

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4343271号
(P4343271)

(45) 発行日 平成21年10月14日 (2009.10.14)

(24) 登録日 平成21年7月17日 (2009.7.17)

(51) Int. Cl.	F I
C O 4 B 37/00 (2006.01)	C O 4 B 37/00 C
C O 4 B 41/87 (2006.01)	C O 4 B 41/87 H
C O 4 B 35/52 (2006.01)	C O 4 B 35/52 Z
B 2 8 B 3/12 (2006.01)	B 2 8 B 3/12
B 2 4 D 3/00 (2006.01)	B 2 4 D 3/00 3 1 O A
請求項の数 11 (全 14 頁) 最終頁に続く	

(21) 出願番号	特願平9-511447	(73) 特許権者	スミス インターナショナル, インコーポレイティド
(86) (22) 出願日	平成8年9月9日 (1996.9.9)		アメリカ合衆国, テキサス 77032, ヒューストン, ハーディー ストリート 16740
(65) 公表番号	特表平11-512375	(74) 代理人	弁理士 石田 敬
(43) 公表日	平成11年10月26日 (1999.10.26)		
(86) 国際出願番号	PCT/US1996/014476	(74) 代理人	弁理士 吉田 維夫
(87) 国際公開番号	W01997/009174	(74) 代理人	弁理士 戸田 利雄
(87) 国際公開日	平成9年3月13日 (1997.3.13)	(74) 代理人	弁理士 西山 雅也
審査請求日	平成15年9月9日 (2003.9.9)		
(31) 優先権主張番号	60/003, 466		
(32) 優先日	平成7年9月8日 (1995.9.8)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		
(31) 優先権主張番号	08/568, 276		
(32) 優先日	平成7年12月6日 (1995.12.6)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 超硬材料の多結晶層を形成する方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

焼結金属炭化物基材に隣接させて、超硬粒子と有機バインダーを含む高剪断圧密材料であって、該高剪断圧密材料中で粒子に丸みをつけるための複数ローラプロセスによって作成された高剪断圧密材料の層を配置し、

950 を超える温度に加熱して有機バインダーを除去し、それにより、超硬材料の層を残存させ、

焼結金属炭化物基材に結合した多結晶超硬層を作成するため、高温高压装置の中で超硬材料層と金属炭化物基材を処理する、

各工程を含む、多結晶超硬材料の製造方法。

【請求項 2】

加熱工程が、層を 1025 の温度に加熱することを含む請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

焼結金属炭化物基材に隣接させて、超硬粒子と有機バインダーを含む高剪断圧密材料であって、該高剪断圧密材料中で粒子に丸みをつけるための複数ローラプロセスによって作成された高剪断圧密材料の層を配置し、

500 の温度に加熱し、500 の温度に 2 時間保持し、次いで少なくとも 950 の温度まで加熱して有機バインダーを除去し、それにより超硬材料の層を残存させ、

焼結金属炭化物基材に結合した多結晶超硬層を作成するため、高温高压装置の中で超硬材料層と金属炭化物基材を処理する、

各工程を含む多結晶超硬材料の製造方法。

【請求項 4】

有機バインダーと超硬材料粒子を混合し、シートを作成するため、その混合されたバインダーと粒子に、粒子に丸みをつけるのに十分な剪断を与える複数ローラプロセスにおいてロール処理を施し、狭い幅のストリップを作成するため、シートをスリットし、新たな横断面の成形体を作成するため、そのストリップにロール処理を施し、その新たな成形体を、焼結金属炭化物基材の溝の中に入れる、各工程を含む多結晶超硬材料の製造方法。

【請求項 5】

超硬粒子と有機バインダーを含む高剪断圧密材料の層を作成し、その高剪断圧密材料の層は、高剪断圧密材料の粒子に丸みをつけるのに十分な剪断を与える複数ローラプロセスによって作成され、有機バインダーを除去するために加熱し、それによって、超硬材料層を残存させ、多結晶超硬層を作成するため、高温高压装置で超硬粒子層を処理する、各工程を含む、金属炭化物基材に結合された多結晶超硬材料層を製造する方法。

【請求項 6】

多結晶超硬層と金属炭化物基材の間に、超硬材料と金属炭化物粒子を含む遷移層を作成するため、第 1 の高剪断圧密材料層と金属炭化物基材の間に、超硬粒子、金属炭化物粒子、及び有機バインダーを含む高剪断圧密材料の第 2 層を作成することをさらに含む請求項 5 に記載の方法。

【請求項 7】

有機バインダーと超硬材料粒子を混合し、シートを作成するため、その混合されたバインダーと粒子に複数ローラプロセスにおいてロール処理を施し、狭い幅のストリップを作成するため、シートをスリットし、焼結金属炭化物基材の溝にストリップを入れる、各工程を含む請求項 5 に記載の方法。

【請求項 8】

超硬材料の粒子に丸みをつけ、ダイヤモンドではない炭素を層全体に分布して含む丸みをつけられた超硬粒子の層を作成し、多結晶超硬層を作成するため、高温高压装置で超硬粒子層を処理する、各工程を含む、多結晶超硬材料層を製造する方法。

【請求項 9】

超硬材料の粒子が炭素でコーティングされている請求項 8 に記載の方法。

【請求項 10】

多重モードの平均粒子サイズ分布を有する丸みをつけられた超硬粒子の混合物で層を作成する工程を含む請求項 8 に記載の方法。

【請求項 11】

複数ローラーの高剪断圧密プロセスにおいて超硬粒子を有機バインダーとともにロール処理に供し、且つ高温でバインダーを分解させて層の中に残存炭素を残留させることにより、層の全体にわたって炭素を分布させる工程を含む請求項 8 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

発明の分野

本発明は、広くは、多結晶ダイヤモンド複合体に関する。

より詳しくは、本発明は、従来技術で知られる複合体を大きく改良した多結晶ダイヤモンド (PCD) 又は立方晶窒化ホウ素 (PCBN) 複合体の製造方法に関する。本方法は、高い剪断圧密技術と高温高压処理を併用し、高強度の密着性複合体を製造する。

背景

焼結されて焼結炭化物基材に結合された超硬粒子からなる多結晶ダイヤモンド複合体は、

10

20

30

40

50

切削工具やドリルビットカッターなどの工業的によく知られた用途を有する。最も多く市販されている多結晶ダイヤモンド又は立方晶窒化ホウ素複合体は、米国特許第 3 7 4 5 6 2 3 号の教示にしたがって製造され、例えば、割合に少量の超硬粒子が、焼結炭化タングステン基材の上に薄い層（約 0 . 5 ~ 1 . 3 mm）として焼結される。

