



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105400976 A

(43) 申请公布日 2016. 03. 16

(21) 申请号 201510731818. 5

(22) 申请日 2009. 04. 21

(30) 优先权数据

12/148, 687 2008. 04. 21 US

(62) 分案原申请数据

200980114042. 5 2009. 04. 21

(71) 申请人 史密斯国际有限公司

地址 美国德克萨斯州

(72) 发明人 刘庆元 罗塞尔·斯蒂尔

斯科特·帕克 斯科特·霍尔曼

(74) 专利代理机构 北京德崇智捷知识产权代理

有限公司 11467

代理人 戴义保

(51) Int. Cl.

G22C 1/05(2006. 01)

G22C 29/16(2006. 01)

G22C 26/00(2006. 01)

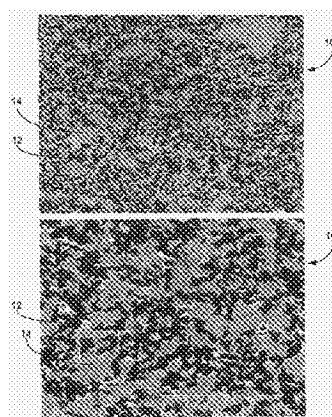
权利要求书2页 说明书5页 附图9页

(54) 发明名称

钨铼化合物和复合物及其制备方法

(57) 摘要

本发明涉及钨铼化合物和复合物及其制备方法。将钨和铼粉末一起混合后,在高温和高压下烧结形成一种独特的化合物。也可以加入一种超硬的材料。将钨、铼和超硬的材料一起混合后,在高温和高压下烧结。



1. 一种制备材料的方法,包括:
将一种超硬材料和钨和铼混合以形成混合物;
在温度为 1000℃至 2300℃的范围内和压力为 20 千巴至 65 千巴的范围内高压高温烧结混合物以形成具有分散在钨-铼基体中的超硬颗粒的多晶超硬材料;和
其中所述钨和铼以足以产生钨-铼基体的量来提供。
2. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于,超硬材料选自由立方氮化硼、金刚石和金刚石样碳组成的组中。
3. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于,超硬材料占材料体积的 50% 或更多,而钨和铼占材料体积的 50% 或更少。
4. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于,烧结混合物包括在超硬材料和钨或铼的至少一个之间形成化学键。
5. 根据权利要求 4 所述的方法,其特征在于,超硬材料是立方氮化硼,并且形成化学键包括在硼的至少一部分和铼的至少一部分之间形成化学键。
6. 根据权利要求 4 所述的方法,其特征在于,超硬材料是金刚石,并且形成化学键包括在金刚石的至少一部分和钨的至少一部分之间形成化学键。
7. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于,按体积计钨和铼的比例是大约 3:1。
8. 根据权利要求 1 所述的方法,还包括提供一基底,其中烧结包括烧结钨、铼和基底。
9. 一种多晶复合材料包括:
钨-铼基体和分散在所述基体中并与钨或铼中至少一个相结合的多晶超硬材料,其中所述复合材料是在 20 至 65 千巴范围的压力和在 1000℃至 2300℃范围的温度下通过高温高压烧结而形成的;和
其中所述钨和铼以足以产生钨-铼基体的量来提供。
10. 根据权利要求 9 所述的材料,其特征在于,钨占基体的体积的 50% 至 99%,铼占基体的体积的 50% 至 1%。
11. 根据权利要求 10 所述的材料,其特征在于,超硬材料占多晶复合材料体积的 50% 或更高。
12. 根据权利要求 10 所述的材料,其特征在于,铼占基质的体积的 25%。
13. 根据权利要求 10 所述的材料,其特征在于,超硬材料是立方氮化硼,并且硼的至少一部分与铼化学结合。
14. 根据权利要求 10 所述的材料,其特征在于,超硬材料是金刚石,并且金刚石的至少一部分与钨化学结合。
15. 根据权利要求 9 所述的材料,其特征在于,所述钨、铼和超硬材料确定了一多晶超硬材料层,其中复合材料还包括结合到所述多晶超硬材料层上的基底。
16. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于,混合包括将所述超硬材料与钨和铼的混合物进行混合。
17. 根据权利要求 16 所述的方法,其特征在于,所述钨和铼的混合物是钨和铼的化合物。
18. 根据权利要求 16 所述的方法,其特征在于,所述钨和铼的混合物包括按体积计为 25% 或更少的铼和按体积计为 75% 或更多的钨。

19. 根据权利要求 18 所述的方法,其特征在于,所述超硬材料和钨以及铼的混合物包括按体积计为 50% 的超硬材料和按体积计为 50% 的钨和铼的混合物。

20. 根据权利要求 18 所述的方法,其特征在于,所述超硬材料和钨以及铼的混合物包括按体积计为 50% 或更多的超硬材料和按体积为 50% 或更少的钨和铼的混合物。

21. 根据权利要求 16 所述的方法,其特征在于,所述钨和铼的混合物包括按体积计为 50% 至 1% 的铼和按体积计为 50% 至 99% 的钨。

22. 根据权利要求 21 所述的方法,其特征在于,所述超硬材料和钨以及铼的混合物包括按体积计为 1% 至 99% 的超硬材料。

23. 根据权利要求 1 所述的方法,还包括将铝与所述的超硬材料、钨和铼进行混合。

24. 根据权利要求 23 所述的方法,其特征在于,所述超硬材料是立方氮化硼。

25. 根据权利要求 9 所述的材料,其特征在于,所述超硬材料是立方氮化硼并且所述材料还包括铝。

26. 根据权利要求 9 所述的材料,其特征在于,所述超硬材料是立方氮化硼并且所述材料还包括 Al_2O_3 。

27. 一种多晶立方氮化硼复合物材料包括:

由钨和铼的混合物所形成的钨-铼基体,其包括按体积计为 25% 或更少的铼和按体积计为 75% 或更多的钨;

分散在所述基体中的铝;和

一种分散在所述基体中并与钨或铼中至少一个相结合的多晶立方氮化硼,其中所述复合材料是在在 20 至 65 千巴范围的压力和在 1000℃ 至 2300℃ 范围的温度下通过高温高压烧结而形成的。

28. 根据权利要求 27 所述的材料,其特征在于,所述铝是以 Al_2O_3 形式存在的。

29. 根据权利要求 27 所述的材料,其特征在于,所述铝按重量计占材料的 1%。

钨铼化合物和复合物及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及钨铼化合物和复合物及其制备方法。

背景技术

[0002] 各种各样的硬材料和制备硬材料的方法已经被用于制备切削工具和用于搅拌摩擦焊的工具。用于搅拌摩擦焊的工具包括硬金属针，该硬金属针沿着两个部件之间的接头移动以便将两个部件塑化并焊接在一起。由于这个过程对工具耗损较大，所以非常需要坚硬和牢固的材料。结果，硬金属化合物和复合物已经被开发来改善耐磨性。

