

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C04B 35/52 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200380103199.0

[45] 授权公告日 2008 年 4 月 30 日

[11] 授权公告号 CN 100384776C

[22] 申请日 2003.11.12

[21] 申请号 200380103199.0

[30] 优先权

[32] 2002.11.15 [33] JP [31] 332730/2002

[86] 国际申请 PCT/JP2003/014397 2003.11.12

[87] 国际公布 WO2004/046062 日 2004.6.3

[85] 进入国家阶段日期 2005.5.13

[73] 专利权人 独立行政法人科学技术振兴机构

地址 日本国埼玉县

共同专利权人 独立行政法人物质・材料研究机构

[72] 发明人 赤石实 川村启吾

[56] 参考文献

JP2002187775A 2002.7.5

JP9328307A 1997.12.22

US6337060B1 2002.1.8

审查员 赵建华

[74] 专利代理机构 北京三幸商标专利事务所

代理人 刘激扬

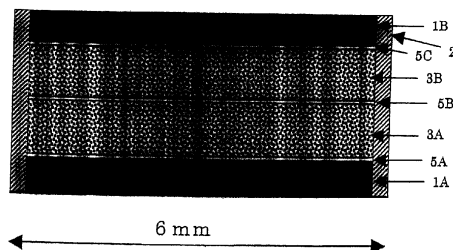
权利要求书 1 页 说明书 10 页 附图 3 页

[54] 发明名称

高纯度高硬度超微粒金刚石烧结体及其制造方法

[57] 摘要

本发明涉及一种高纯度高硬度超微粒金刚石烧结体及其制造方法。其提供了一种可以在比以往低的压力下合成具有金刚石原有的硬度并且完全不含有烧结助剂的烧结体的方法。将粒径范围 0 - 0.1 μm 的超微粒天然金刚石粉末进行脱硅酸盐处理，然后使用水溶液冷冻干燥，不用烧结助剂将上述制备的粉末封入 Ta 或 Mo 制的封壳中，使用超高压合成装置在金刚石的热力学稳定条件的 1700℃ 以上温度、8.5GPa 以上的压力下将该封壳加热和加压，得到烧结体粒径 100nm 以下的高纯度高硬度超微粒金刚石烧结体。



1.高纯度高硬度超微粒金刚石烧结体，其特征在于，该金刚石烧结体是将粒径范围 $0 - 0.1 \mu\text{m}$ 的超微粒天然金刚石粉末脱硅酸盐处理后使用水溶液冷冻干燥的粉末不使用烧结助剂烧结所得到的、烧结体的粒径是 100nm 以下。

2.权利要求 1 所述的高纯度高硬度超微粒金刚石烧结体，其特征在于，所述的金刚石烧结体具有透光性。

3.权利要求 1 所述高纯度高硬度超微粒金刚石烧结体的制造方法，其特征在于，将粒径范围 $0 - 0.1 \mu\text{m}$ 的超微粒天然金刚石粉末脱硅酸盐处理，然后使用水溶液冷冻干燥，把通过这样制备的粉末封入 Ta 或 Mo 制成的封壳中，使用超高压合成装置，在金刚石的热力学稳定条件的 1700°C 以上温度和 8.5GPa 以上压力下对该封壳进行加热和加压，烧结金刚石粉末。

4.权利要求 3 所述的高纯度高硬度超微粒金刚石烧结体的制造方法，其特征在于，在 2150°C 以上的温度和 8.5GPa 以上的压力下进行加热和加压，合成具有透光性的烧结体。

高纯度高硬度超微粒金刚石烧结体及其制造方法

技术领域

本发明是关于高纯度高硬度超微粒金刚石烧结体及其制造方法。

背景技术

以往,人们已经知道使用通常的超高压合成装置制造以 Co 等金属作为烧结助剂的金金刚石烧结体或微粒金刚石烧结体(参见专利文献 1 和 2)。另外,人们还知道,完全不使用金属烧结助剂,使用碱土金属的碳酸盐作为烧结助剂,在比以往更高的压力和温度条件下进行烧结,从而获得耐热性优异的高硬度金刚石烧结体的合成法(参见非专利文献 1)。但是,这些烧结体只限于粒径约 $5\mu\text{m}$ 的比较大的粒径。

