颗粒的混合物的替代或补充,所述基质可以包含钨和/或碳化钨与Co的合金。所述混合粉末经成形为制品并且然后将其固结使得所述基质含有或大体上含有所述经涂布颗粒中的各颗粒或大体上各颗粒。

[0017] 在一些实施方案中,本发明的固结制品呈现出高于由不包含韧性基质的常规烧结TCHP所形成的制品的韧性。举例来说,本发明的材料可以呈现出相对于常规烧结TCHP来说

改善的横向破裂强度,同时大体上保持或改善维氏硬度(Vickers hardness)或常规烧结TCHP材料的其它所需特性。另外,诸如W、WC、W₂C和Co的除TCHP颗粒以外的材料的含入可以提供显著成本节省,进而允许以低成本提供具有大于常规TCHP材料的强度的硬质材料。

[0018] 本发明的固结制品也可以呈现出各向异性特性。举例来说,当本文所公开的制品经由包括以特定方向性压制(诸如单轴热压)的方法固结时,固结制品在平行于压制方向的方向上的机械特性可以与制品在垂直于压制方向的方向上的机械特性不同。在一些实施方案中,本发明的固结制品经由单轴热压制造,并且呈现出在沿垂直于压制方向的方向上的横向破裂强度大于沿平行于压制方向的方向上的横向破裂强度。

[0019] 本发明的其它目的和优势将在以下描述中部分阐述,并由描述部分显而易见,或可以通过实践本发明来习得。借助于所附权利要求中特定指出的要素和组合将认识到并获得本发明的目的和优势。

[0020] 应理解,前述一般性描述与以下详细描述仅为示例性和说明性的,并且不用于限制所附权利要求。

[0021] 并入本说明书中并构成本说明书的一部分的附图说明本发明的若干非限制性实施方案,并且与描述一起用于阐释本发明的原理。

[0022] 附图简述

[0023] 图1为本发明的固结材料的一实施方案的示意性横截面图。

[0024] 图2为通过经由单轴热压来固结传统氧化铝(Al₂O₃)TCHP颗粒所制造的制品的扫描电镜(SEM)照片。

[0025] 图3为通过经由单轴热压来固结50重量%氧化铝(Al₂O₃)TCHP颗粒与50重量%再生级WC-Co颗粒的混合物所制造的制品的扫描电镜(SEM)照片。

[0026] 图4为通过经由单轴热压来固结25重量%氧化铝(Al₂O₃)TCHP颗粒与75重量%再生级WC-Co颗粒的混合物所制造的制品的扫描电镜(SEM)照片。

[0027] 图5为高倍率扫描电镜(SEM)照片,其说明通过经由单轴热压来固结25重量%氧化铝(Al₂O₃)TCHP颗粒与75重量%再生级WC-Co颗粒的混合物所制造的制品的断裂表面。

[0028] 图6为高倍率扫描电镜(SEM)照片,其说明通过经由单轴热压来固结25重量%氧化铝(Al₂O₃)TCHP颗粒与75重量%原始级WC-Co颗粒的混合物所制造的制品的断裂表面。

[0029] 图7为高倍率扫描电镜(SEM)照片,其说明通过经由单轴热压来固结25重量%氧化铝(Al₂O₃)TCHP颗粒与75重量%再生级WC-Co颗粒的混合物所制造的制品的断裂表面中穿过和围绕TCHP颗粒的裂纹偏转。

[0030] 图8为高倍率扫描电镜(SEM)照片,其说明通过经由单轴热压来固结25重量%氧化铝(Al₂O₃)TCHP颗粒与75重量%原始级WC-Co颗粒的混合物所制造的制品的断裂表面中穿过和围绕TCHP颗粒的裂纹偏转。

[0031] 发明详述

[0032] 本发明的一方面涉及由分布在韧性基质材料中的韧性经涂布硬质颗粒(“TCHP”)组成的固结材料。

[0033] 如本文中所用,术语“固结材料”意谓经受任选地与用于产生固体或大体上固体制品的热处理过程组合的成形和/或压缩过程的材料。在本发明的一些实施方案中,所述任选热处理过程包括例如烧结和/或熔覆。所述任选热处理过程可以联合压缩过程一起进行或

在压缩过程之后进行。

[0034] 在一些实施方案中,通过多步法制造固结材料。举例来说,可以首先通过诸如压实、带式浇注、浆料浇注或其它类似过程的过程使材料的元件成形,并且然后对其热处理(例如,通过烧结和/或熔覆)以便形成固体或大体上固体制品。在一些实施方案中,例如经由热等静压、热压、电子束快速原型、挤出和/或压延来大致同时进行成形和热处理过程。

[0035] 举例来说,可以用包括个别涂布有至少一个中间层的多个核心颗粒的粉末形式提供适用于本发明的TCHP颗粒。例如包含Fe、Co和Ni中的至少一种的任选外层可以存在于所述至少一个中间层上。核心颗粒和层材料意欲将其物理特性赋予整个TCHP颗粒。

[0036] 在一些实施方案中,核心颗粒包括选自分子式 M_aX_b 的金属材料的至少一种第一化合物,其中M表示钛、锆、钪、钒、铌、钽、铬、钼、钨、铝、镁和硅中的至少一种,X表示氮、碳、硼、氧和硫中的至少一种,并且a和b为大于0到高达并包括14的数字。除所述金属材料以外,所述至少一种第一化合物可以选自诸如立方氮化硼(cBN)、六方氮化硼(hBN)和金刚石的非金属材料。如本文中所用,术语“化合物”并不限于由两种元素所形成的材料,且因此也可以指碳的金刚石形式。

[0037] 本领域的普通技术人员应理解,在结晶材料中,单位晶胞中的个别原子可以与相邻单位晶胞共有。因此,在分子式 M_aX_b 中,下标“a”和“b”可以选自在大于0到14范围内的整数或非整数。在一些实施方案中,下标“a”和“b”选自在大于0到14范围内的整数。

[0038] 在本发明的一些实施方案中,核心颗粒可以包括选自金刚石、立方氮化硼和/或至少一种第一化合物的至少一核心材料,所述至少一种第一化合物包括与至少一种次要元素复合的至少一种主要元素。所述至少一种主要元素选自钛、锆、钪、钒、铌、钽、铬、钼、钨、铝、镁和硅,且所述至少一种次要元素选自氮、碳、硼、硫和氧。

[0039] 通常,所述核心颗粒材料(第一化合物)为硬质(即,其呈现出相对较高维氏硬度)的并且可以呈现出某些其它有用特性,诸如对大多数环境和工件的耐磨性和耐化学性。然而,这些材料通常具有有限断裂韧性(抑制扩展裂纹的能力)。

[0040] 当然,根据本发明,其它金属和非金属化合物也可以用作核心颗粒。举例来说,在本发明的一些实施方案中,所述至少一种第一化合物基本上由至少一化学计量化合物组成。另外,TCHP粉末的个别核心颗粒可以例如由不同第一化合物材料形成。类似地,个别核心颗粒可以由第一化合物材料的混合物形成。在任一情况下,通用目的在于将各个核心颗粒材料的特性赋予由其所形成的制品。

[0041] 作为可适用于本文所公开的TCHP的核心的第一化合物材料的实例,非限制性列举 AlB_2 、 Al_4C_3 、 AlN 、 Al_2O_3 、 $AlMgB_{14}$ 、 B_4C 、立方氮化硼(cBN)、六方氮化硼(hBN)、 CrB_2 、 Cr_3C_2 、 Cr_2O_3 、金刚石、 HfB_2 、 HfC 、 HfN 、 $Hf(C,N)$ 、 MoB_2 、 Mo_2B_5 、 Mo_2C 、 MoS_2 、 $MoSi_2$ 、 NbB_2 、 NbC 、 NbN 、 $Nb(C,N)$ 、 SiB_4 、 SiB_6 、 SiC 、 Si_3N_4 、 $SiAlCB$ 、 TaB_2 、 TaC 、 TaN 、 $Ta(C,N)$ 、 TiB_2 、 TiC 、 TiN 、 $Ti(C,N)$ 、 VB_2 、 VC 、 VN 、 $V(C,N)$ 、 WB 、 WB_2 、 W_2B_5 、 WC 、 W_2C 、 WS_2 、 ZrB_2 、 ZrC 、 ZrN 、 $Zr(C,N)$ 、 ZrO_2 和其混合物和合金。尤其非限制性列举基本上由金刚石、立方氮化硼、 Al_2O_3 、 B_4C 、 HfB_2 、 MoS_2 、 SiC 、 Si_3N_4 、 TiC 、 $Ti(C,N)$ 、 WS_2 和其混合物和合金组成的第一化合物。

[0042] 如本文中所用,“选自”是指选择个别组分或两种(或更多种)组分的组合。举例来说,分子式 M_aX_b 中的X可以仅包含氮、碳、硼、氧和硫中的一种,或其可以包含任何或所有这些组分的混合物。

[0043] 已知通常由降低晶粒尺寸来产生增加的韧性。在本发明的一些实施方案中,核心颗粒的平均尺寸在约0.1 μm 到约100 μm 范围内。举例来说,核心颗粒的平均尺寸可以在约100nm到约100 μm 范围内,诸如约100nm到约2 μm 或甚至约0.1 μm 到约1 μm 。当然,可以使用其它核心颗粒尺寸,并且核心颗粒尺寸可以在上述范围内变化。