一般的に言って、複合体の製造プロセスは、炭化タングステン粒子がコバルトを用いて互いに焼結された焼結炭化タングステン体を使用する。炭化物体は、ダイヤモンド粒子層に隣接して配置され、この組み合わせが、ダイヤモンドが熱力学的に安定な圧力と高温に曝される。これにより、焼結炭化タングステンの表面上で多結晶ダイヤモンドの再結晶と生成が起きる。ダイヤモンド結晶の層は、炭化タングステン粒子及び / 又は少量のコバルトを含むことがある。コバルトは、多結晶ダイヤモンドの生成を促進し、ダイヤモンドの層に存在しなくしも、コバルトは焼結炭化タングステン基材から侵入することができる。

この方法は多くの用途に満足できるが、より高い耐衝撃性、均一性、製造容易性を複合体に提供することは常に望まれている。また、多結晶ダイヤモンド層を形成するのに実施できるその方法は、その層を非平面に配置する場合、困難である。

本発明は、高圧・高温技術を併用した本願では「高剪断圧密」と称する技術とプロセスを用いて多結晶ダイヤモンド複合体を製造する方法に関する。高圧高温プロセスとは、ダイヤモンド又は立方晶窒化ホウ素が熱力学的に安定な十分に高い圧力と温度で処理することを言う。このプロセスは、場合により、超高圧プレスで行われることを指称する。圧力は一般に 6 5 キロバール以上であり、温度は 2 0 0 0 を上回ることがある。このプロセス部分は一般的である。

プロセスの一部は「テープキャストリング」として知られているものに共通する。テープキャストリングは、セラミックコーティング、基板、多層構造を形成するためにエレクトロニクス工業で最も慣用されている。高圧高温のダイヤモンドテープ注型プロセスを用い、金属炭化物基材の上の予備成形された平面又は非平面に薄い多結晶ダイヤモンド層を直接結合させるプロセスは、米国特許出願第 0 8 / 0 2 6 8 9 0 号に記載されている。

このプロセスにおいて、微細なセラミック又はサーメット粉末が消失性有機バインダーと混合される。この混合物は、最適な粘度まで混合・粉碎され、次いで所望の厚さのシート（テープ）に注型又は圧延される。テープが乾燥され、水又は有機溶媒が除去される。乾燥後のテープは可撓性があり、この状態で取り扱われて、消失性バインダーを用いて対応する基材の形状の一致させるに必要な形状に切断するのに十分な強度がある。テープ / 基材のアセンブリーは、最初に、消失性接着剤及び / 又はバインダー材料を逃散させるのに十分な高温まで真空炉の中で加熱される。次いでその温度が、セラミック又はサーメット粉末が互いに及び / 又は基材に融合するレベルまで高められ、それにより、基材に結合した非常に均一な連続的セラミック又はサーメットコーティングが生成する。

改良された耐衝撃性や靱性、耐磨耗性、均一性、製造容易性を備えた多結晶ダイヤモンド又は立方晶窒化ホウ素複合体を提供することが望まれている。

発明の要旨

本発明は、焼結金属炭化物基材に結合した多結晶超硬層を形成する改良された方法を提供する。ダイヤモンド又は立方晶窒化ホウ素を含む緻密な高剪断圧密材料の層が、金属炭化物基材に隣接して配置される。超硬材料の粒子は、高い剪断圧密のおかげで角張っているのではなく丸みがついている。高剪断圧密材料の中の揮発物は、例えば 9 5 0 の高温で分解し、炭化物基材上の超硬材料粒子の層の中に残留炭素を残存させる。この基材と層のアセンブリーは、次いで高温高圧に曝され、それにより、超硬粒子が互いに焼結し、金属炭化物基材に結合した多結晶超硬層が生成する。また、高剪断圧密材料の層は、層の全体にわたって均一に分配された大きめの粒子と小さめの粒子を含む粒子サイズ分布を特徴とする。

【図面の簡単な説明】

図 1 は、高剪断圧密材料のシートの横断面図である。

図 2 は、図 3 に示された本発明の態様を作成するのに使用された構成部分の部分的な分解組立図である。

10

20

30

40

50

図 3 は、本発明によって得られたロックビットインサートの横断面図である。

図 4 は、図 2 のアセンブリーに使用された高剪断圧密材料のプレフォームの平面図である。

図 5 は、高剪断圧密材料を作成するために使用された超硬材料の粒子サイズ分布のグラフである。

図 6 は、高剪断圧密材料シートに成形された後の超硬材料の粒子サイズ分布のグラフである。

図 7 は、高剪断圧密材料シートの作成の際の過剰な素練りの後の、超硬材料の粒子サイズ分布のグラフである。

図 8 は、端部に多結晶ダイヤモンド層を有するロックビットインサートの縦断面図である。

詳細な説明

図 1 は、文献「Ragan Technologies, 11696 Sorrento Valley Road, Suite D, San Diego, California 921121」にしたがって得られた高剪断圧密材料 20 のシートである。高剪断圧密材料は、ダイヤモンド又は立方晶窒化ホウ素のような超硬材料の粒子、及びポリプロピレンカーボネートのような有機バインダー（及び場合によりメチルエチルケトン（MEK）のような残存溶媒）を含んでなる。高剪断圧密材料のシートは、多数ローラープロセスで調製される。例えば、多数ローラーの高剪断圧密プロセスにおける第 1 ローラー処理は、厚さ約 0.25 mm のシートを作成する。次いでこのシートは、それ自身に重ねられて 2 回目のローラー処理に供され、厚さ約 0.45 mm のシートを作成する。このシートは、多層の厚さを有するように、折り曲げられ又は切断されて重ねられる。

この圧密プロセスは、テープに高剪断を生じさせ、超硬粒子の広範囲な素練り（mastication）をもたらし、それらを割らずにコーナーやエッジを欠落させ、割合に小さい体積の粒子をその場所で生成させる。また、このプロセスは、粒子の徹底した混合をもたらし、高剪断圧密材料の全体にわたって大きめの粒子と小さめの粒子の均一な分布を生じさせる。この破壊は、粒子の実質的な数を増やすことなく、粒子に丸みをつける。