本发明人曾经报告过,将作为 $\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$ 流体相的来源的草酸二水合物添加到碳酸盐中,制成粉末混合物,在该粉末混合物上叠层粒径范围 $0-1\mu\text{m}$ 的天然金刚石粉末,制造微粒金刚石烧结体的方法(参见专利文献 3 和非专利文献 2、3),但该制造方法需要 2000°C 以上的高温。

另外,本发明人还曾报告过,采用同样的方法进一步烧结微细的金刚石粉末例如粒径范围 $0-0.1\mu\text{m}$ 的金刚石粉末的实例(参见非专利文献 4)。但是发生了金刚石的异常颗粒长大,无法制造高硬度金刚石烧结体。

最近有报告指出,通过由石墨到金刚石的直接转变反应,在

12 - 25GPa 和 2000 - 2500℃ 的条件下, 不使用烧结助剂合成金刚石烧结体, 可以形成透光性的烧结体(参见非专利文献 5)。

专利文献 1 特公昭 52-12126 号公报

专利文献 2 特公平 4-50270 号公报

专利文献 3 特开 2002-187775 号公报

非专利文献 1 Diamond and Related Mater., 5 卷, P34-37, Elsevier Science S.A., 1996

非专利文献 2 第 41 届高压讨论会讲演要旨集, 第 108 页, 日本高压学会, 2000 年

非专利文献 3 Proceedings of the 8th NIRIM International Symposium on Advanced Materials, P33-34, 无机材料研究所, 2001 年

非专利文献 4 第 42 届高压讨论会讲演要旨集, 第 89 页, 日本高压学会, 2001 年

非专利文献 5 T. Irifune et al., "Characterization of polycrystalline diamonds synthesized by direct conversion of graphite using multi anvil apparatus", 6th High Pressure Mineral Physics Seminar, 28 August, 2002, Verbania, Italy

发明内容

在含有烧结助剂的金刚石烧结体中, 由于含有固体的助剂, 因而很难使其具有透光性, 另外, 由于助剂占有一部分体积, 因而金刚石粒子之间的结合的比例减少, 与完全不含有助剂的理想的金刚石烧结体相比, 其硬度降低。

此外, 利用由石墨转变成金刚石的反应、通过反应烧结合成高纯度金刚石烧结体的条件, 要求 12 - 20GPa 的非常高的压力。因此, 目前能够合成的试样的尺寸非常小, 只有 1 - 2mm, 仅限于

在特定的领域中应用。

现有技术的金刚石烧结体,不管是金属系还是非金属(碳酸盐)系,都含有烧结助剂,由于在烧结体中烧结助剂占有一定比例的体积,因而金刚石粒子之间的结合所占的比例减少。结果,可容易推测到烧结体的维氏(ヴィカース)硬度比完全不含有烧结助剂的烧结体要低。另外,以往的高纯度金刚石烧结体的合成压力非常高。

在施加这样的超高压负荷的情况下,由于同时产生的高温,金刚石粉末有一部分变成石墨,金刚石粒子之间难以形成结合,因而需要使用烧结助剂。烧结助剂是从金刚石合成催化剂中选择。该助剂将金刚石粒子的一部分溶解,在金刚石粒子表面上析出金刚石,从而使金刚石粒子间形成结合。

以前,本发明人曾经研制出抑制金刚石粉末中形成二次粒子的金刚石粉末制备方法。该方法是,在对天然金刚石粉末进行脱除硅酸盐处理的最终工序中,把分散有该金刚石粉末的处理溶液放入容器内,在该容器中将分散有金刚石粉末的处理溶液冷冻,冷冻干燥后得到金刚石粉末。

另外,本发明人还发明了高硬度微粒金刚石烧结体的制造方法,其特征在于,使用混合了草酸二水合物的碳酸盐(由碳酸盐-C-O-H构成的有机酸)烧结助剂,利用超高压合成装置在1700℃以上的温度下烧结该金刚石粉末。该发明目前正在申请专利的过程中(特愿 2002-030863 号=特开 2003-226578 号公报)。但是,在该发明中所使用的制造条件例如 7.7GPa 和 1700-2300℃的条件下,如果完全不使用烧结助剂,就不能合成高硬度金刚石烧结体。

