



[12] 发明专利申请说明书

[21] 专利号 ZL 89108505

[51]Int.Cl⁵

B24D 3 / 04

[45]授权公告日 1993年2月3日

[24]颁证日 93.1.17

[21]申请号 89 1 08505.X

[22]申请日 89.11.7

[30]优先权

[32]88.11.7 [33]US [31]261,236

[73]专利权人 诺顿公司

地 址 美国麻省

[72]发明人 陈思华 孙成明

[74]专利代理机构 上海专利事务所

B24D 3 / 10

代理人 吴 俊

说明书页数:

附图页数:

[54]发明名称 经多种金属涂覆的超耐磨磨料和其制造方法

[57]摘要

一种用于改善在工具基体中保持时间的多层金属涂层的金刚石磨料,它包括以化学方法结合到金刚石上的一种强碳化物形成剂(较佳为铬、钛或锆)的金属碳化物第一层涂层和以化学方式结合到第一金属层上的耐氧化的碳化物形成剂(较佳为钨或钼)的第二金属涂层。也可加上一合金金属(较佳为镍)的第三金属涂层。根据本发明方法,可通过金属蒸汽相沉积法施加第一层金属,第二层金属可由化学蒸汽相沉积法施加,第三层合金金属可由无电镀或电镀施加。

1. 一种经涂覆的金刚石磨料，其第一涂层包括金属碳化物以化学方式结合到所述金刚石颗粒上，所述碳化物层的所述金属是一种强碳化物形成剂，选自于由铬、钛或锆构成的组，其特征在于，第二涂层包括一种耐氧化碳化物形成剂选自于由钨、钽或钼组成的组且它具有经碳化的内部结构，而以化学方式直接结合到所述的第一金属碳化物涂层。

2. 如权利要求 1 所述的经涂覆的金刚石磨料，其特征在于第二金属涂层包括含有所述第二金属层的金属的外层。

3. 如权利要求 1 所述的经涂覆的金刚石磨料，其特征在于所述第一金属涂层的厚度为 0.05—5 微米。

4. 如权利要求 1 所述的经涂覆的金刚石磨料，其特征在于所述第一金属涂层大约为 0.05—0.40 微米。

5. 如权利要求 3 所述的经涂覆的金刚石磨料，其特征在于所述第二金属层的厚度为约 5—15 微米。

6. 如权利要求 1 到 3 所述的经涂覆的金刚石磨料，其特征在于它进一步包括选自由镍、钴或铁或其合金构成的组的第三金属涂层。

7. 一种制造经涂覆的金刚石磨料的方法，包括通过金属蒸汽相沉积法沉积，选自由铬、钛或锆构成的组的金属包括强碳化物形成剂的连续的第一金属涂层涂覆所述磨料，其特征在于，然后通过化学蒸汽相沉积法或物理蒸汽相沉积法沉积由选自由钨、钽或钼构成的组的金属构成的包括耐氧化的碳化物形成物的第二金属涂层。

8. 如权利要求 7 所述的方法，其特征在于它进一步包括在所述第二施加步骤后在足够能使所述第二层金属与所述第一金属涂层发生碳化的温度下对所述经涂覆的磨料进行热处理。

9. 如权利要求 7 所述的方法，其特征在于它进一步包括由电镀沉积法或无电镀沉积法在所述第二金属层上施加第三金属层，所述第三金属层选自由镍、铁或钴或其合金构成的组。

10. 一种包括立方氮化硼的多层金属涂覆的超耐磨磨料，它具有：以化学方法结合到所述磨料上的第一金属涂层，所述涂层包括金属氮化物或金属硼化物或两者兼而有之；以化学方法结合到所述第一金属涂层上的包括耐氧化的金属氮化物或金属硼化物的第二金属涂层，所述第二金属涂层包括含有所述第二层的所述金属的外层部分。

11. 如权利要求 10 所述的多层金属涂覆的超耐磨磨料，其特征在于所述第二层金属包括钽。

12. 如权利要求 10 所述的多层金属涂覆的超耐磨磨料，其特征在于所述磨料被结合到基体上以形成切割工具件。

经多种金属涂覆的超耐磨磨料和其制造方法

本发明涉及具有多种金属涂层的、在研磨或切割工具中具有改善的保持时间(寿命)的超耐磨磨料,其中,第一涂层的金属选自由铬、钛或锆构成的组,以化学方式直接结合到金刚石磨料或选自由钛或锆组成的组结合到立体的一氮化硼磨料上,及其制备方法。

由金刚石和立方形一氮化硼(“CBN”)构成的超耐磨磨料被广泛用于锯、钻、磨削和研磨的应用中。所述磨料一般由机械结合保持在镍、铜、铁、钴或锡或其合金的基体中,而且基体则被连接到工具体上。所述基体也可包括树脂,诸如酚醛树脂。

在机械结合中,基体包围着磨料,并将其固定在位。尽管这是简单和实用的,但机械结合较弱,当在使用期间,周围的基体被磨掉时,磨料会很容易地掉落。通过限制由基体引起的磨料的暴露,可改善磨料的保持时间,但这会降低切割效率。在一典型的锯片应用中,金刚石磨料的平均暴露率为小于磨料总高度的 20%。当负载的基体磨损时,暴露了超过三分之一的磨料,从而使磨料的损失成为一个严重的问题。当直到三分之二的原始金刚石磨料过早地损失时,则使该切割工具的平均寿命降低。

为了改善磨料的保持时间,已采用可形成碳化物的过渡金属来涂覆金刚石颗粒。例如,美国专利 No. 3,904,391 揭示了涂覆有碳化物形式金属的金刚石磨料以在该磨料周围形成构成连续的高机械强度的壳层。授予 Farkas 的美国专利第 3,650,714 号揭示了一种通过采用金属蒸汽相沉积法用一般为直到 5%(体积,以金刚石为基准)的薄钛或锆层涂覆金刚石颗粒的方法。涂层的内表面与金刚石形成碳化物,然后施加第二层氧化性较小的金属,诸如镍或铜,以保护内层不受氧化。由钛涂覆的金刚石颗粒在商业上可由 De Beers and

General Electric 公司购到。

对具有内层诸如钛或铬和外层诸如镍的双层涂覆的双涂层金刚石的抗张试验表明，断裂是在内金属层和外金属层之间的界面上发生的，这说明镍不能合金化或以其他方式与下层的碳化物很好地结合，这样 Farkas 的双层涂覆的磨料不能显著地改善总的磨料的保持时间。在镍涂覆过程中，钛或铬内层的氧化也会削弱上述结合能力。

在美国专利第 4,339,167 号中，Pipkin 揭示了通过金属蒸汽相沉积法进行的钛、锰、铬、钒、钨、钼或铌金属涂覆金刚石或 CBN 颗粒。然而，现已发现，Pipkin 选择的碳化物形成物不能足够坚固地结合到金刚石晶体上以改善用于许多高应力用中的磨料保持时间，或者它对氧化敏感。如上所述，用于保持内层不受氧化的外金属层不能充分地结合到内层上。

