

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02822815.4

C09K 3/14 (2006.01)

B24D 3/14 (2006.01)

B24D 3/06 (2006.01)

[45] 授权公告日 2008 年 10 月 29 日

[11] 授权公告号 CN 100429289C

[22] 申请日 2002.10.30 [21] 申请号 02822815.4
[30] 优先权

[32] 2001.11.16 [33] US [31] 09/987,863

[86] 国际申请 PCT/US2002/034795 2002.10.30

[87] 国际公布 WO2003/044121 英 2003.5.30

[85] 进入国家阶段日期 2004.5.17

[73] 专利权人 戴蒙得创新股份有限公司

地址 美国俄亥俄州

[72] 发明人 亚伦·威尔伯·莎克

马克·菲利普·德伊夫林 金贞淑

迈克尔·H·齐默曼

史蒂夫·威廉·韦布

[56] 参考文献

CN1043461A 1990.7.4

US5104422A 1992.4.14

CN1040164A 1990.3.7

US4951427A 1990.8.28

CN1218429A 1999.6.2

审查员 施凤莲

[74] 专利代理机构 北京同立钧成知识产权代理有限公司

代理人 刘芳

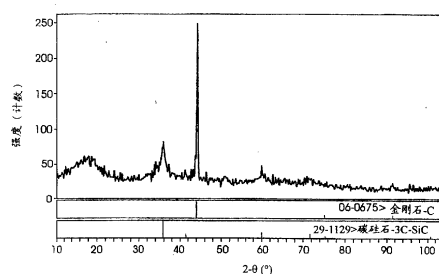
权利要求书 2 页 说明书 6 页 附图 6 页

[54] 发明名称

研磨颗粒的功能分层涂覆层及其在玻璃质基体复合物中的应用

[57] 摘要

本发明提供了用于玻璃质粘结剂基体的涂覆研磨颗粒，所述颗粒被 1 到约 50 个覆层所涂覆。每个覆层的厚度在约 0.1 微米到 50 微米之间。每个覆层都具有 $MC_xN_yB_zO_w$ 的组成，其中 M 代表 Ti、Si、V、Cr、Zr、Nb、Mo、Hf、Ta、W、Re 或者稀土金属中的一种或多种，w、x、y 和 z 的取值均在 0 到 3 之间。最外面的覆层的氧浓度比直接与研磨颗粒相接触的层的氧浓度要高至少约 2 倍。



1. 用于玻璃质粘结剂基体的涂覆研磨颗粒，包括：
被 2 到 50 个覆层所涂覆的研磨颗粒，每个覆层的厚度在 0.1 微米到 50 微米之间，
每个覆层都具有的组成为：