[0003] 现有技术中的硬材料包括与粘合剂、例如钴或铌结合的碳化物，例如碳化钨。基于碳化物的硬材料仅使用常规的烧结方法采用铌作为粘合剂来生产。钨-铌合金也使用标准的胶接方法来生产。这样的钨-铌合金可以被用作用于高温工具和仪器的合金涂层。然而，在切削工具（例如在地面勘探钻头中使用的切削元件）以及其他工具（例如搅拌摩擦焊工具）中需要具有改善的耐磨性的材料。

[0004] 发明概述

[0005] 本发明涉及钨铼化合物和复合物，更特别地涉及一种制备钨铼化合物和复合物的方法。在一实施例中，提供了一种在高温和高压下制备钨铼复合物的方法。将经过混合、涂覆或合金化的钨 (W) 和铼 (Re) 粉末在高温和高压下烧结以形成一种独特的复合材料，而不是使用常规的胶接方法简单地使它们合金化。

[0006] 在另一实施例中，将一种超硬材料加入 W-Re 复合物中以得到具有均匀的微结构的超硬材料和 W-Re 的烧结体。钨、铼和超硬材料在高温和高压下进行烧结。超硬材料可以是立方氮化硼、金刚石或者其他超硬材料。

[0007] 在得到的复合材料中，超硬材料的颗粒均匀地分布在烧结体中。超硬材料改善了烧结部分的耐磨性，而难熔的 W-Re 粘合剂在高温操作条件下保持了强度和韧性。由于其具有较高的重结晶温度，W-Re 合金粘合剂提供了所需的韧性并改善了高温时的性能（与单独的 W 或者 Re 相比较）。超硬材料也与 W-Re 基体形成了牢固的结合。

[0008] 在一实施例中，制备材料的方法包括提供钨和铼并在高温和高压下烧结钨和铼。高温落在 1000℃ 至 2300℃ 的范围内，高压落在 20 至 65 千巴的范围内。该方法还可以包括在高温和高压下将一种超硬材料与钨和铼进行烧结。

[0009] 在一实施例中，高压高温烧结粘合剂包括钨和铼，其中钨在粘合剂中的体积范围为大约 50% 至大约 99%，而铼在在粘合剂中的体积范围为大约 50% 至大约 1%。

[0010] 在另一实施例中，复合材料包括刚刚描述的粘合剂和一种超硬材料，例如金刚石或立方氮化硼。超硬材料与 W-Re 基体结合形成多晶复合材料。

[0011] 在另一个典型的实施例中，提供了一种搅拌焊接工具，其具有用于焊接两件材料的至少一部分或至少针的一部分，其中至少一部分和 / 或所述至少针的一部分是使用上述方法中任意一个制备的或来自上述材料中的任意一种。

附图说明

[0012] 图 1A 为在 1200℃ 下烧结的具有立方氮化硼 (CBN) 的 W-Re 复合物在两个不同的放大率下的扫描电镜图像的照片复制；

[0013] 图 1B 为在 1400℃ 下烧结的具有 CBN 的 W-Re 复合物在两个不同的放大率下的扫描电镜图像的照片复制；

[0014] 图 2A 为在 1200℃ 下烧结的具有 CBN 的 W-Re 复合物在两个不同的放大率下的扫描电镜图像的照片复制；

[0015] 图 2B 为在 1400℃ 下烧结的具有 CBN 的 W-Re 复合物在两个不同的放大率下的扫描电镜图像的照片复制；

[0016] 图 3 为在 1400℃ 下烧结的具有 CBN 和铝的 W-Re 复合物在两个不同的放大率下的扫描电镜图像的照片复制；

[0017] 图 4 为 W-Re 粉末的混合物的扫描电镜图像的照片复制；

[0018] 图 5 为在 1400℃ 下烧结的具有金刚石的 W-Re 复合物的扫描电镜图像的照片复制；

[0019] 图 6 为图 5 中的复合物的反散射电子图像的照片复制；

[0020] 图 7 为结合在基底上的 W-Re 复合物的主视图；

[0021] 图 8A 为在 1200℃ 下烧结的 W-Re 复合物的扫描电镜图像的照片复制；

[0022] 图 8B 为在 1400℃ 下烧结的 W-Re 复合物的扫描电镜图像的照片复制。

具体实施方式

[0023] 本发明涉及钨铼化合物和复合物,更特别地涉及一种在高温高压下制备钨铼化合物和复合物的方法。在一实施例中,提供了一种在高温和高压下制备钨铼复合物的方法。将钨 (W) 和铼 (Re) 粉末在高温和高压下 (HPHT 烧结) 烧结以形成一种独特的复合材料,而不是使用常规的胶接或烧结工艺简单地使它们合金化。

[0024] 在一典型的实施例中,将 W-Re 混合物引入称为“罐”的通常由铌或钼形成的外壳内。然后具有混合物的罐被放入压力机内并经过高压和高温的条件。将提高的压力和温度条件保持足够的时间以便烧结材料。在烧结工艺后,将外壳和它的内含物冷却并将压力降低至环境条件。

[0025] 在本发明的典型的实施例中,W-Re 复合物是通过 HPHT 烧结制备的,这与常规的烧结形成对比。在 HPHT 烧结中,在高度提高的压力和温度下进行烧结工艺。在一些实施例中,温度的范围在大约 1000℃ 至大约 1600℃,压力的范围在大约 20 至大约 65 千巴。在其他的实施例中,温度达到了 2300℃。如下面更全面地讨论那样,HPHT 烧结导致了烧结材料之间的化学结合,而不是简单地通过熔化硬的颗粒周围的粘合剂而将硬的颗粒固定就位。

[0026] 在一个典型的实施例中,在烧结之前,得到粉末形式的钨和铼并将其结合形成混合物。钨和铼在混合物中的相对百分比可以根据需要的材料性质变化。在一个实施例中,化合物包括大约 25% 或更少的铼以及大约 75% 或更多的钨。这些百分比通过体积测量。

[0027] 通过 HPHT 烧结得到的 W-Re 复合物材料的例子在图 8A 和 8B 中示出。图 8A 示出了在 1200℃ 下烧结的 W-Re 复合物,图 8B 示出了在 1400℃ 下烧结的 W-Re 复合物。图像显示钨颗粒 802 结合到了铼颗粒 804 上。

[0028] 在通过 HPHT 烧结制备的 W-Re 复合物材料中, 铼提供了在高温下改善的韧性和强度。W-Re 化合物具有比单独的钨或铼更高的重结晶温度, 导致了改善的高温性能。例如, 当复合材料被用于制造搅拌摩擦焊工具时, 与现有技术中用传统的 W-Re 合金或碳化钨制备的搅拌摩擦焊工具相比, 该工具可以跨过更长的距离进行焊接。W-Re 复合物的改善的高温性能提供了改善的耐磨性。与常规的烧结相比, HPHT 烧结也产生了具有更高密度的材料。