[0044] 可以将至少一个中间层施加到核心颗粒的全部或部分外表面。在本发明的一些实施方案中,将至少一个中间层施加到大体上每个核心颗粒的外表面。举例来说,可以由组成与所述核心的所述至少一种第一化合物不同的至少一种第二化合物形成至少一个中间层。在一些实施方案中,所述至少一种第二化合物由与所述核心的所述至少一种第一化合物相比,具有较高相对断裂韧性的材料形成。所述至少一种第二化合物也可以能够与所述至少一种第一化合物和/或(下述)基质材料粘结。

[0045] 在本发明的一些实施方案中,所述至少一种第二化合物包括单独或与另一元素或材料组合的 B_4C 、 W 、 WC 、 W_2C 、 SiC 、 Si_3N_4 、 TiB_2 、 $\text{Ti}(\text{C},\text{N})$ 中的至少一种。举例来说,所述至少一种第二化合物可以基本上由任选地与 Co 组合的 W 、 WC 和/或 W_2C 组成。在一些实施方案中,所述至少一种第二化合物基本上由与小于约20重量%的 Co (诸如小于约15重量%的 Co 或甚至小于约10重量%的 Co)组合的 W 、 WC 和/或 W_2C 组成。当然,所述至少一个中间层可以含有高于或低于上述的 Co 。另外,至少一个中间层中 Co 的量可以在上述范围内递增地变化。

[0046] 如下文将讨论,相对韧性且坚固中间层与硬质核心的组合提供粉末和由其所形成的具有优异机械性能的固结材料。在一些实施方案中,经涂布颗粒具有小于约100 μm 的平均粒径,诸如小于约50 μm ,包括小于约2 μm 或甚至小于约1 μm 。

[0047] 也可以控制经涂布颗粒的粒径和至少一个中间层的体积以便适合任何所需的应用。举例来说,可以控制粒径和中间层体积以便获得在上述范围内的目标 Co-WC 比。

[0048] 对于颗粒的不同部分的组成的选择可以基于关于候选材料在宏观水平上的已知特征的公开可用信息。举例来说,已知可以通过考虑各种材料在操作温度下的标准形成自由能来估计其扩散磨损(工具材料溶解于工件材料之中)。按照顺序, WC 、 TiC 、 TiN 和 Al_2O_3 具有增加的负形成能。因此,与标准 WC 切割工具相比, TiN 被视为提供显著降低的扩散磨损。

[0049] 另外,当材料在相对较高温度接触时,工具材料于工件材料中的溶解可能成为问题。因此,在范围为1000-1100 $^{\circ}\text{C}$ 的温度下,各种工具材料在铁(典型工件)中的溶解率具有商业意义,且从一种材料到另一种材料强烈不同。比较展示工具表面上 TiN 的显著存在将会确保 WC 在铁中的溶解显著降低。例如,在500 $^{\circ}\text{C}$ 下,相对溶解率为:

[0050] $\text{WC}: 5.4 \times 10^4$

[0051] $\text{TiC}: 1.0$

[0052] $\text{TiN}: 1.8 \times 10^{-3}$

[0053] $\text{Al}_2\text{O}_3: 8.9 \times 10^{-11}$

[0054] 例如当 WC 涂层与 TiN 核心相关联时,相信此点可解释 WC 工具针对铁的磨损行为的提高。具体来说,相信暴露的 TiN 核心将提供比 WC 低的于铁中的扩散磨损率。也相信 WC 连续颗粒涂层为形成坚固外壳和获得高机械特性所需(例如,与 TiN 的250GPa相比,696GPa的杨氏模量(Young modulus))。 TiN 核心(与 WC 的值 $\text{HV}=2350$ 相比,具有 $\text{HV}=2400$ 的维氏硬度,并且与 WC 的值 $\mu=0.200$ 相比,具有滑动摩擦系数 $\mu=0.125$)将降低针对铁的摩擦磨损;所述核心在最后研磨和抛光后将暴露于工具表面。

[0055] 也可能使核心颗粒为多种不同金属或非金属化合物,只要所述化合物彼此相容且不同于包含核心颗粒上的中间层的材料。当通过除去中间层的一部分来使核心颗粒暴露时,包含所述固结材料的制品的特性主要由核心颗粒的特性、其在固结材料中的浓度和其组合决定。

[0056] 举例来说,如果需要将所述固结材料形成为切割刀具,那么可以通过EDM(电火花加工)来研磨材料或使材料成形,以便使核心颗粒暴露。在本发明的一非限制性实施方案中,如果核心颗粒为TiN且中间层为WC,那么TiN的摩擦系数、其硬度和耐磨损性,这些特性将被赋予切割刀具,而包围TiN核心颗粒的WC层将提高刀具的整体强度和其抗裂纹扩展性。显然,由于TiN并不是会被磨损掉的涂层,因此刀具磨损将不会导致所述刀具的特征的减缩。相反,TiN为磨损时表面更新的刀具材料的不可分割的一部分。

[0057] 在本发明的一些实施方案中,核心基本上由cBN和/或金刚石组成。然而,这些实施方案可能要求使用具有特定尺寸的颗粒和具有特定厚度的中间层,以便实现cBN和/或金刚石核心颗粒的潜能。举例来说,可能需要与另一化合物的具有载荷的中间层相对,将核心颗粒整合到固结材料中,所述另一化合物具有经定制以便产生具有有用工程特性的固结材料的组成和厚度。关于这一点,每个核心颗粒可以涂布有例如基本上由任选与Co组合的W、WC和/或W₂C组成的至少一个中间层。举例来说,所述至少一个中间层可以基本上由与0到约20重量%的Co(诸如大于0到约15重量%的Co,例如约5到约12重量%的Co)组合的W、WC和/或W₂C组成。

[0058] TCHP颗粒可以具有任何形状,例如块状、方形、矩形、椭圆形、球形、片状、须状、小片状或其可以为不规则的。在本发明的一些实施方案中,TCHP颗粒为大体上球形。在本发明的其它实施方案中,TCHP颗粒经不规则成形。举例来说,TCHP颗粒的形状可以经选择以便适合特定应用,例如线拉丝(大体上球形)和金属切割/成形(不规则/锯齿状)。

[0059] 根据本发明的个别TCHP颗粒也可以包括包围或大体上包围所述中间层的材料的任选外层。所述任选外层可以包括例如金属,诸如Co、Fe、Ni和其混合物、合金和金属间化合物。

[0060] 本文所述的固结材料也包括包围或大体上包围各TCHP颗粒的基质。所述基质由至少一种第三化合物形成,在一些实施方案中,所述至少一种第三化合物相对于核心颗粒来说具有相对较高的断裂韧性。举例来说,基质可以包含第一颗粒与第二颗粒的混合物,其中所述第一颗粒包括钨和碳化钨(例如WC和/或W₂C)中的至少一种,且所述第二颗粒包括Co。作为第一颗粒与第二颗粒的混合物的替代或补充,基质可以包含钨和碳化钨中的至少一种与Co的合金。无论哪种情况,所述至少一种第三化合物中Co的量可以例如在大于0到约20重量%或20重量%以上的Co范围内,诸如约5到约20重量%,约8到约15重量%,或甚至约10到约12重量%。当然,所述至少一种第三化合物中Co的量可以经选择以便适合特定应用,且可以在上述范围内递增地变化。另外,所述至少一种第三化合物中Co的总量可以大于20重量%。

[0061] 在一些实施方案中,所述至少一种第三化合物(基质)中Co的量大于所述至少一种第二化合物(中间层)中Co的量。举例来说,所述至少一种第二化合物可以包含大于0到约5重量%的Co,且所述至少一种第三化合物可以包含约10到约15重量%的Co。类似地,可以使用先前针对中间层所述的范围内的任何其它Co量和粘结剂,只要基质所含的Co多于中间层

所含的Co即可。由于增加的Co含量,所述至少一种第三化合物(基质)可以呈现出相对于所述至少一种第二化合物(中间层)来说较高的韧性特性。

[0062] 在一些实施方案中,本发明的固结材料包含烧结TCHP颗粒,所述颗粒具有包含上述至少一种第一化合物的核心。在这些实施方案中,至少一个中间层存在于大体上每个核心上,并包含任选与Co组合的W、WC和/或W₂C或基本上由任选与Co组合的W、WC和/或W₂C组成。另外,基质的至少一种第三材料的基质含有或大体上含有TCHP颗粒,并包含W、WC和/或W₂C与大于0到约20重量%的Co的混合物或基本上由W、WC和/或W₂C与大于0到约20重量%的Co的混合物组成。举例来说,所述至少一种第二化合物可以基本上由WC或W₂C与5-10重量%的Co的混合物组成,且所述至少一种第三化合物可以基本上由WC和/或W₂C与大于10重量%的Co(例如大于10到约20重量%的Co或甚至约15到约20重量%的Co)的混合物组成。

[0063] 所述至少一种第三化合物(基质)中可以使用任何等级的钨或碳化钨原材料。举例来说,所述至少一种第三化合物中可以使用“再生”级和/或“原始”级碳化钨。在本发明的一些实施方案中,所述至少一种第三化合物包括原始级碳化钨。

[0064] 可以将诸如晶粒生长抑制剂的添加剂添加到形成基质的至少一种第三化合物中。作为所述晶粒生长抑制剂的实例,非限制性列举钒(例如VC)、铌、钽、钛、铬(例如Cr₂C₃)的碳化物和其混合物。当然,可以将本领域已知的其它晶粒生长抑制剂或添加剂添加到所述至少一种第三化合物。可以将适于所需应用的量的晶粒生长抑制剂添加到所述至少一种第三化合物。举例来说,晶粒生长抑制剂在所述至少一种第三化合物中所占的量可以在大于0到约2重量%范围内,诸如约0.1到约2重量%,约0.2到约1重量%或甚至约0.2到约0.4重量%。当然,可以添加更多或更少晶粒生长抑制剂,并且量可以在上述范围内递增地变化。