在上式中，

w、x、y 和 z 的取值均在 0 到 3 之间；并且

其中，最外面的覆层具有氧浓度，所述的氧浓度比直接与所述研磨颗粒相接触的层的氧浓度要高至少 2 倍。

2. 根据权利要求 1 的涂覆研磨颗粒，其中所述最外面的覆层的氧浓度比直接与所述研磨颗粒相接触的层的氧浓度要高至少 5 倍。

3. 根据权利要求 1 的涂覆研磨颗粒，其中对于与所述研磨颗粒相接触的覆层而言，w 为 0。

4. 根据权利要求 1 的涂覆研磨颗粒，其中所述研磨颗粒是金刚石、立方氮化硼或碳化硅中的一种或多种。

5. 根据权利要求 4 的涂覆研磨颗粒，其中所述研磨颗粒的尺寸在 1 微米到 10 毫米之间。

6. 根据权利要求 5 的涂覆研磨颗粒，其中所述研磨颗粒是金刚石，其尺寸在 37 微米到 425 微米之间。

7. 一种复合玻璃质元件，包括：

研磨颗粒分散于其中的玻璃质基体，其中所述研磨颗粒被 2 到 50 个覆层所涂覆，每个覆层的厚度在 0.1 微米到 50 微米之间，每层都具有的组成为：



在上式中，

w、x、y 和 z 的取值均在 0 到 3 之间；

其中，最外面的覆层具有氧浓度，所述的氧浓度比直接与所述研磨颗粒相接触的层的氧浓度要高至少 2 倍。

8. 根据权利要求 7 的复合玻璃质元件，其中所述研磨颗粒的最外面的覆层的氧浓度比直接与所述研磨颗粒相接触的层的氧浓度要高至少 5 倍。

9. 根据权利要求 7 的复合玻璃质元件，其中对于与所述研磨颗粒相接触的覆层而言，w 为 0。

10. 根据权利要求 7 的复合玻璃质元件，其中所述研磨颗粒是金刚石、立方氮化硼或碳化硅中的一种或多种。

11. 根据权利要求 10 的复合玻璃质元件，其中所述研磨颗粒的尺寸在 1 微米到 10 毫米之间。

12. 根据权利要求 11 的复合玻璃质元件，其中所述研磨颗粒是金刚石，其尺寸在 37 微米到 425 微米之间。

13. 根据权利要求 7 的复合玻璃质元件，其中所述玻璃质基体是包括 SiO_2 、 B_2O_3 、 Na_2O 、 CaO 或 MgO 中的一种或多种的玻璃形成材料。

14. 根据权利要求 7 的复合玻璃质元件，其中所述研磨颗粒的浓度范围在 1.1 到 8.8 克拉/厘米³ 之间。

15. 根据权利要求 7 的复合玻璃质元件，其为研磨件。

研磨颗粒的功能分层涂覆层及其在玻璃质基体复合物中的应用

相关申请的交叉引用

无

关于联邦政府资助研究的声明

不适用

背景技术

本发明涉及玻璃质粘结（vitreous bond）研磨件，所述研磨件含有金属涂覆的超级研磨颗粒（superabrasive particles）或磨料（grit），更具体地说，本发明涉及使用功能分层涂覆层（functionally graded coatings）来获得改善的浸润（wetting）性，即所述玻璃质粘结基体（matrices）对被涂覆颗粒的浸润性。

已经有人提出了在用于研磨件的金刚石、CBN 和碳化硅上涂覆难熔金属氧化物（氧化钛、氧化锆、氧化铝、硅石）涂覆层（参见美国专利号 4,951, 427 和 5,104, 422）。对这些涂覆层的处理包括：将单质金属（Ti, Zr, Al）沉积到研磨颗粒表面，然后在适宜的温度下对所述样品进行氧化，以便将所述金属转化为氧化物。但遗憾的是，由于氧化物层固有的脆性，以及氧化物和研磨颗粒之间热膨胀系数的不匹配而导致的残余应力，这些涂覆层通常很容易破裂（crack）。在实践中，当涂覆层和研磨颗粒之间的界面较弱时，这些研磨颗粒在研磨过程中会从基体中脱离。

能否将晶体保持在粘结剂中是决定研磨轮（grinding wheel）使用寿命的主要因素。涂覆晶体在研磨过程中从玻璃质粘结剂中脱离是研磨轮的一种主要的故障模式。当处理涂覆研磨晶体时，要考虑两种粘结界面（bond line）。一种粘结界面是金刚石/涂覆层粘结界面，第二种粘结界面是涂覆层/基体粘结界面。任何一种粘结的失败将会导致涂覆晶体的脱离，以及含有该涂覆晶体的研磨件的寿命变短。因此本领域中需要这样一种涂覆研磨晶体，该晶体在玻璃质粘结剂中的保持力（retention）得到改善。

发明内容

通过向玻璃质粘结剂基体中加入功能分层的涂覆研磨颗粒而提高玻璃质粘结剂基体中金属氧化物涂覆的超级研磨颗粒的保持力。金刚石、立方氮化硼、碳化硅等研磨颗粒都是可用于这一目的。新型功能分层的涂覆研磨颗粒具有一个氧化物相外覆层，该外覆层源自于金属碳化物、氮化物和/或硼化物，而金属碳化物、氮化物和/或硼化物