[0029] 在另一实施例中, 将一种超硬材料加入 W-Re 基体中, 并对混合物进行 HPHT 烧结以形成具有均匀的微结构的超硬材料和 W-Re 的复合物。将钨、铼和超硬的材料一起混合, 然后在高温和高压下烧结以形成多晶超硬材料。超硬材料可以是立方氮化硼 (CBN)、金刚石、金刚石样的碳、现有技术中已知的其他超硬材料或者这些材料的组合。

[0030] 在典型的实施例中, 超硬材料与钨和铼混合的相对比例是按体积计大约 50% 的超硬材料和 50% 的 W-Re。W-Re 混合物通常是 25% 或者更低的 Re。然而, 这个比例是非常灵活的, 与 W 相比, Re 的百分比可在 50% 至 1% 之间变化。此外, 超硬材料的百分比可以在 1% 至 99% 之间变化。如上所述, 然后将混合物在高温和高压下烧结, 形成多晶超硬复合材料。得到的多晶复合材料包括由钨-铼粘合剂合金结合的多晶超硬材料。

[0031] 对采用立方氮化硼 (CBN) 作为超硬材料的三种不同的 W-Re 复合物进行检验。所有复合物包括 50% 的超硬材料和 50% 的 W-Re (按体积计)。第一种 CBN W-Re 复合物 100 (参照以下的图 1 和表 1) 包括作为超硬材料的立方氮化硼。立方氮化硼的尺寸范围为 2-4 微米。第二种 CBN W-Re 复合物 200 和第三种 CBN W-Re 复合物 300 也包括立方氮化硼, 但其具有的尺寸范围为 12-22 微米。第三种复合物也包括按重量计 1% 的铝。这些混合物各自以粉末形式混合 30 分钟。然后将前两种复合物在不同的压制温度 (1200°C 和 1400°C) 下进行压制, 而第三种是在 1400°C 下进行压制。

[0032] 以下是这些材料所得到的硬度:

[0033] 表 1

[0034]

压制温度 (°C)	1200		1400		
CBN 等级 (μm)	2-4	12-22	2-4	12-22	12-22 (w/添加 Al)
硬度 (kg/mm ²)	1235	1236	1263	1188	1335
	1230	1219	1252	1126	1340
	1229	1202	1260	1192	1337

[0035] 为了比较, 常规的合金 W-Re 棒的硬度是 430-480kg/mm², 常规的烧结的 W-Re 的硬度是 600-650kg/mm²。因此, 与常规的烧结的 W-Re 和市售的 W-Re 棒相比, 具有 50% (按体积计) 的超硬材料的 W-Re 复合物显示出增加了 2-3 倍的硬度。在较高温度下, 粗糙级的 CBN 显示了比精细级的 CBN 稍低的强度。添加了铝的第三种复合物显示出最高的硬度。

[0036] 为了提供与来自立方氮化硼的氮的反应, 在第三种复合物中添加了铝。当第三种复合物中的材料在高温和高压下烧结时, 硼与铼反应形成硼化铼。然后剩下的氮与加入到

混合物中的铝反应。

[0037] 以下是这些复合物的密度：

[0038] 表 2

[0039]

压制温度 (°C)	1200		1400		
CBN 等级 (μm)	2-4	12-22	2-4	12-22	12-22 (w/添加 Al)
测量值 (g/cm ³)	11.476	11.473	11.443	11.456	11.171
理论值 (g/cm ³)	11.59				11.23
比例	99.0%	99.0%	98.7%	98.80%	99.5%

[0040] 以上给出的比例是测量的密度与理论上的密度的比例。为了比较,市售的 W-Re 棒具有的理论密度为 19.455g/cm³,比例为 98.8%,而烧结的 W-Re 具有的理论密度为 19.36g/cm³,比例为 98.3%。因此,这些检验结果显示具有 CBN 的 HPHT 烧结的 W-Re 复合物达到了比常规烧结的 W-Re 更高的密度。

[0041] 三种 CBN W-Re 复合物的微结构在图 1-3 中示出。图 1A 示出了两种放大率下在 1200°C 下压制的第一种复合物 100,图 1B 示出了两种放大率下在 1400°C 下压制的第一种复合物 100'。图 2A 示出了在 1200°C 下压制的第二种复合物 200,图 2B 示出了在 1400°C 下压制的第二种复合物 200'。图 3 示出了在 1400°C 下压制的第三种复合物 300。

[0042] 在所有的复合物 100、100'、200、200'、300 中,微结构显示超硬材料 12 在 W-Re 基体 14 中均匀的分散,并且铝均匀的分布在第三种复合物中。而且,在磨光后,没有观察到严重的脱落 (pull-out),显示出 CBN 和 W-Re 基体之间的良好结合。即就是,当复合物被磨光时,超硬颗粒未从基体中脱落而留下间隙或孔。复合物的高对比图像显示存在不同的 W-Re 颗粒,可能包括 W-Re 金属间的化合物的颗粒。分析还显示在第三种复合物中,铝均匀地分布在基体中。

[0043] 强化的材料的可能的解释包括 W-Re 基体的良好烧结,通过反应烧结在 W-Re 和超硬材料之间的界面处的坚固结合,W-Re 基体的合金化,以及氧化铝 (Al₂O₃) 的形成。超硬材料改善了烧结部分的耐磨性,而难熔的 W-Re 粘合剂保持了高温操作条件下的强度和韧性。该复合材料可用于各种各样的工具,例如搅拌摩擦焊工具。它也可以结合到基底 50 例如碳化钨上,以形成切削元件 54 的切削层 52,如图 7 中所示,其可以安装在地面勘探钻头上。

[0044] 与使用常规的烧结或胶接生产的材料不同,上述 HPHT 复合物在基体和立方氮化硼颗粒之间形成化学键。来自立方氮化硼的硼与来自 W-Re 基体的铼反应,在基体和硬的颗粒之间生成坚固的结合。该立方氮化硼复合物不是简单地生产出具有分散在熔化的基体中的硬的颗粒的材料,而是生产出在硬的颗粒和基体之间具有牢固化学结合的复合材料。超硬材料的颗粒和粘合剂之间的结合机制可以根据使用的超硬材料变化。

[0045] 还对具有作为硬材料添加的金刚石的 W-Re 复合物进行了检验。用于该混合物的原料是金刚石颗粒 (大小为 6-12 微米) 和混合的 W-Re 粉末 400。混合的 W-Re 粉末 400 如