授予 Tomlinson 的美国专利第 4,378,975 号描述了一种体积比为 10% (以颗粒为基准) 的第一薄金属涂层和尺寸为颗粒半径的一至二倍的第二耐磨涂层。所述内涂层最好是铬，外涂层为镍—铁基合金、结合有金属的碳化物或硼化物、或者碳化硅。结合有金属的碳化物一般是一种金属或合金与一种碳化物的混合物。尽管没有作详细说明，在结合有金属的碳化物的金属和第一层之间，通过冶金方法结合，可将结合有金属的碳化物结合到第一层金属层上。在碳化物本身和第一层之间基本上不存在直接的化学结合。

在美国专利第 3,929,432 号中，Caveney 控制了热处理时间，从而改善了具有镍或其他合金金属外层的双涂层金刚石颗粒中内钛层和金刚石之间的结合。该专利没有提出钛和外合金金属涂层之间的弱结合问题。

现已将金属涂层用于树脂基体以隔离超耐磨颗粒，减少热降解，并改善磨料与基体间的结合。与未涂覆的磨料相比，涂有镍的

磨料在树脂基体中的保持时间较为改善，这是由于它具有改善的与基体结合能力。然而，磨料与镍之间的结合仍然很弱，它是磨料损耗的一个原因。

现已发现，将耐氧化的碳化物形成剂金属涂层施加于第一强碳化物形成剂金属碳化物涂层上可使得金属层之间，及内涂层和金刚石磨料之间的结合增强，从而导致产生改善的磨料在基体中保持时间。

因此，本发明的涂层超耐磨磨料包括金刚石颗粒以及以化学方法结合到金刚石上的铬、钛或锆碳化物的涂层。所述金属是一种强碳化物形成剂，它最好是铬，次佳的为钛或锆。本发明的特征在于耐氧化碳化物的形成剂的第二金属层，优先选用钨，钽或钼，以化学方法结合到第一金属碳化物涂层。第一金属层的较佳厚度范围为0.05—5微米之间，第二金属层的较佳厚度范围为5—15微米。

可供选择的是，为了进一步改善与基体的结合，可加入一种金属的第三金属涂层，该涂层与第二层及和基体结合。可采用镍、钴、铁或这些金属的合金，其厚度为1—100微米之间。

根据本发明，制造涂有金属的磨料的方法包括：通过例如金属蒸气相沉积法，施加第一金属涂层；通过例如化学蒸汽相沉积法施加第二金属涂层；可供选择的是通过无电镀或电镀施加第三涂层。

本发明也揭示了超耐磨工具基体和超耐磨工具，它包括以化学方法结合到金属（诸如镍、铜、钴或其合金基体）或树脂基体上的多层金属涂覆的金刚石或CBN磨料。

在一附加实施例中，超耐磨磨料可包括立方氮化硼（“CBN”）和以化学方法结合到CBN上的第一金属氮化物和/或金属硼化物层。所述金属最好是钛或锆。第二层耐氧化的氮化物和/或硼化物形成物的金属涂层（较佳为钽）被以化学方法结合到第一层上。也可施加第三层镍、钴、铁或其合金金属层。

图 1 比较了在不同具体样品中根据本发明涂覆的多层金属涂层磨料和未涂覆的磨料的耐磨试验结果。

图 2 比较了在不同具体样品中涂覆的磨料和未涂覆的磨料的切割速度。

图 3 比较了在不同金刚石浓度下的涂覆磨料和未涂覆磨料的磨损。

图 4 比较了在不同金刚石浓度下的涂覆磨料和未涂覆磨料的切割速度。

根据本发明的方法，用包括强碳化物形成剂的第一金属涂层涂覆尺寸均匀的金剛石磨料，其尺寸一般为 0.5—3, 000 微米。所述金剛石磨料例如可以是合成金剛石晶体，诸如 De Beers 生产的 SDA100⁺ 或 General Electric 生产的 MBS760，或者它们可以是天然金剛石晶体，诸如 De Beers 出产的 EMBS。为了制备用于涂覆的金属石磨粒，最好将它们在硝酸或盐酸中洗涤，或在氢气氛中加热，以去除表面污染物。类似地，根据本发明，可用包括强氮化物和 / 或硼化物形成剂的第一金属涂层来涂覆立方氮化硼 (“CBN”)。

第一金属涂层最好以该领域已知的方式通过金属蒸汽相沉积 (“MVD”) 施加，一般来说，在一真空炉腔内，在一坩埚中将待施加的金属粉末与金剛石磨料的混合物加热至足够的温度以使金属蒸发，金属蒸汽沉积在金剛石磨料表面上，与金剛石形成一种金属碳化物。摇动和筛分磨料，从而将它们与残留的金属分离开来。所述沉积过程最好在高于 10^{-6} 托的真空度中进行，也可采用例如一种氩或氢非氧化气氛。可采用化学蒸汽相沉积法或物理蒸汽相沉积法来施加第一层，但这些方法较贵，在该处理步骤中，它并不是必要的。

由于铬、钛或锆与金剛石的结合坚固，并且由于它们容易被施加，因而它们是由于涂覆金剛石磨料的较佳碳化物形成剂。这些金属与金剛石颗粒中的碳发生化学反应，形成一层结合在金剛石上的碳化物层，如在为铬的情况下，形成碳化铬 (Cr_3C_2) 结合在金剛石上。在沉积期间，基本上全部金属层碳化。铬是最佳的第一层金属，这是因为它与金剛石结合最强。尽管没有完全理解，我们认为所述结合是金剛石的碳和碳化物层的原子与原子结合。钛或锆是由于涂覆 CBN

磨料的最佳氮化物 / 硼化物形成剂，这是因为它们与 CBN 的结合力强。

第一层涂层的较佳厚度范围为 0.05 至 1 微米，当然直至 5 微米的厚度也是可以接受的，最好是 0.05 至 0.30 微米。如果金属 / 碳化物层太薄，接着的金属涂层会扩散到金刚石表面，因而取代铬，并与金刚石产生比第一层金属弱的结合。而且，如果第一金属碳化物层太薄，可能没有足够的碳化物来结合到第二层金属上，我们发现 0.05 微米大约是保证连续的碳化铬涂层的最小涂层厚度，它不易于扩散，并且足够用于结合。为了产生厚度大于 5 微米的涂层，在金属蒸汽相沉积时需要较高的温度和较长的处理时间，这会导致不必要的降解和碳化，这在下面会进一步讨论。

在公称直径为 500 微米的金刚石磨料中，在 720℃ 和 10^{-7} 托下经过 4 至 6 小时的铬金属蒸汽相沉积 (MVD)，获得了厚度为至少 0.05 微米的铬涂层，这是较佳的应用条件，这在下面将进行讨论。在 770℃ 下 2 小时的金属蒸汽相沉积 (MVD) 产生了厚度为 0.10—0.40 微米的涂层。820℃ 和 870℃ 下 2 小时金属气相沉积分别获得了 0.30—0.50 微米和 0.50—0.8 微米的涂层。920℃ 下 1 小时金属气相沉积足够能获得厚度为约 1 微米的涂层。

处理的温度是通过一由铂和铂 / 铑合金、13% (重量) 铑构成的热电偶确定的，为了校正热电偶，测定铝的熔点。在热电偶读数为 660℃ 以上 30℃，而 660℃ 是铝的已知熔点。因此，应从热电偶测得的温度中减去 30℃，从而得到这里所列的实际温度。