[0065] 所述至少一种第三化合物也可以包括例如其它碳化物,诸如TiC、TaC、NbC、HfC和其混合物。可以添加任何所需量的所述碳化物,例如大于0到约12重量%或12重量%以上。在一些实施方案中,至少一“其它”碳化物在第三化合物所占的量在约1到约12重量%范围内,诸如约2到约8重量%或甚至约4到约6重量%。当然,第三化合物可以含有更多或更少“其它”碳化物,并且“其它”碳化物的量可以在上述范围内递增地变化。

[0066] 在一些实施方案中,第三化合物包含WC与约10-12重量%的Co的合金,其中合金包括约0.2到约0.3重量%的VC和约0.4到约0.6重量%的Cr₂C₃。

[0067] 在一些实施方案中,当组分材料经受合理烧结条件时,基质起作用接合TCHP,进而使得密致烧结材料形成。举例来说,当经由烧结固结TCHP时,基质可以至少部分烧结粘结(与自身或与粘结剂材料)以便使各TCHP颗粒含在或大体上含在所产生的固结制品中。所述烧结可以产生具有微结构的烧结材料,所述微结构包含分开间隙空间的多个TCHP,其中所述间隙空间由基质和/或粘结剂填充或大体上由基质和/或粘结剂填充。在经由包括熔覆的方法产生固结材料的其它非限制性实施方案中,基质可以起作用将TCHP颗粒粘结到基板。

[0068] 本文所公开的固结制品可以例如呈现出如图1所示意性说明的微结构。如图所示,经涂布颗粒(18)包括硬质核心颗粒(10),硬质核心颗粒(10)涂布有任选与钴组合的诸如钨和/或碳化钨的韧性中间层(14)。任选外层(未图示)可以存在于中间层上。在经涂布颗粒(18)之间的间隙空间中提供基质(16),基质(16)包含与大于0到约20重量%钴组合的诸如碳化钨的第三化合物。将经涂布颗粒(18)固结成半成品或成品,其显微切面通常由数值(20)指示。

[0069] 固结制品的微结构为各自含有并支撑自身硬质核心颗粒(10)的中间层(14)与任选外层(如果存在)之间的强粘结单一材料的框架。经涂布颗粒(18)也由基质(16)持有,且当用于诸如最后研磨和抛光的研磨或磨损应用时,横截面暴露在外表面(22)。

[0070] 在一些实施方案中,固结材料中的基质含有或大体上含有材料中的大部分TCHP。固结材料中基质的量和分布可能并不均匀、大体上均匀和/或均匀。另外,基质可能连续或大体上连续包围TCHP。

[0071] 在一些实施方案中,基质起作用以便增加固结材料中相邻TCHP之间的颗粒间距离。如本文中所用,术语“颗粒间距离”是指固结材料中相邻TCHP的中心部分之间的距离。举例来说,根据本发明的固结材料中球形TCHP之间的颗粒间距离与材料中相邻球形TCHP颗粒的中心之间的距离有关。

[0072] 出于本发明的目的,在不存在添加的基质的情况下所固结的TCHP之间的颗粒间距离称为“基础颗粒间距离”。通常,例如在不存在添加的基质的情况下经由烧结和/或熔覆固结至完全密度或大体上完全密度的TCHP呈现出基础颗粒间距离,所述基础颗粒间距离约等于个别TCHP的平均粒径。举例来说,当在不存在添加的基质的情况下,将直径约为 $1\mu\text{m}$ 的球形TCHP烧结至完全密度时,预期所得制品中相邻TCHP之间的基础颗粒间距离将约为 $2\mu\text{m}$ 。当然,其它基础颗粒间距离是可能的,并可使用所述其它基础颗粒间距离。

[0073] 与常规烧结TCHP相对照,本发明的固结材料可以呈现出高达基础颗粒间距离的20倍或以上的个别TCHP之间的颗粒间距离。举例来说,相邻TCHP颗粒之间的颗粒间距离可以在基础颗粒间距离的约2到约15倍范围内,诸如基础颗粒间距离的约4到约15倍,或甚至基础颗粒间距离的约4到约8倍。

[0074] 可以例如通过控制TCHP相对于基质的至少一种第三化合物的量来调节相邻TCHP之间的颗粒间距离。举例来说,相对于基质的重量,TCHP所占量可以在约0到约50重量%范围内。在本发明的一些实施方案中,相对于基质的重量,TCHP的量在约1到约25重量%范围内,例如约5到约20重量%或约15到约20重量%。当然,可以使用更高或更低量的TCHP,并且TCHP的量可以在上述范围内递增地变化。换句话说,TCHP与基质的比(TCHP:基质)可以在约95:5到约5:95范围内,或约95:5到约5:95之间的任何其它比值,诸如约20:80或约50:50。

[0075] 如以上所述,相信由于常规烧结TCHP中连接经涂布颗粒的中间层和外层的厚度较薄,所以与各个别颗粒相关联的应变场穿过粘结剂并进入邻近颗粒。尽管所述传递可以产生某些改善特性,但其可能不利地影响由所述材料形成的制品的韧性。

[0076] 在一些实施方案中,本发明的固结材料通过使用韧性基质(如以上所述)分离个别TCHP解决了应变场传递的问题。相信所述韧性基质和/或增加的颗粒间距离限制固结材料中相邻颗粒之间的应变场的传递,进而改善韧性。因此,任选联合增加颗粒间距离,使用韧性基质可以使本发明的固结材料相对于常规烧结TCHP呈现出改善的韧性特性。

[0077] 本发明的固结材料也可以呈现出先前由传统烧结TCHP并未观察到的特性的组合。举例来说,本发明的固结材料可以呈现出相对于常规烧结TCHP来说改善的断裂韧性(例如通过横向破裂强度评定)同时大体上保持常规烧结TCHP的硬度(例如通过维氏硬度评定)的组合。因此,本发明的固结材料可以呈现出相对于常规烧结硬质颗粒(例如常规TCHP)来说改善的韧性特点,同时保持优异硬度特性。

[0078] 本领域的普通技术人员应理解,为达成所需特性,有必要选择核心材料(第一化合

物)、中间层(第二化合物)和基质(第三化合物)的适当组合。因此,希望提供根据本发明的呈现出高于常规TCHP颗粒的横向破裂强度(“TRS”)的颗粒的本领域技术人员将行使适当技能和认识来选择必要第一、第二和第三化合物。

[0079] 下表1列举第一(核心)、第二(中间层)、任选外层和第三(基质)化合物的特定组合的非限制性实例。

[0080] 表1

[0081]

核心颗粒 (第一化合物)	中间层 (第二化合物)	外层*	基质 (第三化合物)
Al ₂ O ₃	WC	Co	WC-12Co
Ti(C,N)	WC 和/或 W ₂ C	Co	WC-8Co-4TaC
ZrO ₂	Ti(C,N)和/或 WC	Co	WC-10Co-6TiC
金刚石	Ti(C,N)	Co	WC-10Co
立方氮化硼	WC 和/或 Ti(C,N)	Co 和/或 Ni	WC-6Co
WS ₂	WC	Co 和/或 Ni	WC-12Co
TiB ₂	WC	Co 和/或 Ni	WC-10Co-6TiC
B ₄ C	WC	Co 和/或 Ni	WC-6Co
ZrN	Ti(C,N)和/或 WC	Co	WC-6Co-2TaC

[0082] *任选

[0083] 本发明的另一方面涉及制造由分散在韧性基质材料中的TCHP组成的固结材料的方法。

[0084] 通常,根据本发明的方法包括:提供包含核心颗粒的多个TCHP,所述核心颗粒上具有至少一个中间层;混合所述多个TCHP与基质颗粒,以便形成混合粉末;使混合粉末成形以便形成制品;和使制品(例如经由包括烧结和/或熔覆的方法)固结,使得基质层含有或大体上含有所述经涂布颗粒中的各颗粒。任选地,可以在例如与基质混合之前,将外层材料涂覆到所述至少一个中间层。

[0085] 可以通过任何适当方法来制造本文所述的TCHP。举例来说,可以通过以下步骤来制造TCHP:提供多个核心颗粒,其中所述核心颗粒由先前所述的至少一种第一化合物形成;和提供围绕大部分所述多个核心颗粒的至少一个中间层,所述中间层由先前所述的至少一种第二化合物形成。

[0086] 可以通过任何适当沉积法在核心颗粒上提供所述至少一个中间层。举例来说,可以经由选自以下的至少一种方法在核心颗粒上沉积所述至少一个中间层:化学气相沉积、物理气相沉积、等离子沉积和/或熔覆、激光沉积和/或熔覆、磁等离子沉积、电化学沉积、无

电沉积、溅射、固相合成、溶液化学沉积方法和其组合。对于用于形成中间层的适当方法的其它非限制性实例,参见美国专利No.6,372,346和美国核准前公布No.2005/0275143中所公开的方法,所述专利和公布是以引用的方式并入本文。

[0087] 基质材料的颗粒可以包含先前所述的至少一种第三化合物或其前驱物。举例来说,基质材料的颗粒可以包括第一颗粒与第二颗粒的混合物,所述第一颗粒包含W、WC和W₂C中的至少一种且所述第二颗粒包含Co。作为第一颗粒与第二颗粒的混合物的替代或补充,基质可以包含W、WC和W₂C与Co的合金。类似地,基质粉末可以包含在烧结、熔覆和/或其它处理后产生W、WC和/或W₂C与所需量的Co的混合物的前驱材料。在一些实施方案中,基质中Co的量在大于0到约20重量%范围内。