图 4 所示,其示出了 W(附图标记 16) 和 Re(附图标记 18) 成分。将按体积计分别为 50% 的金刚石颗粒与 W-Re 粉末一起混合 30 分钟。将混合的材料置于立方压力机中并在 1400℃ 下 HPHT 烧结。

[0046] 得到的复合材料显示了 2700kg/mm² 的非常高的强度。为了比较,具有 CBN 材料的复合物(上面讨论过的)的强度范围在 1200 和 1400kg/mm² 之间,单独的 HPHT W-Re 具有约 600-650kg/mm² 的强度。

[0047] 图 5 示出了得到的金刚石 W-Re 复合物 500 的微结构。金刚石颗粒 22 均匀地分散在 W-Re 基体 24 内。在磨光后,没有观察到严重的脱落,显示出金刚石和 W-Re 基体之间的良好结合。得到的复合物显示了 W-Re 基体的极佳的烧结。

[0048] 图 6 示出了金刚石 W-Re 复合物的反散射电子图像。该图像能够区分富 Re 区 26。

[0049] 对金刚石 W-Re 复合物 500 的分析证实了 HPHT 烧结导致了碳化钨的形成。来自金刚石的碳与 W-Re 粘合剂中的钨反应而产生赋予复合物高强度的碳化钨。碳和钨之间反应生成碳化钨显示了硬的颗粒和 W-Re 基体之间的牢固结合。该反应相对于现有技术中的合金是独特的,并且它提供了由于碳化钨和金刚石而具有高强度的材料,该材料仍然保留了来自 W-Re 粘合剂的延展性和高温性能。碳化钨赋予了复合物高强度,但是它也是易碎的。由于 W-Re 基体,复合材料保留了延展性,其比碳化钨更易延展。W-Re 复合物还具有比单独的钨或铼更高的重结晶温度,导致了改善的高温性能。因此,由坚硬、易碎的碳化钨和易延展的 W-Re 基体形成的复合材料是坚硬和易延展的,并且在高温时表现非常好。复合材料具有金刚石颗粒的强度和难熔的 W-Re 基体的延展性的优势。

[0050] 在烧结后,一层铌在 W-Re 金刚石复合物的外表面上清晰可见,表明来自罐的铌和碳之间的反应在复合物的外表面上形成了一层 NbC,其使得铌可被置于压力机中。

[0051] 在另一实施例中,用钼取代铼,从而钨、钼和(可选地)超硬材料一起混合,然后在高温和高压下烧结。如之前一样,超硬材料可以是立方氮化硼(CBN)、金刚石、金刚石样碳或现有技术中已知的其他材料。

[0052] 在还一实施例中,用钽取代铼,从而钨、钽和(可选地)超硬材料一起混合,然后在高温和高压下烧结。

[0053] 尽管在此已对 HPHT 烧结的 W-Re 复合材料和方法的有限的典型实施例进行了具体地描述和阐明,许多修改和变化对本领域的技术人员是显而易见的。因此,应当理解的是本发明的合成物和方法可以通过在此具体描述之外的途径实现。本发明也由以下的权利要求所限定。