则形成了一个内覆层。这种涂覆增强了基体内的研磨颗粒的附着力，并增强了对所述研磨颗粒在工具的制造和处理过程中所遇到的化学攻击的保护。

本发明涉及用于玻璃质粘结剂基体的涂覆研磨颗粒。所述颗粒被 1 到约 50 个覆层所涂覆。每个覆层的厚度在约 0.1 微米到 50 微米之间。每个覆层都具有组成 $MC_xN_yB_zO_w$ ，其中 M 代表 Ti, Si, V, Cr, Zr, Nb, Mo, Hf, Ta, W, Re 或者稀土金属中的一种或多种，w, x, y 和 z 的取值均在 0 到 3 之间。最外面的覆层的氧浓度比直接与研磨颗粒相接触的覆层的氧浓度要高至少约 2 倍。

所述多个覆层可以通过沉积 1 到约 50 层具有组成为 $MC_xN_yB_z$ 的涂覆层而形成。与直接与研磨颗粒相接触的覆层相比，氧含量高至少约 2 倍的富含氧的最外覆层是通过碳化物/氮化物/硼化物涂覆的研磨颗粒与氧发生反应而形成的。

然后，可以将功能分层的涂覆研磨颗粒和基体材料混合，以形成玻璃质粘结研磨件。基体材料包括玻璃质粘结材料 SiO_2 , B_2O_3 , Na_2O , CaO , MgO 或其他类似的玻璃形成材料。利用本领域的常规工艺来制备玻璃质粘结研磨件。可以通过使用此类研磨件而获得改善的研磨性能。

在本发明的一个方面，提供用于玻璃质粘结剂基体的涂覆研磨颗粒，包括：
被 2 到约 50 个覆层所涂覆的研磨颗粒，每个覆层的厚度在约 0.1 微米到 50 微米之间，每个覆层都具有的组成为：



在上式中，

w、x、y 和 z 的取值均在 0 到 3 之间；并且

其中，最外面的覆层具有氧浓度，所述的氧浓度比直接与所述研磨颗粒相接触的层的氧浓度要高至少约 2 倍。

在本发明的优选实施方案中，所述最外面的覆层的氧浓度比直接与所述研磨颗粒相接触的层的氧浓度要高至少约 5 倍。

在本发明的优选实施方案中，对于与所述研磨颗粒相接触的覆层而言，w 为 0。

在本发明的优选实施方案中，所述研磨颗粒是金刚石、立方氮化硼或碳化硅中的一种或多种。优选地，所述研磨颗粒的尺寸在约 1 微米到 10 毫米之间。更优选地，所述研磨颗粒是金刚石，其尺寸在约 37 微米到 425 微米之间。

本发明的另一方面提供一种复合玻璃质元件，包括：

研磨颗粒分散于其中的玻璃质基体，其中所述研磨颗粒被 2 到约 50 个覆层所涂

覆，每个覆层的厚度在约 0.1 微米到 50 微米之间，每层都具有的组成为：



在上式中，

w、x、y 和 z 的取值均在 0 到 3 之间；

其中，最外面的覆层具有氧浓度，所述的氧浓度比直接与所述研磨颗粒相接触的层的氧浓度要高至少约 2 倍。

在本发明的优选实施方案中，所述研磨颗粒的最外面的覆层的氧浓度比直接与所述研磨颗粒相接触的层的氧浓度要高至少约 5 倍。

在本发明优选的实施方案中，对于与所述研磨颗粒相接触的覆层而言，w 为 0。

在本发明优选的实施方案中，所述研磨颗粒是金刚石、立方氮化硼或碳化硅中的一种或多种。优选地，所述研磨颗粒的尺寸在约 1 微米到 10 毫米之间。更优选地，所述研磨颗粒是金刚石，其尺寸在约 37 微米到 425 微米之间。

