



[12] 发明专利说明书

E21B 10/56 E21C 35/183

[21] ZL 专利号 95197006.2

[43] 授权公告日 2003 年 5 月 7 日

[11] 授权公告号 CN 1107565C

[22] 申请日 1995.10.30 [21] 申请号 95197006.2

[30] 优先权

[32] 1994.12.23 [33] US [31] 08/363,172

[86] 国际申请 PCT/US95/14042 1995.10.30

[87] 国际公布 WO96/20057 英 1996.7.4

[85] 进入国家阶段日期 1997.6.23

[71] 专利权人 钴碳化钨硬质合金公司

地址 美国宾夕法尼亚州

[72] 发明人 T·R·玛萨 J·S·范吉克
E·V·果雷

[56] 参考文献

EP0194018 1986.01.29 B22F7/06

EP0194018 1986.01.29 B22F7/06

GB1115908 1965.10.07 B22F7/02

3RK INTERNATNL SGMPOSIUM ON STRUCTURAL
ANK FUNCTIONAL GRAD

1994-10-01 V. Rtchre fabrication and properties of gradient hard metals

审查员 杨永红

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所

代理人 徐汝巽

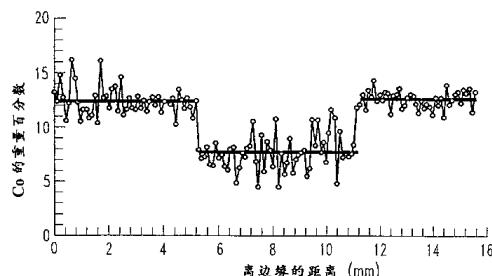
权利要求书 5 页 说明书 26 页 附图 11 页

[54] 发明名称 复合金属陶瓷制品及其制造方法

[57] 摘要

讨论了由金属陶瓷，优选的是胶结碳化物，更优选的是碳化钨，构成的制品，其制造方法和使用方法，这种制品至少具有两个区域，所说的两个区域至少有一个性质不同。优选的是，所说的金属陶瓷还表现出均匀的或控制的磨损以赋予制品自锐化性能。该多区域金属陶瓷在磨损应用中特别有用。通过并排放置并致密化具有不同性质（例如，不同的碳化钨颗粒尺寸、或不同的碳化钨化学组成、或不同的粘结剂含量、或不同的粘结剂化学组成、或者上述的任意组合）的至少两种粉末混合物制备这种金属陶瓷。优选的是，所说的金属陶瓷的第一个区域包括具有较粗颗粒尺寸的第一种陶瓷组分和预定含量的粘结剂，第二个区域，与第一个区域并置或邻接，包括第二种陶瓷组分，优选的是碳化物，

具有小于第一个区域的颗粒尺寸的颗粒尺寸，大于第一个区域的粘结剂含量的第二种粘结剂含量，或者同时具备这两者。相对于用于磨损这样的应用中的整体金属陶瓷的使用寿命来说，这些制品具有较长的使用寿命。本发明的多区域金属陶瓷可以用于构成材料处理或切除的工具的制品，例如，包括，采矿、构造、农业和金属切割。



ISSN 1008-4274

1.一种制品，包括：

(a)第一个区域，包括具有约 5-8 微米较粗平均颗粒尺寸的第一种陶瓷组分和约 5-10 重量% 的第一种粘结剂，

(b)至少一个另外的区域，包括第二种陶瓷组分和第二种粘结剂，其中，第二种陶瓷组分的平均颗粒尺寸小于第一个区域的第一种陶瓷组分的平均颗粒尺寸，所说的至少一个另外的区域的第二种粘结剂含量大于第一个区域的第一种粘结剂含量，第一个区域和所说的至少一个另外的区域至少部分共用至少一个自动形成的界面，该界面包括一个由上述第一个区域向至少一个另外的区域呈梯度分布的粘结剂含量。

2.根据权利要求 1 的制品，包括钴胶结的碳化钨，包括

(a)第一个区域，包括具有约 5-8 微米的较粗平均颗粒尺寸的第一种碳化钨和约 5-10 重量% 的钴或钴合金粘结剂；

(b)至少一个另外的区域，包括第二种碳化钨和钴或钴合金粘结剂，其中，第二种碳化钨的平均颗粒尺寸小于第一个区域的第一种碳化钨的平均颗粒尺寸，所说的至少一个另外的区域的第二种粘结剂含量大于第一个区域的第一种粘结剂含量，第一个区域和所说的至少一个另外的区域至少部分共用至少一个自动形成的界面，该界面包括一个由上述第一个区域向至少一个另外的区域呈梯度分布的粘结剂含量。

3.根据权利要求 1 或 2 的制品，其中所述的部分共用的自动形成的界面至少与所述制品的至少一个表面相交。

4.根据权利要求 3 的制品，其中，所说的第一种和第二种陶瓷组分包括硼化物、碳化物、氮化物、氧化物、硅化物、其混合物、其固溶体、及其组合的至少一种。

5.根据权利要求 3 或 4 的制品，其中，所说的第一种和第二种陶瓷组分包括 IUPAC 的第 3、4、5 和 6 族的一种或多种金属的至少一种碳化物。

6.根据权利要求 3 至 5 中任一项的制品，其中，所说的第一种和第

二种陶瓷组分包括 Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo 和 W 中的一种或多种的至少一种碳化物。

7. 根据权利要求 3-6 中任一项的制品，其中，所说的至少一种碳化物是碳化钨。

8. 根据前述权利要求任一项的制品，其中所述至少一个另外的区域的第二种平均颗粒尺寸约为 0.5 至约 8 微米。

9. 根据权利要求 1 或 3 至 8 中任一项的制品，其中所述的第一种粘结剂和第二种粘结剂包括 IUPAC 的第 8, 9 和 10 族的一种或多种金属，其混合物或合金。

10. 根据前述任一项权利要求的制品，其中，所说的第一区域的第一种粘结剂具有约为 0.5~2.5 微米的平均自由程。

11. 根据前述任一项权利要求的制品，其中，所说的至少一个另外的区域的粘结剂具有约为 0.5~1.5 微米的平均自由程。

12. 根据前述任一项权利要求的制品，其中，所说的第一种粘结剂含量约为 5.5~8 重量%。

13. 根据前述任一项权利要求的制品，其中，所说的第二种粘结剂含量约为 8~15 重量%。

14. 根据前述任一项权利要求的制品，其中所述第一个区域的体积与至少一个另外的区域的体积比为约 0.25~4。

15. 根据前述任一项权利要求的制品，其中第一个区域的硬度低于所述至少一个另外的区域的硬度。

16. 根据前述任一项权利要求的制品，其中所述的自动形成的界面还与由上述第一个区域向至少一个另外的区域呈梯度分布的碳化钨平均颗粒尺寸相一致。

17. 根据权利要求 1 或 3 至 8 中任一项的制品，其中所述第一个区域的百分比磁饱和强度不超过约 94.

18. 根据权利要求 1 或 3 至 8 中任一项的制品，其中所述第一个区域的矫顽力 (Hc) 至少约 74 奥斯特。

19. 根据权利要求 1 或 3 至 8 中任一项的制品，其中所述至少一个

另外的区域的矫顽力 (Hc) 至少约 109 奥斯特，但不超过约 115 奥斯特。

20. 根据权利要求 8 的制品，其中所述至少一个另外的区域的第二种平均颗粒尺寸约 1 - 5 微米。

21. 根据权利要求 8 的制品，其中所述至少一个另外的区域的第二种平均颗粒尺寸约 2 - 5 微米。

22. 根据权利要求 9 的制品，其中所述的第一种粘结剂和第二种粘结剂包括铁、镍、钴、其混合物或合金中的一种或多种。

23. 根据权利要求 9 的制品，其中所述的第一种粘结剂和第二种粘结剂包括钴或其合金。

24. 根据权利要求 15 的制品，其中所述第一个区域的硬度至少约为 Rockwell A 87。

25. 根据权利要求 18 的制品，其中所述第一个区域的矫顽力 (Hc) 至少约 79 奥斯特。

26. 用于挖掘的刀片，包括：

具有径向向外延伸，而沿纵向轴 X - X 向后延伸的表面的前部；

与工具本体连接的后部；

所说的后部沿纵向轴 X - X 与所说的前部相连并位于所说的前部的后面；

第一个向前的部分，该部分包括所述刀片前部的外表面和第一种金属陶瓷组合物，该组合物包括具有约 0.5 微米至约 12 微米的第一种颗粒尺寸的第一种陶瓷组分和约 5 - 10 重量 % 第一种含量的第一种粘结剂，

第二个向前的部分，该部分与第一个向前的部分邻接并位于其径向的外面，包括一个该部分的外表面和第二种金属陶瓷组合物，该组合物包括具有 0.5 - 8 微米的第二种颗粒尺寸的第二种陶瓷组分和约 8 - 15 重量 % 的第二种含量的第二种粘结剂，

其中所说的第一种粘结剂含量小于所说第二种粘结剂含量，所说的第一种颗粒尺寸大于第二种颗粒尺寸；

其中所说的第一种金属陶瓷组合物位于径向的内部，并且自动形成与第二种金属陶瓷组合物的金相结合；

在所说的自动形成的金相结合处存在由所述第一种粘结剂含量向所述第二种粘结剂含量的变化梯度，

其中在用于所说的挖掘过程中，第一种金属陶瓷组合物比所说的第二种金属陶瓷组合物更耐磨。

27.根据权利要求 26 的刀片，其中所述的第一个向前的部分延伸到第二个向前的部分之外。

28.根据权利要求 26 或 27 的刀片，其中，所说的第一种金属陶瓷组合物具有第一种硬度，所说的第二种金属陶瓷组合物具有第二种硬度，其中，所说的第二种硬度大于所说的第一种硬度。

29.根据权利要求 26 - 28 中任一项的刀片，其中，所说的第一种金属陶瓷组合物具有第一种硬度，所说的第二种金属陶瓷组合物具有第二种硬度，其中所说的第二种硬度大于所说的第一种硬度。

30.根据权利要求 26 - 29 中任一项的刀片，其中，所说的第一种金属陶瓷基本由碳化钨组成，所说的第一种粘结剂选自由钴和钴合金组成的组中，其中，所说的第二种金属陶瓷组合物基本由碳化钨组成，所说的第二种粘结剂选自由钴和钴合金组成的组中。

31.根据权利要求 26 - 30 中任一项的刀片，其中，所说的第一种和所说的第二种金属陶瓷组合物含有 0 体积百分数的 η 相。

32.根据权利要求 26 - 31 中任一项的金属陶瓷刀片，其中，所说的第一种金属陶瓷组合物含有约 5.5 - 8 重量% 的钴，所说的第二种金属陶瓷组合物含有约 8 ~ 15 重量% 的钴。

33.根据权利要求 26 - 32 中任一项的刀片，其中，所说的第一种陶瓷组分的颗粒尺寸约为 3 至 10 微米，所说的第二种陶瓷组分的颗粒尺寸约为 1 - 5 微米。

34.根据权利要求 33 的刀片，其中，所说的第一种陶瓷组分的颗粒尺寸约为 5 ~ 8 微米，所述的第二种陶瓷组分的颗粒尺寸约为 2 - 5 微米。

35.根据权利要求 26 - 34 中任一项的刀片，其中所述的第一种硬度至少约为 Rockwell A 87。

36.根据权利要求 26 - 35 中任一项的刀片，其中所述的第二种硬度

至少约为 Rockwell A 88.