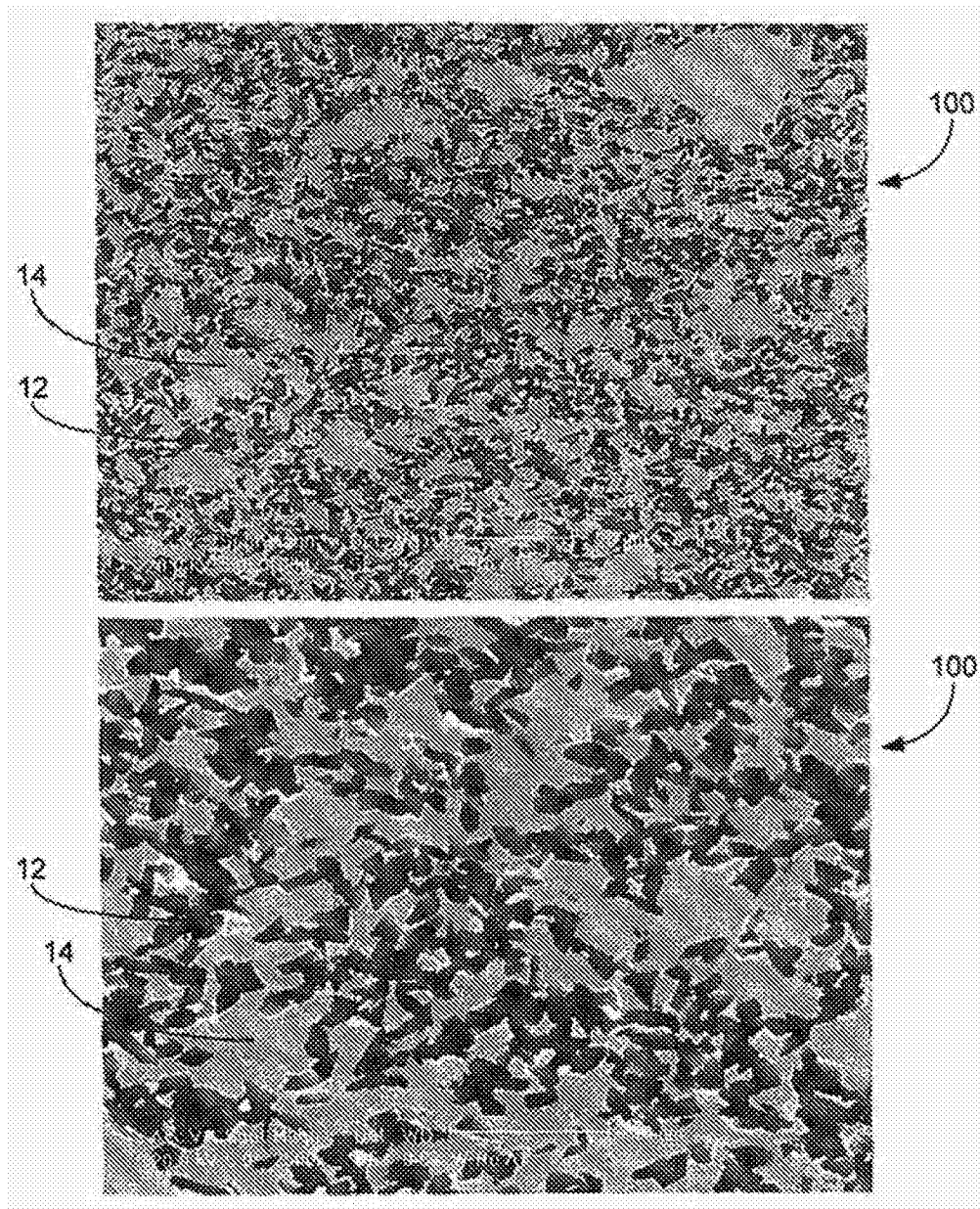


图 1A

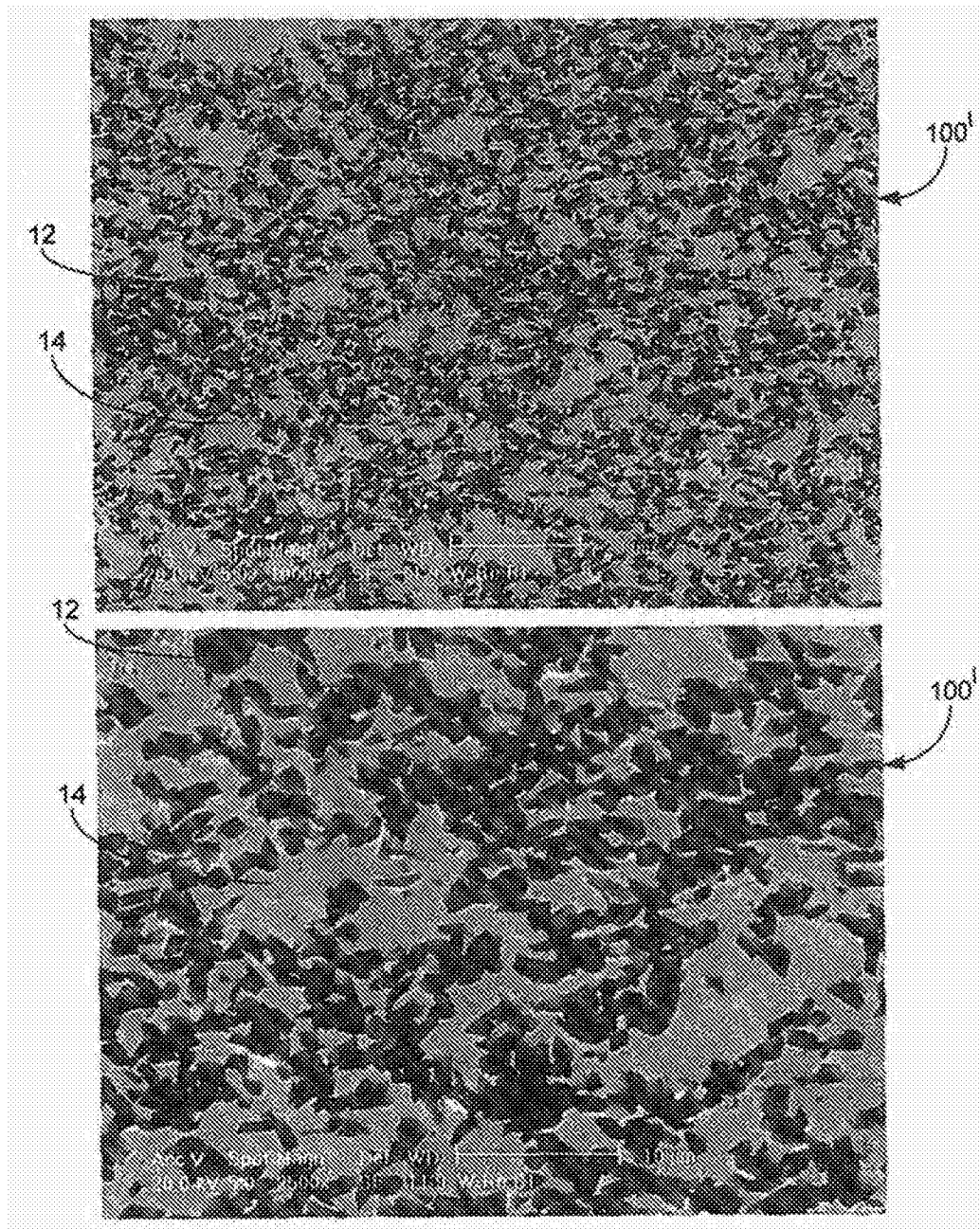


图 1B