本发明的任务是,提供一种在比以往低的压力下合成具有金刚石原有的硬度并且完全不含有烧结助剂的烧结体的方法。

本发明人发现，将粒径范围 $0 - 0.1 \mu\text{m}$ 的超微粒天然金刚石粉末进行脱硅酸盐处理，然后冷冻干燥制成粉末，在 1700°C 以上和 8.5GPa 以上的条件下不使用烧结助剂烧结上述制备的粉末，可以合成与以往使用烧结助剂的金刚石烧结体相比具有非常高的硬度并且完全不含有由烧结助剂产生的成分的高纯度的金刚石烧结体。

即，本发明可以归结如下。

(1)高纯度高硬度超微粒金刚石烧结体，其特征在于，该金刚石烧结体是将粒径范围 $0 - 0.1 \mu\text{m}$ 的超微粒天然金刚石粉末脱硅酸盐处理后使用水溶液冷冻干燥的粉末不使用烧结助剂烧结所得到的粉末而形成的，烧结体的粒径是 100nm 以下。

(2)上述第(1)项所述的高纯度高硬度超微粒金刚石烧结体，其特征在于，所述的金刚石烧结体具有透光性。

(3)高纯度高硬度超微粒金刚石烧结体的制造方法，其特征在于，将粒径范围 $0 - 0.1 \mu\text{m}$ 的超微粒天然金刚石粉末脱硅酸盐处理，然后使用水溶液冷冻干燥，把这样制备的粉末封入 Ta 或 Mo 制成的封壳中，使用超高压合成装置，在金刚石的热力学稳定条件的 1700°C 以上温度和 8.5GPa 以上压力下对该封壳进行加热和加压，烧结金刚石粉末。

(4)上述第(3)项所述的高纯度高硬度超微粒金刚石烧结体的制造方法，其特征在于，所述的加热和加压是在 2150°C 以上的温度和 8.5GPa 以上的压力下进行，通过这样的加热和加压合成具有透光性的烧结体。

采用本发明的制造方法合成的高纯度高硬度超微粒金刚石烧结体，不仅具有与以往的使用烧结助剂由天然金刚石粉末合成的金刚石烧结体不同的优异的高硬度材料特性，而且预期还可以作

为透光性高硬度材料获得应用。本发明的制造方法，实现了可以在比现有技术方法低的压力条件下制造具有这些优异性能的高纯度金刚石烧结体的方法。

本发明的金刚石烧结体是由纳米级的粒径构成的高纯度高硬度烧结体，因而具有以往的烧结体所不具备的性能，预期在超精密加工用刀具、不容易切削材料的加工刀具等技术领域中可以获得广泛应用。

附图说明

图 1 是表示在本发明的制造方法中用于烧结金刚石粉末的烧结体合成用封壳的一个例子的剖视图。

图 2 是实施例 1 中得到的金刚石烧结体的断面的电子显微镜照片。

图 3 是表示实施例 2 中得到的金刚石烧结体的透光性的光学照片。

发明的优选实施方式

用于制造本发明的金刚石烧结体的、经过脱硅酸盐处理的超微粒天然金刚石粉末，具体地说可以按以下所述的方法制备。这种方法是与日本专利申请特愿 2002-030863(特开 2003-226578 号公报)说明书中公开的抑制二次粒子形成的金刚石粉末制备法同样的方法。

使用锆坩埚，在熔融的氢氧化钠中处理市售的粒径范围 0 - 0.1 μm 的天然金刚石粉末，使金刚石中所含的硅酸盐杂质转变成水溶性的硅酸钠。

对于微粉末金刚石来说，目前还没有基于标准化的测定方法

的粒度规格，市售的微粉末金刚石是将粒度大小区分为 0-1/4、0-1/2、0-1、0-2、1-3、2-4、4-8 等作为标准粒度规格(中心粒径为粒径范围的中间值)，在本说明书中，天然金刚石粉末的粒径幅度也是基于这样的区分。