37.根据权利要求 26 - 36 中任一项的刀片，其中，所说的第一种和所说的第二种金属陶瓷组合物含有 0 体积百分数的 η 相。

38.根据权利要求 26 - 37 中任一项的刀片，其中所述的第一种金属陶瓷组合物比第二种金属陶瓷组合物更耐磨之组合，赋予刀片以自磨削特性。

39.根据权利要求 26 - 38 中任一项的刀片，其中所述的第一种金属陶瓷组合物比第二种金属陶瓷组合物更耐磨之组合，赋予刀片在挖掘中保持其切削能力的特性。

40.根据权利要求 26 - 39 中任一项的刀片，其中所述刀片用于采矿。

41.根据权利要求 26 - 40 中任一项的刀片，其中所述刀片用于构造。

42.根据权利要求 26 - 41 中任一项的刀片，其中所述刀片用于采煤。

43.根据权利要求 26 - 42 中任一项的刀片，其中所述第一种金属陶瓷组合物中碳化钨颗粒尺寸与第二种金属陶瓷组合物的碳化钨的颗粒尺寸之比约 1.50 - 12。

44.根据权利要求 43 的刀片，其中所述第一种金属陶瓷组合物中碳化钨颗粒尺寸与第二种金属陶瓷组合物的碳化钨的颗粒尺寸之比约 1.5 - 3。

复合金属陶瓷制品及其制造方法

金属陶瓷是用于描述由一个陶瓷组分和粘结剂组分组成的整体材料的术语。所说的陶瓷组分包括非金属化合物或金属间化合物。所说的陶瓷组分可能在二维或三维方向上相连，也可能不相连。所说的粘结剂包括金属或合金，通常在三维方向上相连。粘结剂把陶瓷组分结合在一起形成整体材料。每种整体金属陶瓷的性能来自陶瓷组分的性质和粘结剂组分的性质的相互作用。

金属陶瓷系列可以定义为由用特定的粘结剂组分结合的特定的陶瓷组分组成的整体金属陶瓷。用钴合金结合在一起的碳化钨是一个系列的实例（WC-Co 系列，一种胶结碳化物）。例如，通过分别调整或者一起调整每个组分的含量、特性或含量和特性可以设计金属陶瓷系列的性能。但是，材料的一种性能的改进常常会降低另一个性能。例如，在改进 WC-Co 系列的耐磨性时，一般会降低材料的抗断裂性能。因此，在设计整体胶结碳化物时，从未结束过以降低另一个性能为代价而改进材料的一个性能的循环。

尽管如此，仍然在承受较大磨损、冲击或同时承受二者的设备中使用整体胶结碳化物。但是，仅仅选择设备中的某些部分用整体胶结碳化物构成，而不是用整体胶结碳化物建造整个设备。这些选择的部分承受磨损、冲击或同时承受二者。在某些设备中，所说的胶结碳化物部分具有特定的形式，使其能够维持设备的最大效率。随着所说的特定形式的改变，设备的效率降低。如果该设备用于切削工件，从工件上去除的量会随所说的胶结碳化物偏离特定的形式的程度而减少。

例如，随着用于与连续采煤机械相连的胶结碳化物切削刀片的特定形式的改变，一旦锐利的胶结碳化物切削刀片转变成钝的胶结碳化物刀片，作用在煤层上的撞击就会产生粉尘、细煤和噪音，而不是要求的粗煤。在这

种转变过程中，也会增大驱动所说的连续采煤机械的马达所提供的动力。这种特定形式的变化的一个解决方法包括把设备从使用中移开，对所说的胶结碳化物进行整形…由于在整形过程中设备生产使用的损失，这种方法是成本高的。另一种解决方法包括敲碎用过的胶结碳化物部分并装上新的胶结碳化物…由于在重新装配和敲碎胶结碳化物的过程中设备的生产使用的损失，这种方法也是成本高的。例如，在改进 WC-Co 体系的耐磨性时，其抵抗断裂的能力降低。如果可以制备这些胶结碳化物，使其保持其特定的形式，例如，通过自锐化，可以取得技术上的和经济上的效益。

一个解决以降低材料的另一个性能为代价来调整整体金属陶瓷的一个性能这种无休止的循环的方法是把几种整体金属陶瓷结合在一起形成多区域金属陶瓷制品。世界上的许多个人和公司的资源（即时间和资金）已经投入到开发多区域的胶结碳化物制品中。通过在该课题方面的出版物、美国和外国的专利，以及外国的专利公布的数量可以表明投入到其开发方面的资源的数量。一些美国和外国的专利，以及外国的专利公布包括：美国专利 Nos. 2,888,247; 3,909,895; 4,194,790; 4,359,355; 4,427,098; 4,722,405; 4,743,515; 4,820,482; 4,854,405; 5,074,623; 5,333,520 和 5,335,738，外国的专利公布 Nos. DE-A-3 519 101; GB-A 806 406; EPA-0 111 600; DE-A-3 005 684; DE-A-3 519 738 FR-A-2 343 885; GB-A-1 115 908; GB-A-2 017 153; 和 EP-A-0 542 704。尽管表明了资源的量，但是在工业上还没有令人满意的多区域的胶结碳化物制品可以解决现存的问题。此外，还没有令人满意的制造多区域的胶结碳化物制品的方法。而且，还没有令人满意的自锐化整体的胶结碳化物，更不用说多区域的胶结碳化物制品。此外，还没有令人满意的方法制造出能够自锐化的多区域的胶结碳化物制品。

某些资源（时间和资金）花费在“想法的实验”和仅仅提出希望上…其中没有告诉制造这样的多区域的胶结碳化物制品的方法。

其它的资源花费在开发复杂的方法上。一些方法包括预设计起始配料、生坯的几何形状，或者同时预设计这两者。例如，把用于制造多区域的胶

结碳化物制品的起始配料单独地成型为不同的生坯。有时候，所说的单独成型的生坯也单独地烧结，有时候在磨光之后通过焊接，铜焊或收缩配合进行装配形成多区域的胶结碳化物制品。有时，单独成型的生坯可以先装配，然后烧结。构成单独成型生坯的相同配料的不同组合对应于不同的烧结过程。配料的每一种组合的收缩是唯一的。配料的每一种组合唯一地对应于烧结温度、烧结时间、烧结气氛、或上述这些因素的任何组合。只有进行成型模具和生坯尺寸的复杂的预设计，才能使烧结在装配之后进行。为了进行预设计，需要一个多方面的数据库，其中包括配料对于不同的温度、时间、气氛或上述因素的任何组合的响应。这样的数据库的建立和维护是成本上所不允许的。为了避免这些成本，必须使用精细的工艺控制设备。这也是昂贵的。此外，在使用精细的工艺控制设备时，对于预定工艺参数的微小偏差会产生碎片，而不是得到有用的多区域的胶结碳化物制品。

还有一些资源花费在繁复的成型多区域的胶结碳化物制品的方法上。例如，先烧结非化学计量的整体的胶结碳化物制品。其组成中碳量不足，因此烧结的碳化物中含有 η 相。然后把这种整体的胶结碳化物制品经过碳化环境，通过反应消除每个制品外围部分的 η 相。除了配料的预设计之外，这些方法需要中间的加工工序和碳化设备。而且，由于一旦碳化的外围区域被磨掉，所得的多区域的胶结碳化物就不能再用，所以，所得的碳化物仅提供了最小的利益。

由于上述原因，对于多区域的胶结碳化物制品，有一种能够低成本地制造的需求。此外，对于多区域的金属陶瓷制品，有一种能够低成本地制造的需求。此外，对于多区域的胶结碳化物制品，还有一种需求，即能够自锐化并可以低成本地制造。对于多区域的金属陶瓷制品，还有一种需求，即能够自锐化并可以低成本地制造。

本发明涉及由金属陶瓷构成的制品，优选的是由胶结碳化物构成的制品，其中至少有两个区域，这两个区域至少具有一种不同的性质。本发明还涉及这些独特的新型制品的使用方法。同时本发明涉及这些独特的新型

制品的制造方法。

本发明满足了长期以来在金属陶瓷技术方面一种需求，即通过提供至少有两个区域的制品，这些区域至少有一个性质不同，并且优选的是进一步表现出均匀的和可控制的耐磨性赋予用作工具的制品自锐化特性，来改进金属陶瓷材料体系。在用于耐磨的应用中时，这样的多区域制品是特别有用的。一个实例包括至少具有一个表现出优异的耐磨性的前区，和一个表现出较小耐磨性的后区的金属陶瓷制品。所说的至少两个区域的组合的另一个优点包括这样的制品的均匀的可控制的耐磨性以及因此延长了的使用寿命，这是由于在用作操作中制品要消耗的切削部件时，这种独特的特性赋予了制品切削能力的保持性能。

通过认识到在制造多区域制品中遇到的问题的解决方法，本发明提供了一种制造该制品的方法。以前，制造多区域制品的尝试的失败是由于制品的致密化过程中产生的缺陷（例如，生坯在烧结过程中开裂）。因此，通过利用工艺参数（例如，不同的碳化物颗粒尺寸、或不同的碳化物的化学组成、或不同的粘结剂含量、或不同的粘结剂化学组成、或上述参数的任何组合）的叠加效应得到独特的新型多区域制品的方法来制造本发明的制品。这些制品相对于用于耐磨应用中的以前技术的制品，具有延长了的使用寿命。

本发明的独特的新型制品至少由两个区域构成，也可以由多区域构成。第一个区域由具有较粗颗粒的第一种陶瓷组分，优选的是碳化物，和预定含量的粘结剂构成。制品的第二个区域，与第一层并置或邻接，由具有小于第一个区域的颗粒尺寸的颗粒尺寸的第二种陶瓷组分，优选的是碳化物，或大于第一个区域的粘结剂含量的第二种粘结剂含量构成，或者同时具有较小的颗粒尺寸和较小的粘结剂含量。本发明的制品的第一个区域可以比第二个区域更耐磨。

在本发明的一个实施方案中，通过改变陶瓷组分的颗粒尺寸、或陶瓷组分的化学组成、或粘结剂含量、或粘结剂的化学组成、或上述参数的任何组合，来调整所说的至少两个区域中的每一个区域的至少一个性质。所说

的至少一个性质可以包括密度、颜色、外观、反应活性、电导率、强度、断裂韧性、弹性模量、剪切模量、硬度、热导率、热膨胀系数、比热、磁化率、摩擦系数、耐磨性、抗冲击性、耐化学侵蚀性等、或上述性质的任何组合中的任何性质。

在本发明的一个实施方案中，可以变化所说的至少两个区域的量。例如，第一个区域的厚度相对于第二个区域的厚度可以从第一个区域在第二个区域上形成涂层变化到第二个区域在第一个区域上形成涂层。优选的在对于整体金属陶瓷可能会产生缺陷的制品的一部分上放置所说的第一区域。当然，第一个区域和第二个区域也可以具有基本相同的比例。

在本发明的一个实施方案中，第一个区域和第二个区域的并置可以是层状界面、或弯曲界面、或复杂界面、或者上述各种界面的组合。此外，第一个区域也可以完全包围第二个区域或被第二个区域包围。

在本发明的一个实施方案中，本发明的制品可以用作材料的处理或去除，例如，包括采矿、构造、农业、和金属切除。一些农业应用的具体实例包括种子进料斗（见美国专利 No. 5, 325, 799）、农业工具的刀具（见美国专利 Nos. 5, 314, 029 和 5, 310, 009）、圆盘刀具（见美国专利 No. 5, 297, 634.）、树桩切割器或碎木机（见美国专利 Nos. 5, 005, 622; 4, 998, 574; 和 4, 214, 617）、犁地工具（见美国专利 Nos. 4, 360, 068 和 4, 216, 832）、泥土加工工具（见美国专利 Nos. 4, 859, 543; 4, 326, 592; 和 3, 934, 654）。一些采矿和构造应用包括切割和挖掘工具（见美国专利 Nos. 5, 324, 098; 5, 261, 499; 5, 219, 209; 5, 141, 289; 5, 131, 481; 5, 112, 411; 5, 067, 262; 4, 981, 328; 和 4, 316, 636）、地钻（见美国专利 Nos. 5, 143163; 和 4, 917, 196）、矿石或岩石钻（见美国专利 Nos. 5, 184, 689; 5, 172, 775; 4, 716, 976; 4, 603, 751; 4, 550, 791; 4, 549, 615; 4, 324, 368; 和 3, 763, 941）、构造设备刀具（见美国专利 Nos. 4, 770, 253; 4, 715, 450; 和 3, 888, 027）、滚动切割机（见美国专利 Nos. 3, 804, 425; 和 3, 734, 213）、泥土加工工具（见美国专利 Nos. 4, 859, 543; 4, 542, 943; 和 4, 194, 791）、粉碎机械（见美国专利 Nos. 4, 177, 956 和