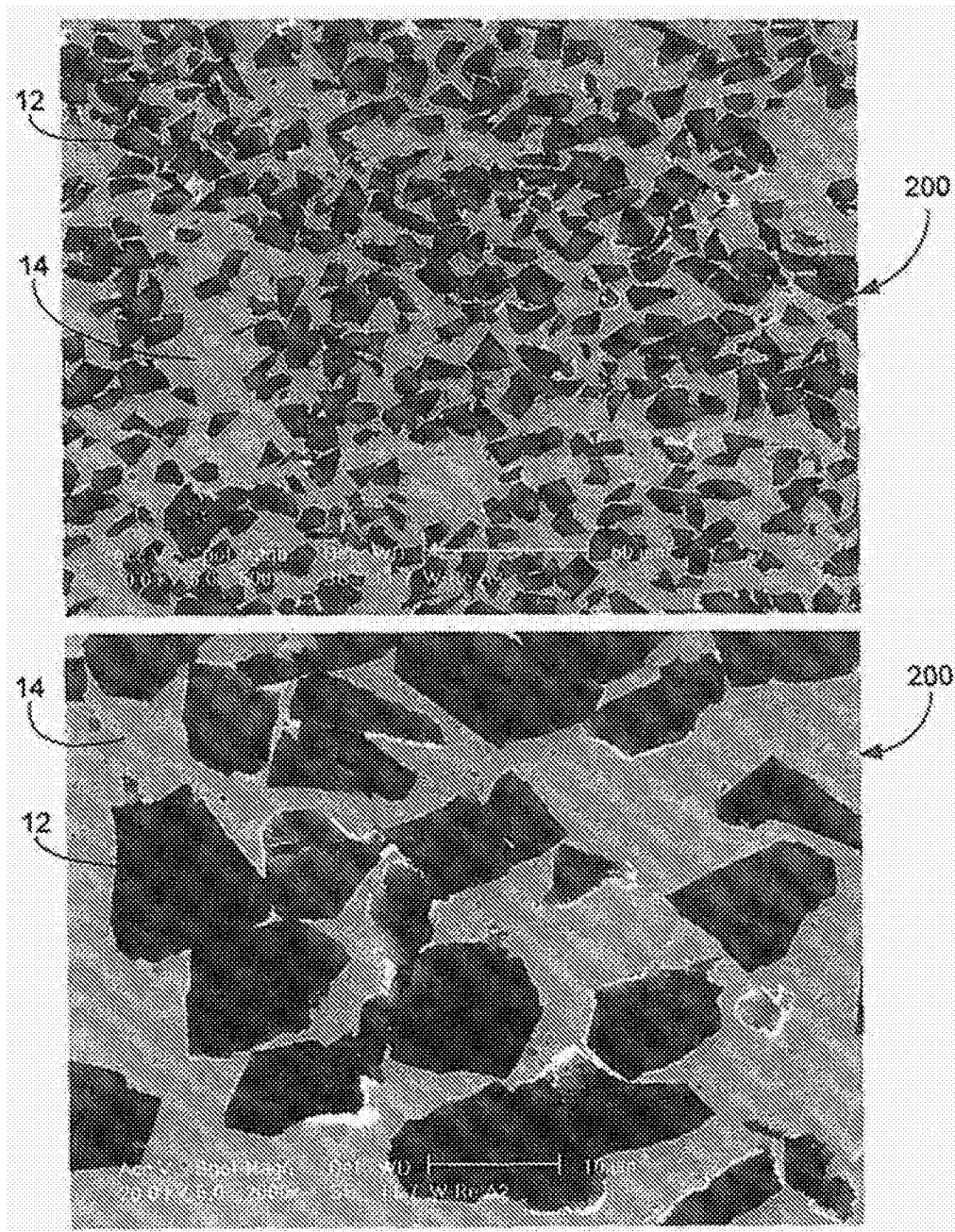


图 2A

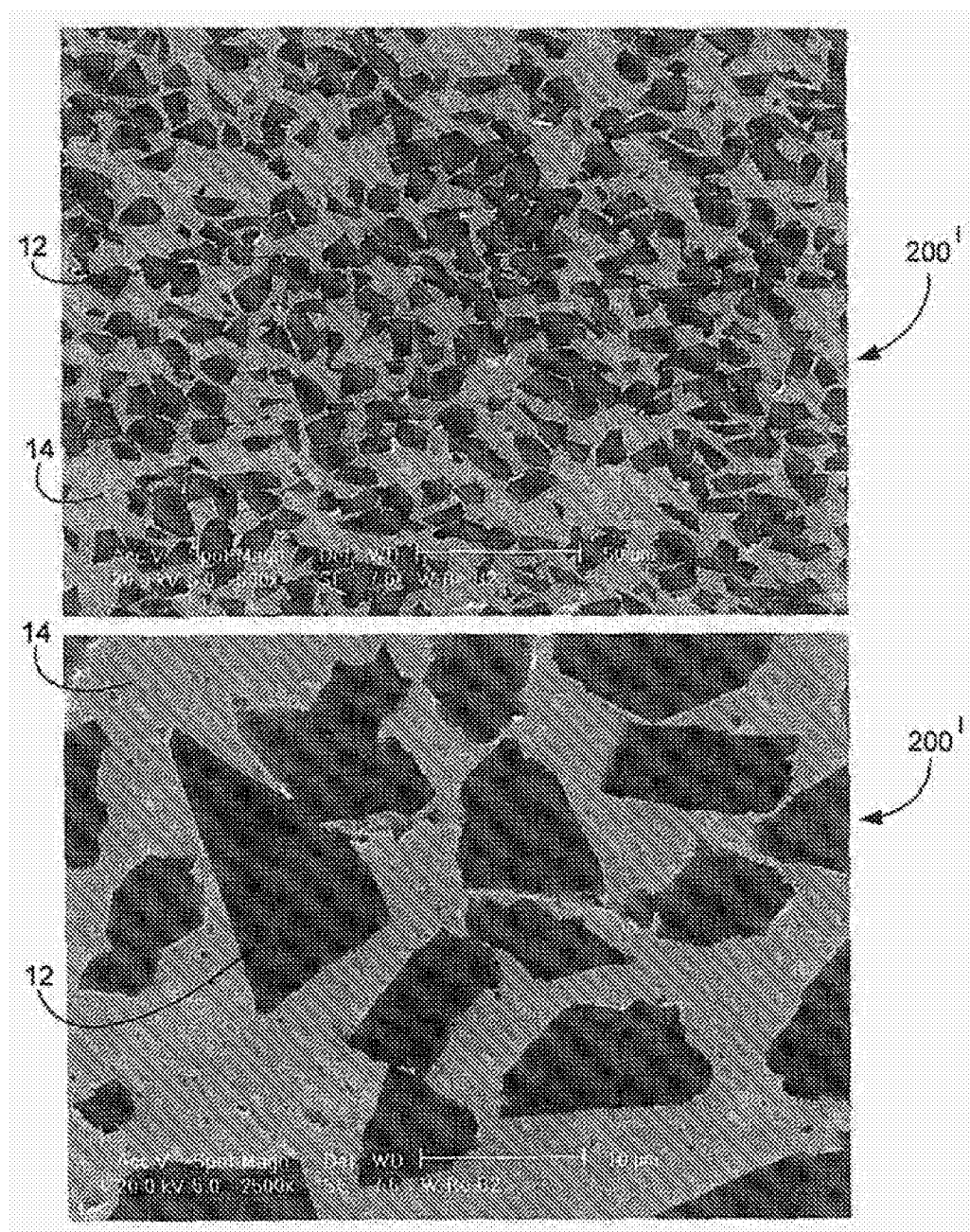


图 2B

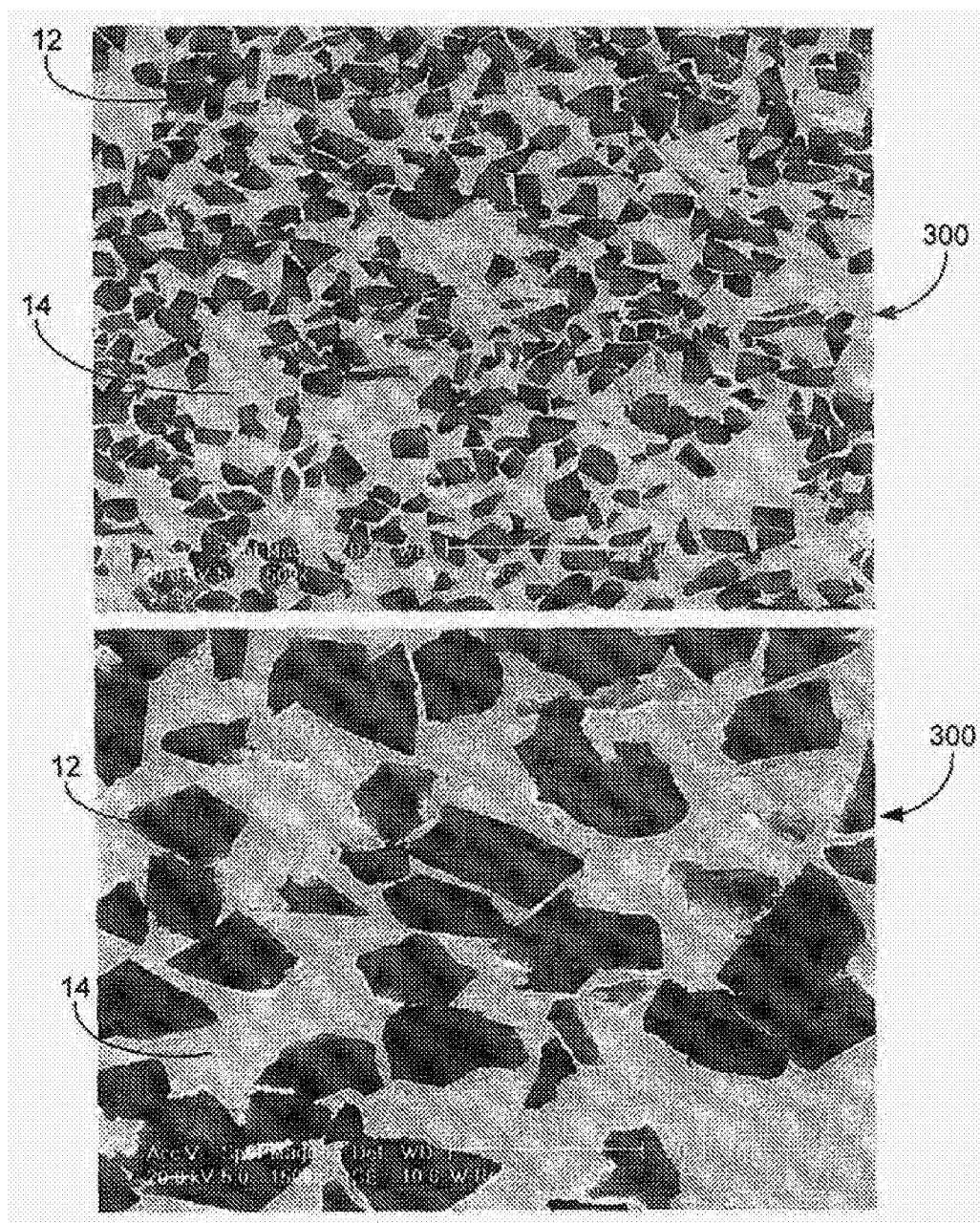