将熔融氢氧化钠中的金刚石粉末回收到碱水溶液中，用盐酸中和处理，然后用蒸馏水水洗数次，除去氯化钠。

在分散有金刚石粉末的溶液中添加王水，在热王水中处理金刚石粉末，除去可能由锆坩埚中混入的锆。热王水处理后，用蒸馏水水洗三次以上，将金刚石粉末回收到弱酸性溶液中。分散有金刚石粉末的处理溶液变成 pH 约 3 - 5 的弱酸性。

将经过脱硅酸盐处理的、分散有金刚石粉末的弱酸性水溶液置于塑料制的容器中，最好是使用振动器充分振荡处理约 20-30 分钟，然后在液氮中一面搅拌该容器，一面短时间冷冻。由振动器移出到浸入液氮中的时间应尽可能短，最好是 30 秒以内。这样做的结果，使金刚石粉末向塑料制容器底部的沉淀受到抑制，此外还抑制了二次粒子的形成。液氮的价格低廉，而且容易将溶液冷冻，因而适合用于冷冻处理。

冷冻干燥是，将装入冷冻的金刚石粉末的容器的盖子松开，配置在真空中，使冷冻物变成真空状态时，冷冻的弱酸性的冰升华。利用升华热使装入冷冻物的容器冷却，可以保持冷冻的状态。在真空泵的排气系统的中途配置 -100℃ 以下的冷冻器，将气化的水分截留。在这种场合，对于 15gr 金刚石粉末/100ml 溶液的系统，冷冻干燥需要大约 4 天时间。

这种方法是，将细小的金刚石粉末分散于容器内的水溶液中，在金刚石粒子表面被水溶液覆盖的状态下冷冻，通过冷冻干燥来抑制二次粒子形成的方法。在冷冻干燥的状态下，金刚石粉末变

成零散的粉末状，与过滤、加热干燥法现有技术等方法完全不同，可以得到富有流动性的松散的粉末。经电子显微镜观察，采用上述冷冻干燥法制备的粉末是平均粒径约 80nm 的一次粒子。虽然上面例示了一些具体的数值条件，但只要是经过冷冻干燥结果如上面所述得到抑制二次粒子形成的松散的粉末即可，具体的数值条件可以适当改变。

在本发明的金刚石烧结体的制造方法中，使用按上述方法经过冷冻干燥制备的天然超微粒金刚石粉末作为起始物质。图 1 是表示在本发明的制造方法中用于烧结金刚石粉末的烧结体合成用封壳的一个例子的剖视图。

如图 1 所示，在圆筒状的 Ta 或 Mo 制的封壳 2 的底部放置用于抑制封壳变形的石墨制的圆盘 1A，隔着 Ta 或 Mo 箔 5A，加压填充金刚石粉末 3A 形成层状，再隔着 Ta 或 Mo 箔 5B，以同样的成形压力叠层相同的金刚石粉末 3B 形成层状。在该金刚石粉末 3B 的层上面配制 Ta 或 Mo 箔 5C，在其上面配置用于抑制封壳变形的石墨制圆盘 1B。Ta 或 Mo 的箔是为了防止用于合成所希望厚度的烧结体的金刚石粉末彼此分离、防止石墨与金刚石粉末分离以及防止压力介质浸入等目的而使用的。不使用烧结助剂。

将该封壳放入压力介质中，使用公知的带式超高压合成装置等采用静压缩法的超高压装置，在室温条件下加压至 8.5GPa 以上，在该压力条件下加热至 1700℃ 以上的规定温度进行烧结。压力不足 8.5GPa 时，即使在 1700℃ 以上的温度下也得不到所希望的高硬度烧结体。另外，烧结温度不到 1700℃ 时，即使在 8.5GPa 以上的压力下也得不到所希望的高硬度烧结体。温度或压力即使高于必要值以上时，只会使能量效率恶化，因此考虑到装置的相应限度，最好是在必要的最小限度值。

如果在 2150℃ 以上的条件下烧结，可以制造透光性烧结体。据认为，这是因为 2150℃ 是石墨直接转变成金刚石的温度，在该温度以上可以更好地促进金刚石粒子间的结合。