また、ローラー処理プロセスの間の高剪断は、高密度のシート、即ち、約 $2.5 \sim 2.7 \text{ g/cm}^3$ 、好ましくは約 $2.6 \pm 0.05 \text{ g/cm}^3$ のシートを生成する。この密度は、約 80 重量%のダイヤモンド結晶と 20 重量%の有機バインダーを有するシートとして特徴づけられる。場合により、シート中に炭化タングステン粒子及び/又はコバルトを含めることが望ましい。また、場合により、「ドレープ適性（drapability）」を高めるため、シート中により高い割合のバインダーとより低い割合のダイヤモンド粒子が存在してもよい。シートの所望の密度は比例的に調節され、対応したシートが得られる。

高剪断圧密材料のシートは、高いグリーン密度を特徴とし、加熱時の低い収縮をもたらす。例えば、平坦な表面の基材に使用されるシートは、理論密度の約 70% の密度を有する。ローラープロセスによって得られるシートの高い密度と粒子の均一な分布は、予備焼結の加熱工程時の少ない収縮と、非常に均一な粒子分布を有する予備焼結後の超硬層を生じさせ易く、これが、高圧高温プロセスで得られる結果を改良する。

図 2 は、多結晶ダイヤモンド複合物品を製造するために使用される構成部分の分解図であり、この場合、ロックビット用のインサートである。このようなインサートは、ロックビットインサートに通常使用されるいろいろな一般的な形状を有する焼結炭化タングステン体 21 を備える。このプロセスを説明するのに適当な例としての代表的なインサートは、半球形の端部 22 を備えた円筒体を有する。本発明の実施によって得られる「改良されたインサート」は、半球端部の上に多結晶ダイヤモンドの層を有する。

改良されたインサートは、インサートの形状に対応する内側形状を有するカップ 23 の中で作成される。このカップのキャップ 24 は、一般に、ニオブその他の耐熱材料からなる。カップは、カップの外側に対応するキャピティを有する一時的なダイ又はジグ 26 の中に配置される。ダイヤモンド結晶などを含む高剪断圧密シートの 1 枚以上の層 27 が、カップの半球状端部の中に配置される。具体的には、カップは層を成形する型として役立つ。

このような層の各々は、高剪断圧密材料のシートを切断したプレフォームを含んでなる。

10

20

30

40

50

インサートの半球状端部にフィットする図4に示したような例示のプレフォームは、周囲から中心の方に延びる4つのほぼV形のノッチ28を有する円形ディスクである。ノッチは、過度に折り曲げたり皺や二重の厚さを生じさせずに、平坦なプレフォームを曲げて半球形のカップの中に入れることを可能にさせる。

次に、インサート、又はインサートと同じ形状を有するパンチがカップの中に押し込められ、高剪断圧密材料の層を滑らかにし、カップの端部で実質的に均一な厚さにする。軸対称のインサートなどを作成する場合、高剪断圧密材料を滑らかにするのを助長するため、このようなパンチを回転させてもよい。多層の高剪断圧密材料がカップの中で用いられる場合、それらは1枚ずつ導入し、個々に滑らかにすることが好ましい。カップの中で材料の増加した厚さに対応するため、順次の層に対して若干異なるパンチ形状が使用されてもよい。

10

材料が滑らかにされた後、インサート体がカップの中に入れられ（平滑化のために既に存在していなければ）、ダイ26からカップが取り出される。

次いで高剪断圧密材料中の有機バインダーが除去され、ダイヤモンド結晶がカップの中に残される。好ましくは、有機材料は、インサートがカップの中に入れられた後に除去されるが、そうではなくて、インサートがカップの中に入れられる前に有機材料が除去されてもよい。

1枚以上の高剪断圧密層中の有機材料は、そのアセンブリーを約1025の温度に真空中で加熱することにより「脱脂」される。加熱は、アルゴンやアンモニアのような不活性又は還元性ガスの中で行われてもよい。後者は、インサートその他の物体に施される超硬材料が立方晶窒化ホウ素の場合に有益である。

20

高剪断圧密材料から有機バインダーを除去する一般的な脱脂プロセスは、300～600のレベルの温度に加熱することである。驚くべきことに、少なくとも950の温度に加熱することにより、高温プロセスによる顕著に高められた結果が得られることが見出されている。この理由は完全には分かっていないが、改良された結果は、バインダー材料の熱分解と残存炭素による脱酸素によるものと考えられる。

超硬粒子を含む高剪断圧密材料を前処理するための温度は950以上が好ましい。例えば、950の真空中で数時間加熱するのがダイヤモンド含有材料にとって適切である。

1025の温度でのより短い時間もまた良好な結果を与える。立方晶窒化ホウ素にはより高い温度が使用されてよく、立方晶窒化ホウ素の化学量論を維持して表面酸素を除去するのに、立方晶窒化ホウ素をアンモニア中で加熱することが望ましいことがある。また、加熱速度が問題になり得ることが経験されており、低い加熱速度が望ましいことがある。バインダー中の揮発性物質の蒸発が、高い加熱速度で微細な「ふくれ(blistering)」を生じさせ得ると考えられる。脱脂中に発生する揮発物が高剪断圧密材料が容易に逃散せず、離層を生じさせることもある。約5/分の加熱速度に比較すると、約2/分の加熱速度で顕著な改良結果が得られる。

30

代表的な脱脂サイクル、即ち、加熱によるシート材料からのバインダーの除去は、500まで2/分の加熱速度を有する。温度は500で2時間保持される。次いで5/分以下の加熱速度で950まで加熱が再開される。温度が950で6時間保持され、次いで2/分で降温される。

40

この加熱と約500の温度での保持は通常の脱脂と同様である。バインダー中の有機材料の分解が、超硬材料粒子の層の中を通る分解生成物の逃散速度よりも速くないように、遅い加熱が望ましい。そうしなければ離層が生じることがある。

脱脂の後、高剪断圧密プロセスの前又は途中に生じた酸化物を還元させるため、超硬材料の層がかなり高い温度まで加熱される。酸化物の還元は、有機バインダー材料の分解によって生じた粒子上の残存炭素によって促進される。ダイヤモンドについて、少なくとも950の温度が重要である。立方晶窒化ホウ素についてはより高い温度が使用されることができ、立方晶窒化ホウ素粒子の上の炭素が同様に脱酸素を促進させる。

有機バインダーが高剪断圧密材料から除去され後、耐熱金属のキャップ24が、カップ23の周りと開口端部の上に配置される。キャップの内側は、カップの外側にかなりぴったりと

50

フィットする。次いでこのアセンブリーはダイに通し、キャップをカップの外側にきつくかみ合わせる「スエージ加工」を施し、得られた「カン（can）」の内側の焼結炭化物体とダイヤモンド結晶層を有効にシールする。こうしたアセンブリーは、塩で囲まれたグラファイトスリーブのヒーターの中に配置され、そのヒーターは、パイロフィライト又は同様な材料のブロックの中に配置される。これは、端部に多結晶ダイヤモンド層を備えた改良形インサートを作成するため、高圧高温プレスの中に配置される通常のアセンブリーである。