3, 995, 782)、挖掘工具(见美国专利 Nos. 4, 346, 934; 4, 069, 880; 和 3, 558, 671)、和其它采矿和构造工具(见美国专利 Nos. 5, 226, 489; 5, 184, 925; 5, 131, 724; 4, 821, 819; 4, 817, 743; 4, 674, 802; 4, 371, 210; 4, 361, 197; 4, 335, 794; 4, 083, 605; 4, 005, 906; 和 3, 797, 592)。一些材料切除应用的实例包括材料切削或研磨刀具(见美国专利 Nos. 4, 946, 319; 4, 685, 844; 4, 610, 931; 4, 340, 324; 4, 318, 643; 4, 297, 050; 4, 259, 033; 和 2, 201, 979 (RE 30, 908))、带有刀屑控制作用的材料切削或研磨刀具(见美国专利 Nos. 5, 141, 367; 5, 122, 017; 5, 166, 167; 5, 032, 050; 4, 993, 893; 4, 963, 060; 4, 957, 396; 4, 854, 784; 和 4, 834, 592)、带有通过化学气相沉积(CVD)、物理气相沉积(PVD)、转化涂层等方法涂敷的涂层的材料切削或研磨刀具(见美国专利 Nos. 5, 325, 747; 5, 266, 388; 5, 250, 367; 5, 232, 318; 5, 188, 489; 5, 075, 181; 4, 984, 940; 和 4, 610, 931 (RE 34, 180))。所有上述与应用有关的专利的主要内容以参考的形式结合在本申请中。尤其是这些制品可以用于耐磨应用中，其中需要一种用前面的部分加工或切除材料(例如，岩石、木材、矿石、煤、泥土、道路表面、合成材料、金属、合金、复合材料(陶瓷基复合材料(CMCs)、金属基复合材料(MMCs)、和聚合物基或塑料基复合材料(PMCs))、聚合物等)的具有预先选择的几何形状的制品。更具体地，这些制品可以用于在制品的耐磨寿命内，希望基本维持预选的几何形状。

本发明的一个实施方案涉及制造这种新型独特的制品的新方法。即，以预定的方式排列至少一个第一种粉末混合物和一个第二种粉末混合物形成生坯。如果生坯的形状和最终制品的形状明显不一致，那么，可以通过生坯加工、或塑性形变、或生坯雕塑、或者通过任何其它的方法，使生坯形成要求的形状。然后不管是否已经成形过，可以把生坯致密化形成金属陶瓷，优选的是胶结碳化物制品。如果致密化的制品没有预成形，或者要求另外的成形，可以使致密化的制品经过研磨或其它的加工工序。

在本发明的一个实施方案中，可以选择第一种粉末混合物和第二种粉末混合物的组成，使得得到的制品表现出上述讨论的特性。例如，第一种粉

末混合物的陶瓷组分（优选的是碳化物）的平均颗粒尺寸比第二种粉末混合物的陶瓷组分的平均颗粒尺寸大。此外，第一种粉末混合物和第二种粉末混合物的粘结剂含量可以是基本相同的或明显不同的。而且，粘结剂的化学组成或陶瓷组分的化学组成（优选的是碳化物的化学组成）或者这两者可以是基本相同的、明显不同的、或在所说的至少两种粉末混合物之间连续变化。

图 1 是根据本发明的一般制品 101 的截面示意图，包括第一个区域 102 和第二个区域或至少一个另外的区域 103。

图 2A、2B、2C、2D、2E 和 2F 是本发明包括的制品或制品部分的可能几何形状的剖视示意图的实例。

图 3A 是对应于实施例 1 的方法的装料机构 301 的截面示意图。

图 3B 是对应于实施例 1 的方法的压制机构的截面示意图。

图 3C 是用实施例 1 的方法制备的生坯 320 的截面示意图。

图 4A 通过根据实施例 1 的方法制备的烧结制品 401 的纵向剖面放大约 3.4 倍的显微照片。

图 4B、4C、和 4D 分别是根据实施例 1 的方法制备的制品的第一个区域 413 和第二个区域 414 之间的界面 417、第一个区域 413、第二个区域 414 的放大约 500 倍的显微照片。

图 4E、4F 和 4G 分别是根据实施例 1 的方法制备的制品的第一个区域 413 和第二个区域 414 之间的界面 417、第一个区域 413、第二个区域 414 的放大约 1500 倍的显微照片。

图 5A 和图 5B 对应于根据实施例 1 的方法制备的两种直径的制品用 EDS 技术确定的粘结剂能动确定结果与距离的关系。

图 6 对应于根据实施例 1 的方法制备的制品的纵向剖面的不同位置的硬

度测量结果（即硬度分布图）

图 7 对应于装有实施例 1 的方法制备的制品的冲击钻 601 剖面示意图。

图 8A、8B 和 8C 对应于根据本发明的实施例 1 的方法制备的制品（———）和以前的技术制备的制品（— — — — —）在如实施例 1 所述采煤 4 米深后的工具形式比较，和与起始工具形式（· · · · ·）的比较。

图 9A、9B 和 9C 对应于本发明的制品和以前技术的制品在如实施例 1 所述采煤 8 米深（26.2 英寸）后的比较，和与起始工具形式（· · · · ·）的比较。

参看图 1 所描述的假想的制品 101 来描述本发明的制品。例如，图 1 中的 A-A 线可以代表制品的边界或表面、镜面对称的对称面、圆柱或旋转对称体的轴线等。在下列讨论中，假定 A-A 线是界面。对于熟悉该技术的技术人员来说，很明显，下列讨论可以扩展到具有复杂几何形状的制品中。因此，下列讨论不应该作为限制，而应该作为起点。

参看图 1，制品 101 有与第二个区域或至少一个另外的区域 103 邻接并结合成整体的一个第一个区域 102。对于熟悉该技术的技术人员可以理解，在本发明的制品中可以包括多个区域。界面 104 确定了相邻的至少两个区域的边界。在一个优选的实施方案中，界面 104 是自动形成的。制品 101 还可以包括由图 1 所示的至少一部分第一个区域 102 的材料确定的前表面 105 和由至少一部分第二个区域或至少一个另外的区域 103 的材料确定的后表面 106。

从组成上看，构成所说的至少两个区域的材料由金属陶瓷组成。这样的金属陶瓷可以包括硼化物、碳化物、氮化物、氧化物、硅化物、及其混合物、其溶液或上述物质的任何组合中的至少一种。硼化物、碳化物、氮化物、氧化物或硅化物中的至少一种中的金属包括选自国际纯化学和应用化学联合会(IUPAC)的第 2、3（包括镧系元素和锕系元素）、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13 和 14 族中一种或多种金属。优选的是，所说的金属陶瓷包括碳化物、碳化物的混合物、碳化物的溶液或上述的任

何组合。碳化物中的金属包括选自 IUPAC 的第 3 (包括镧系和锕系元素)、4、5、和 6 族的一种或多种金属；更优选的是 Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo 和 W 中的一种或多种；甚至更优选的是钨。所说的至少两个区域的金属陶瓷的粘结剂包括金属、玻璃或陶瓷（即在液相烧结过程中形成或帮助形成液相的任何材料）。优选的是所说的粘结剂包括选自 IUPAC 的第 8、9 和 10 族的一种或多种金属；优选的是铁、镍、钴、其混合物、其合金、以及上述的任何组合中的一种或多种；更优选的是钴或钴合金，如钴-钨合金。粘结剂包括单一的金属、金属的混合物、金属的合金或上述的任意组合。

从尺度上来说，所说的至少两个区域的陶瓷组分（优选的是碳化物）的尺寸范围是从亚微米级到约 420 微米或更大。亚微米包括超细结构和纳米结构材料。纳米结构的结构特征为尺寸范围为 1 纳米到约 300 纳米或更大。第一个区域中的陶瓷组分（优选的是碳化物）的平均颗粒尺寸大于第二个区域的陶瓷组分（优选的是碳化物）的平均颗粒尺寸。

在一个优选的实施方案中，所说的第一区域的陶瓷组分（优选的是碳化物，更优选的是碳化钨）的颗粒尺寸范围约为亚微米级到约 30 微米或更大，可能具有颗粒尺寸的离散，一般在 40 微米的数量级上。优选的是第一区域的陶瓷组分的颗粒尺寸范围约为 0.5 微米到约 30 微米或更大，可能具有颗粒尺寸的离散，一般在 40 微米的数量级上，而平均颗粒尺寸范围约为 0.5 微米到约 12 微米，优选的是约 3 微米到约 10 微米。更优选的是约为 5 微米~8 微米。类似地，所说的第二区域的陶瓷组分的颗粒尺寸范围约为亚微米级到约 30 微米或更大，可能具有颗粒尺寸的离散，一般在 40 微米的数量级上。优选的是，第二区域的陶瓷组分的颗粒尺寸范围约为 0.5 微米到约 30 微米或更大，可能具有颗粒尺寸的离散，一般在 40 微米的数量级上，而平均颗粒尺寸范围约 0.5 微米到约 8 微米，优选的是约 1 微米到约 5 微米。更优选的是约为 2 微米~5 微米。

一般来说，通过在 George F. Vander Voort 编写的“金相学理论和实践”(McGraw Hill Book Company, New York, NY 在 1984 年出版的) 中所叙

述的哪些定量的金相技术，可以把所说的陶瓷组分的颗粒尺寸和粘结剂含量与粘结剂的平均自由程联系起来。确定硬质组分颗粒尺寸的其它方法包括光学比较法和诸如在 1992 年 1 月由 American Society for Testing and Materials, Philadelphia, PA 批准的 ASTM 代号为 B390 - 92 的题目为“评价胶结碳化钨中表观晶粒尺寸和分布的核准实践”中所讨论的分级技术。这些方法的结果提供了表观颗粒尺寸和表观颗粒尺寸分布。

在与铁磁性粘结剂有关的一个优选的实施方案中，如 R. Porat 和 J. Malek 在由 V. K. Sarin 编辑的、由 Elsevier Applied Science 在 Nassau, the Bahamas,, November 9-13, 1986 召开的 Third International Conference of the Science of Hard Materials 的论文集中发表的一篇题为“由矫顽力和材料组成确定胶结碳化物中粘结剂的平均自由程”的文章中所述的那样，所说的陶瓷组分（优选的是碳化物，更优选的是碳化钨）的平均颗粒尺寸可能与所说的金属陶瓷的粘结剂的重量百分数（ X_b ）、理论密度（ ρ_{th} , 克/立方厘米）以及烧结制品的均匀区域的矫顽力（ H_c , 千安/米, (kA/m)）有关。对于钴结合的碳化钨制品，计算的碳化钨平均颗粒尺寸， δ 微米，由方程 1 给出，

$$\delta = 0.3 \left[\frac{80}{H_c} \right]^{(164.822/X_{Co} \rho_{th})^{1/3}} \quad (1)$$

在一个优选的实施方案中，所说的第一区域的陶瓷组分的平均颗粒尺寸与第二个区域的陶瓷组分的平均颗粒尺寸范围约为 1.5 - 12，优选的是约为 1.5 - 3。

在一个优选的实施方案中，第一个区域的粘结剂含量（用重量表示）为约 2 % ~ 约 25 % 或更多；优选的是约为 5 % ~ 10 %；更优选的是约为 5.5 % ~ 8 %。类似地，所说的至少一个另外的区域的粘结剂含量（用重量表示）约为 2 % ~ 25 %，优选的是 8 % ~ 15 %。第二个区域的粘结剂含量大于第一个区域的粘结剂含量。

在一个优选的实施方案中，如 Vander Voort 所进行的一般讨论，和 Porat

和 Malek 特别对于铁磁材料所进行的讨论的那样，碳化物的颗粒尺寸和粘结剂的含量的组合可能与粘结剂的平均自由程 λ 有关。在具有铁磁性金属粘结剂的制品中的粘结剂的平均自由程（ λ 微米）是致密化制品的均匀区域的粘结剂重量百分数（ X_b ）、矫顽力（ H_c ，千安/米（ kA/m ））和理论密度（ ρ_{th} ，克/立方厘米）的函数。对于钴结合的碳化钨制品，钴粘结剂的平均自由程 λ 由方程 2 给出：

$$\lambda = \frac{0.3 X_{Co} \rho_{th}}{890 - X_{Co} \rho_{th}} \left(\frac{80}{H_c} \right)^{\frac{164.822}{X_{Co} \rho_{th}}} \quad (2)$$

在一个优选的实施方案中，在第一个区域中的粘结剂的平均自由程尺寸的范围约为 0.5 微米 ~ 2.5 微米，优选的是约为 0.8 微米，而在所说的至少一个另外的区域中的粘结剂的平均自由程的尺寸的范围约为 0.5 微米 ~ 1.5 微米。

制品的立体几何形状可以是简单的或复杂的，或者两者的任意组合。立体几何形状包括立方体、平行六面体、锥体、截头锥体、圆柱体、空心圆柱体、圆锥体、截头圆锥体、球体（包括球形的环状体、弓形体和扇形体和带有圆柱形或圆锥形孔的球体）、圆环、薄的圆筒、ungula、桶形、棱柱体、椭圆体及其组合体。类似地，这样的制品的横截面可以是简单的或复杂的，或者二者的组合。这样的形状可以包括多边形（例如，正方形、矩形、平行四边形、梯形、三角形、五边形、六边形等）、圆形、环形、椭圆形及其组合。图 2A、2B、2C、2D、2E 和 2F 表明了组合成各种立体几何形状的第一个区域 210、第二个区域 211 和在某些情况下的第三个区域 212（图 2D）的组合。这些图是制品或制品的部分的剖视截面图（图 2A 的锥形帽、或锥形的混合头或松土机的锥体；图 2B 的压块；图 2C 的推土机的刃具、或刮刀、或犁刀；图 2D 的脊形钻的刀刃；图 2E 的用于材料的碎屑形成加工的切削刀具；图 2F 的锥形塞子或刀具），这些图进一步表明了前边缘或前表面 207，和外表面 208。