在本发明优选的实施方案中，所述玻璃质基体是包括 SiO_2 、 B_2O_3 、 Na_2O 、 CaO 或 MgO 中的一种或多种的玻璃形成材料。

在本发明优选的实施方案中，所述研磨颗粒的浓度范围在约 25 到 200 之间，也即，在 1.1 到 8.8 克拉/厘米³之间。

在本发明优选的实施方案中，所述复合玻璃质元件为研磨件。

附图说明

为了更全面地理解本发明的本质和优点，应当将下面的详细描述与本发明的附图结合起来阅读，在附图中：

图 1 示出了对实施例 1 中 SiC 涂覆的金刚石研磨颗粒所进行的 X-射线衍射分析结果；

图 2 提供了对实施例 1 中氧化的 SiC 涂覆的金刚石研磨颗粒所进行的热解重量分析 (TGA) 的结果；

图 3 示出了对实施例 1 中 SiC 涂覆的金刚石研磨颗粒所进行的 X-射线衍射分析结果，其具有一个外氧化层；

图 4 提供了对实施例 1 中功能分层的 SiC 涂覆的金刚石研磨颗粒所进行的热解重量分析 (TGA) 的结果，并与未涂覆的金刚石晶体进行了比较；

图 5 和图 6 是未涂覆的金刚石晶体的扫描电子显微镜 (SEM) 照片，所述金刚石晶体与硼硅酸盐玻璃进行掺合以形成玻璃质元件（放大倍数分别为 62 和 110）；以及

图 7 和图 8 是 SiC_xO_w 涂覆的金刚石晶体的扫描电子显微镜(SEM)照片, 所述金刚石晶体与硼硅酸盐玻璃进行掺合以形成玻璃质元件(放大倍数分别为 78 和 101)。

下面将对附图进行更为详尽的描述。

具体实施方式

金刚石颗粒可以是天然的或合成的。合成的金刚石最常用于研磨操作。合成的金刚石可以通过本领域公知的高压/高温(HP/HT)工艺进行制备。用于玻璃质粘结研磨体的金刚石颗粒尺寸是常规尺寸。通常, 金刚石磨料(diamond grit)的颗粒尺寸在约 1 微米到约 10 毫米之间, 较好的是约 10 到 1000 微米, 优选的是约 37 微米(400 目)到约 425 微米(40 目)。根据常规研磨技术, 狭窄的颗粒尺寸分布可以是优选的。根据本发明的方案, 也可以对立方氮化硼(CBN)进行涂覆, 也可以对 SiC 或其他研磨颗粒进行涂覆, 特别是那些不被玻璃质粘结剂基体所浸润的研磨颗粒。

研磨颗粒被至少一层组成为 $\text{MC}_x\text{N}_y\text{B}_z\text{O}_w$ 的材料所涂覆, 其中 M 代表 Ti, Si, V, Cr, Zr, Nb, Mo, Hf, Ta, W, Re 或者稀土金属中的一种或多种, w, x, y 和 z 的取值均在 0 到 3 之间。每层的涂覆的厚度在约 0.1 微米到 50 微米之间, 层的数目在 1 到约 50 之间。最外层的氧浓度比直接与研磨颗粒相接触的层的氧浓度要高至少约 2 倍, 最好是高至少约 5 倍。

形成功能分层的研磨颗粒的起始步骤是沉积材料层 $\text{MC}_x\text{N}_y\text{B}_z$, 通过化学气相沉积(CVD)、固体粉末包埋渗透(pack cementation)、金属沉积等方法, 然后渗碳、渗氮、渗硼(boridation)或本领域的其他方法, 或此类方法的组合。每个层的厚度在约 0.1 微米到 50 微米之间, 层的数目在 1 到约 50 之间。单个的层, 特别是相对较厚的层, 可以根据本发明的方案使其外表面被氧化, 以形成功能分层的研磨颗粒。