炭化物体とダイヤモンド粒子層を有するアセンブリーは、超高圧プレスの中に配置され、35キロバールを上回る65キロバールにも及ぶダイヤモンドが熱力学的に安定な圧力まで加圧される。このような高圧を維持しながら、プレスの中の材料は、多結晶ダイヤモンドが生成するまでの短い時間で高温に加熱される。この加熱サイクルの間、ダイヤモンド粒子混合物の中に含められた又は焼結炭化タングステンから染み出たコバルトがダイヤモンド材料の中に存在する。多結晶ダイヤモンドが生成して粒成長するため、炭素が物質移動する。液体コバルト相の中の炭素の溶解は、多結晶ダイヤモンドのこうした再結晶と団結を促進する。

プレスの後、金属カンが、完成したインサートからはぎ取られる。インサートの外側の円筒状表面は、一般に、ロックビットに装入するのに適する正確な仕上まで研磨される。

バインダーの熱分解による残存炭素は、ダイヤモンド結晶の表面上に残ると考えられる。これは、アモルファス炭素、グラファイト、あるいは、超高圧プレスの中より低い温度と圧力で安定なその他の低温型のこともある。ラマン分光分析はグラファイトのピークを明示し、有機バインダーの加熱によって生じた炭素が少なくとも部分的にグラファイトの形態であることを示した。このような炭素は非常に微細に分割され、コバルト相の中に容易に溶解することができる。コバルト相の中に炭素が容易に溶解することは、多結晶ダイヤモンドの再結晶と生成を促進すると考えられる。ダイヤモンド結晶のまとまりの中でその場所で残留炭素が生成することは、アモルファス炭素をダイヤモンド結晶に単に混合することが同じ結果を与えないことが示されているため、重要であると判断される。

高剪断圧密材料について良好な結果を得るためのもう1つの因子は、高剪断圧密材料中のダイヤモンド結晶の粒子サイズ分布に関係する。また、粒子形状も関係する。

ロックビットインサートを作成するための、有機バインダー中に超硬粒子を有するシート材料を使用するいくつかの従来の検討は、テープ注型材料を調製するのに別なプロセスを採用した。そのプロセスによると、使用されるバインダーと粒子は、有機系又は水系溶媒の中に溶解・懸濁される。その材料のスラリーが平らな表面上に配置され、均一な厚さを得るように圧延される。得られたシートは穏やかに加熱され、殆どの溶媒を除去し、それによって、テープ注型材料シートを作成する。このプロセスによって調製されたシートは、ロックビットインサートを作成するのに満足できることが実証されていない。

ここで、本発明によると、多数ローラープロセスによってシート材料が作成され、回転するロールの間を材料が通るときに、かなりの剪断と素練りに供される。このシートの高剪断圧密は、ダイヤモンド結晶を互いに磨耗させ、それによって粒子サイズをある程度小さくさせる。有機バインダー相によって与えられる潤滑と懸濁は、ダイヤモンド結晶の均一な処理のための、層の厚さの本質的に全体に及ぶ高い剪断に寄与すると考えられる。

粒子相互の研磨は、結晶の劈開やコーナーとエッジの欠落などの破壊をもたらし、高剪断圧密シートの高剪断プロセスの結果、大きめの粒子は排除される。低い表面エネルギーを有する角張った粒子を生成する劈開をさせずに等軸又は丸みのある粒子を生成させるため、コーナーやエッジを壊す素練りをある程度制限するのが望ましい場合があることも見出されている。

また、多重モードの粒子サイズ分布が、多結晶ダイヤモンドの作成に使用されるシートに望ましい。例えば、粒子が全て同じサイズではなくて、2つ以上の異なる粒子サイズが存在すると粉末混合物中の充填密度が高いことが知られている。この原理は、異なるサイズの球を考えることによってイメージすることができる。例えば、ある体積がサッカーボールで満たされると、充填される仕方によらずボール間に空隙スペースが存在するため、あ

10

20

30

40

50

る最大密度を有するはずである。次にサッカーボールで満たされた体積にビー球を追加すると、その空隙スペースの一部がこれらの小球で占有され、その体積の中の合計の充填密度が高くなることが理解できる。2モードのサッカーボールとビー球よりも、3モードの粒子サイズ分布によると、さらに高い充填密度が得られる。

この理由により、不均一な粒子サイズ分布を用いてシート材料の作成を始めることが望ましい。

図5は、粒子サイズの関数としての所与の粒子サイズの微分体積のグラフである。これは対数線形プロットであり、粒子サイズは対数尺度でプロットされている。具体的には、この曲線は、粒子サイズの関数として所与のサイズ以下の粒子の全体積のグラフ上の勾配を表す。

出発となる混合物を調整するため、3つの異なる粒子サイズが使用された。粒子の1つの部分は約12 μm の平均粒子サイズを有し、もう1つの部分は約27 μm の平均粒子サイズを有し、最大部分は約36 μm の平均粒子サイズを有した。この3モードの混合物を作成するのに使用したダイヤモンド粉末の平均サイズの範囲は、上記の平均サイズを有する粒子の混合物を含んでなり、実際の粒子サイズは平均の周りにベル形の分布を示し、一般に、微粒子の延びた「尾」を有する。

この混合物は、高剪断圧密シートにする前は、図5に示した粒子サイズ分布を有した。この材料の10体積%は12.9 μm である。言い換えると、ダイヤモンド粉末の10体積%が直径で12.9 μm までの粒子と表現される。

最初の出発粉末に有機バインダーと溶媒を加え、均一な分散系を作成した。殆どの溶媒を除去し、ドライなペーストにした。有機固形分に対するダイヤモンド粉末の割合は、約80%のダイヤモンドと約20%の有機バインダーであった。次いで乾燥した材料を多数ロールプロセスで素練りし、厚さ10ミル(0.25 mm)のシートを作成した。次いでシートの多層を重ね、多数ロールプロセスで再度素練りし、厚さ30ミル(0.75 mm)を有するシートを作成した。これにより、図6に示した粒子サイズ分布が得られた(図5と図6を比較すると、縦のスケールが2つのグラフで異なることが認められる。)。