我们认为，在沉积实际发生之前，所述真空炉腔释出气体，此时，真空泵抽出了影响涂覆处理的水分或其他残留物。因此在这种情况下，在更高的温度下，金刚石经受降解，同时没有发生沉积。现已发现，脱气可在 670℃ 下进行 1 小时。该脱气步骤的采用可减少对高温的暴露，因较好是在采用 720℃ 以上的温度时，本发明的方法得到采用。当所述方法包括脱气时，下列代表性温度和保持时间可使得金刚石磨料 (公称直径为 500 微米) 上的涂层厚度达到 0.05—0.10 微米：720℃—6 小时；770℃—1 小时；820℃—30 分钟；和 870℃—15 分钟。借助该方法，可在高温下在较短的时间内进行沉积，由此可能

减少金刚石的降解。

我们认为，这些涂覆温度和时间对公称直径为 300—3,000 微米 的金刚石磨料来说是可行的。较小的磨料可能需要较长的涂覆时间和 / 或更高的温度。例如，在 745℃ 下，需要 16 小时来将公称直径为 200 微米的金刚石磨料涂覆至厚度为 0.05—0.10 微米。通过同样地增加涂覆过程的温度和时间，可制备公称直径为至少小至 40 微米的磨料。现也已发现，如果铬原料的铁杂质浓度大于约 0.02%（重量）时，施加特定厚度的铬所需的金属蒸汽相沉积温度和时间可能也需增加。我们认为，其他杂质的存在也会影响涂覆处理的温度和时间。如果采用非氧化气氛诸如氩或氢而不是采用真空，也需要较高的温度。

涂覆处理的温度会造成金刚石晶体的降解，它对切割工具的性能有害。来自合成金刚石晶体和可存在于其结构中的金属催化剂之间不同热膨胀率的热应力会造成这种降解，由高温和加热时间引起的过度碳化也会削弱晶体。这种恶化会造成实际使用时磨料的额外破裂，从而增加了磨损，并降低了切割工具的切割速度。因此，应尽量减少降解和过度碳化。

下述的拉伸和脆性试验表明，当在约 720℃ 下施加铬时，基本上不存在金刚石降解。尽管这个温度没有达到铬和金刚石间的最高结合强度，但所述结合强度对于改善磨料保持时间和性能来说是足够的。因此，720℃ 是较佳的应用温度。

在不同温度下对涂有铬的磨料进行拉伸强度试验。在下述的方式中，也用约 10 微米钨对磨料涂覆。将根据本发明制得的金刚石磨料单层置于填充有青铜和碳化钨粉末混合物的两个拉伸试样半模之间，接合两个半模，并对其进行热压，使得涂层磨料将半模结合在一起，在所得拉伸试样的两端施加增加的张力，直到它沿磨料层断裂。当在没有分立的脱气步骤时进行上述金属气相沉积时，随着沉积温度增加到直至约 770℃，拉伸强度也增加。在更高的温度下，拉伸强度降低，这可能是由于金刚石的降解引起的。在 720℃ 下用铬涂覆 4—6 小时并脱气 1 小时的磨料的拉伸强度试验得到：结合强度为 15—19ksi (1 ksi 等于 1,000 磅 / 平方英寸)。我们认为，能得到类似相同厚度的其他涂覆条件会得到相近的结合强度。

在存在分立的脱气步骤和不存在该步骤的情况下，对在不同温度下涂覆的磨料也进行脆性试验，用铬对来源于 De Beers 公司的 SDA100 级（30 / 40 目）新收得金刚石晶体试样分别在 720℃ 涂覆 1 小时，在 770℃ 涂覆 2 小时和在 820℃ 下涂覆 2 小时。然后以上述方式用 10 微米钨涂覆上述涂有铬的磨料试样。然后通过首先将涂层磨料浸入相同份数的氢氟酸和硝酸溶液来溶解钨 / 碳化钨层，从而“洗脱”经涂覆的磨料。随后将它们浸入硫酸和几粒碘酸钾丸的溶液，以溶解碳化铬层。将经洗清的磨料放入可由 General Electric 公司购得的脆性试验机中，该试验机振动所述磨料，破碎劣性的金刚石晶体。在用 50 目筛对其筛分以分离碎片后，剩下的金刚石磨料百分数就是所谓的“脆性指数”。对于在 720℃ 下涂覆的试样来说，该指数为 67.9；对那些在 770℃ 下涂覆的试样来说，该指数为 62.4；对于那些在 820℃ 下涂覆的试样来说，该指数为 61.1。我们也对未涂覆的磨料进行了试验，得到该指数为约 68.6。根据规格，SDA100 级金刚石的脆性指数为 66 ± 3 。未涂覆的磨料和在 720℃ 下涂覆的磨料都落入这个范围，这表明热处理造成极小或几乎没有造成降解。

我们也对通过采用高温和包括在 670℃ 下脱气 1 小时的较佳方法涂覆的磨料进行了有限次数的脆性试验。在 850℃ 下用铬涂覆 30 分钟的磨料的脆性指数为 63.8，在 900℃ 下涂覆 15 分钟的磨料的脆性指数为 64.0。尽管值的范围是宽的，并且进行极少试验结果具有高的统计学可信度，这些试验确实说明了当减少在高温下的暴露时，降解减少了。

如上所述，720℃ 是较佳的应用温度，尽管拉伸强度稍低。如果采用更高的温度，最好采用脱气步骤。如果所述磨料是天然金刚石或采用较高级别的合成金刚石，诸如来源于 De Beers 公司的 SDA100s 或来源于 General Electric 公司的 MSD，则存在的内部热应力较小，并且能更好的允许较高的温度，诸如 770℃。尽管 720℃ 仍然会是较佳的应用温度，可采用较高的温度来改善结合强度。

由于较佳的第一层碳化物形成剂和其碳化物易于氧化，因此，施加一层与第一层金属涂层结合良好的耐氧化涂层。根据本发明，与现有技术相反，第二层涂层包括抗氧化碳化物形成剂，它以化学方法直

接结合到第一层金属碳化物层上。如果用于金属基体，所述第二层金属也应与工具的基体材料结合良好，它一般包括青铜、镍、钴、铜、锡或其合金。钨和钽是满足上述条件的最佳金属，这是因为在耐氧化金属中，它们与碳的结合最强，它们都能与第一涂层的碳化铬良好地结合，我们认为，钨或钽取代了碳化铬中的铬，形成碳化钨或碳化钽。我们还认为，可能通过与金刚石晶体的附加碳化，在第一层与第二层金属反应后，第一层基本上仍然是碳化铬。也可以使用钼，但它不是最好的，因为它容易水合，从而消弱了它与内层的结合。

与 CBN 类似，钛和锆易于氧化，因此施加耐氧化的硼化物和 / 或氮化物形成剂，并将其结合到第一层上。这里较好地选用钽。

可采用化学蒸汽相沉积或物理蒸汽相沉积来施加第二层，金属蒸汽相沉积在施加钨或钽时不是最好的方法，这是因为该方法所需的高温会使金刚石降解。

施加第二层金属的最佳方法是化学蒸汽相沉积法“CVD”，该方法包括金属化合物（诸如六氟化钨）的分解以形成金属蒸汽以及随后使金属磨料上的沉积。例如，见授予 Wilder 的美国专利第 3, 757, 878 号。CVD 是较佳的方法，这是因为它能方便地和均匀地涂覆大量磨料上，并且可采用较低的温度来沉积钨或钽。在本发明的方法中，一般在还原气氛中，在 700℃ 下和 7 毛真空度下进行 15—90 分钟化学气相沉积 CVD，见例 1。