在上述超高压装置使用带式超高压合成装置的场合或者使用石墨加热器作为装置的加热源的场合，难以稳定地产生 1700℃ 以上的高温。作为可以产生 2000℃ 以上高温的加热器材料，最好是使用本发明人发明的碳化钛 - 金刚石复合烧结体(该发明正在申请专利中，日本专利申请号：特愿 2002-244629)。这种碳化钛 - 金刚石复合烧结体是以金刚石粉末与碳化钛粉末混合的粉末混合物为起始原料的烧结体。

作为碳化钛粉末，选择 C/Ti 比为 0.7 以上、1 以下，粒径 4 μm 以下的非化学计量的碳化钛粉末，制备含有金刚石粉末和碳化钛粉末的混合原料，将其成型，进行脱粘结剂处理，然后在非氧化性气氛中烧结，使金刚石与非化学计量的碳化钛之间产生扩散结合，从而可以得到具有规定的强度、烧结后经过磨削加工达到设定厚度的金刚石 - 碳化钛复合烧结体。

本发明使用按上述方法经过冷冻干燥制备的天然金刚石粉末，采用粒径范围 0 - 0.1 μm 的超微细天然金刚石粉末也可以容易地合成在现有技术中难以合成高硬度金刚石烧结体的维氏硬度 80GPa 以上的高硬度金刚石烧结体。

< 实施例 >

下面通过实施例具体地说明本发明的金刚石烧结体的制造方法。

实施例 1

以市售的粒径范围 0 - 0.1 μm 的天然金刚石粉末作为起始物质，采用上述冷冻干燥法制备粉末。经电子显微镜观察确定该粉

末的平均粒径为 80nm。在壁厚 0.2mm、外径 6mm 的圆筒形 Ta 制封壳的底部，放置用于抑制封壳变形的 0.5mm 厚的石墨制圆盘，其上放置 Ta 箔，然后以 100MPa 的压力填充 60mg 该金刚石粉末形成层状。再在其上面放置 Ta 箔，以相同的压力填充 60mg 金刚石粉末。在上层的金刚石粉末上放置 Ta 箔，在 Ta 箔的上面配置 0.5mm 厚的石墨制圆盘，以抑制封壳的变形。

随后，将封壳填充在氯化铯压力介质中，使用以碳化钛 - 金刚石复合烧结体作为加热器的带式超高压合成装置，在 9.4GPa、2000℃ 的条件下处理 30 分钟，然后从合成装置中取出封壳。

用氢氟酸 - 硝酸溶液处理、除去烧结体表面上形成的 TaC 等，用金刚石砂轮磨削烧结体的上、下表面。磨削后的烧结体的维氏硬度非常高，达到 100GPa。采用电子显微镜对烧结体的断面进行组织观察，结果如图 2(A)及其放大图图 2(B)所示，是由平均粒径 80nm 的微细粒子构成的均质的烧结体。图 2(B)是图 2(A)的放大图。

比较例 1

以粒径范围 0 - 1 μm 的天然金刚石粉末作为起始物质，除此之外采用与实施例 1 相同的制造方法烧结。所得烧结体的维氏硬度是 69GPa。与使用粒径范围 0 - 0.1 μm 的粉末的实施例 1 相比，这一硬度非常低。这是由于起始物质的天然金刚石粉末的粒径过大所致。

实施例 2

除了烧结温度为 2150℃、烧结时间为 20 分钟外，采用与实施例 1 相同的制造方法烧结。所得烧结体的维氏硬度是 115GPa。烧结体的厚度是 0.7mm。如图 3 所示，该烧结体是透光性的，透过该烧结体可以容易读出刻度尺上的刻度线。在低于 10GPa 的压力条件下可以合成所述的透光性金刚石烧结体。

比较例 2

除了在 7.7GPa 和 2300℃ 的条件下烧结 10 分钟外，按照与实施例 1 相同的制造方法烧结。磨削所得到的烧结体，该烧结体完全没有磨削阻力。这是由于烧结时的压力不到 8.5GPa 所致。测定烧结体的电阻，结果该烧结体是导电性的。据认为，这是由于金刚石粒子表面石墨化使其变成导电性的。

实施例 3

除了在 9.4GPa 和 1800℃ 的条件下烧结 30 分钟外，按照与实施例 1 相同的制造方法烧结。磨削所得到的烧结体，结果该烧结体的磨削阻力很高。测定其维氏硬度，结果，即使在 1800℃ 的条件下硬度仍然非常高达到 100GPa。