図5と図6より、粒子サイズの元のピークが、処理の後でも位置が本質的に変わらずに維持されることが分かる。このことは、粒子の割れが殆どないことを示す。他方で、微粒子の割合にかなりの増加があり、コーナーとエッジが大きめの粒子から欠け落ち、それによって、大きめの粒子がより丸みを有することを示唆している。この考察は電子顕微鏡写真の評価によって確かめられる。また、処理後の材料の10%が12.9 μm より8.21 μm に減少したことから、微粒子のかなりの増加が認められる。

図7は、過度の高剪断圧密に供されたダイヤモンド粉末サンプルの粒子サイズ分布のもう1つのグラフである。この場合、粒子サイズの元のピーク(図5のそれと同様)は、かなりの程度で除去されている。この粒子サイズ分布は、例えば、図6に示した単調に変化する粒子サイズ分布に比較し、極めて「ギザギザ(ragged)」である。これらのデータは、過度の素練りによる粒子の認識可能な砕けや割れを示唆する。得られた粒子は、丸くなくて角張っている。このような過度の高剪断圧密は、得られる多結晶ダイヤモンド層の満足性が劣るため、避けることが好ましい。丸みをつけられた粒子は、最終的な多結晶ダイヤモンドの中の少ない空隙体積に結びつくと考えられる。

また、図7において、平均粒子サイズが割れによってかなり変化したことが認められる。このことは、高剪断圧密の後に元の混合物の平均粒子サイズがほぼ保たれる図6と対比されることができる。即ち、満足できるレベルの高剪断圧密は、平均粒子サイズをそれ程変化させずに粒子に丸みをつける場合であると考えられる。

満足できて過度ではない高剪断圧密のレベルは、元の粒子サイズ、元の粒子サイズ分布、バインダーに対するダイヤモンドの割合のような因子によって決まる。最良な結果は、粒子がそれ程の砕けや割れを生じることなく十分に丸みをつけられた場合に得られる。得られるシートの密度は、高められた圧密とともに増加するため、密度は、所望の程度の圧密化の便利な尺度として役立つことができる。前述のように、80%のダイヤモンドと20%のバインダーを含んでなるシートの密度又は比重は約2.6 \pm 0.05 g/cm³であ

10

20

30

40

50

ることが好ましい。等価な密度がその他のシート組成物についても見出されることができ
る。また、等価な密度は、超硬材料がダイヤモンドではなくて立方晶窒化ホウ素の場合に
相違する。

多結晶ダイヤモンドを作成するために、いろいろなサイズのダイヤモンド結晶を焼結させ
る場合、熱力学的駆動力は、基本的に、混合物の表面エネルギーの低下である。このこと
は、単位体積あたりの表面エネルギーが大きい結晶よりも大きい小ダイヤモンド粒子が溶
解し、次いで大きい結晶の上にダイヤモンド形態の炭素が再堆積することによって達成さ
れる。ダイヤモンド粒子の上の炭素原子の化学的ポテンシャルは粒子径の関数であるため
、小さい粒子は溶解を継続し、大きい粒子の方に移動する。径が小さい程、粒子上の炭素
原子の表面の化学的ポテンシャルは大きい。この反対に、平坦な表面を有する大きい粒子
は、径が無限であるため、最少限の炭素原子の化学的ポテンシャルを有する。小さい粒子
から大きい結晶の上に炭素原子が濃縮されることは、系の全エネルギーを最少の方向に減
少させる。

最初に成長したときのダイヤモンド結晶は、一般に、平らな表面を有し、このため、表面
上の炭素活性は最少限である。これに対し、ダイヤモンド結晶が高剪断圧密シートの作成
の際に粉碎される又は高い剪断に供されると、一部のダイヤモンド結晶は、コーナーやエ
ッジが欠け落ちて何らかの丸みのある表面を取得する。あるものは平らな割れ面を有する
こともある。有機材料を使用するシートの高剪断ロール処理は、結晶をシートの中に結合
させるだけでなく、ある程度の潤滑を与え、このため結晶が割れず、コーナーやエッジが
欠け落ち、粒子を丸い形状に近づける。処理された結晶は、最初に成長したときのダイ
ヤモンド結晶よりも表面がより活性で、多結晶ダイヤモンドになり易いと考えられる。

粒子に丸みをつけることは、他の方法によって達成されることもできる。例えば、ダイ
ヤモンド粉末の僅かな酸化は、コーナーやエッジが平らな面よりも高い表面エネルギーを有
するため、粒子に丸みをつける。また、高温で十分にダイヤモンドを加熱すると、一部の
ダイヤモンドをグラファイト化させることができる。このことは、同じ理由で先ずコー
ナーやエッジに生じる。等軸ダイヤモンド粒子を作成するこれらの方法を用いると、最適充
填密度のための小さな粒子は生成せず、既に存在していたとしても実際にはそのものが酸
化される。即ち、高い充填密度のための多数モードの粒子サイズ分布を得るには、大きい
粒子と小さい粒子の混合物が使用されることができ。高剪断圧密によって、丸みをつけ
られた粒子と、コーナーやエッジからの小さめの粒子を生成させることが好ましく、とり
わけこの方法が超硬材料の層の中に残存炭素をその場所で生成させるからである。

上記のように、有機バインダーの分解によってダイヤモンド結晶のまとまりの中に残留炭
素を生成させることは、多結晶ダイヤモンドの良好な再結晶と生成のための高い表面エネ
ルギーもまた提供する。また、炭素は超硬材料の脱酸素を助長する。

また、超硬材料の脱酸素を促進させるための炭素は、化学蒸着その他の炭素を生成させる
公知技術により、粒子を炭素でコーティングすることにより導入されることができ。ま
た、メタンやエタンのような含炭素蒸気に水素やアンモニアのような還元性ガスを混合し
、脱酸素を促進する炭素を提供することも可能である。ダイヤモンド結晶を脱酸素する
とき、ダイヤモンド粉末中のコバルトや炭化タングステン上に生成した酸素が脱酸素され
ることが認められている。コバルトと炭化タングstenは、高剪断圧密材料のシートを作成
する前に、粉末をボールミル処理をするプロセスにおける摩擦によってダイヤモンド粉末
の中に導入される。また、一部のコバルトと炭化タングstenは、高剪断圧密材料を作成
する多数ロール処理プロセスにおいてローラーによって取り出されることがある。

本願で記載のような高剪断圧密材料を使用するロックビットインサートを作成する技術は
、遷移層を使用するインサートに特に適する。このようなインサートにおいて、図8に示
したように、多結晶ダイヤモンド32の最も外側の層である丸い焼結炭化タングsten体31
が存在する。遷移層33は、最も外側の多結晶ダイヤモンド層と焼結炭化タングsten体の
間にある。このような構造において、最も外側の層は、実質的に全て多結晶ダイヤモンド
であり、焼結プロセスからの一部の残存コバルトが残る。