再参看图 1，确定了第一个区域 102 和第二个区域 103 之间边界的界面 104 可以以对称的方式或不对称的方式把制品 101 分开，或者仅仅把制品

101 部分分开。以这种方式，可以变化第一个区域 102 和所说的至少一个另外的区域 103 的体积比来设计制品 101 的最优化整体性能。在一个优选的实施方案中，第一步区域 102 对第二个区域 103 的体积比的范围约为 0.25 - 4；优选的是约为 0.33 - 2.0；更优选的是约为 0.4 - 2。

通过提供第一种粉末混合物和至少一种另外的粉末混合物或第二种粉末混合物形成本发明的新型制品。对于熟悉该技术的技术人员来说，明显的是，可以提供多种粉末混合物。每种粉末混合物包括至少一种陶瓷组分、至少一种粘结剂、至少一种润滑剂（一种促进所说的至少一种陶瓷组分和至少一种粘结剂的结合和聚集的有机物或无机物）、和任选的至少一种表面活性剂。例如，制备每种粉末的方法可以包括用短棒或圆柱研磨，然后混合，再在西格玛绞刀型干燥器或喷雾干燥器中进行干燥。在每种情况下，通过可与压实或致密化设备或两者同时使用时的两种设备相配合的设备制备每种粉末混合物。

提供了具有预选的陶瓷组分（优选的是碳化物）的颗粒尺寸或颗粒尺寸分布的第一种粉末混合物和具有较细的陶瓷组分（优选的是碳化物）颗粒尺寸或颗粒尺寸分布的至少一种另外的粉末混合物。所说的至少两者粉末混合物至少是部分邻接的。所说的至少部分邻接提供或促进了在压实和致密化（例如，烧结）后，具有至少具有一种不同性能的至少两个区域的新产品形成。

相对于所说的至少一个另外的粉末混合物，第一种粉末混合物含有具有较粗颗粒尺寸的陶瓷组分，优选的是碳化物。颗粒尺寸范围约为亚微米级到约 420 微米或更大；优选的是，颗粒尺寸范围约为亚微米 ~ 30 微米或更大，可能具有颗粒尺寸的离散，一般在 40 微米的数量级上。亚微米级包括超细结构和纳米结构材料。纳米结构材料具有范围为 1 纳米 ~ 约 100 纳米或更大的结构特征。优选的是第一种粉末混合物的陶瓷组分的颗粒尺寸约为 0.5 ~ 30 微米或更大，可能具有颗粒尺寸的离散，一般在约 40 微米的数量级上，而平均颗粒尺寸范围约为 0.5 ~ 12 微米；优选的是约为 3 ~ 10 微米；更优选的是约为 5 ~ 8 微米。

第一种粉末混合物的陶瓷组分可以包括硼化物、碳化物、氮化物、氧化物、硅化物、其混合物、其溶液或上述的任意组合。所说的硼化物、碳化物、氮化物、氧化物或硅化物的金属包括 IUPAC 的第 2、3、(包括镧系和锕系元素)、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13 和 14 族中的一种或多种。优选的是所说的陶瓷组分包括碳化物，其混合物、或上述的任意组合。所说的碳化的金属包括 IUPAC 的第 3(包括镧系和锕系元素)、4、5、和 6 族中的一种或多种金属；更优选的是 Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo 和 W 中的一种或多种；甚至更优选的是钨。

第一种粉末混合物的粘结剂可以包括与所说的形成过程相匹配的并且不会在制品的应用中对制品的用途产生副作用的任何材料。这样的材料包括金属、陶瓷、玻璃、或上述的包括混合物、溶液和合金的任意组合。适用于用作粘结剂的金属的实例包括 IUPAC 的第 8、9 和 10 族中的一种或多种金属；优选的是 Fe、Co、Ni、其混合物、其合金和其组合的一种或多种；更优选的是钴或钴合金，如钴-钨合金。金属粘结剂可以包括粉末金属混合物或合金粉末或这两者。

预先选择第一种粉末混合物的粘结剂量以调整性能，例如，为制品的第一个区域提供足够的耐磨性，以适应其广泛的用途。已经发现，预先选择的粘结剂含量的范围（用重量表示）约为 2 % ~ 25 % 或更多；更优选的是约为 5 % ~ 15 %；甚至更优选的是约为 9 % ~ 10 %。

第一种粉末混合物中的粘结剂的颗粒尺寸可以是能促进本发明的制品成形的任意尺寸。合适的尺寸是平均颗粒尺寸小于约 5 微米；优选的是小于约 2.5 微米；更优选的是小于约 1.8 微米。

对于第二种粉末混合物的一个限制是其陶瓷组分的平均颗粒尺寸小于第一种粉末混合物的陶瓷组分的平均颗粒尺寸。对于第一种粉末混合物，陶瓷组分（优选的是碳化物）的颗粒尺寸范围可以从约亚微米级~约 420 微米或更大。亚微米级包括超细结构和纳米结构的材料。纳米结构材料具有范围约为 1 纳米~100 纳米或更大的结构特征。优选的颗粒尺寸范围约为亚微米级~30 微米，可能具有颗粒尺寸的离散，一般在约 40 微米的数

量级上。优选的是第二种粉末混合物的陶瓷组分（优选的是碳化物）的平均颗粒尺寸范围约为 1 ~ 30 微米或更大，可能具有颗粒尺寸的离散，一般在约 40 微米的数量级上。与第一种粉末混合物的不同，第二种粉末混合物的陶瓷组分的平均颗粒尺寸（优选的是碳化物，更优选的是碳化钨）范围约为 0.5 ~ 8 微米，优选的是约为 1 ~ 5 微米；更优选的是约为 2 ~ 5 微米。

选择第一种粉末混合物的陶瓷组分的平均颗粒尺寸和第二种粉末混合物的平均颗粒尺寸的比例，来促进本发明的制品的形式，并使所得的制品的性能最优化。因此，认为平均粗颗粒尺寸与平均细颗粒尺寸的比例范围约为 1.5 ~ 12，优选的比例范围约为 1.5 ~ 3。

第二种或至少一种另外的粉末混合物的陶瓷组分的化学组成与第一种粉末混合物的化学组成可以基本相同，或明显不同。因此，所说的化学组成包括第一种粉末混合物的明确叙述的化学组成。

选择每种粉末混合物的粘结剂含量来促进制品的形成，并针对其特定的用途为制品提供最优的性能。因此，第一种粉末混合物的粘结剂含量可以大于、小于或等于第二种粉末混合物的粘结剂含量。优选的是第二种粉末混合物的粘结剂含量（用重量表示）与第一种粉末混合物的预先选择的粘结剂含量的百分数相差约 0 ~ 2 个百分点；更优选的是，相差约 0.5 个百分点。在一个优选的实施方案中，第二种粉末混合物的粘结剂含量小于第一种粉末混合物的粘结剂含量。例如，如果第一种粉末混合物的预先选择的粘结剂含量约为 9.5wt%，那么第二种粉末混合物的粘结剂含量范围约为 7.5wt% ~ 11.5wt%，优选的是约为 9wt% ~ 10wt%，更优选的是约 7.5wt% ~ 9.5wt%，甚至更优选的是约 9wt% ~ 9.5wt%。

可以用任何方法提供所说的至少两种粉末混合物，使得至少每种粉末混合物的一部分可以部分邻接。例如，这样的方法可以包括倾倒；注模；挤压，同时挤压或顺序挤压；流延；泥浆浇注；粉浆浇注；顺序压制；共同压制；或上述的任意组合。美国专利 Nos. 4,491,559; 4,249,955; 3,888,662; 和 3,850,368 中讨论了这些方法中的一些，在本申请中把它们完整地作为

参考。

在生坯的成形过程中，通过供料装置或通过分隔装置、或者通过这两者使所说的至少两种粉末混合物至少保持部分分隔。例如，供料装置的实例可以包括上面讨论的装置，而分隔装置可以包括可通过物理方法除去的分隔物或可通过化学方法除去的分隔物，或者二者一起使用。

可以通过物理方法除去的分隔物可以简单到在所说的两种粉末混合物的装料过程中在模具内放入一张纸或其它薄的分隔物，它们可以在粉末混合物装料后，在粉末混合物致密化之前从模具中移走。更复杂的可以通过物理方法除去的分隔物可以包括同心的或偏向的管（不可透过的或可以透过的薄板、筛网或网状物，可以是金属的或陶瓷的或聚合物的或天然材料的，或者上述的任意组合）。可以通过物理方法除去的分隔物的形状可以是帮助所说的至少两种粉末混合物分隔的任何形状。

可以通过化学方法除去的分隔物包括可以通过化学方法除去或消耗掉的分隔所说的至少两种粉末混合物的分隔物，可以是简单的或者复杂的形式，或二者的组合、可以是可透过的或不可透过的，或者二者的组合。这样的装置可以包括过滤材料、或热解材料、或逸出材料、或可合金化的材料、或者上述的任意组合。可以通过化学方法除去的分隔物可以帮助所说的至少两个区域的截面及立体几何形状为复杂形状的本发明的制品的成形。

在本发明的一个优选的实施方案中，所说的分隔的并至少部分邻接的至少两种粉末混合物可以通过压制进行致密化，例如，包括单轴压制、双轴压制、三轴压制、等静压、在室温下湿袋压制或在较高的温度下压制（例如，热压）。

在任何情况下，对于多区域制品的几何形状，无论是压实的还是不压实的，分隔的并且至少部分邻接的至少两种粉末混合物的立体几何形状可以包括：立方体、平行六面体、锥体、截头锥体、圆柱体、空心圆柱体、圆锥体、截头圆锥体、球体、包括球形的环状体、弓形体和扇形体和带有圆

柱形或圆锥形孔的球体)、圆环、薄的圆筒、ungula、桶形、棱柱体、椭圆体及其组合体。为了得到直接的形状或形状的组合，所说的分隔的并且至少部分邻接的至少两种粉末混合物可以在致密化之前，或者在致密化之后成形，或者在致密化前后都进行成形。致密化之前的成形技术可以包括上述的供料方法以及生坯加工或使生坯塑性变形，或者其组合中的任何一种。致密化之后的成形可以包括研磨或任何机械加工工序。

对于多区域制品的截面，生坯的截面形状可以是简单的或复杂的或者二者的组合，包括包括多边形；例如，正方形、矩形、平行四边形、梯形、三角形、五边形、六边形等；圆形；环形；椭圆形等

然后通过液相烧结把由所说的分隔的并且至少有部分邻接的至少两种粉末混合物构成的生坯致密化。致密化可以包括与制造本发明的制品相匹配的任何方法。这样的方法包括真空烧结、压力烧结、热等静压烧结(HIPping)等。这些方法在足以产生具有最小气孔率的理论上明显致密的制品的温度和/或压力下进行。例如，对于碳化钨-钴制品，该温度包括在约1300 °C (2373°F) ~ 1650 °C (3002°F) 范围内的温度；优选的是，约为1350 °C (2462°F) ~ 1537 °C (2732°F)；更优选的是约为1500 °C (2732°F) ~ 1525 °C (2777°F)。致密化的压力范围约为0kPa(0psi) ~ 206,850 kPa (30,000psi)。对于碳化物制品，压力烧结可以在约1,723kPa(250psi) ~ 13,790kPa(2000psi)的压力下，在约1370 °C (2498°F) ~ 1540 °C (2804°F)的温度下进行，而热等静压可以在约58,950kPa (10,000psi) ~ 206,850kPa (30,000psi)的压力下，在约1,310 °C (2372°F) ~ 约1430 °C (2606°F)的温度下进行。

致密化可以在没有空气，即真空的情况下进行；或者在惰性气体中进行，如在IUPAC第18族的一种或多种气体中进行；在含氮气氛中进行，如氮气、成形气体(96%的氮气、4%的氢气)、氨气等；或者在还原性的混合气体中进行，如，H₂/H₂O, CO/CO₂, CO/H₂/CO₂/H₂O等；或上述的任意组合。