接下来, 化学结合的(chemically bonded)氧化物涂覆层通过下述方法形成: 将氧与碳化物/氮化物/硼化物涂覆的研磨颗粒进行反应, 通过在空气、氧气或含氧气体中进行高温退火, 在玻璃基体中烧结(sintering), CVD 处理, 溶胶-凝胶(sol-gel)技术, 在含氧的熔融盐中, 例如在碱金属硝酸盐、碱金属氢氧化物或碱金属碳酸盐中的至少一种中进行熔合处理(fusion treatments), 或者通过本领域中使用的用于氧化金属的碳化物/氮化物/硼化物涂覆层的其他方法。玻璃基体中可以包含玻璃质粘结剂本身, 从而使得最外面的氧化物层的形成和玻璃质基体复合物的烧结可以在一个处理步骤中发生。这样形成的氧化物层具有 $\text{MC}_x\text{N}_y\text{B}_z\text{O}_w$ 的组成, 其中 M 代表在最外层中发现的金属或合金, w, x, y 和 z 的取值均在 0 到 3 之间。

在另一个实施方式中, 富含氧化物的表面层是直接沉积的, 而不是通过氧化

$MC_xN_yB_z$ 层的最外面的部分。可以通过 CVD、固体粉末包埋渗透或本领域中使用的其他方法来沉积所述的富含氧化物的表面层。这样形成的氧化物层具有 $MC_xN_yB_zO_w$ 的组成, 其中 M 代表在最外层中发现的金属或合金, w, x, y 和 z 的取值均在 0 到 3 之间。

然后, 新型功能分层的研磨颗粒可以与玻璃质基体复合材料混合 (combined)。然后可以通过玻璃质粘结领域中常用的步骤对所述混合物进行烧结或热压 (hot-pressed)。例如对于玻璃质粘结的研磨轮来说, 功能分层的研磨颗粒与 $SiO_2, B_2O_3, Na_2O, CaO, MgO$ 或其他类似的玻璃形成材料混合并进行热压。功能涂覆的金刚石的浓度和此类轮的制备方法都是常规的, 并且是本领域中公知的。宽泛地讲, 所述浓度的范围在约 25 到 200 之间(本领域中通常将 100 的浓度定义为 4.4 克拉/厘米³, 1 克拉等于 0.2 克, 其中金刚石晶粒的浓度与其单位体积浓度的克拉数线性相关)。金刚石磨料的浓度优选为约 50-100。利用功能分层的研磨颗粒所生产的研磨件 (例如研磨轮) 对于研磨多种金属、陶瓷和有关复合材料来说是有用的。

虽然已经结合优选实施方式对本发明进行了描述, 但本领域普通技术人员能够理解, 在不脱离本发明范围的情况下, 可以对本发明进行各种改变, 还可以对本发明的技术特征进行等同替换。此外, 在不脱离本发明基本范围的情况下, 可以对本发明的教导进行很多改变, 以适应某一特定情形或材料。因此, 本发明不应当被限制到作为最佳实施例而公开的特定实施方式上, 公开所述实施方式的目的是实施本发明, 本发明包括所有落入所附权利要求范围内的实施方式。在本申请中, 所有的单位都采用公制, 所有的量和百分比都是按重量计, 除非有明确的说明。本文中所引用的全部参考文献在此也以引用的方式明确地包括在本文中。

实施例

实施例 1

通过 CVD 工艺利用 SiC 对金刚石颗粒(500/425 μ 或 35/40 目)进行涂覆, 涂覆层的平均重量百分比为涂覆到约 2.7。对涂覆层进行 X-射线衍射分析。涂覆层被确认为是 SiC, 如图 1 所示, 图 1 中示出了 X-射线衍射的结果。