遷移層は、ダイヤモンド結晶と炭化タングstenの混合物から出発し、これは焼結すると

10

20

30

40

50

、その中に分配された炭化タングステンと残存コバルトを含む多結晶ダイヤモンドが生成する。遷移層の組成は、完全にダイヤモンドである外側層と完全に炭化タングステンである物体の中間であるため、中間の熱膨張率と弾性率を有する。これらの特性は、層の間の応力を減らし、ロックピットの使用の間の衝撃荷重下でのスポーリングをインサートが受けにくくする。例示の態様において、インサートは1つの遷移層33を有する。所望により、2つ以上の遷移層が使用され、最も外側の多結晶ダイヤモンドと最も内側の焼結炭化タングステンの間の組成をより徐々に変化させることができる。

高剪断圧密プロセスは、このような遷移層を有するインサートを作成するのに特に適する。いろいろな組成を有する高剪断圧密シートは上記のようにして作成される。インサートを作成するためにカップの中に配置された第1層は、有機バインダー中の実質的に全てが

10

ダイヤモンドであり、カップの中に配置された次のシートは、ダイヤモンド結晶と炭化タングステン粒子の混合物を含んでなる。この技術は、実質的に均一な厚さのシートを作成し、隣接した多層の間に滑らかな境界を与える。

高剪断圧密シート材料の重要な特徴は、凸形に湾曲した基材の上にシートをもたれ掛けさせ得ることである。これを相補するのは、凹形に湾曲したカップに、シートがスムーズに変形し得ることである。前述のように、バインダーの比率を割合に多く使用することは、シートをこのようなドレープ適性にさせ易い。また、シートを軟化させるため、バインダーと可塑剤の混合物を使用してドレープ適性を高めることもできる。また、割合に薄いシートはよりドレープ適性になり易い。即ち、適切な曲面を有する層を作成するためには、十分に可塑化されたバインダーと薄いシートが望ましい。厚いシートに代えて複数の薄いシートを使用することにより、非常に良好な結果が得られる。

20

平らな面についても、所望の厚さに堆積させた一連のシートが1枚の厚いシートと同等以上に良好であるといった、同じような結果が見出されている。この理由は十分には分かっていない。

高剪断圧密シートを作成するには、有機溶媒中の有機バインダーと可塑剤を使用することが好ましい。水系溶媒と水系媒体に可溶なバインダーはあまり望ましくなく、特に高剪断圧密シートがコバルト、炭化タングステン、又は立方晶窒化ホウ素を含む場合はそうである。残存する酸素及び/又は水は、以降のプロセスにおいて有害である。

代表的なバインダーには、ポリビニルブチリル、ポリメチルメタクリレート、ポリビニルホルモール、ポリビニルクロリドアセテート、ポリエチレン、エチルセルロース、メチルアビエテート、パラフィンワックス、ポリプロピレンカーボネート、ポリエチルメタクリレートなどが挙げられる。

30

このような非水系バインダーと併用される可塑剤には、ポリエチレングリコール、ジブチルフタレート、ベンジルブチルフタレート、種々のフタレートエステル、ブチルステアレート、グリセリン、種々のポリアルキルグリコール誘導体、ジエチルオキサレート、パラフィンワックス、トリエチレングリコール、及びこれらの種々の混合物が挙げられる。

これらのバインダーと可塑剤に適合する種々の溶媒としては、トルエン、メチルエチルケトン、アセトン、トリクロロエチレン、エチルアルコール、M I B K、クロロヘキサン、キシレン、塩化炭化水素、及びこれらの混合物を含むものを使用することができる。

一般的に言って、以降のプロセスでの酸化を最少限にするように、酸素、水、又はヒドロキシル基が少ないバインダー、可塑剤、及び溶媒を使用することが好ましい。例えば、エチルアルコールは、そのOH基と水親和性のためあまり好ましくない。

40

また、シートを巻き取る材料を作成するため、混合物中に少量の分散剤、湿潤剤、均質化剤をいろいろと使用することもできる。

焼結炭化タングステン基材上に多結晶ダイヤモンド層を有するディスクは、高剪断圧密を行わずにダイヤモンド結晶を使用する従来技術に比較して、高剪断圧密シート材料から得られたものが2つのテストにおいて顕著に改良されることが分かった。

これらのテストの1つは、B a r r e花崗岩の回転シリンダーの表面を機械加工するいわゆる花崗岩丸材の磨耗テストである。例示のテストにおいて、丸材は、直径1/2インチ(13mm)の切削用ディスクの先で、平均で630表面フィート/分(192MPM)

50

の速度で回転する。0.02インチ(0.5mm)の切削と0.023立方インチ/秒(0.377cm³/秒)の平均除去速度にする。切削工具は花崗岩磨耗テストにおいて15°の後方傾斜を有する。切削工具が除去された体積に対する丸材が除去された体積の磨耗比を測定する。

高剪断圧密シート材料を使用せずに作成した標準的な多結晶ダイヤモンド切削工具では、この磨耗比は 1×10^6 より若干小さい。多結晶ダイヤモンド層を作成するのに高剪断圧密シート材料を用いて作成した同様な切削工具は、約 2×10^6 の磨耗比を呈した。言い換えると、切削工具は、従来の工具に比較して花崗岩より約2倍もの多くの材料を除去した。

高剪断圧密シートを用いて作成した工具とそのようなシートを用いずに作成した工具のうち1つのテストはフライス加工衝撃テストと称される。このテストにおいて、直径1/2インチ(13mm)の円形の切削用ディスクが、Barre花崗岩のブロックの表面を機械加工するフライカッターに装着される。このフライカッターは、花崗岩ブロックの表面に垂直な軸の周りを回転し、ブロックの長手にそって走行し、フライカッターの1つの部分にそがれた切り込みを入れる。これは、フライカッターが回転しながら切削される表面を切削ディスクが残し、次いで各回転において再度切削工具面に遭遇するため、厳しいテストである。

例示のテストにおいて、フライカッターは2800RPMで回転した。切削速度は11000表面フィート/分(235MPM)であった。そがれた切り込みの長さにしたがってフライカッターの走行は50インチ/分(1.27MPM)の速度であった。切り込みの深さ、即ち、走行方向に垂直な深さは0.1インチ(2.54mm)であった。切削経路、即ち、フライカッターの軸から切削ディスクの垂直距離は1.5インチ(38mm)であった。カッターは10°の傾斜角度を有した。