图 3

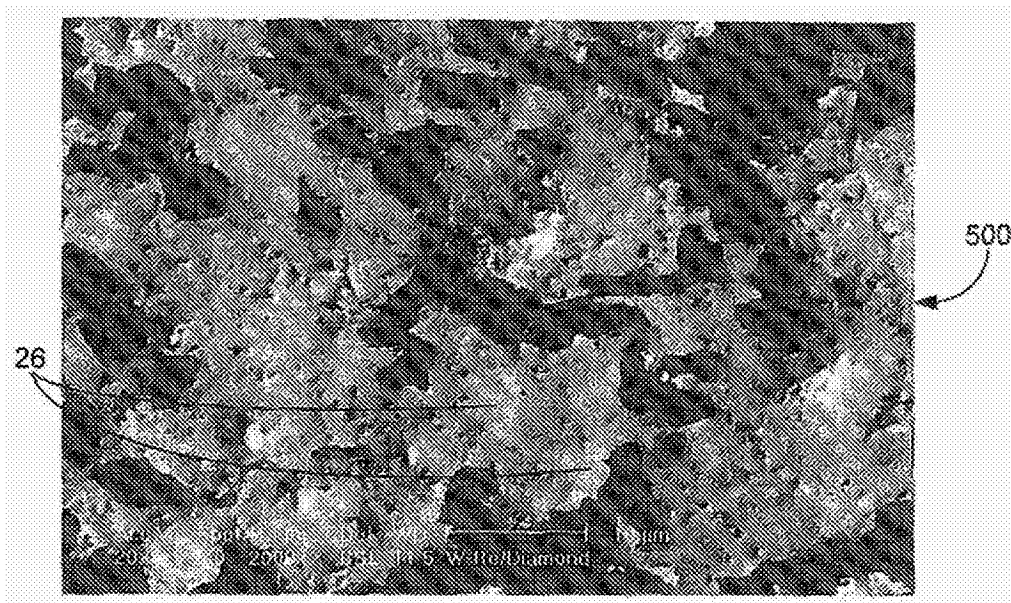


图 6

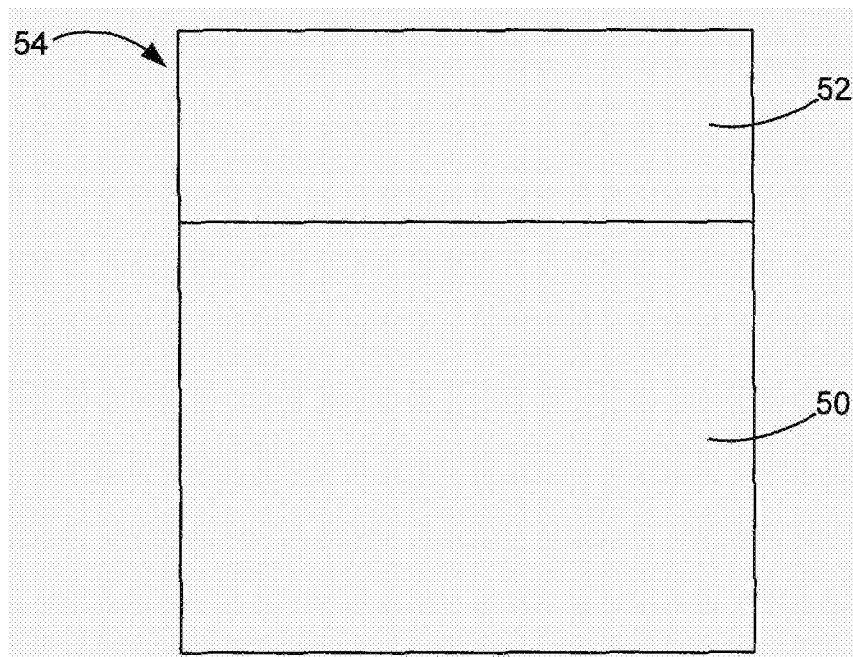