通过热解重量分析法 (thermogravimetric analysis, 简称 TGA) 确定被涂覆的金刚石的氧化性质。在静态空气中, TGA 熔炉的温度以每分钟 10°C 的速度从 25°C 逐渐上升 (ramped) 到 1100°C。通过 TGA 测定颗粒的重量增加, 结果表明在 980°C 以下, 在涂覆层最外侧的部分上形成了一个氧化层。这些结果示于图 2 中, 将重量百分比作为温度的函数作图。在热处理之后, 也对这些样品进行了 X-射线分析。这些结果示于图 3 中。在较低的 2- θ (2-theta) 值处的较宽的、无定形的峰 (峰 10) 的增加的强度暗示了

在涂覆层最外侧的部分上形成了一个 SiC_xO_w 层。 SiC 峰（峰 12 和 14）的持续存在表明涂覆层的氧化不完全。由于氧化是从 SiC 涂覆层的外表面开始并向内进行的，因此这些结果表明合成了功能分层的涂覆层，在所述功能分层的涂覆层中，外表面处氧化物的浓度要比金刚石/ SiC 界面处的氧化物浓度高的多。

在空气中将未涂覆的金刚石晶体加热到高于约 700°C ，由于腐蚀和石墨化，产生了显著的表面破坏，从而产生了显著的重量损失。由于保护性的碳氧化物涂覆层，本实施例中使用的金刚石晶体在热处理至约 980°C 的过程中，没有产生可观察到的破坏。在静态空气中重量变化(wt-%)对温度的函数示于图 4 中，图 4 说明了与未涂覆的金刚石晶体（线 18）相比，所述涂覆层（线 16）所具有的保护性质。

实施例 2

为了证明新型功能分层涂覆的金刚石颗粒的适用性，利用未涂覆的和 SiC_xO_w 涂覆的金刚石晶体以及硼硅酸盐玻璃制造的玻璃质元件。未涂覆的和 SiC 涂覆的金刚石晶体以及玻璃被置于石墨模具中，在静态空气中利用标准实验室烘箱进行加热。在 2 个小时的时间内，将烘箱的温度从室温逐渐加热到 850°C 。如图 3 所示，在加热过程中，在原来用 SiC 涂覆的金刚石颗粒表面上形成了一个碳氧化物外层。将烘箱的温度保持在 850°C 并持续 1 小时，然后使之冷却到室温，持续约 4 小时。然后，当温度低于 50°C 时，将样品从烘箱中移出。

在热处理之后，对金刚石—玻璃界面进行分析，将玻璃件破碎并通过扫描电子显微镜(SEM)对断裂表面进行检查。图 5 和图 6 表明玻璃基体没有浸润未涂覆的晶体。而且，金刚石晶体表明很光滑，没有玻璃残渣。与此相反， SiC_xO_w 涂覆的金刚石晶体被玻璃质基体所浸润，如图 7 和图 8 所示。在 SiC_xO_w 涂覆的金刚石晶体和玻璃基体之间存在一个连续的界面。