使用したカッター性能の評価はカッターディスクが駄目になるまでの切り込み長さである。多結晶ダイヤモンドの層が高剪断圧密技術の使用なしに作成された従来技術のカッターは、約150インチ(3.8m)で駄目になった。高剪断圧密シートを用いて作成したカッターは、駄目になるまで平均で185インチ(4.7m)を上回る切削をした。

フライス加工テストと花崗岩丸材テストの双方において性能が向上したことは予想外である。一般的な経験として、耐磨耗性を向上させるプロセスや特性の変化は、耐衝撃性を低下させ、逆も成り立つ。とりわけこれらのテストに見られる大きな増加の場合での、耐衝撃性と耐磨耗性の双方を向上させる変化を見出したことは、極めて異例である。

上記の説明は、多結晶ダイヤモンド層の作成に適用される高剪断圧密技術に主として集中している。シート材料を脱脂する高温での残留炭素は、多結晶ダイヤモンド層の特性を改良する。また、多結晶立方晶窒化ホウ素の層を作成するための立方晶窒化ホウ素を含有する高剪断圧密シートは、高剪断圧密と高温脱脂によって改良されることが見出されている。この2つの因子の各々は、性能を高める上で重要であると考えられる。1つは、高剪断圧密の素練りの際に立方晶窒化ホウ素の粒子に丸みをつけることである。もう1つは、脱脂の後に立方晶窒化ホウ素の粒子のまとまりの中に残る活性残留炭素の存在である。少量の炭素が多結晶立方晶窒化ホウ素の再結晶と生成を促進することが知られている。高温脱脂は、こうした炭素を結晶のまとまりの中に残存させ、その炭素を高活性の状態で残す。高剪断圧密の過程でのダイヤモンド又は立方晶窒化ホウ素粒子のコーナーやエッジの欠落は、一部のダイヤモンドや立方晶窒化ホウ素の立方晶構造を低温型の六方晶グラファイトや六方晶窒化ホウ素に転化させることがある。六方晶の炭素や窒化ホウ素の存在は、多結晶ダイヤモンドや立方晶窒化ホウ素の再結晶と生成を促進すると考えられる。

脱脂によって高剪断圧密シートのバインダーから残留炭素が生成することに加え、高温脱脂は、高圧高温プレスの前に粉末の酸素分を減らすのに役立つことがある。酸素は、とりわけ立方晶窒化ホウ素をプレスするとき、良好な多結晶超硬材料の生成に有害であると考えられる。シートに使用されるバインダーは、その分子中に酸素を含むことが多い。酸素を除去するには、真空中で950℃を上回る温度が必要と考えられる。超硬材料がダイヤモンドではなく立方晶窒化ホウ素であると、水素又はアンモニアを用いてより高い又はよ

10

20

30

40

50

り低い温度が酸素除去に適切なことがある。

多結晶超硬材料を作成するための高剪断圧密材料の特長のある組み合わせは、従来得られていたものよりもかなり大きい及びかなり小さい結晶サイズを有する多結晶材料の生成を可能にする。例えば、従来技術は、 $1\text{ }\mu\text{m}$ を相当に上回る平均粒子サイズの多結晶ダイヤモンドの生成に限られていた。 $2\text{ }\mu\text{m}$ のように小さい粒子サイズを有する市販の製品は知られていない。立方晶窒化ホウ素では、約 $8\text{ }\mu\text{m}$ の平均粒子サイズを有する良好な多結晶材料が生成している。 $2\text{ }\mu\text{m}$ の平均粒子サイズの材料では、良好な特性を有する多結晶材料が生成していない。このような小さい粒子サイズで良好な特性が得られないのは、恐らく、かなりの面積が汚染されるためであろう。

それにもかかわらず、上記のような高剪断圧密、脱脂、脱酸素の後、約 $1\text{ }\mu\text{m}$ のように小さい平均粒子サイズを有するダイヤモンド又は立方晶窒化ホウ素が、高い硬度を有する多結晶材料として生成することができる。

また、従来市販の製品は、 $90\text{ }\mu\text{m}$ 以下の平均粒子サイズを呈する。大きい粒子サイズの多結晶材料は良好な靱性を有し、望ましいが、従来得られていない。高剪断圧密、脱脂、高温での脱酸素を行うと、 $100\text{ }\mu\text{m}$ を上回る平均粒子サイズを有する良好な多結晶超硬材料が得られる。

上記の説明は高剪断圧密材料のシートの作成についてであるが、その他の形状のものも作成され得ることは明らかである。例えば、高剪断圧密技術は、ローブをプレフォームするのに使用することができる。

このような技術において、多数ローブプロセスにおける高剪断圧密によってシートが作成される。次いでこのシートは、狭い幅のストリップにスリットされ、これは、溝付ローラーの間で所望の形状に再成形されることができる。得られたローブは、容易に溝の中に配置され、単に溝の中に充填したダイヤモンド結晶よりも、高温高压プロセスの後に少ない収縮を有する。

あるいは、ストリップは、物体の非平面の上又は中にもたれ掛けさせることもできる。さらにもう1つの態様において、ストリップは、それが中に配置される形状面に対応する横断面形状にロール処理されることもできる。

また、高剪断圧密シートは、例えば、ログビットのチセルインサートの上に多結晶ダイヤモンド層を形成するのに必要なような複雑形状を作成するため、パンチやダイを用いてプレスできることも明らかである。また、高剪断圧密シートから種々の形状を作成することは、現状ではバラバラな粉末を使用するために自動化できないプロセスを自動化する機会をユーザーに与える。

自動化してもしなくても、高剪断圧密シート材料は、より高品質のより均質なパーツを提供する。例えば、厚さ 0.75 mm の多結晶ダイヤモンド層で作成した平らな圧密体のあるタイプにおいて、厚さの変動は約 $\pm 38\text{ }\mu\text{m}$ である。従来と同じ製品を製造するために高剪断圧密シートを使用すると、厚さの変動は約 $1/3$ になる。

高剪断圧密材料は、シート、ローブ、又は成形体であることができ、本願における用語「層」は、層の全体にわたって均一な厚さであるかによらず、こうしたシートなどの原材料又はそれから得られる成形体を指称する。

本発明をある特定の態様において説明したが、当業者には多くの付加的な変更や変化が明らかであろう。したがって、請求の範囲が及ぶ中で、詳しく説明した態様とは別な態様においても本発明が実施可能であることを理解すべきである。