在不希望局限于任何特定的理论，或局限于对于本发明的解释，试图解

释本发明的工作时，似乎当生坯为液相烧结时，粘结剂通过毛细管力从第一种粉末混合物迁移到第二种粉末混合物中，或者，第二种粉末混合物的陶瓷组分通过溶解、扩散、和沉淀机理迁移到第一种粉末混合物中，或者二者同时进行。

关于毛细管力迁移机理，金属粘结剂，特别是在碳化钨-钴系统中，可以容易地润湿陶瓷组分颗粒。第一种粉末混合物和第二种粉末混合物之间的颗粒尺寸差转变成所说的至少两种粉末混合物之间的相应的有效毛细管尺寸的差别。第二种粉末混合物（例如，具有细颗粒尺寸的粉末混合物）中的有效毛细管尺寸将会较小，因此，提供了熔融的粘结剂从第一种粉末混合物向第二种粉末混合物迁移的推动力。

关于溶解、扩散、和沉淀机理，所说的至少两种粉末混合物的颗粒尺寸差转变成为所说的至少两种粉末混合物的有效颗粒表面积的相应的差别。第二种粉末混合物（即，细颗粒粉末）的有效表面积较大，因此，在致密化过程中，将会有减小面积的推动力。所以，较细的颗粒会优先地溶解在熔融的粘结剂中，扩散到第一种粉末混合物的区域内，并沉淀在第一种粉末混合物的较粗的颗粒上。

本发明通过下列实施例说明。提供这些实施例是为了说明并澄清本发明的各个方面。这些实施例不限制所声明的发明范围。

实施例 I

本实施例说明（在其它事项中）本发明的一种制品、本发明的一种制品的制造方法、和本发明的一种制品的使用方法。更具体地，本实施例说明具有第一个区域和第二种区域的一种制品的制备，所说的第一个区域含有粗颗粒尺寸的碳化物材料，第二个区域含有细颗粒尺寸的碳化物材料。第一个区域和第二个区域以预定的外形或表面形状在一个单一的制品中的并排放置有利于其用于材料的切除，特别是用于采矿中的煤的切除。该实施例描述了制备该制品的方法、制品的性能和使用该制品的方法。

为了制备根据本实施例和本发明的制品，分别制备了造粒的第一种粉末

混合物和造粒的第二种粉末混合物。第一种粉末混合物(在图 3A、3B 和 3C 中标记为 314)包括约 87.76wt% 的粗晶碳化钨(Kennametal Inc. Fallon, Nevada)、约 9.84wt% 的市场上可以购得的超细钴粘结剂、约 2.15wt% 的石蜡、和约 0.25wt% 的表面活性剂。

然后把一部分第一种粉末混合物烧结，通过在测量烧结制品的矫顽力(Hc)和粘结剂含量(X_{Co})之后，根据方程(1)计算所说的碳化钨的平均颗粒尺寸约为 6.7 微米，其观察到的颗粒尺寸范围约为 1 ~ 25 微米，可能具有颗粒尺寸的离散，一般在约 40 微米的数量级上，

第二种粉末混合物(在图 3A、3B 和 3C 中标记为 313)包括约 88.82wt% 的粗晶碳化钨(Kennametal Inc. Fallon, Nevada)、约 8.78wt% 的市场上可以购得的超细钴粘结剂、约 2.15wt% 的石蜡、和约 0.25wt% 的表面活性剂。在烧结块中观察到的碳化钨的颗粒尺寸范围约为 1 ~ 9 微米，可能具有颗粒尺寸的离散，一般在约 40 微米的数量级上，其根据方程(1)计算的平均颗粒尺寸约为 2.8 微米，

然后把第一种粉末混合物 314 和第二种粉末混合物 313 用在图 3A 中记为 301 的装料机构装在直径约为 19mm(0.75 英寸)的模具孔穴中。装料机构 301 包括与圆筒形侧壁 302 相交的下冲头 303、外部装料漏斗 304，在外部装料漏斗和模具孔穴之间有一个接触点 307，内部装料漏斗 308，通过可以通过物理方法除去的部分 310 在下冲头 303 的接触点 311 上与前部分确定的表面 312 接触，所说的可以通过物理方法除去的部分 310 的直径约为 10mm(0.39 英寸)。把约 8.4 克的第一种粉末混合物 314 倒入内部装料漏斗 308。把约 18.6 克的第二种粉末混合物 313 装入外部装料漏斗 304。在第一种粉末混合物 314 和第二种粉末混合物 313 装入模具孔穴中之后，移去内部的和外部的装料漏斗，在第一种粉末混合物 314 和第二种粉末混合物 313 之间形成界面 317。然后在约室温下把具有后部分确定表面 316 的上冲头 315 与第一种粉末混合物 314 和第二种粉末混合物 313 接触，并施加约 31,138 牛顿(N)(7,000 磅(lbs))的荷载。在卸掉荷载后，把生坯 320 从模具孔穴中取出，所说的生坯具有一个由下冲头 303 确定的前部分 321

和由上冲头 315 确定的后部分。此外，所说的生坯包括压实的第一种粉末混合物 314 和第二种粉末混合物 313。重复该操作直至成形足够数量（约 72 个）的由第一种粉末混合物 314 和第二种粉末 313 构成的生坯。此外，还成形一些仅由第一种粉末混合物 314 坯体和第二种粉末混合物 313 构成的坯体。这些坯体在所说的生坯 320 的烧结过程中用作控制试样，以确定由于与第二种粉末混合物接触的第一种粉末混合物的共同致密化产生的变化的类型。

一旦成形了足够数量的多区域生坯 320，就把生坯 320 和控制试样放在 Ultra-Temp 压力烧结炉 (Ultra-temp Corporation, Mt. Clement, Missouri) 中。把炉子及其装载物抽真空到约 5 torr，然后在真空下以约 3.3 °C (6°F) / 分钟的速率从约室温升温到约 177 °C (350°F)；在约 177 °C (350°F) 保温约 15 分钟；以约 3.3 °C (6°F) / 分钟的速率从约 177 °C (350°F) 加热到约 371 °C (700°F)；在约 371 °C (700°F) 保温约 90 分钟；以约 1.7 °C (3°F) / 分钟的速率从约 371 °C (350°F) 加热到约 427 °C (800°F)；在约 427 °C (800°F) 保温约 45 分钟；以约 1.4 °C (2.5°F) / 分钟的速率从约 427 °C (800°F) 加热到约 538 °C (1000°F)；在约 538 °C (1000°F) 保温约 12 分钟；以约 1.4 °C (2.5°F) / 分钟的速率从约 538 °C (1000°F) 加热到约 593 °C (1100°F)，然后以约 4.4 °C (8°F) / 分钟的速率从约 593 °C (1000°F) 加热到约 1,121 °C (2050°F)；在范围约为 13 微米 ~ 29 微米的真空下在约 1,121 °C (2050°F) 保温约 30 分钟；以约 4.4 °C (8°F) / 分钟的速率从约 1,121 °C (2050°F) 加热到约 1,288 °C (2350°F)；在引入氩气到约 5,516 kPa (800 psi) 的条件下，在约 1,288 °C (2350°F) 保温约 30 分钟；在引入氩气到约 5,516 kPa (800 psi) 的条件下，以约 3.3 °C (6°F) / 分钟的速率从约 1,288 °C (2350°F) 加热到约 1510 °C (2750°F)；在约 1510 °C (2750°F) 保温约 5 分钟；然后关闭炉子的电力，以约 5.6 °C (10°F) 的速度把炉子及其装载物冷却到大约室温。

然后用金相技术、湿化学分析、磁性能表征、硬度和 X 射线能谱分析 (EDS) 表征几个烧结的制品（直径约为 15.9 mm (0.625 英寸)、尖端角度 ϕ 约为 75 °C），包括仅由第一种粉末混合物构成的和仅由第二种粉末混合物构成的

烧结的控制试样。

表1列出了根据本实施例制备的制品的第一个区域和第二个区域的性能和仅由第一种粉末混合物构成的和仅由第二种粉末混合物构成的烧结的控制试样的性能。湿化学分析结果表明在生坯致密化形成制品的过程中，钴粘结剂从第一种粉末混合物向第二种粉末混合物迁移。钴粘结剂的迁移影响相对于仅由第一种粉末混合物构成的烧结的控制试样的第一个区域的硬度，和相对于烧结的仅由第二种粉末混合物构成的控制试样的硬度。

图4A是具有在界面417处与第二个区域413接触的第一个区域414的烧结制品401的纵向截面的放大约3.4倍的显微照片。前区421对应于生坯的前区，后区422对应于生坯的后区。第一个区域414和至少一个另外的区域413之间的界面417的微观结构以约500倍的放大倍数表示于图4B，而以约1500倍的放大倍数表示于图4E。图4C和4D是约放大500倍的第一个区域414和第二个区域413的显微照片，而图4F和4G是约放大1500倍的第一个区域414和第二个区域413的显微照片。第一个区域414和第二个区域413的组成表示于图4E、4F和4G，包括钴合金粘结剂425、粗颗粒碳化钨426和细颗粒碳化钨427。由于碳化钨颗粒尺寸的突然变化，在图4E中可以清楚地看到自动形成的结合线417。有一个优异的自动形成的金相结合，其中没有缺陷和掺杂物。这些致密的烧结制品也没有 η 相和“C”气孔。

表 1

湿化学分析结果 (Wt%)†							硬度	计算的平均颗粒尺寸	矫顽力 Hc	磁饱和强度
	Co	Ta	Ti	Fe	Ni		微米	奥斯特‡	百分数§	
本发明										
第一个区域	5.45	0.26	0.16	0.06	0.02	87.6	7.8	76	92	
	5.48	0.26	0.16	0.07	0.02					
第二个区域	10.75	0.285	0.17	0.13	0.02	88.4	2.8	111	91	
	10.78	0.285	0.17	0.13	0.02					
对比试样										
烧结的 FPB*	10.08	0.28	0.40	0.10	0.04	86.1	6.7	51	100	
								50	100	
烧结的 STB	9.00	0.278	0.15	0.10	0.02	89.1	2.8	124	91	
	9.00	0.275	0.16	0.11	0.02			125	92	

* 第一种粉末混合物

** 第二种粉末混合物

b 分析时, Nb,Cr 和 V,通常小于约 0.01wt%其余为 W + C + 其它少量杂质

§ 100 % = 约 160emu/克或 1.7 特斯拉或 17,000 高斯

† 1 奥斯特 = 79.58 安培 - 转/m(A/M) = 0.08 千 安 - 转/m(KA/m)

为了确定用本实施例的方法制品的制品内的钴分布，用能谱 X-射线分析 (EDS) 在两种不同直径的制品上分析研磨抛光的试样。具体地，使用装有 LaB6 阴极电子枪系统和带有硅 - 锂检测器 (Oxford Instruments Inc., Analytical System Division, Microanalysis Group, Bucks, England) 的 X-射线能谱系统，加速电压约为 20keV 的 JSM-6400 扫描电子显微镜 (Model No. ISM64-3, JEOL LTD, Tokyo, Japan)。测量的扫描面积约为 125 微米 × 4 微米。以相同的时间间隔 (约 50 秒的时间) 扫描每个面积。在相邻的面积之间的步进尺寸约为 1mm(0.039 英寸)。图 5A 和 5B 表示这种无标准分析的结果以及在整个区域上的平均值。图 5A 对应于在直径约为 10.5mm(0.413 英寸) 的制品上所作的探针分析结构，表示了钴含量从第一个区域 (平均约为 11.9wt%) 到第二个区域 (平均约为 7.2wt%) 的梯度。类似地，图 5B 表示直径约为 15.5mm(0.610 英寸) 的制品的探针分析结构，也表示了钴含量从制品的第一个区域 (平均约为 12.3wt%) 到第二个区域 (平均约为 7.6wt%) 的梯度。

图 6 表示制品上的硬度分布的结果，表明第一个区域的硬度 (这种制品的内部或内核部分，Rockwell A \approx 87.4 – 87.8) 低于第二个区域的硬度 (该制品的外部或周围部分，Rockwell A \approx 88.3 – 88.7)。