产业上的应用

经过电子显微镜观察，本发明的金刚石烧结体的粒径是 100nm 以下，具有维氏硬度 80GPa 以上的高硬度，该烧结体由完全没有异常颗粒长大的均质的细微粒子构成，因而具有良好的耐磨损性和耐热性，可以加工成锋利的刀刃形状，因此例如在用于高 Si-Al 合金等不易切削材料的精加工切削或者金属、合金的超精密加工等场合，可以发挥优异的切削性能。

另外，本发明的金刚石烧结体经过粉末 X 射线衍射，没有发现金刚石以外的衍射线。使用烧结助剂的烧结体是不透明的，与此相对，利用透射光通过本发明的烧结体，可以明确地观察识别文字等，具有充分的透光性，因此可以用来作为要求透光性的耐磨损材料(例如导弹的窗口材料、水热反应容器的窗口材料等或者高压发生用压力部件)，还可以用来作为饰物。

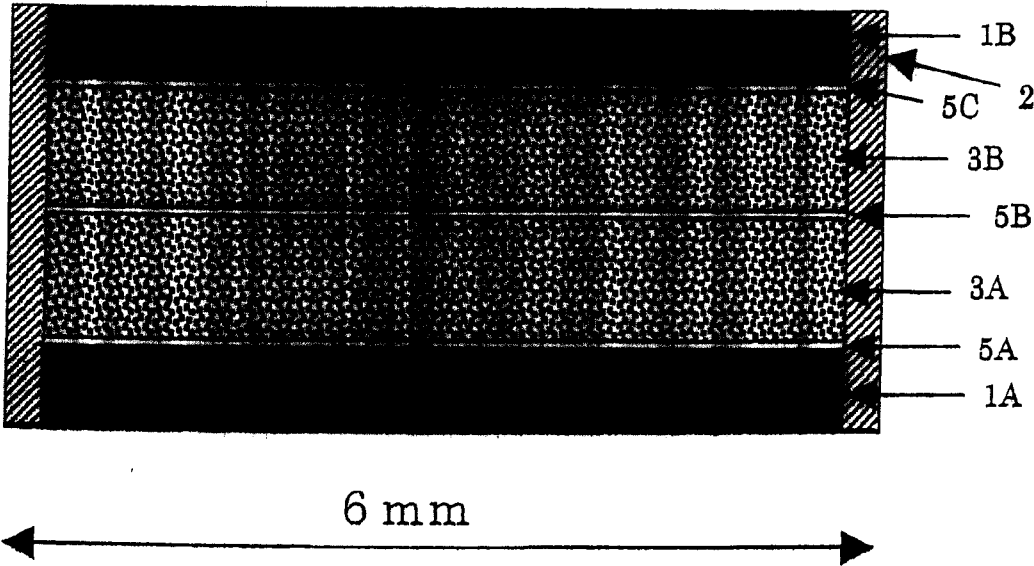


图 1

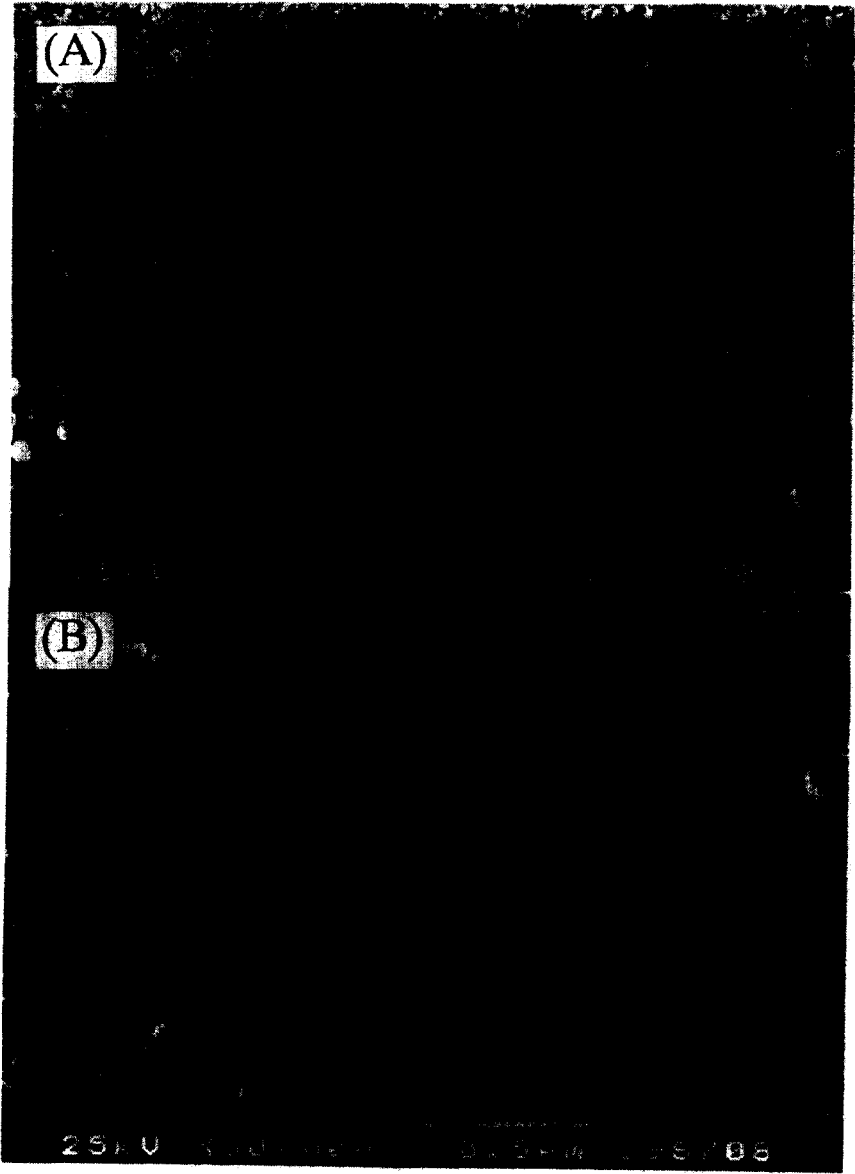


图 2

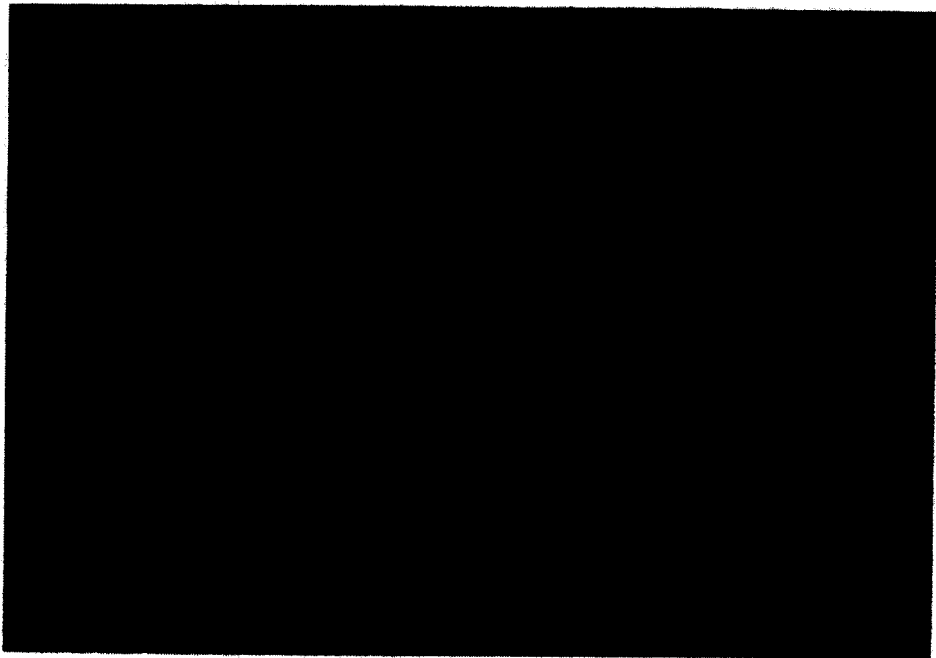


图 3