图 7

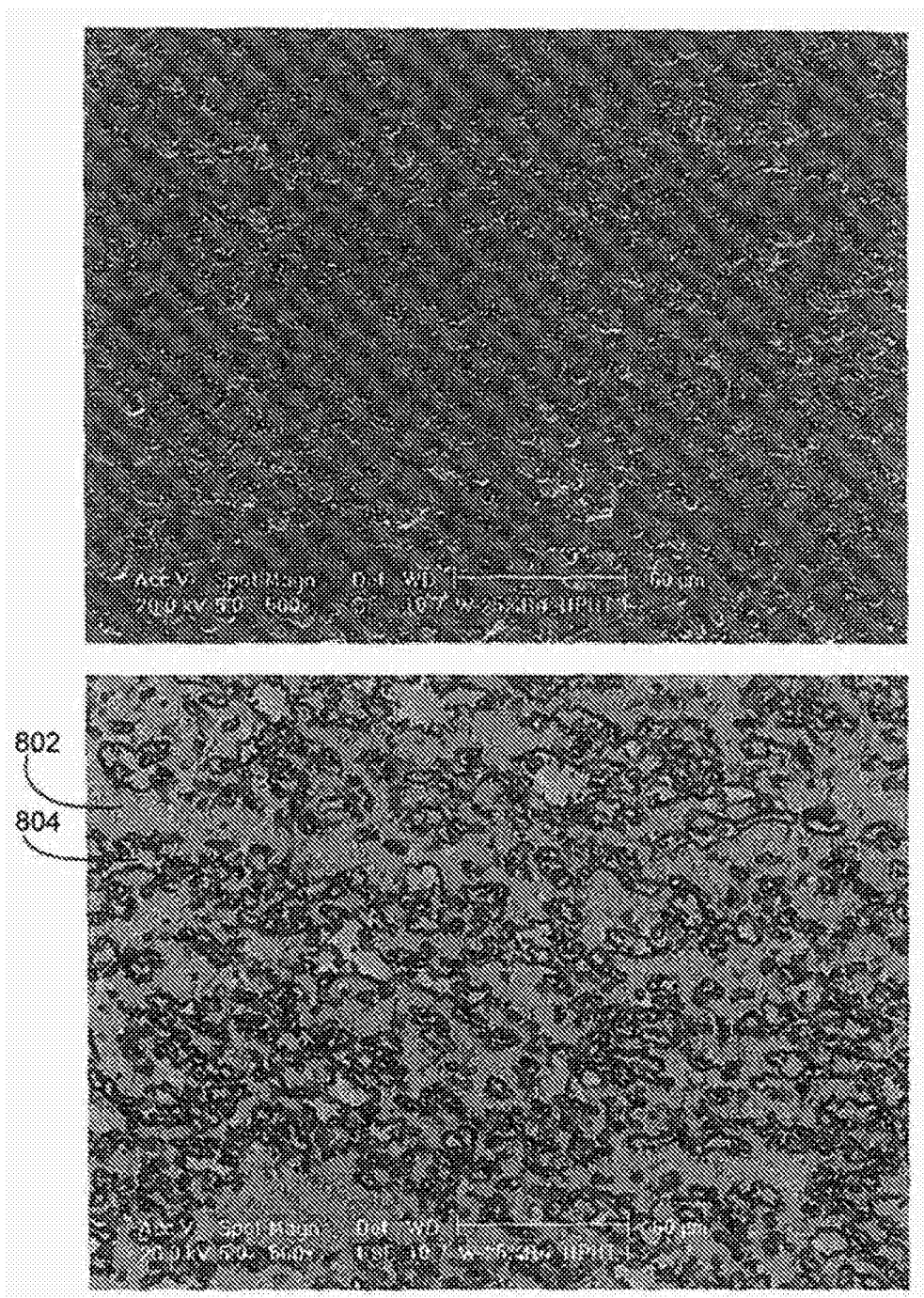


图 8A

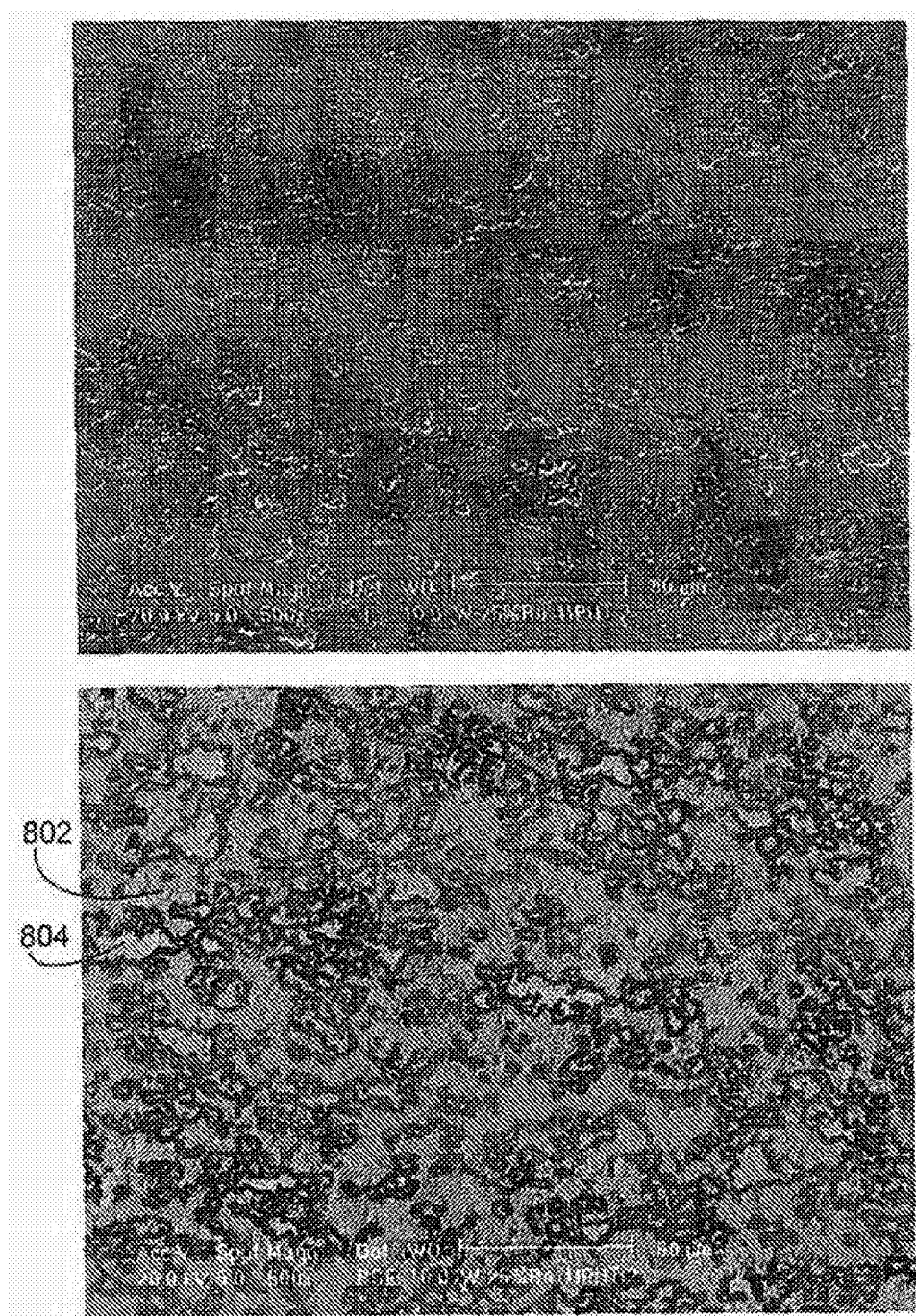


图 8B