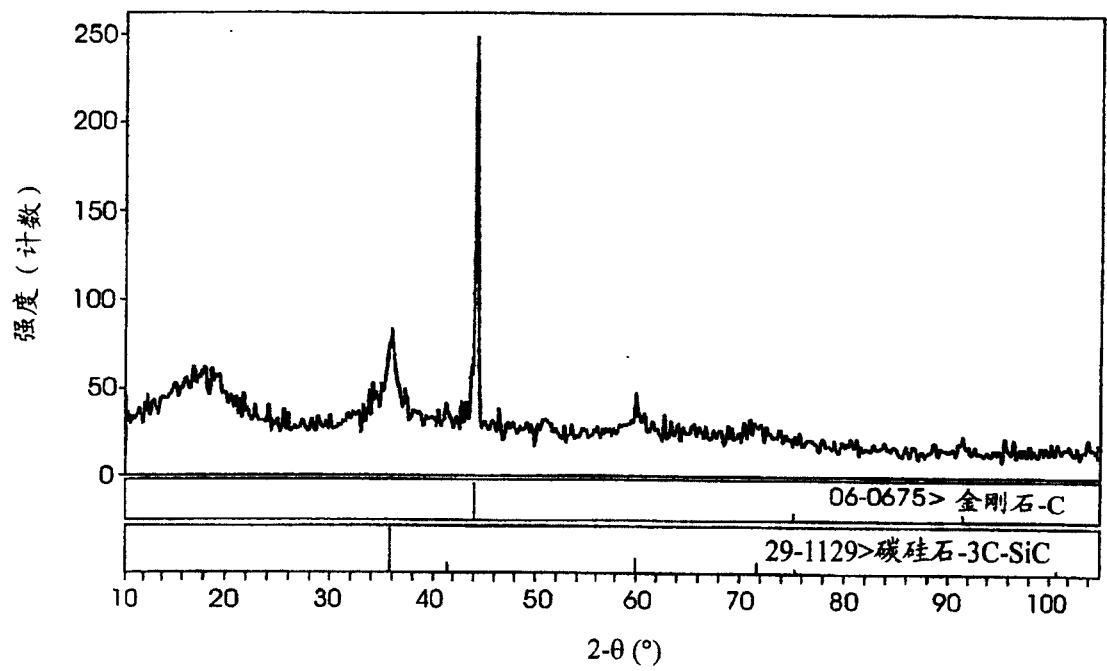


图 1

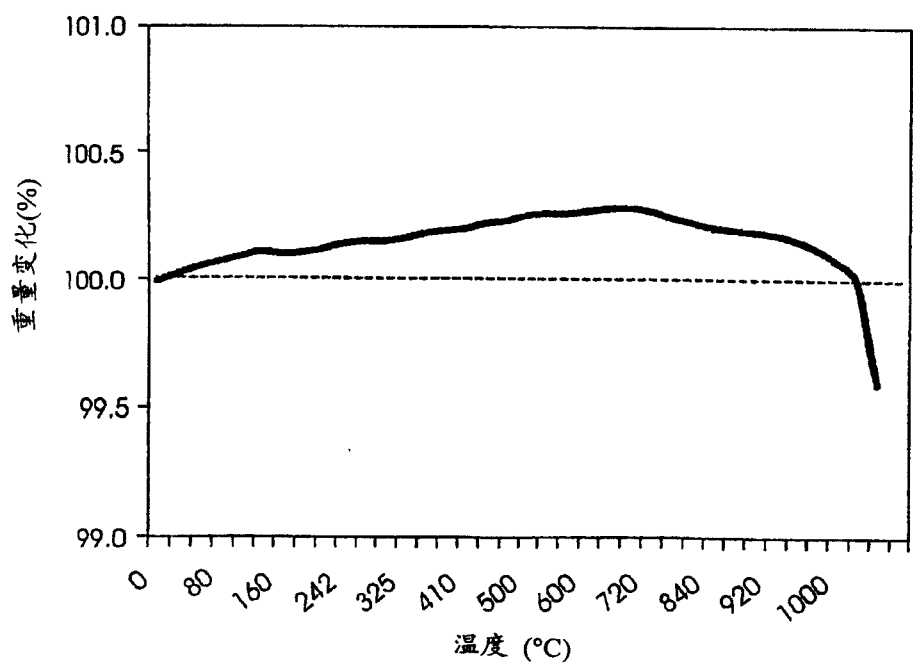


图 2