[0088] 可以使用已知混合装置或方法混合TCHP与基质颗粒。举例来说,可以经由球磨、搅磨和机械搅拌混合TCHP与基质颗粒。当然,可以使用其它混合方法。

[0089] 混合粉末可以例如含有均匀(均质)、大体上均匀或不均匀(异质)分布的基质颗粒和TCHP。在一非限制性实施方案中,混合粉末由均匀或大体上均匀分布的TCHP和基质颗粒组成。

[0090] 在根据本发明的方法中可以使用使微粒材料成形为制品的任何已知方法。举例来说,可以通过模制使混合粉末成形为制品。另外,可以通过压实或使掺混粉末在低于粉末的烧结温度的温度下成形来将混合粉末形成为所谓的“生坯”制品。举例来说,可以通过冷压制(例如冷等静压制)形成制品,其中将充分外压施加到粉末以便形成“生坯”制品。或者,可以通过热压(例如热等静压)预形成制品,其中在将粉末加热到烧结温度以上、以下或左右的温度之时,将外压施加到所述粉末。使本发明的混合粉末成形的其它非限制性方法包括粉末注射成型、塑化挤出、高压传递介质和快速原型。

[0091] 可以将短效粘结剂添加到混合粉末以便将生坯强度添加到本文所述的成形制品。所述短效粘结剂的非限制性实例包括石蜡、硬脂酸、乙撑双硬脂酰胺(EBS)、增塑剂(例如聚乙烯醇、聚乙二醇和/或合成树脂)和类似有机化合物。市售短效粘结剂的实例为Acrawax。例如,可以添加约2重量%的量的所述短效粘结剂。可以在后续步骤中,诸如在烧结步骤中,烧除所述短效粘结剂。

[0092] 可以将润滑剂添加到混合粉末以便辅助形成成形制品。举例来说,如果本发明的混合粉末包括不规则成形的TCHP,那么由于TCHP未通过溶解而变圆,所以可以添加润滑剂以辅助TCHP压实和成形。

[0093] 另外,与氧和/或水分接触后,一些TCHP颗粒经历反应性过程。因此,可以将诸如聚合或惰性氧化物涂层的保护性涂层涂覆到TCHP颗粒以便防止所述过程发生。

[0094] 在本发明的一些实施方案中,经由包括热处理法(诸如烧结和/或熔覆)的方法进行成形制品的固结。举例来说,可以通过包括以下中的至少一种的方法进行成形制品的固结:烧结压制、液相烧结、真空烧结、热压、热等静压(HIP)、烧结-HIP、炉烧结、激光熔覆、等离子熔覆、高速火焰(HVOF)烧结/熔覆、放电等离子烧结/熔覆、动态/爆炸性压实、烧结锻造、电子束加工和电弧法(例如电弧焊)。在一些实施方案中,经由以特定方向性施加压力的方法(诸如单轴热压)固结本文所述的制品。

[0095] 在一些实施方案中,可以在诸如温度和/或固结压力的条件下进行烧结和/或熔覆,其持续时间足以在至少一个中间层、基质或至少一个中间层和基质中获得液相。所述液

相所占的量可以在高达相应材料的固体体积的50%以上的范围内,诸如70体积%或甚至99.5%体积%。

[0096] 取决于所用方法和所涉及材料,加工温度可以在例如600°C到约4000°C范围内。如本文中所用,“加工温度”为使待烧结材料暴露的最大温度。在一些实施方案中,瞬时加工温度可以在例如约600°C到约1700°C范围内,诸如1250°C到约1700°C。在一非限制性实施方案中,瞬时加工温度可以在约1700°C到约8000°C范围内。

[0097] 在本发明的一些实施方案中,TCHP固结发生在高于绝对0压的压力下。举例来说,TCHP固结可以发生在范围为大于约0绝对压力到大气压或以上的压力下。

[0098] 通常,“真空”烧结过程发生在约1到小于250托的范围内,并且通常称作“无压”烧结。在这种情况下,通常出于两个目的使用低于大气压的压力:在烧结过程中所采用的各种温度范围内控制化学反应速率和控制物理过程。另外,在压力密化法中通常使用超过20Mpa的压力。

[0099] 烧结和/或熔覆也可以在诸如惰性气体的气体存在下发生。作为所述气体的非限制性实例,列举氮气、氩气、氦气、氟气、氦气、氩气、甲烷、乙炔、一氧化碳、二氧化碳、氢气、其混合物和相关化合物。

[0100] 应理解,“无压”烧结仅指在烧结温度下的烧结或固结,而不是如上所述预烧制或“生坯”制品的形成。举例来说,诸如冷等静压制的典型压实过程施加外压以便产生“生坯”制品,但应理解其并不导致组分颗粒的烧结。

[0101] 本发明的另一方面涉及由本发明的固结材料制造的制品。如以上所述,本发明的材料可以呈现出相对于传统烧结TCHP来说改善的断裂韧性,同时大体上保持传统TCHP的硬度和/或强度。另外,通过控制本发明的固结材料的加工,有可能获得呈现出各向同性或者各向异性特性的制品。

[0102] 举例来说,在一些实施方案中已观察到各向异性特性,其中通过单轴热压固结本发明的材料来制造制品。在单轴热压中,引入方向力来辅助达成固结材料的完全密度。此举将剪切组分引入应力场,所述剪切组分在所述类型的固结期间产生改变TCHP颗粒在这一新型材料的微结构中的分布的驱动力。

[0103] 在一些实施方案中,垂直于所述施加力的“面”上的机械特性测量证明较高TRS,且因此这些面具有比与所述力平行的“面”大的强度。虽然尚未准确理解,但相信这些特性差异为用于加强一个方向而不是另一方向的强度的加工相关颗粒间重排的结果。相信这些重排由单轴热压期间所施加力的方向性所致。

[0104] 也就是说,相信不像许多已知系统中所观察到的各向异性,本发明的一些实施方案中所观察到的各向异性并非由加工期间不同金相的产生所致。相反,且不希望受理论约束,相信各向异性由单轴热压期间由所施加力的方向性所引入的颗粒间间距变化的产生所致。因此,尽管本文中特定公开单轴热压能够由本发明的材料制造具有各向异性特性的固结制品,但预期各向异性特性可以经由以特定方向性施加力的任何固结方法达成。

[0105] 通过控制本发明材料的加工引入各向异性的能力为寻求特定应用要求的解决方法的材料设计者提供增加的自由度。另外,预期所述能力允许经由同时控制组成和加工,并且以与常规TCHP所形成的物品相比潜在较低的成本制造具有新型特性组合的制品。

[0106] 根据本发明的固结材料适用于常规烧结TCHP所适合的任何应用。详细来说,本发

明的材料在制造、表面改质或元件、组件和机器维修方面具有实质上无限的用途。举例来说,本发明所述的材料可以用于形成切割、成型、研磨、测量、成形、石油、采矿和施工工具。另外,根据本发明的材料可以用于诸如在生物医学、军事、电子、体育、热管理和化妆品应用中形成非工具元件。预见本发明的材料在农业、民事、木材、造纸、石化、橡胶、塑料、交通运输、航空/航天、海洋、建筑和能源领域也具有广泛用途。

[0107] 因此,根据本发明的材料极其适用于广泛范围的制品,包括但不限于:

[0108] -工装,诸如拉模(例如,线拉模、复合线模、漆包线拉模)、挤出模、锻造模、切割和冲压模、模板、成型辊、注模、剪切、钻孔、铣床和车床刀、锯、滚刀、缺口、铰刀、丝锥和其它模;

[0109] -个别机械零件,诸如齿轮、凸轮、轴颈、喷嘴、密封件、阀门座、泵叶轮、绞盘、滑轮、轴承和磨损表面;

[0110] -取代配合零件的集成共烧元件、内燃机连杆、轴承、粉末金属(P/M)过程中的硬表面区、以热处理区(例如凸轮轴、传动零件等)取代经锻造或车削钢零件的机械零件和打印机/复印机零件;

[0111] -重工业制品,诸如深井钻头、挖掘和土方设备的齿和钢厂的热辊;和

[0112] -机电元件,诸如内存驱动器读头和专用磁铁。

[0113] 举例来说,也可以使用本发明的固结材料形成用于清除和/或改善放射性(核)材料的装置、机器和其它制品的元件。在一非限制性实施方案中,将本文所述的固结材料形成适用于清除和/或改善核材料的板。关于这一点,非限制性列举包含多个先前所述的TCHP的固结材料,其中TCHP在与基质材料混合之前被包覆或覆盖镍。

[0114] 将使用以下非限制性实施例更充分说明本发明。

实施例

[0115] 实施例1:典型粉末制备程序

[0116] 以下为用于在小型实验室基础上制备根据本发明的粉末的粉末制备程序的非限制性实施例。

[0117] 使用研磨容器,称量出适当比例的TCHP粉末与WC-Co基质粉末。通常,粉末的总重量为约800g。因此,为获得包含25重量%TCHP与75重量%基质的粉末混合物,使用约200g TCHP和约600g WC-Co基质粉末。在一些情况下,原材料WC-Co基质粉末含有少量(约2重量%)石蜡。

[0118] 如果需要打蜡粉末,那么将以TCHP颗粒的重量计,另外2%石蜡添加到粉末混合物。相反,如果需要未打蜡粉末,那么不添加(原材料粉末中所存在的量以外的)石蜡到混合物。