把足够数量的根据本实施例制备的烧结制品焊接到钢体上形成如图 7 示意表示的用于与 “KENNAMETAL®” KB175SLSA 切削系统相连的 “KENNAMETAL®” U765KSA 锥形工具。所说的制品的焊接用以 Massa 等人发表的题为 “Cutting Tool Having Tip with Lobes.” 的美国专利 No. 5,324,098 中提出的材料进行。把美国专利 No. 5,324,098 的主要内容引作参考。锥形工具 701 由由带有连接的硬质切削刀具 702 的延长的钢体 705 构成。延长的钢体 705 由一个轴向的前端 710 和轴向的后段 707。在两个端部 710 和 707 之间是径向凸出的边缘 704，直径扩大的部分 711、和直径减小的部分 706。轴向的前端 710 包括用于容纳硬质切削刀具 702 的插口 709。硬质切削刀具 702 包括第一个区域 714 和至少部分自动形成金相结合的界面 717 的第二个区域 713。硬质刀具 702 通过连接装置 703 与延

长的钢体 705 相连。连接装置 703 可以包括 braising、收缩配合、公盈配合及其组合。锥形工具 701 还可以包括图 7 所示的作为夹持套管或夹具的固定装置。

该切削系统用于采煤的 Joy 12HN9 Continuous Miner (Joy Manufacturing Co., Ltd., Johannesburg, South Africa)。具体地，用粗颗粒碳化钨 - 钴合金（见表 V 中的试样 10）制成的以前技术的工具和装有根据本实施例制备的制品的工具采煤一定的距离，煤的高度为 3 米 (9.8 英尺)，所说的煤具有一定的耐压强度或约 12MPa (3.5 千磅/平方英寸 (ksi)) 的硬度。在采煤 4 米 (13.1 英尺)、8 米 (26.2 英尺) 和 12 米 (39.4 英尺) 后，确定装有以前技术工具的根据本实施例制备的制品的工具的长度变化。还测量了一些工具的刀具的包含角。在采煤 4 米 (13.1 英尺)、8 米 (26.2 英尺) 和 12 米 (39.4 英尺) 后各个位置确定的结果分别总结于表 II、III 和 IV。具体地，表 II、III 和 IV 表示了工具的位置、装有以前技术的工具和装有本实施例的制品的工具的长度变化、以前技术的工具的刀具包含角的大小、本发明的包含角的大小、以及以前技术的工具的包含角的变化和本发明的包含角的变化的比值。应该注意所有工具的起始包含角约为 75°。

为了图解表示本发明的各个方面，图 8 和图 9 给出了本发明的刀具的形状 (—)、以前技术的刀具 (---) 和起始刀具的形状 (……) 对于位置 1、3 和 5 在采煤 4 米 (13.1 英尺) 后在切削系统中与位置的函数关系的比较，和位置 1、5 和 6 在采煤 8 米 (26.2 英尺) 后的比较。表 II、III、IV 的数据和图 8 和 9 中的比较表明 (在其它事项中) 根据本发明制备的制品表现出优异的耐磨性而且基本保持其原来的形状。因此，本实施例表明 (在其它事项中) 制品的制备方法表现出优异的应用性能，包括材料的切割。

表 II

位置‡	采煤 4 米后的工具特性			包含角 (度)		
	以前技术	本发明	比值	以前技术	本发明	比值*
1	0.075	0.033	2.3:1	89	80	2.8:1
2	0.028	0.032	0.9:1	80	80	1.0:1
3	0.039	0.039	1.0:1	81	80	1.2:1
4	0.076	0.050	1.5:1	91	83	2.0:1
5	0.107	0.035	3.1:1	96	80	4.2:1
6	0.061	0.044	1.4:1	88	80	2.6:1
平均	0.064	0.039	1.6:1	88	81	2.2:1

表 III

位置‡	采煤 8 米后的工具特性			包含角 (度)		
	以前技术	本发明	比值	以前技术	本发明	比值*
1	0.090	0.022	4.0:1	92	80	3.4:1
2	0.069	0.087	0.8:1	90	87	1.3:1
5	0.084	0.053	1.6:1	94	83	2.4:1
6	0.093	0.059	1.6:1	96	85	2.1:1
平均	0.084	0.055	1.5:1	93	84	2.0:1

表 IV

位置‡	采煤 12 米后的工具特性			包含角 (度)		
	以前技术	本发明	比值	以前技术	本发明	比值*
2	0.121	0.043	2.8:1	97	81	3.7:1
3	0.038	0.066	0.6:1	83	78	2.7:1
4	0.076	0.098	0.8:1	86	82	1.6:1
6	0.093	0.118	0.8:1	91	93	0.9:1
平均	0.082	0.081	1.0:1	89	84	1.6:1

* 本发明的刀片包含角变化:

以前技术的刀片包含角变化

‡ 表 III 中的位置 3 和 4 的数据和表 IV 中的 1 和 5 的数据不能报告, 因为本发明或以前技术的工具不能焊接或出现其它破坏

实施例 II

本实施例表明（在其它事项中）可以与至少一种另外的粉末混合物结合形成本发明的制品的第一种粉末混合物的含量范围。具体地，基本重复实施例 I 的方法形成直径约为 17.5mm (0.689 英寸) 的烧结制品，除了测得生坯的总质量约为 47 克而不是 27 克，测得的生坯直径约为 21mm (0.827 英寸)。此外，用于形成本实施例的生坯的压实荷载约为 37,365N (84001bs) 而不是 31,138N (70001bs)。

和在实施例 I 中一样，为了对比，制备了仅由第一种粉末混合物构成的和仅由第二种粉末混合物构成的控制试样。以类似于实施例 1 的方法表征本实施例所得的制品。表 V 总结了结合形成生坯并最后形成致密的制品的第一种粉末混合物和第二种粉末混合物的重量百分数、第一种粉末混合物区域的尺寸、湿化学分析的结果、硬度测量的结果、磁性能测量的结果。因此，本实施例（在其它事项中）说明了设计用本发明的方法制备的制品的第一个区域和第二个区域的粘结剂含量的方法。

表 V

试样 编号	FPPB [*] 区域尺寸		装料位置		湿化学分析结果 (wt%) [†]						计算的平均 颗粒尺寸	硬度	矫顽力 H _c	磁化和 强度	
	长度 mm(英寸)	直径 mm(英寸)	Wt% FPB*	Wt% SPB**	试样的 位置	C _o	T ₁	Nb	F _e	Cr	镍米				
88	15.5 (0.61)	8.1 (0.32)	21.3	78.7	第二个区域	9.89	0.27	0.18	0.05	0.14	0.01	2.91	88.6	115	91
					第一个区域	9.89	0.26	0.18	0.04	0.15	0.01	2.91	88.6	115	91
74	17.3 (0.68)	8.6 (0.34)	26.8	68.9	第二个区域	5.74	0.23	0.15	0.04	0.13	0.02	7.10	87.8	79	94
					第一个区域	10.14	0.28	0.17	0.03	0.15	0.01	2.91	88.4	112	91
91	19.6 (0.77)	8.6 (0.34)	31.1	68.9	第二个区域	10.49	0.22	0.19	0.06	0.15	<0.01	7.07	87.7	76	91
					第一个区域	6.00	0.23	0.15	0.04	0.13	0.02	<0.01	—	—	—
92	19.6 (0.77)	8.6 (0.34)	31.1	68.9	第二个区域	10.41	0.28	0.17	0.04	0.15	<0.01	2.90	88.4	111	91
					第一个区域	6.17	0.24	0.15	0.04	0.13	0.01	6.86	87.6	76	92
82	19.3 (0.76)	9.4 (0.37)	36.0	64.0	第二个区域	10.74	0.29	0.18	0.05	0.17	0.01	2.90	88.3	109	91
					第一个区域	6.33	0.23	0.15	0.04	0.12	<0.01	6.93	87.6	74	94
10	N/A	N/A	100	0	N/A	9.56	0.24	0.16	0.05	0.17	<0.01	6.21	86.1	57	99
22	N/A	N/A	0	100	N/A	9.03	0.27	0.17	0.04	0.13	<0.01	2.82	89.1	123	89

* FPPB = 第一种粉末混合物

** SPB = 第二种粉末混合物

† 每个试样含有小于 0.01wt% 的 Ni, Hf 和 V 的每一种，其余部分包括 W + C + 其它少量杂质

S 100 % = 约 150cm²/g 或 1.7 特斯拉或 17,000 高斯

¶ 1 奥斯特 = 79.58 安培·转/米 (KA/m)