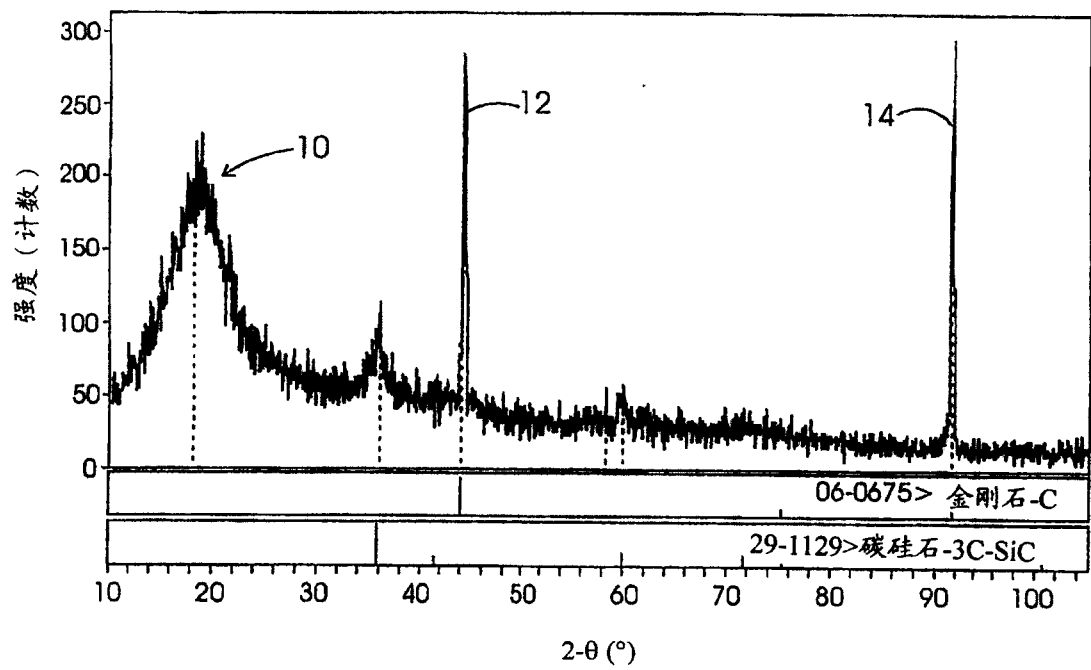


图 3

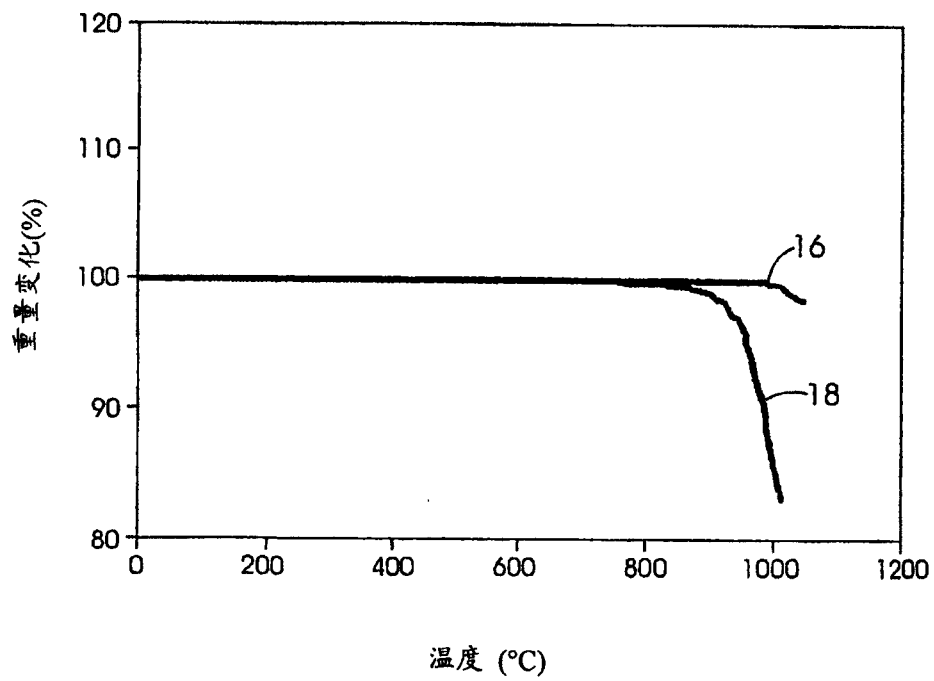


图 4



图 5



图 6



图 7



图 8