[0119] 将WC-Co磨球以对应于1.5kg磨球:800g粉末混合物之比的量添加到研磨容器。

[0120] 如果制备打蜡粉末,那么将150ml适当溶剂(例如庚烷)添加到所述粉末/磨球,并混合所得溶液。添加额外的溶剂直到溶液具有可流动粘度。

[0121] 对于未打蜡粉末的制备,将150ml适当溶剂(例如乙醇)添加到所述粉末/磨球,并混合所得溶液。添加额外的溶剂直到溶液具有可流动粘度。

[0122] 然后,以氩气填充研磨容器,以便使空气暴露最小化,并密封研磨容器。然后,将容

器放置在辊轧机上,在所需速度下(例如100RPM)维持所需时间段,例如2小时,进而使得TCHP/WC-Co粉末的研磨溶液形成。

[0123] 实施例2:典型干燥程序

[0124] 以下为根据实施例1制备的TCHP/WC-Co粉末的研磨溶液的典型干燥程序的非限制性实施例。

[0125] 通过大尺寸筛将TCHP/WC-Co粉末的研磨溶液倒入耐高温容器(例如玻璃)中。用对应溶剂(例如庚烷或乙醇)清洗用于制造粉末的研磨容器,以便从WC-Co磨球除去任何残余研磨溶液。

[0126] 然后,在约85°C的温度在例如约2-3SCFH的恒定氮流下将所述耐高温容器放置在干燥箱中。将粉末干燥所需时间,例如至少12小时。

[0127] 在干燥过程中粉末通常块结在一起。为了确定粉末是否干燥,使用抹刀破碎一些块结粉末。当块结粉末破碎成细粉时,认为粉末充分干燥。

[0128] 在打蜡粉末情况下,在粉末干燥后,将粉末挤压穿过粗筛(例如具有约100 μ 的孔径的粗筛),以便制备固结用粉末。

[0129] 然后,将干燥的粉末存储在充满氩气的容器(例如Nalgene)容器中,待以后使用。

[0130] 实施例3:第一典型固结程序

[0131] 以下为用于经由单轴热压来制造本发明的固结制品的典型程序的非限制性实施例。

[0132] 将包括TCHP与WC-Co粉末的混合物的混合但未打蜡粉末置于石墨模组中。将所述含有混合粉末的模组装载到热压机的主模中。降低热压机的顶压轴直到其与模组的顶部接触。然后,关闭热压机的腔室门,并将腔室抽真空到 5.0×10^{-3} 托的最低压。

[0133] 使热压机程序化以便进行典型加热循环,并且然后切换到自动控制。然后,在特定温度,特定压轴压力下,将混合粉末压制特定保持时间。尽管已测试并成功使用其它参数,但所用标准参数为:温度:约1400°C;压力:15Mpa和保持时间:100分钟。虽然压轴压力可在其它时间引入,但通常在获得约1350°C的压力后,立即引入所述压力。

[0134] 加热循环完成后,降低压轴压力并借助于冷却水使压制机“自由冷却”到室温(即,这一点后不添加热量)。冷却速率主要由冷却水温 and 流动速率决定。

[0135] 然后将主模和石墨模组从压制机除去,并且将石墨模组从主模除去。将固结TCHP/WC-Co部分从石墨模组除去,并将所述部分切片以用于特性测量和微结构评估。

[0136] 实施例4:比较单轴热压的传统Al₂O₃和Ti(C,N)TCHP制品与根据本发明的制品

[0137] 制备两个比较性样品C1和C2以及七个本发明样品I1、I2、I3、I4、I5、I6和I7。通过使用实施例3所述的固结方法热压包含氧化铝(Al₂O₃)核心和碳化钨(WC)外壳的传统TCHP颗粒形成比较性样品C1。通过使用实施例3所述的固结方法热压包含Ti(C,N)核心和碳化钨(WC)外壳的传统TCHP颗粒形成比较性样品C2。通过使用实施例1和2所述的方法热压包含氧化铝核心和碳化钨外壳的TCHP颗粒与可变量的WC-Co添加剂(基质)的掺混物来制备本发明样品I1-I5。通过使用实施例1和2所述的方法热压包含Ti(C,N)核心和碳化钨外壳的TCHP颗粒与可变量的WC-Co添加剂(基质)的掺混物来制备本发明样品I6和I7。各本发明样品的研磨和干燥过程相同。

[0138] 实施例I1-I3所用的WC-Co添加剂1为包含10-12%Co的再生级WC-Co粉末,并根据

料号GWC-12购自ATI Engineered Products(Alldyne)。实施例I4和I5所用的WC-Co添加剂2为包含10-12重量%Co的原始级WC-Co粉末,并根据料号GWC-203购自Alldyne。实施例I6和I7所用的WC-Co添加剂3为包含细粒度WC(0.8 μ m)和10-12重量%Co的原始级WC-Co粉末,并根据料号GWC-196购自Alldyne。

[0139] 根据实施例3使用单轴热压过程固结所述比较性样品和本发明样品。各样品的固结过程相同。固结后,将样品切片以用于特性测量和微结构分析。下表2中展示原材料的特性。下表3和4中提供固结制品的组成和特性。观察到垂直于压制方向的本发明样品的面呈现出与平行于压制方向的面相比来说,较高(较强)TRS。表3和4中的数据报导在“强”方向测量的TRS。

[0140] 表2:原材料的组成和特性 *

[0141]

材料	硬度(HV)	横向破裂强度(MPa)
氧化铝 TCHP	1940	1050
Ti(C,N) TCHP	1750	1315
WC-Co 添加剂 1 (再生级, 10-12% Co)	1535	nm

[0142]

WC-Co 添加剂 2 (原始级, 10-12% Co)	1651	nm
------------------------------	------	----

[0143] nm=未测量

[0144] *这些测量在经由实施例3的热压法形成的材料上进行,其中TRS测量在“强”方向上进行。

[0145] 表3:包含具有氧化铝核心的TCHP颗粒的固结制品样品的组成和特性

[0146]

	氧化铝 TCHP (wt %)	WC-Co 添 加剂 1 (wt %)	WC-Co 添 加剂 2 (wt %)	所测量特性	
样品				硬度(HV)	TRS (MPa)
C1*	100	--	--	1940	1050
I1	75	25	--	nm	nm
I2	50	50	--	1923	1328
I3	25	75	--	1940	1830
I4	40	--	60	2200	1425
I5	25	--	75	2162	1670

[0147] *比较性

[0148] nm=未测量

[0149] 如表3所示,与比较性样品C1相比,本发明样品I2呈现出较高TRS。另外,与比较性样品C1相比,本发明样品I3、I4和I5呈现出较高TRS,而同时出乎意料地保持与比较性样品C1相同或更佳的硬度。

[0150] 用扫描电子显微镜分析各样品的微结构。图2、图3和图4分别展示比较性样品C1、本发明样品I2和本发明样品I3的微结构。如图所示,比较性样品中的颗粒间距离小于任一本发明实例中的颗粒间距离。另外,样品I3(图4)的颗粒间距离大于样品I2(图3)的颗粒间距离,这一点可归因于相对于样品I2来说,样品I1中增加的WC-Co基质量。

[0151] 图5到图8展示样品I3和I5的断裂表面微结构的高倍率扫描电镜照片。图5和图7对应于样品I3,且图6和图8对应于样品I5。

[0152] 如图5和图6所示,与样品I5相比,样品I3展示较少断裂 Al_2O_3 颗粒。另外,两个样品均展示若干 Al_2O_3 颗粒经拉出的基质证据。分析也展示各样品的微结构可以对所诱导结构缺陷(即,裂纹)作出不同反应的证据。

[0153] 如图7所示,样品I3中裂纹的断裂表面经完全重新定向成围绕 Al_2O_3 颗粒。尽管在样品I5中发现断裂表面围绕 Al_2O_3 颗粒行进的另一裂纹区,但相比之下,图8展示在样品I5中,相似断裂表面行进穿过 Al_2O_3 颗粒。因此,使裂纹重新定向成围绕核心颗粒的趋势在样品I3中似乎比样品I5中更为显著。相信所述差异可能是由于样品I3中所用的再生级WC-Co添加剂相对于样品I5中所用的原始级WC-Co添加剂的化学组成或性质。

[0154] 表4:包含具有Ti(C,N)核心的TCHP颗粒的固结制品样品的组成和特性

[0155]		Ti(C,N) TCHP (wt %)	WC-Co 添加 剂 3 (wt %)	所测量特性	
	样品			硬度(HV)	TRS (MPa)
	C2*	100	--	1750	1315
	I6	33	66	1975	1525
[0156]	I7	25	75	2175	1775

[0157] *比较性

[0158] 如表4所示,与C2相比,本发明样品I6和I7呈现出较高TRS,而同时出乎意料地呈现出优于比较性样品C2的硬度。

[0159] 实施例5:第二典型固结程序

[0160] 以下为用于经由真空烧结制造本发明的固结制品的典型程序的非限制性实施例。

[0161] 将包括TCHP、WC-Co粉末的混合物的混合打蜡粉末置于机械压制机的模腔中。轴向压缩所述粉末以便形成各种受压制部分。然后,将所述受压制部分置于炉中,并将炉密封。将炉内压力降低到200毫托。然后,将炉内温度升高到440℃并保持4小时。然后,将炉内温度升高到1250℃并另外保持45分钟。然后,将炉内温度升高到烧结温度,例如1440℃,并保持60分钟。

[0162] 加热循环完成后,使炉冷却。将固结零件从炉移出,并且然后将其切片以用于特性测量。

[0163] 实施例6:根据本发明的真空烧制制品

[0164] 通过真空烧结制备根据本发明的八个样品,样品8-15。通过使用实施例1和2所述的方法真空烧结包含Ti(C,N)核心和碳化钨外壳的TCHP颗粒与可变量的WC-Co添加剂(基质)的掺混物来制备样品8-15。各样品的研磨和干燥过程相同。