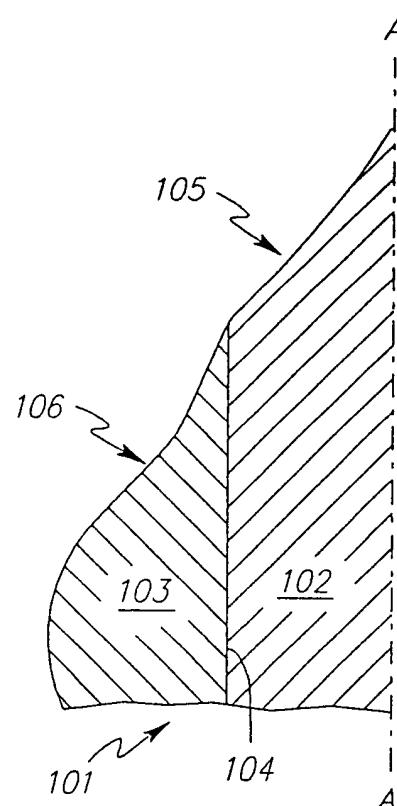


图 1

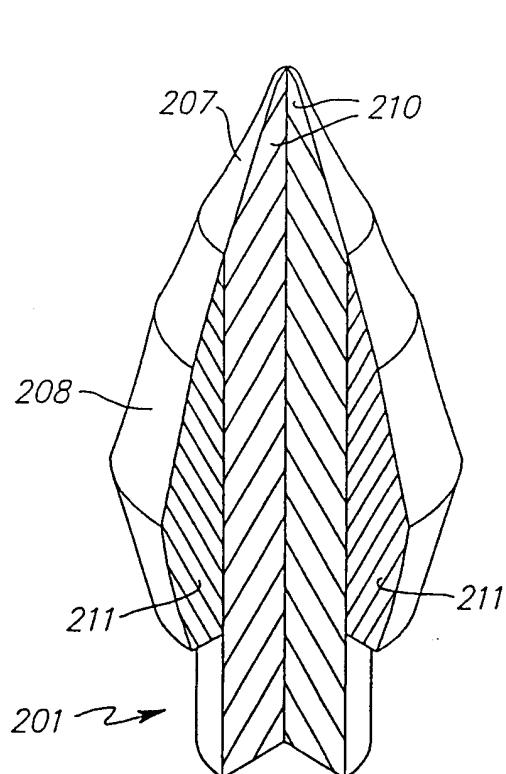


图 2A

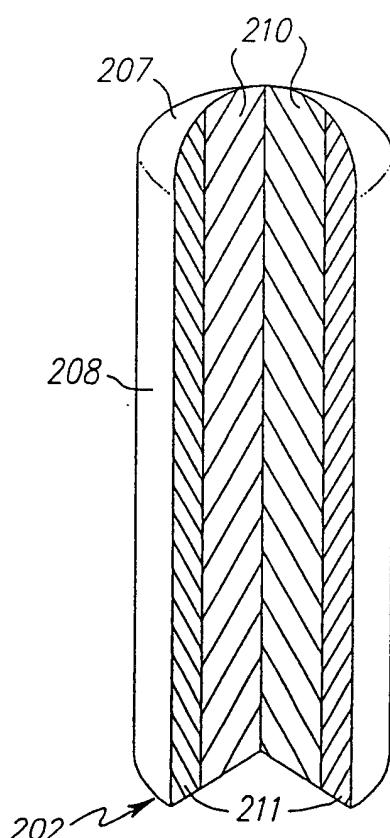


图 2B

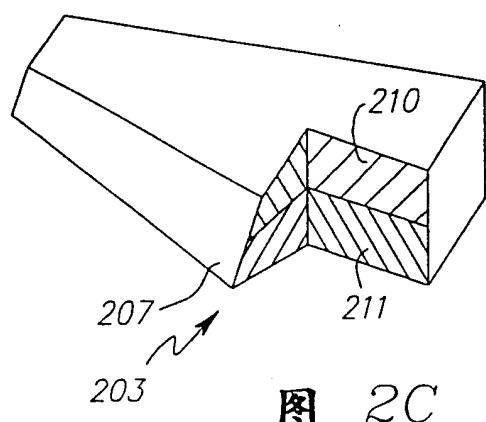


图 2C

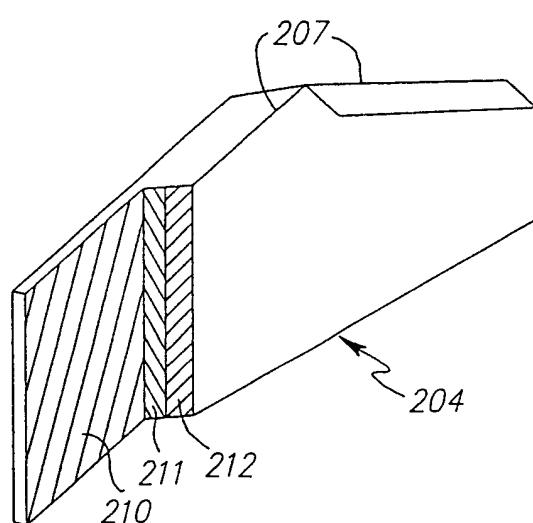


图 2D

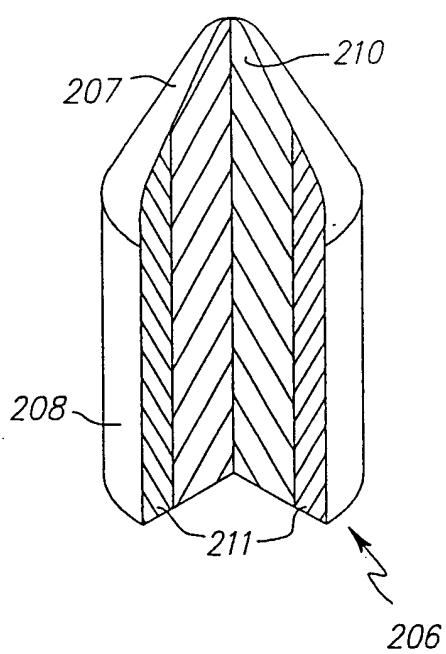


图 2F

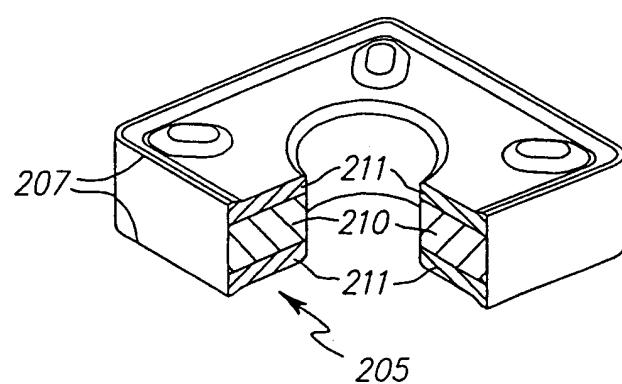


图 2E

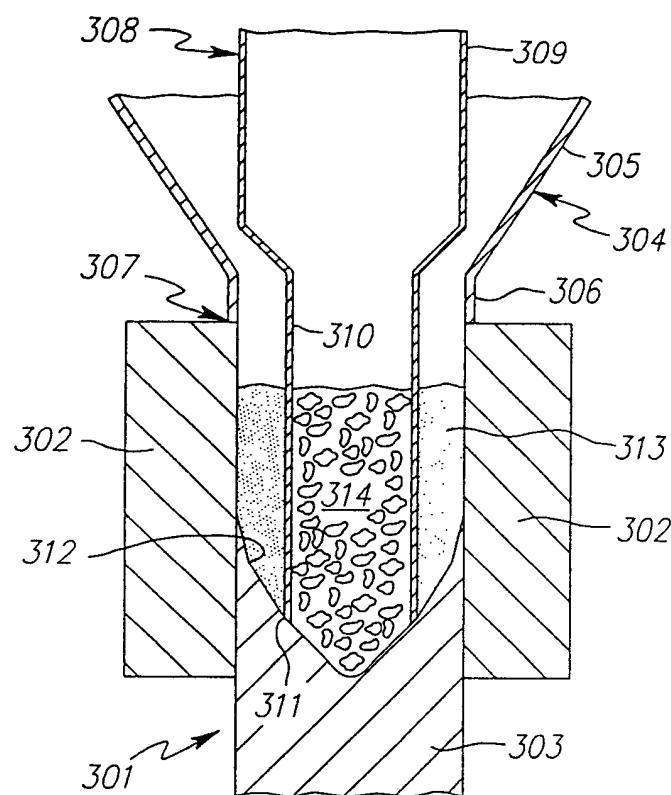


图 3A

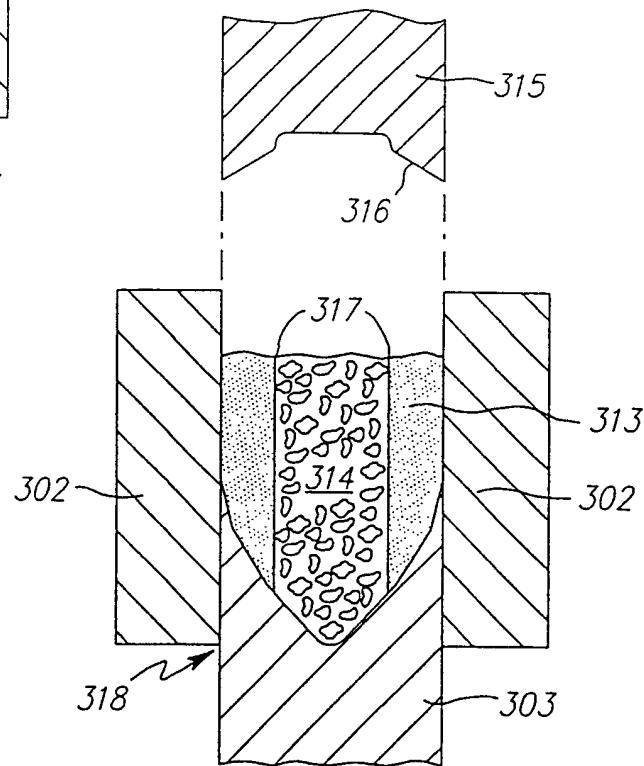


图 3B

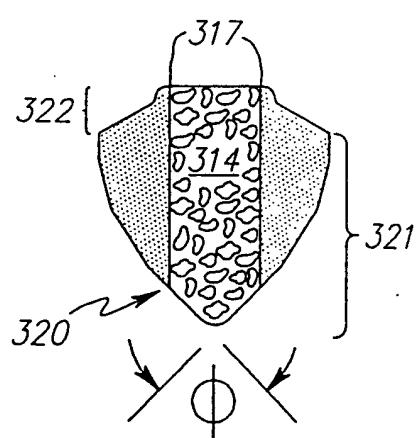


图 3C

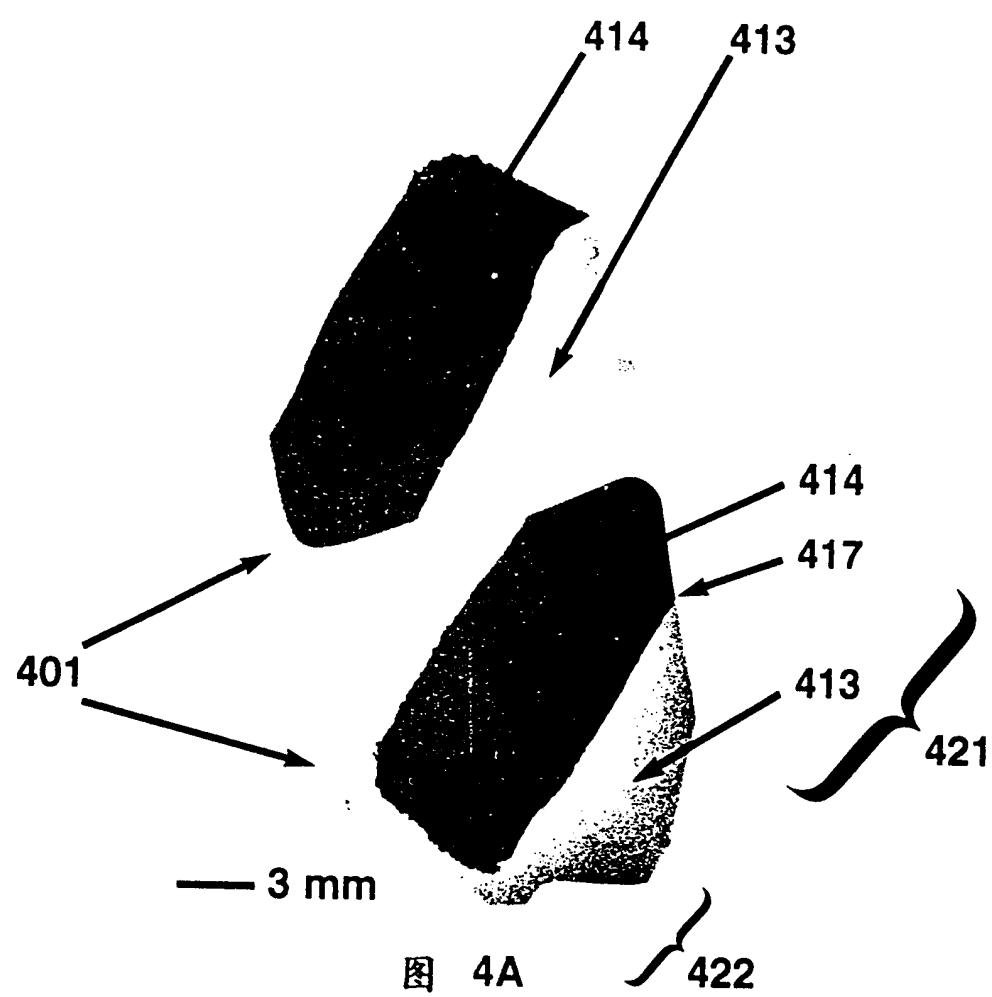


图 4A

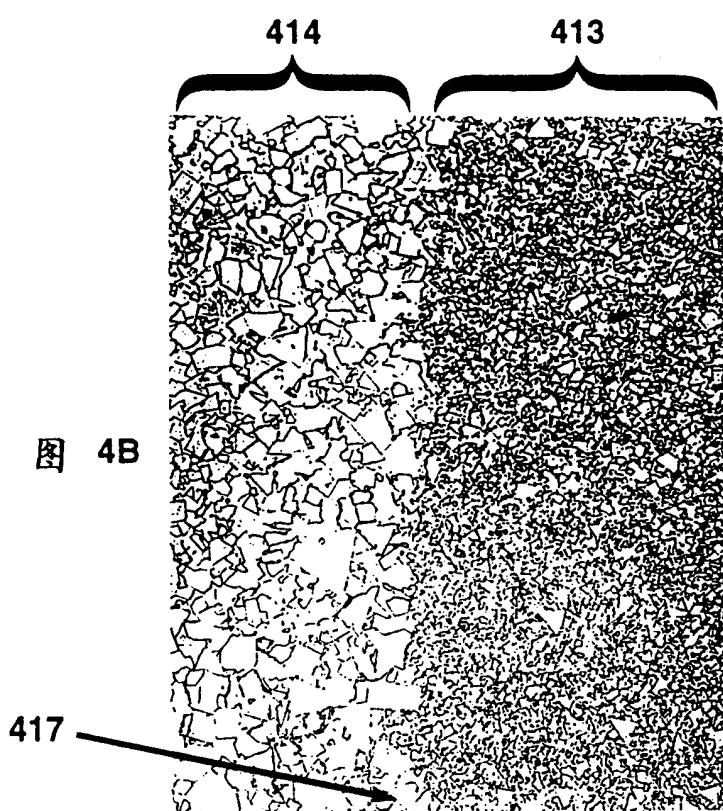
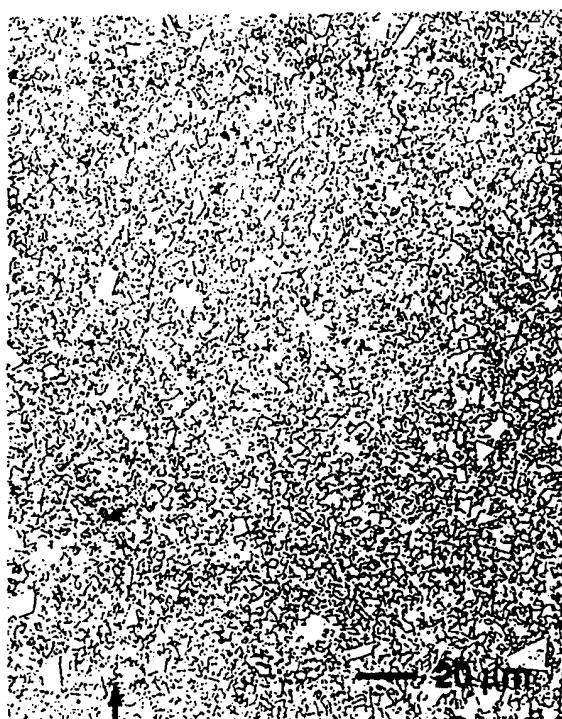