较佳的是，由于在薄的第一层存在有少量碳化铬，第二层金属没有完全碳化。通过扩散和与基体材料形成固溶体，在留在第二层外部中的钨或钽和基体之间可形成强的结合。也可以存在与基体的金属间结合，这取决于基体和第二层金属。如果在第二层的外部部分或完全碳化，仍然存在与基体有足够的结合，这是因为碳化物容易被基体的典型组分诸如镍所湿润。

第二金属层的厚度较佳为 5—30 微米，直到 15 微米的涂层是更佳的。较薄的涂层可能是合适的，这部分取决于应用的方法和条件。例如，CVD 一般产生能渗液态合金的有些像柱形的钨涂层，因此，所述涂层应有足够厚度，以充分保护内金属层不受氧化，并防止内金属层或和基体中与内金属层接触而结合不好的金属扩散。因此，所述

厚度最好为至少 5 微米。然而，在有些不太严格的应用中，较薄的涂层诸如 3 微米或甚至 1 微米也是足够，但按严格的使用要求是较差的。如果用物理蒸汽相沉积来施加钨，钨层一般孔度较少。因此，比上述更薄的涂层可以足够来防止扩散和氧化。一种改进的 CVD 方法也可获得孔度较少的涂层。厚度大于 15 微米的涂层没有显示出超出较薄涂层很多的好处，厚度大于 30 微米的涂层不必要地增加了生产成本。

由于该处理方法温度较低，CVD 处理可能不致造成第二层中足够的碳化，因此热处理是本发明方法中一个较佳的附加步骤，以增加第二层的碳化和增加第一金属层和第二金属层之间的结合强度。在石墨容器的还原气氛中或在真空中，在 720℃ 至铬沉积温度之间进行 1 分钟至 1 小时的热处理是足够的，选用的温度最好低于沉积温度以使进一步降解减至最小。该附加热处理也看来增加了第一层和金刚石的结合强度，这可能是通过帮助由第二层金属取代铬的碳化而达到的。

可选择的是，为了改善与基体的结合，可以该领域已知的方式通过电镀或无电镀施加第三层金属涂层。为了用于金属基体，可使用任何与基体和第二金属层相容的耐氧化金属。较佳为镍、钴和铁或这些金属的合金。镍是最佳的，因为它与优选的第二层金属结合良好，它与典型的基体材料也结合良好。钴和铁都能湿润钨和钽，并改善它们与基体的结合。如果使用如以下所述的树脂基体，为了热绝缘和改进的粘附性，较佳采用第三层涂层。作为与树脂基体的第三层涂层，镍也是较好的。

用于金属基体的涂层磨料可以有一厚度为约 0.5—100 微米的第三层涂层，然而，最好涂层的厚度为小于 20 微米。如果太薄，涂层可能不会提供所要求的结合力改善。如果涂层太厚，基体的组成可以被改变，从而影响其性能。在树脂基体中，为了足够的绝缘和表面接触以改进粘附，第三层涂层较好的是为涂层磨料直径的约三分之一。

同样根据本发明，超耐磨切割工具元件包括基体和以化学方法结合到基体上的多层金属涂覆的磨料。所述多层金属涂覆的磨料如上所述，所述基体可以是金属、金属合金或树脂。例如，金属或金属合金基体切割元件可被用作锯片或用于钻头。金属合金一般包括镍、钴、

铜或锡的合金。

例如，可将树脂基体用于超耐磨轮。以研磨硬质材料，诸如碳化钨。较佳的树脂是酚醛树脂，这是因为它的价格低和热稳定性好。也可采用 Du Pont 公司生产的热塑性聚酰亚胺以及环氧树脂和聚氨酯。所述基体还包括一种填充料，诸如碳化硅、铜或石墨。填充料被用来改进基体的物理性能，诸如强度、耐磨性和导热性。填充料的公称直径通常小于涂层超耐磨颗粒的公称直径。该切割工具件一般包括 15—20%（体积）经涂覆的金刚石或 CBN 磨料、20—40%（体积）填充料和余下的树脂。所述涂层将磨料与研磨过程中产生的高温隔绝，减少了它们的热降解，它也改善了颗粒在树脂上的粘附性。

为了根据本发明的方法制备超耐磨切割工具件，将所需数量的本发明经涂覆的磨料与基体粉末混合。在金属基体中，所述粉末可包括例如 70% 青铜（85% 铜 / 15% 锡）和 30% 钴的混合物。在 790℃ 和 5,000ksi 压力下，将所述混合物在一石墨容器中热压 3 分钟。如上所述，本发明的超耐磨切割工具包括附着在一载体上的超耐磨切割件。

在酚醛树脂基体中，将树脂研磨成细的粉末，将其与填充料和经涂覆的超耐磨颗粒混合。将该混合物放入一硬化钢模子中，并在约 160℃ 温度下将它放置在液压压模板之间。在 2—5 公吨 / 平方英寸的压力下，将模子闭合约 30 分钟。如果采用热塑性聚酰亚胺，压制的温度应为 400—450℃ 之间。

对根据本发明制得的双层或三层涂层超耐磨磨料进行的拉伸强度试验表明，金属涂层和金刚石之间、涂层本身之间以及磨料和基体之间的结合比相应的现有技术磨料的结合更强。在下列例子中，当对未涂覆的金刚石进行拉伸强度试验时，它的结合强度为零。在约 10—13ksi 的压力下，直接由钨涂覆的金刚石在金刚石和钨间的界面上断裂。由铬和镍涂覆的金刚石具有稍高的拉伸强度，但在不破坏金刚石的情况下被挤出基体，这表明该涂层磨料具有低的磨料保持时间。该磨料通常和铬和镍层之间分离。根据本发明涂覆的具有内铬层和外钨层的磨料在 15—25ksi 的应力下跨越大多数金刚石晶体断裂，这取决于铬沉积的温度。采用第三层镍涂层会导致甚至更高的拉伸强度。金

刚石断裂的程度表明，金属和金刚石之间、金属之间以及涂层磨料与基体之间的结合至少与金刚石本身一样强。

例 1

通过浸入一氢氟酸和硝酸的酸溶液约 1 分钟来清洗 10 克 De Beers 公司出产的 SDA100⁺、30 / 40 目金刚石磨料。然后将它们在去离子水中冲洗 15 分钟，在稀 Na OH 溶液中洗涤 2 分钟，并再在去离子水中漂洗。干燥后，将磨料与 10 克公称直径为 5 微米的铬粉混合，并将其放入一瓷制坩埚中。所述坩埚由一盖子松驰地盖住，并被放入一真空炉腔中。抽真空至 10^{-6} 托，以每分钟 30℃ 的速度将炉子加热直到 820℃ 将炉温在 820℃ 保持 2 小时。从而沉积了厚度为 0.3—0.5 微米的铬层。