[0165] 样品8-11中所用的WC-Co添加剂3与先前所述相同,例如包含细粒度WC(0.8μm)和10-12重量%Co的原始级WC-Co粉末,并根据料号GWC-196购自Alldyne。样品12-15中所用的WC-Co添加剂4为包含细粒度WC(3μm)和10-12重量%Co的原始级WC-Co粉末,并根据料号GWC-15购自Alldyne。

[0166] 根据实施例5使用真空烧结方法固结样品。各样品的固结过程相同。固结后,将样品切片以用于特性测量。下表5中展示固结材料的特性。下表6中提供固结制品的组成和特性。

[0167] 表5:固结原材料的组成和特性

[0168]

材料	硬度(HV)	横向破裂强度(MPa)
Ti(C,N) TCHP	1750*	1315*
WC-Co 添加剂 3 (原始级, 细粒度 WC (0.8 μm), 10-12% Co)	1825**	1382**
WC-Co 添加剂 4 (原始级, 中等粒度 WC (3 μm), 10-12% Co)	1450**	1562**

[0169] *在经由实施例3所述的热压法固结的材料上进行测量,其中在“强”方向上测量 TRS。

[0170] **在根据实施例5制备的真空烧结材料上进行测量。

[0171] 表6:包含具有Ti(C,N)核心的TCHP颗粒的固结制品样品的组成和特性

[0172]

	Ti(C,N) TCHP (wt%)	WC-Co 添加剂 3 (wt %)	WC-Co 添加剂 4 (wt %)	所测量特性	
样品				硬度(HV)	TRS (MPa)
8	80	20	--	1625	1150
9	60	40	--	1750	1107

[0173]

10	40	60	--	1825	1156
11	20	80	--	1875	1291
12	80	--	20	1100	1089
13	60	--	40	1200	1149
14	40	--	60	1425	1476
15	20	--	80	1550	1489

[0174] 如表6所示,根据本发明制备的真空烧结组合物的TRS和硬度特性可以定制以便用于特定应用。

[0175] 本领域技术人员应了解,可以在不背离宽泛发明构思的情况下对上述实施方案做出改变。因此,应理解,本发明并不限于所公开特定实施方案,而是意欲涵盖如所附权利要

求书所界定的本发明精神和范围内的修改。

[0176] 除非另外指出,否则表示本说明书和权利要求书中所用的成分的量、反应条件等的所有数字应理解为在所有情况下均可通过术语“约”来修饰,术语“约”用于意谓所表示数字的 $\pm 5\%$ 。因此,除非相反指示,否则本说明书和所附权利要求书中所阐述的数字参数为可以依赖于本发明所寻求获得的所需特性变化的近似值。