10

20

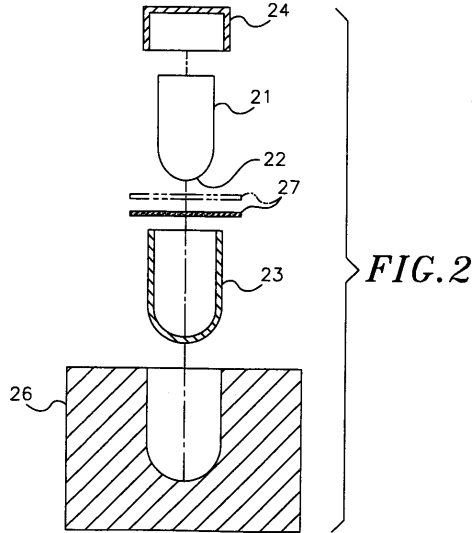
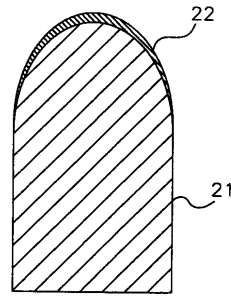
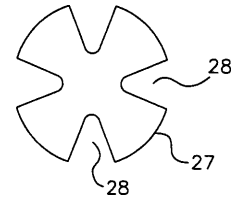
30

40

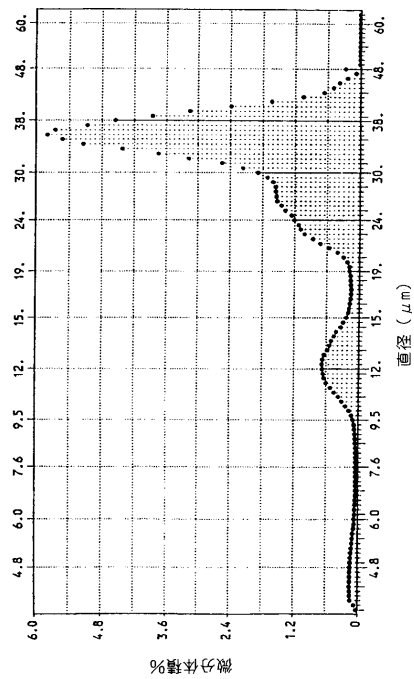
【図 1】

FIG. 1

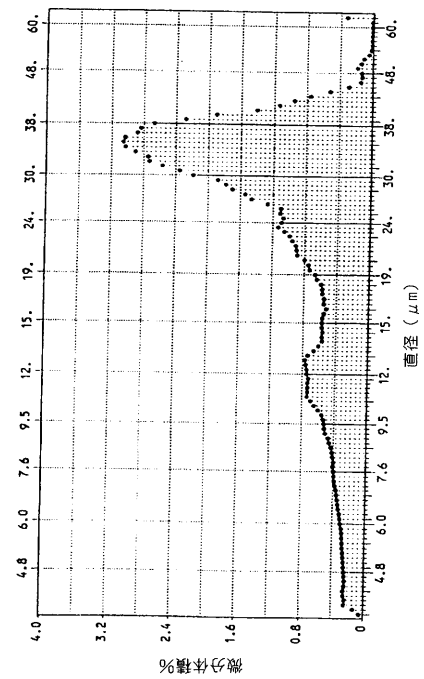
【図 2】

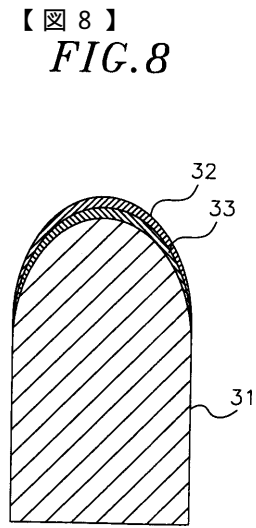
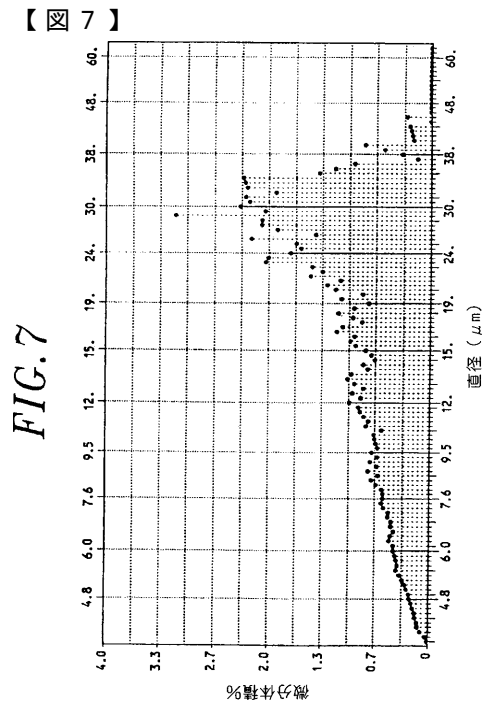
【図 3】
FIG. 3【図 4】
FIG. 4

【図 5】

FIG. 5

【図 6】

FIG. 6



フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F I

B 2 4 D 3/00 3 4 0

(72)発明者 アンダーソン, ネイザン アール.

アメリカ合衆国, ユタ 8 4 0 6 2, プレズント グローブ, ノース マードック ドライブ 8
5 2

(72)発明者 イーア, ロナルド ケー.

アメリカ合衆国, ユタ 8 4 0 5 7, オルム, ノース 6 0 イースト 1 9 2 9

(72)発明者 ケシャバン, マダプーシ ケー.

アメリカ合衆国, ユタ 8 4 0 9 2, サンディー, ハイ リッジ レーン 2 2 1 8

(72)発明者 ライ, ガンシャイアム

アメリカ合衆国, ユタ 8 4 0 5 2, サンディー, サウス ロックビュー サークル 1 0 0 5 2

審査官 小川 武

(56)参考文献 特開平 0 7 - 1 5 0 8 7 8 (J P , A)

特開平 0 6 - 3 1 6 4 7 0 (J P , A)

特開昭 6 3 - 2 8 8 6 6 4 (J P , A)

米国特許第 5 2 1 1 7 2 6 (U S , A)

米国特許第 4 1 0 4 4 4 1 (U S , A)

米国特許第 4 9 3 1 0 6 8 (U S , A)

米国特許第 3 5 7 4 5 8 0 (U S , A)

米国特許第 5 3 7 9 8 5 3 (U S , A)

(58)調査した分野(Int.Cl., D B 名)

C04B 37/00

B28B 3/12

C04B 35/52

C04B 41/87