将涂铬的金刚石磨料装入一包括有一垂直石墨管的化学蒸汽相沉积反应器中。将反应器抽真空至低于 0.5 托以使仍存在的气体和水份脱去。随后，在 12 托的压力和 0.1 立升 / 分钟的流速下将氩气导入腔中。在这部分处理期间，在 16 分钟内将反应器加热至 700℃。将气体的流速增加到 0.22 立升 / 分钟以流化反应器中的金刚石磨料，分别以 50cc / 分钟和 300cc / 分钟的速度导入六氟化钨 (WF_6) 和氢气。钨沉积在涂有铬的金刚石磨料上，在约 75 分钟内达到约 11 微米。随后导入氩气流以帮助清洗反应器。

通过将 0.066 克磨料紧密堆积在位于内径为 3 / 8 英寸、外径为 0.5 英寸和高度为 0.5 英寸的石墨管的横截面上的一个套筒中来对经涂覆的磨料进行拉伸试验。将所述磨料夹在两个冷压合金切片之间，所述合金包括 80% (重量) 青铜 (85 / 15% 铜 / 锡) 和 20% (重量) 碳化钨。将套筒放入一内径为 0.5 英寸的石墨半模中，将用以形成切片的合金粉末填充之。另一半模也模充入相同的粉末。将两半模并合，在 815℃ 和 3500Psi 下将试验热压 3 分钟。在从模子中移去和冷却后，将拉伸度试样装在例如可从 Instron 公司获得的拉伸试验机的 V 型夹具上。将递增的张力施加到试样的两端，直到它被跨越横截面拉开。断裂试样的张力就是测得的拉伸强度。

在试验中，经涂覆的磨料与青铜和碳化钨基体间的结合强度为 20.3—21.3ksi，并且大多数断裂发生在跨越金刚石本身。

对剩下的经涂覆的磨料进行脆性试验以确定由涂覆处理造成的降解的程度。首先将磨料浸入相同份数的氢氟酸和硝酸溶液中以溶解钨/碳化钨。然后将它们浸入硫酸和几粒碘酸钾丸的溶液中以去除碳化钨。将“清洗”的磨料放入—General Electric 公司制造的脆性试验机中并振动之。在用 50 目筛网筛分后, 剩下 61.1% 磨料。这与没有经过处理的磨料的 68.6% 是可以比拟的。

与例 1 中相同, 采用在下列条件下进行的金属气相沉积 MVD 来制备金刚石磨料。

例 2

铬的 MVD, 在 720℃ 下 6 小时, 得到至少 0.05 微米的涂层。

例 3

铬的 MVD—在 770℃ 下 2 小时, 得到 0.10—0.40 微米的涂层。

例 4

铬的 MVD—870℃ 下 2 小时, 得到约 0.75 微米的涂层。

例 5

铬的 MVD—在 920℃ 下 1 小时, 得到约 1 微米的涂层。

与例 1 中相同, 对例 2—5 中制备的磨料进行拉伸试验。在下列图表中列出的试验结果表明, 拉伸强度随温度 (直到 770℃) 而增加, 在更高的温度下, 拉伸强度降低。如上所述, 我们认为这是由高温导致的金刚石降解增加而引起的。如例 1 中所描述的那样, 对例 2—3 中制备的磨料也进行脆性试验。

在 720℃ 下涂覆的磨料基本上没有表现出降解, 其脆性指数为 67.9。这与例 13 中试验的未涂覆磨料的指数是可比拟的。在 770℃ 下, 该指数降至 62.4, 这表明存在一些降解。在下列图表中总结了这些结果。

例 6

如例 1 那样, 对 10 克 SDA100⁺、30 / 40 目金刚石磨料进行清洗, 并将其与 10 克公称直径为 5 微米的铬粉混合。将混合物放入—由盖子松驰地盖住的瓷制坩埚, 并将其放入真空炉腔中。抽至真空度为 10^{-6} , 以每分钟 30℃ 的间隔将腔加热至 670℃。在 670℃ 下将炉子保持 1 小时, 以使腔中的水分或其他杂质排出。随后将炉子加热直到

720℃，并保持 6 小时。经涂覆的磨料的重量增加为约 0.41%，这相当于平均涂层厚度为约 0.05 微米。

与例 1 相同，进行化学气相沉积，得到约 10 微米的钨涂层。

在下列例子中，在脱气后，如例 6 中那样，在下列条件下进行金属气相沉积，施加 0.05—0.10 微米的铬涂层。

例 7—铬的 MVD, 770℃ 下 1 小时。

例 8—铬的 MVD, 820℃ 下 30 小时。

例 9—铬的 MVD, 870℃ 下 15 分钟。

例 10—与例 6 相同，不同之处在于使用 SD S100s 级金刚石磨料。

例 11—与例 6 相同，不同之处在于使用 General Electric 生产的 MVD 级金刚石磨料。

例 6 中那样制备的磨料的拉伸试验表明，结合强度为 15—19ksi。根据例 7—11 制备磨料，但没有进行试验。根据铬和钨层的厚度，我们认为其拉伸强度类似于例 6。例 10 磨料的脆性试验得到指数为 71.4。未处理的 SD S100s 的脆性指数为 71 ± 2 （根据它的规格），这表明基本上没有降解。对例 11 没有进行降解试验，但估计可获得类似的结果。

例 12

与例 3 中相同，制备涂层磨料，它另外还包含一厚度为 2 微米的由无电镀快速涂覆的镍—硼（1% 硼）金属涂层。将涂覆有钨的磨料浸入 pH 值为 6 和温度为 80℃ 的 Niklad752 中，它是一种 Allied-Kelite Division of Witco Corp. 生产的镍—硼溶液。pH 值可通过加入氢氧化钠（NaOH）或一种酸诸如盐酸（HCl）而得到控制。快速涂覆意指薄金属层的快速涂布。

通过在一模子中将 7.5%（体积）经涂覆的磨料与包括 70% 钴和 30% 青铜（85/15% 铜/锡）的基体材料粉末混合来将经涂覆的磨料结合到基体上。在 800℃ 和 3,500psi 压力下将模子热压 3 分钟。然而，并没有对该试样进行拉伸试验，我们认为，拉伸强度会落在 21.5—26.5ksi 范围内，这表明比例 3 略有改善，这是由于镍层引起的。

例 13

作为一个对照例，象例 1 那样对未涂覆的磨料进行拉伸试验，最

终产物的拉伸强度为零，金刚石晶体全部从基体中脱出。对未涂覆的磨料也进行了脆性试验，得到指数为 68.6，这个数值在该金刚石磨料的规格范围 ($66 \pm 3\%$) 之内。

例 14

作为另一个对照例，通过例 1 中所述的 CVD 方法，用 19 微米厚的钨层来涂覆与例 1 相同尺寸的金刚石磨料，当进行例 1 所述的试验时，单个涂层的金刚石磨料的拉伸强度为 10—13ksi。断裂发生在钨和金刚石的界面上。

拉伸强度试验结果

例	条件	拉伸强度	脆性指数
1	820℃ 2 小时	20.3—21.3ksi	61.1
2	720℃ 6 小时	17—19ksi	67.9
3	770℃ 2 小时	19.5—24.5ksi	62.4
4	870℃ 2 小时	17—19ksi	
5	920℃ 1 小时	16—17ksi	
6	脱气 720℃ 6 小时	15—19ksi	
7	脱气 770℃ 1 小时		
8	脱气 820℃ 30mins		
9	脱气 870℃ 15mins		
10	脱气		
SD S100 _s	720℃ 6 小时	19—20 ksi	71.4
11	脱气		
M SD	720℃ 6 小时	19—20 ksi	
12	770℃ 2 小时	21.5—26.5	
13	未经涂覆	0	68.6
14	涂覆钨	10—13	