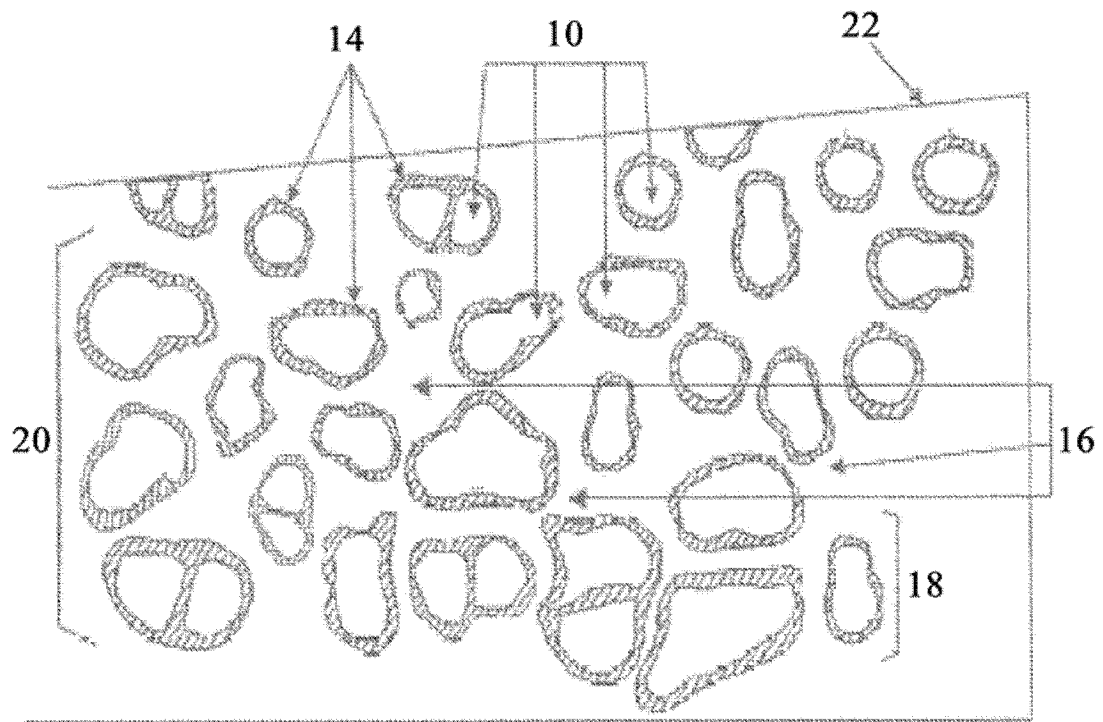


图1

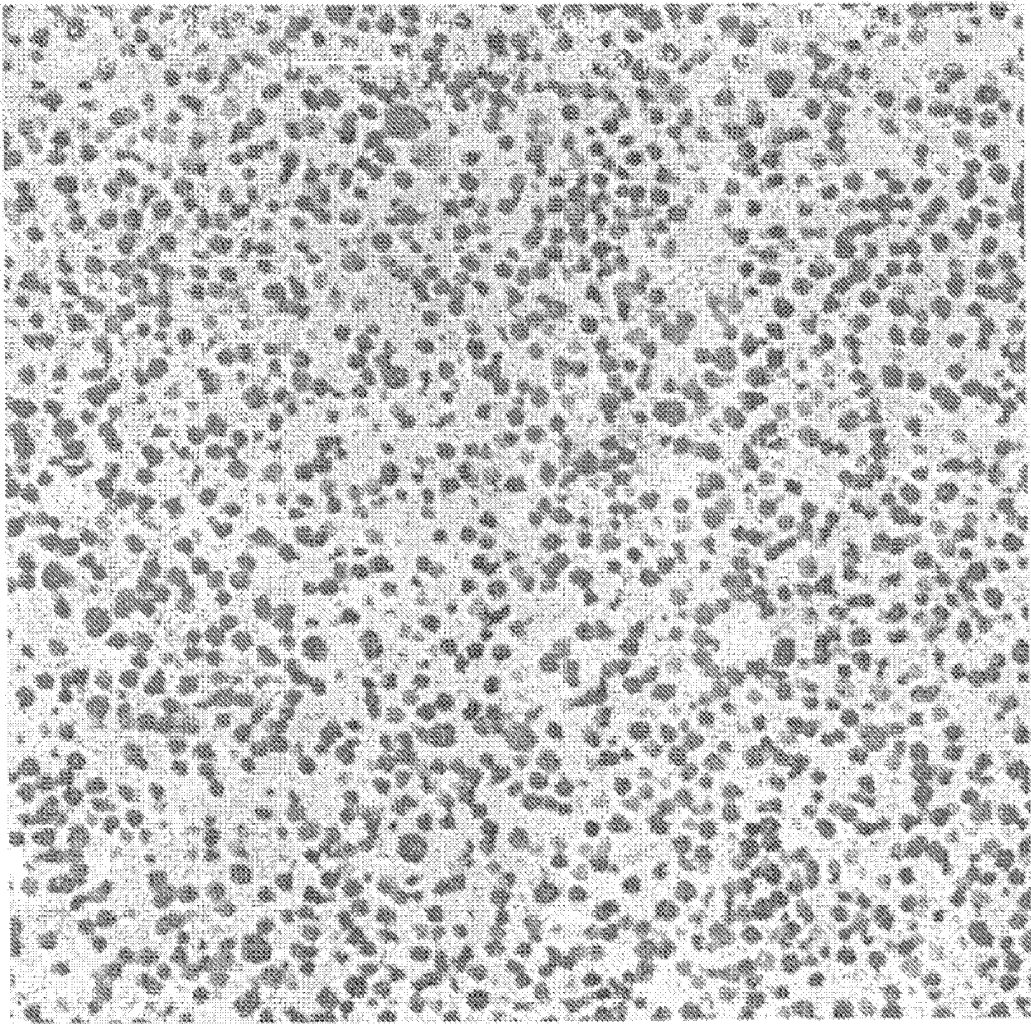


图2

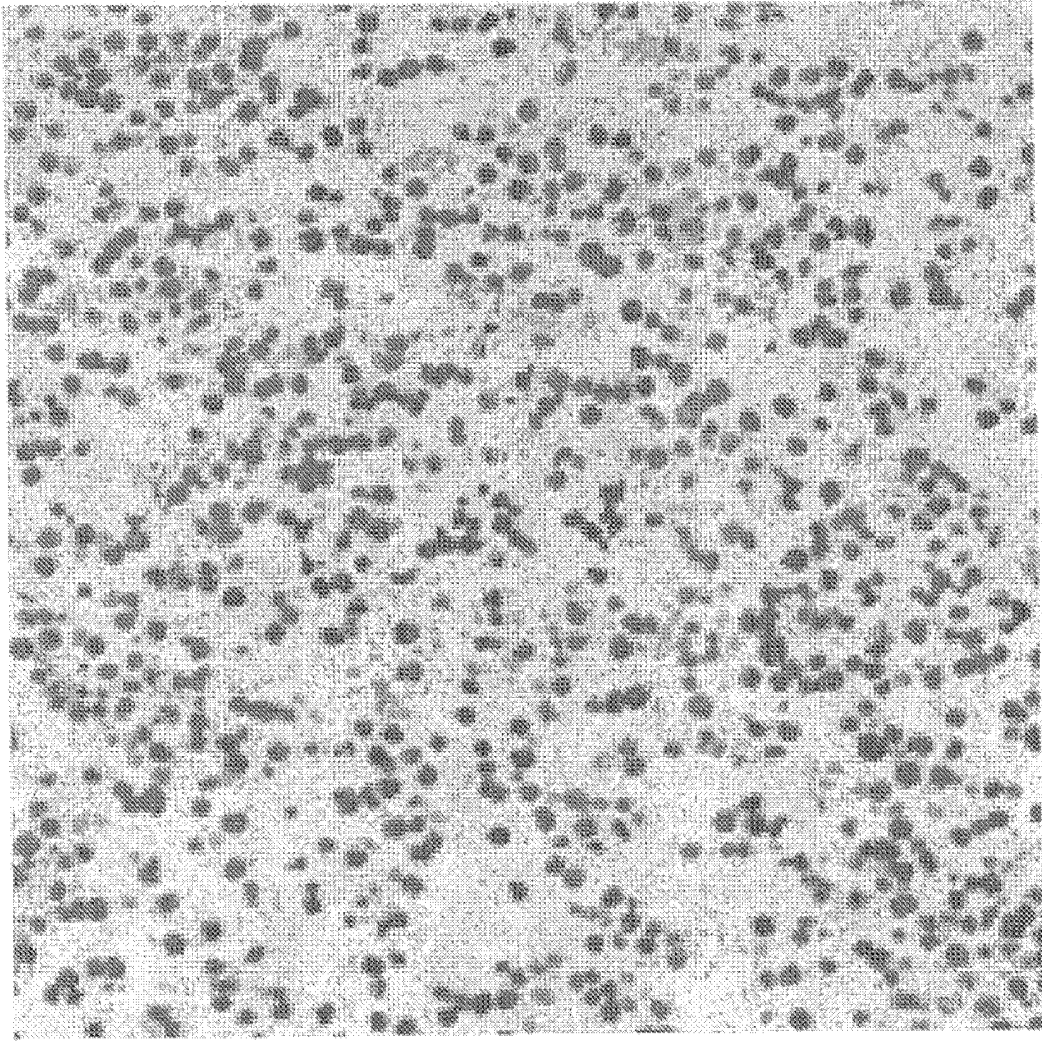


图3

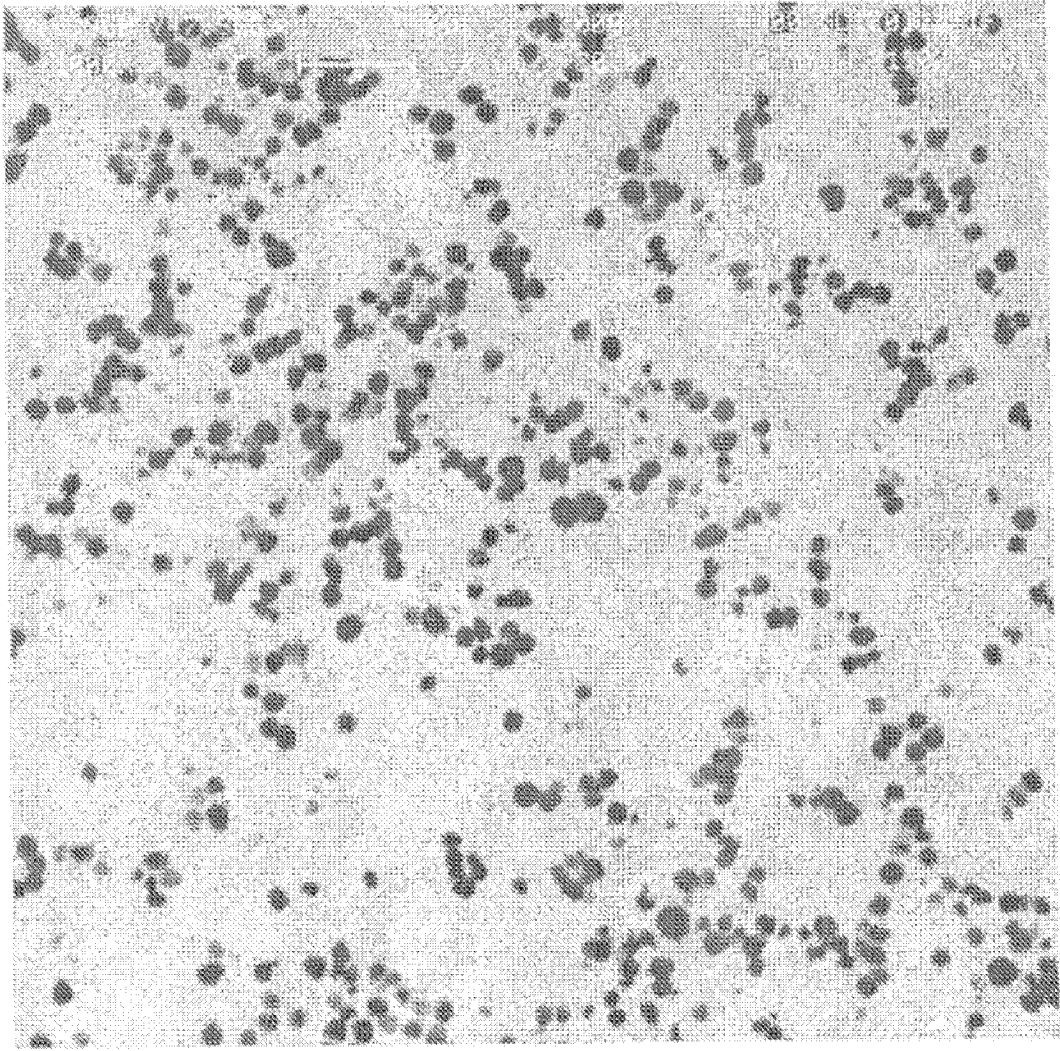


图4