例 1 和例 3 中制备的磨料的拉伸强度较高，但脆性指数表明有显著的降解。这表明，在实际应用中，根据本发明制造的切割工具的使用性能可能有所降低，这在下面将进一步讨论。与未经涂覆的磨料相比基本上没有表现出降解的例 2 是较佳的方法。

在下列条件下，对例 12 制备的三层涂层磨料进行耐磨试验：

例 16

铬的 MVD，820℃ 下 2 小时，得到—0.3—0.5 微米层；

钨原 CVD—700℃ 下 1 小时，得到—8.5 微米层；

热处理—850℃ 下 1 小时；和

镍硼的无电镀沉积，得到 5 微米的镍涂层。

例 17

铬的 MVD，770℃ 下 2 小时，得到 0.10—0.40 微米层。

钨原 CVD，700℃ 下 1 小时，得到约 6 微米厚的层；

热处理—770℃ 下 1 小时；并且

镍硼无电镀沉积，得到 1.5 微米厚的镍涂层。

耐磨试验是通过将固化混凝土锯至一定的深度并确定锯片的磨损来进行的。通过将 498 磅水泥、1110 磅砂、1875 磅花岗石颗粒料与 24 加仑水和 3 盎司 Pozzolite 300N 硬化促进剂混合来制得一立方码混凝土。将混合物倾注入各个模子中。通过将经涂覆的磨料与 70% 青铜粉（85% 铜 / 15% 锡）和 30% 钴粉混合和在一石墨容器中在 790℃ 和 5000psi 压力下将其热压 3 分钟来将例 16 和 17 中制备的三层涂层的磨料结合到 1.9 英寸长和 0.165 英寸的锯片上。各个锯片的金刚石浓度为 7.5%（体积）或 30（浓度）。类似地制备未经涂覆的金刚石磨料锯片，将锯片结合到直径为 14 英寸的叶片上，在 2680RPM 的转速和 12kw 功率下将制备的混凝土湿切割 3 英寸。

在各个混凝土块上进行的锯片耐磨试验结果如图 1 所示。

当切割相同深度的混凝土时，根据本发明涂覆的磨料的使用表现出比未涂覆的磨料低得多的磨损。用例 16 中经涂覆的磨料的锯片的磨损是由划线表示的，用例 17 中经涂覆的磨料的锯片的磨损是由虚线表示的，未涂覆的磨料的结果是由实线表示的。在块 4 中，包括涂覆的磨料的两种锯片表现出磨损为约 0.006—0.007 英寸。而用未涂覆

磨料的锯片表现出磨损为 0.010 英寸。在块 9 中，经涂覆的磨料表现出磨损为约 0.025 英寸，而未涂覆的磨料锯片表现出磨损为 0.055 英寸。块之间的变化是由混凝土硬度的随机变化程度引起的。

在某些块中，在 770℃ 下涂覆的磨料表现出比在 820℃ 下涂覆的磨料稍好的耐磨性。我们以为，这是由增加的降解和由较高温度处理导致的碎裂倾向性引起的。然而，该差别很小，以至于不能由这些试验精确测定。未涂覆的磨料和例 16 的三层涂覆的磨料间的金刚石保持时间对比表明，保留的经涂覆的磨料为几乎二倍。

将由例 16 和 17 的磨料制得的锯片的切割速度也与未涂覆的磨料作了比较，如图 2 所示，未涂覆的金刚石比在 800℃ 下由铬涂覆的磨料表现出高很多的切割速度。我们认为，这是由来自涂覆过程造成的降解的经涂覆磨料的破碎倾向性增加而引起的。切割速度与工具上的每个切割点上的力有关，切割工具施加一分配到工具中各个切割点和暴露的磨料上的恒定的切割力。碎裂的金刚石比未破碎的金刚石具有更大的表面积。因此，一个恒定的切割力加在更大的表面积上，从而减小了各个金刚石的切割力。另外，破碎的金刚石在基体上的暴露减小，这就影响了它切割混凝土的能力，这就综合地降低了锯片的切割速度。

总之，通过增加单位切割边上的力，金刚石浓度的降低会增加工具的切割速度。然而，这也增加了磨料的磨损。上述耐磨试验结果表明，与使用未涂覆的磨料的锯片相比，当采用经过涂覆的磨料时，可降低金刚石的浓度来改善（提高）切割速度，而同时不增加锯片的磨损。

对于用由例 17 所述方法涂覆的浓度为 20 和 25（金刚石体积分别为 5% 和 6.25%）的金刚石磨料制备的锯片进行耐磨和切割速度试验。与浓度为 30（7.5%）的未经涂覆的磨料的锯片试验结果比较表明，浓度为 20 和 25 的经涂覆的磨料的磨损稍小，如图 3 所示。浓度为 25 的经涂覆的磨料的磨损比浓度为 20 的锯片稍小。另外，图 4 表明，块 1—4 和 9—10 中各个锯片浓度的切割速度相似。然而，在块 5—8 中，未涂覆的浓度为 30 的金刚石磨料的切割速度要快得多。这些结果表明，块 5—8 是“硬”混凝土，而块 1—4 和 9—10 是“软”或

“增硬”的混凝土。因此，当根据本发明制备磨料时，在某些应用中，可将较低浓度的金刚石磨料用于磨削切割工具基体中。这使成本显著降低，并且使用性能也得到改善。

我们认为，在硬混凝土块 5—8 中，经涂覆的磨料的较低切割速度是由较硬的混凝土导致的由涂覆过程中降解弱化的金刚石的破碎和碎裂增加引起的。如上面所述，这就降低了切割速度。因此，尽管磨料和基体之间的结合较强，金刚石的降解降低了经涂覆磨料的整体性能。根据上述脆性试验，如果在 720℃ 下涂覆磨料，它会经受极少的降解或不经受降解。因此，由硬混凝土引起的破碎或碎裂可能不会很多，其切割速度与未涂覆的磨料相近。

可供选择的是，可使用承受涂覆处理的温度而没有显著降解的较高级金刚石，诸如 SDA100s 或 MSD。根据本发明涂覆的 SDA100s 磨料的初步结果表明了在硬质混凝土中耐磨性和切割速度的改善。该级别金刚石的较高成本可通过在工具基体中采用较低的金剛石浓度而得到补偿。

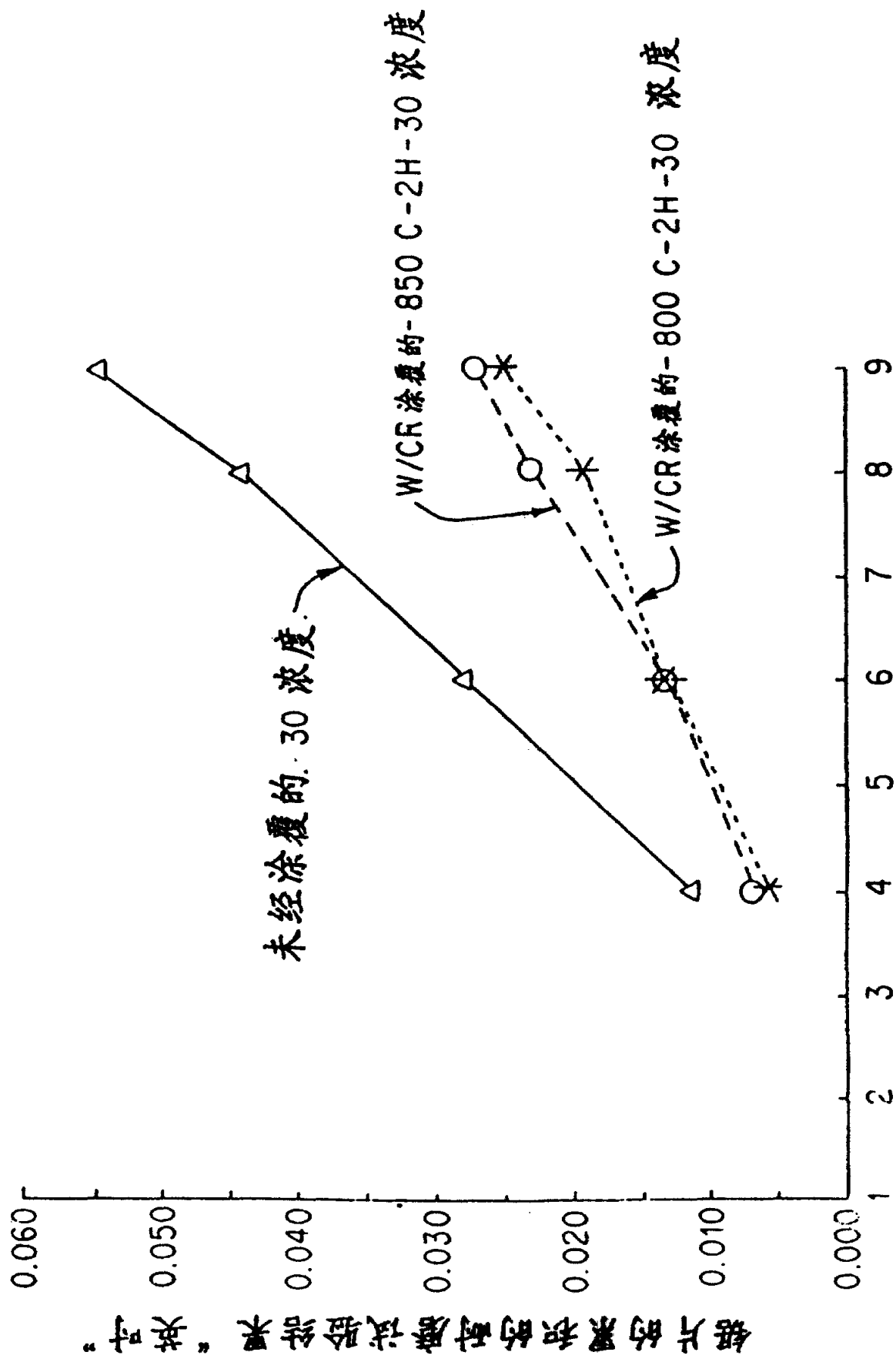


图1

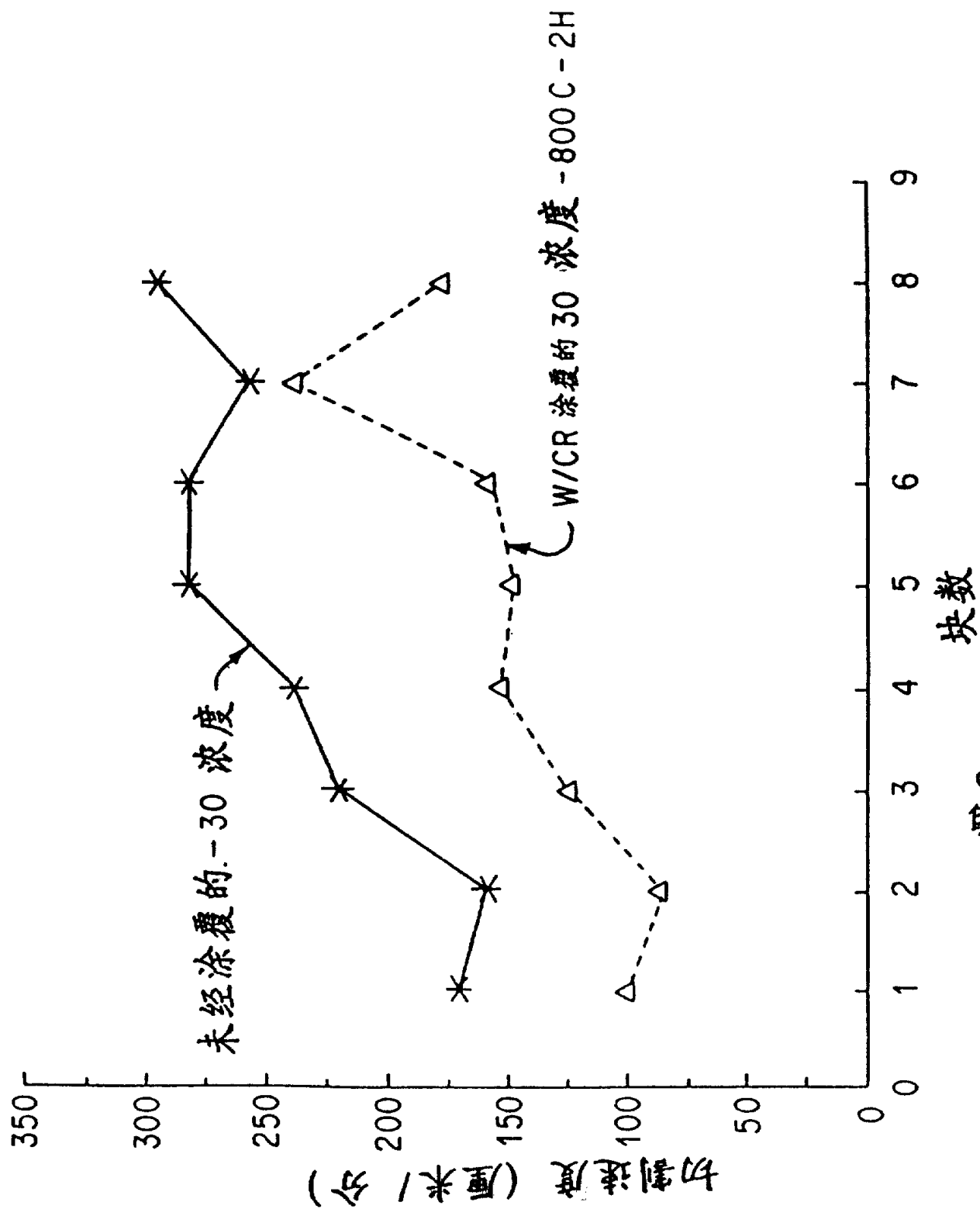


图2