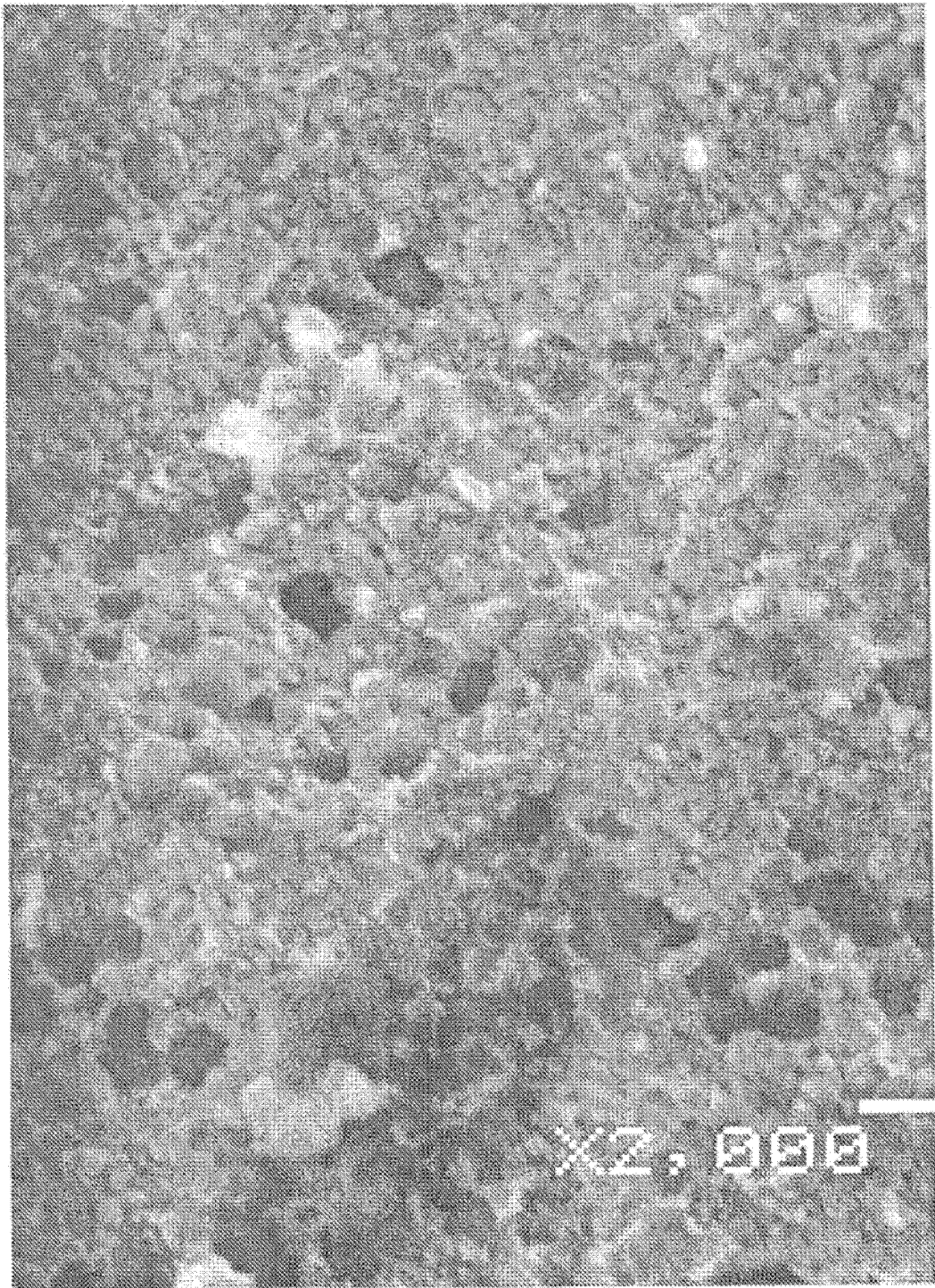


图5

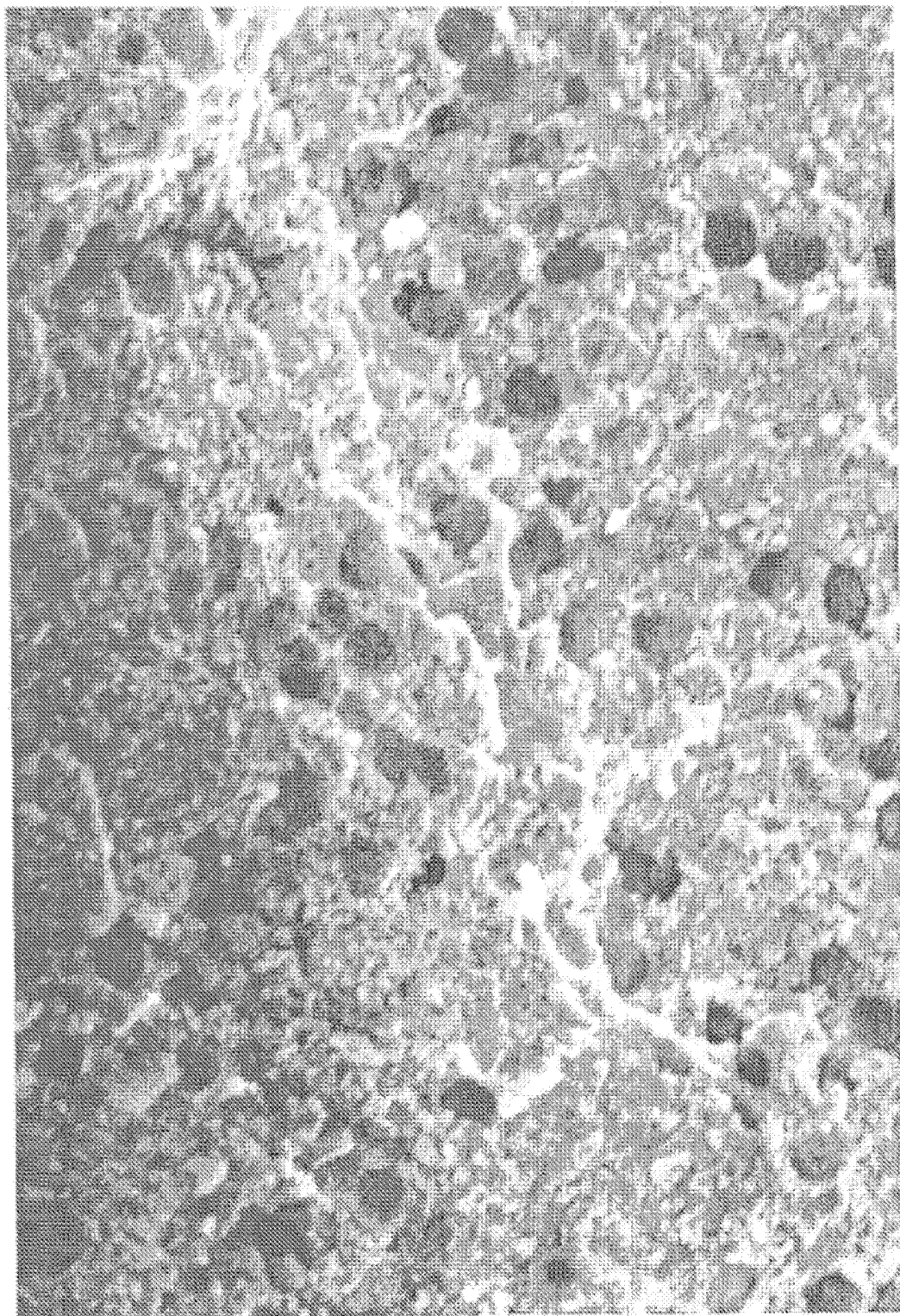


图6

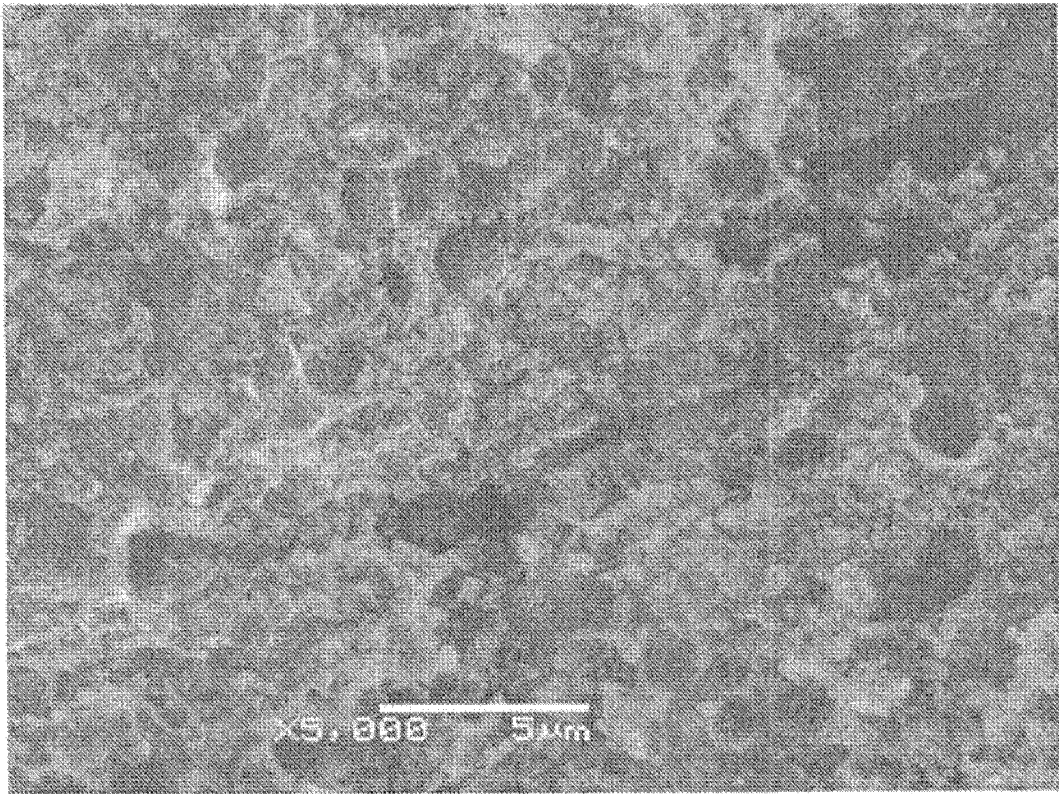


图7

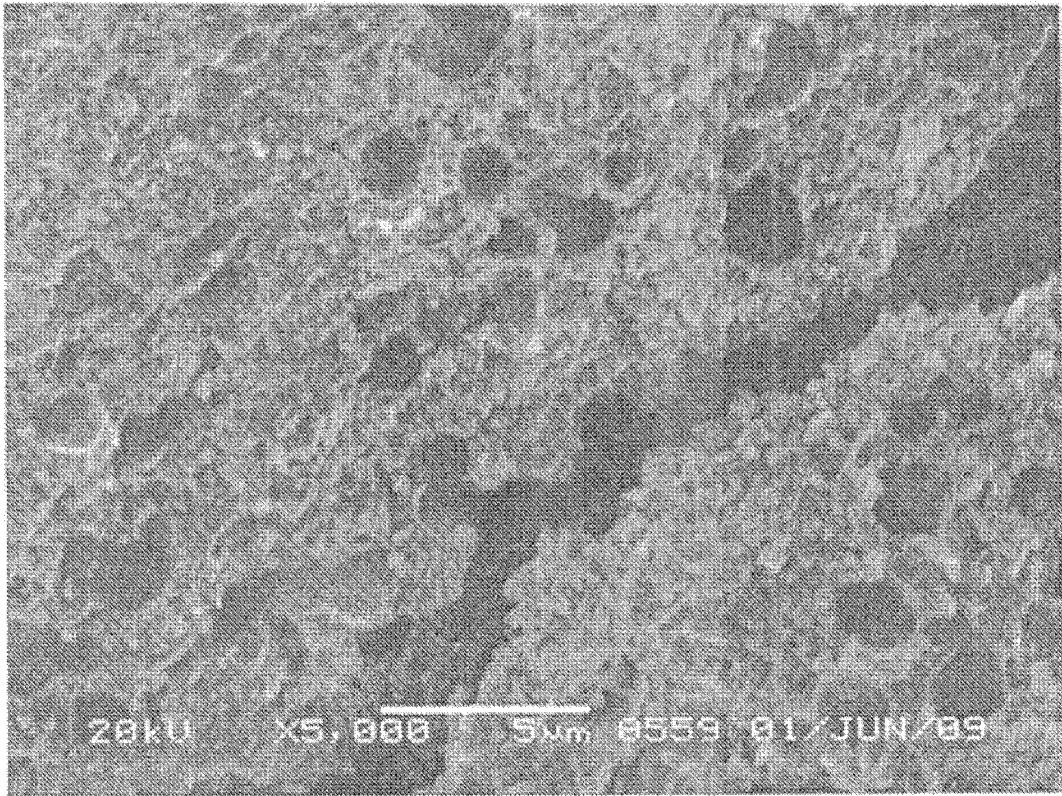


图8