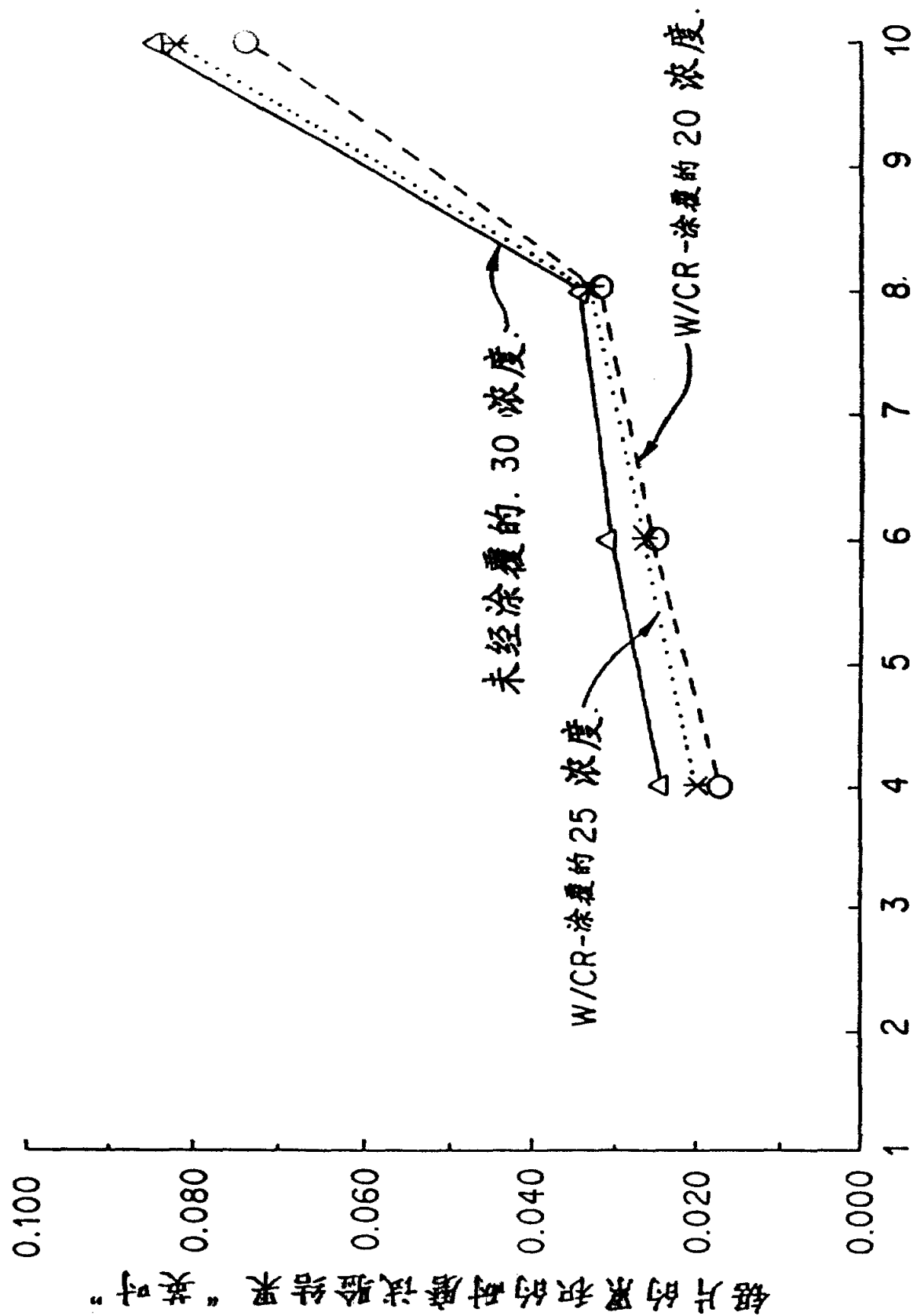


图3 块数

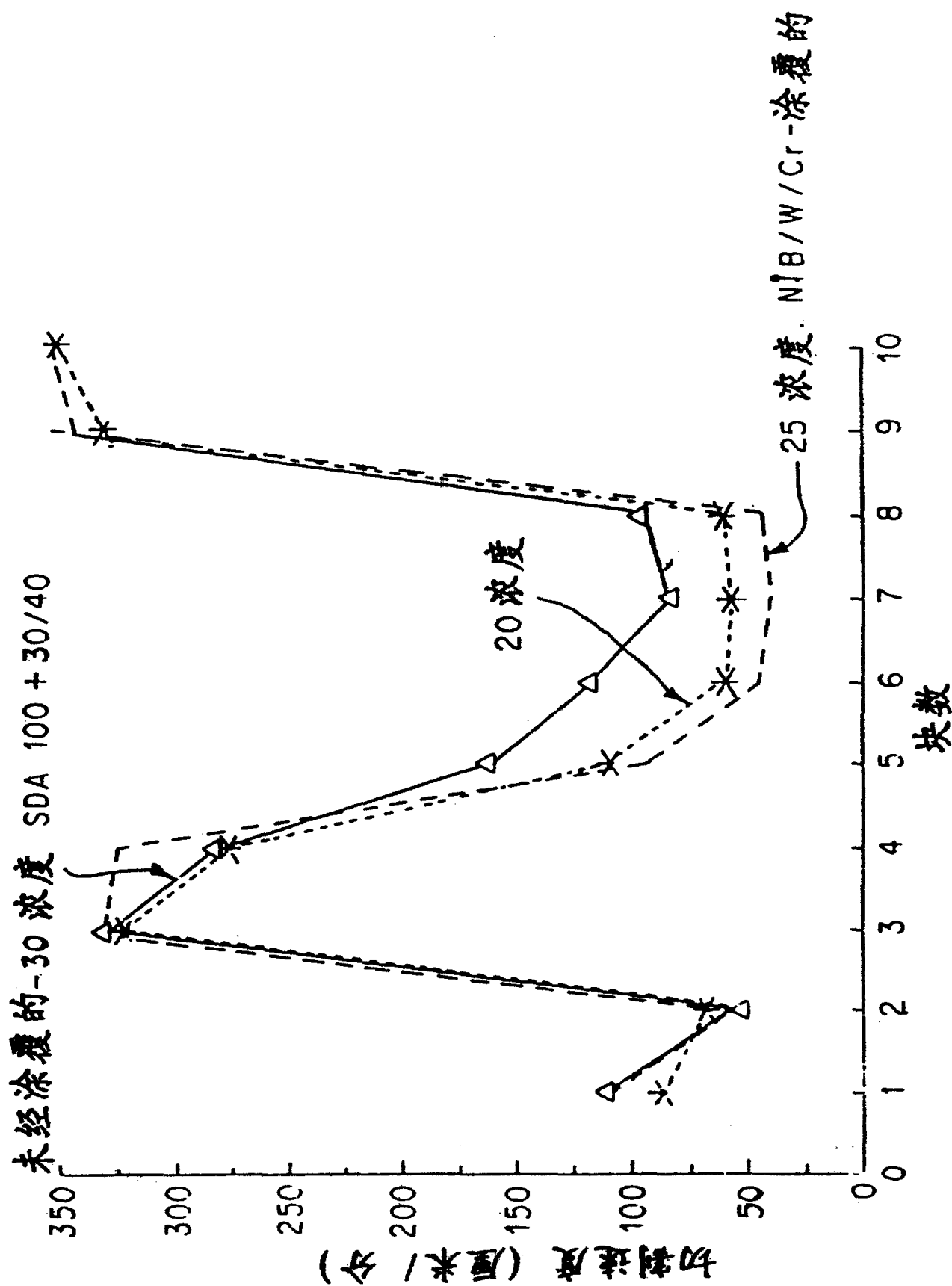


图4