图 4B



414

图 4C



413

图 4D

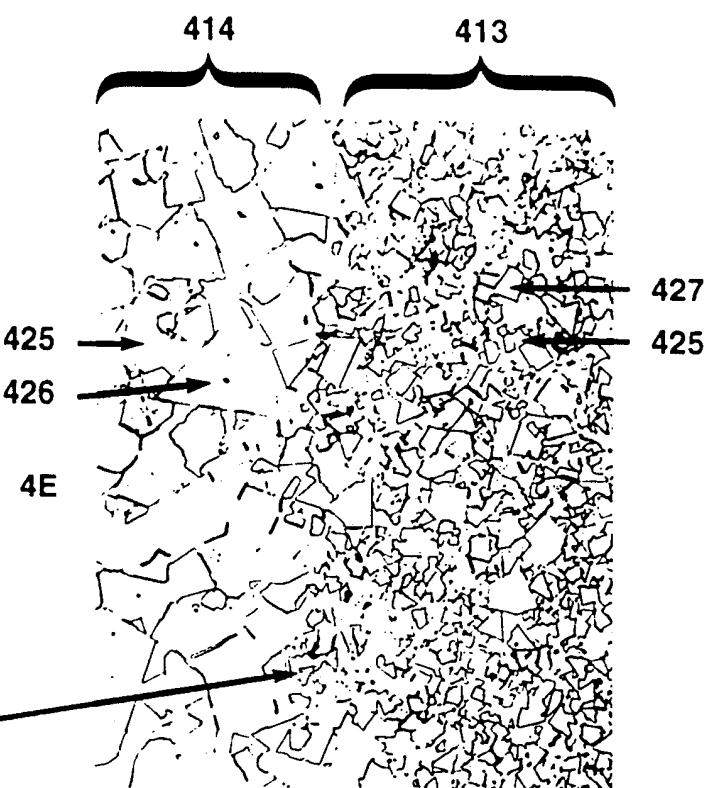


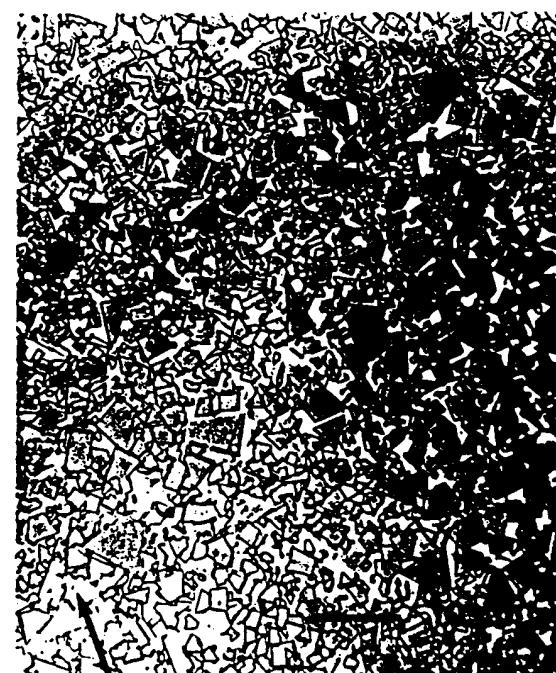
图 4E



425

图 4F

426



427

图 4G

425

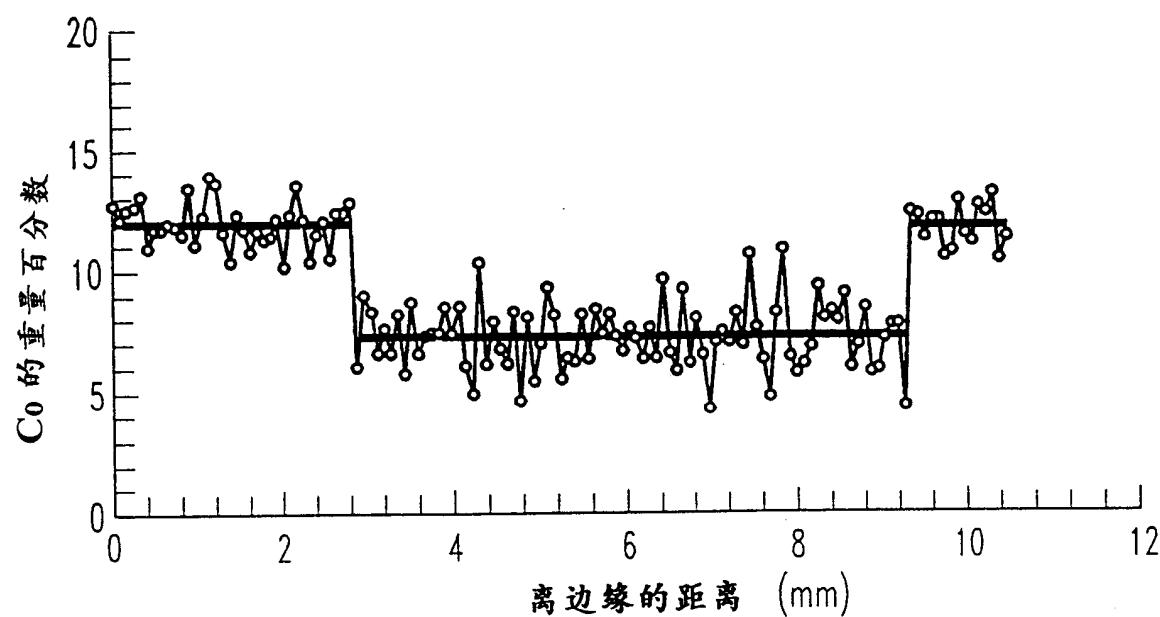


图 5A

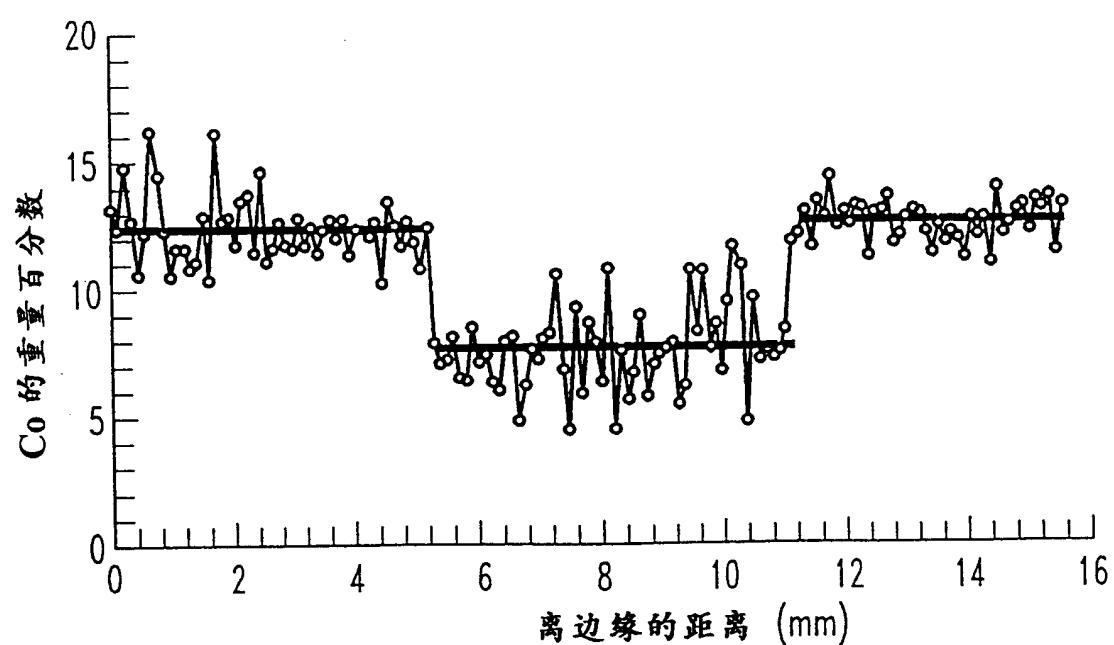


图 5B

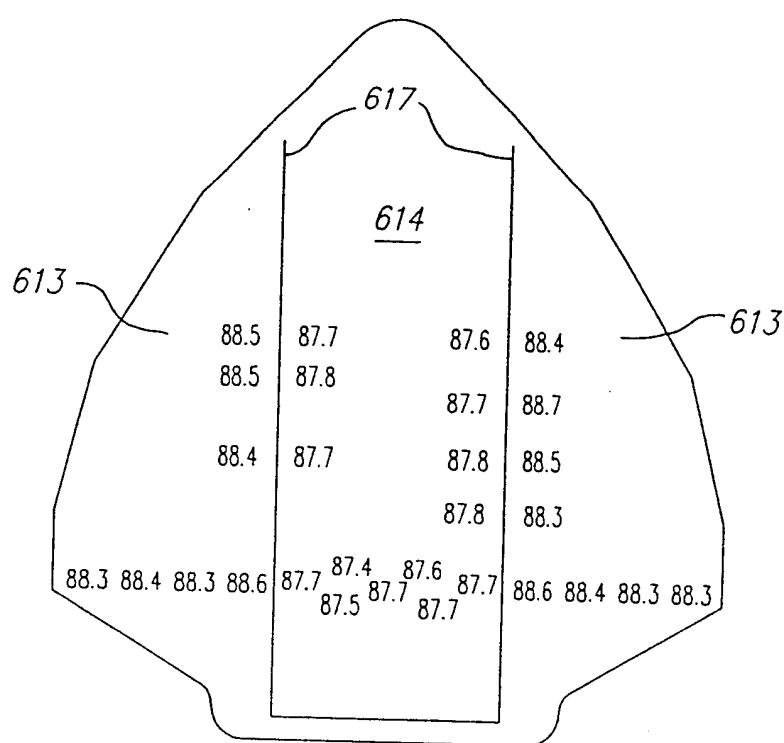


图 6

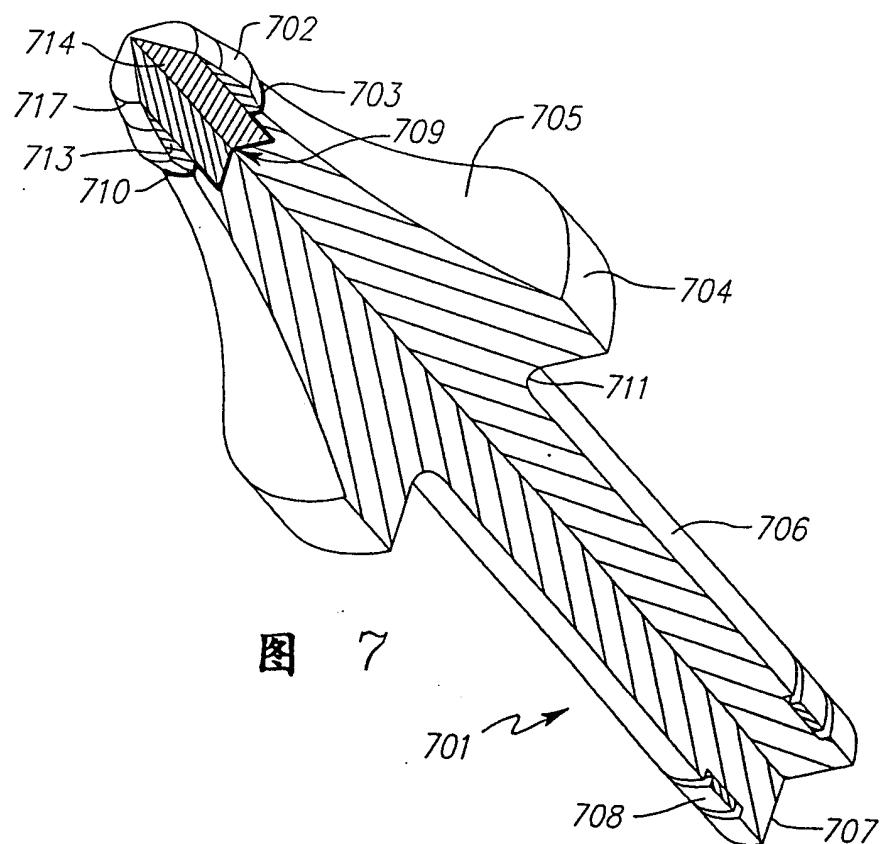


图 7

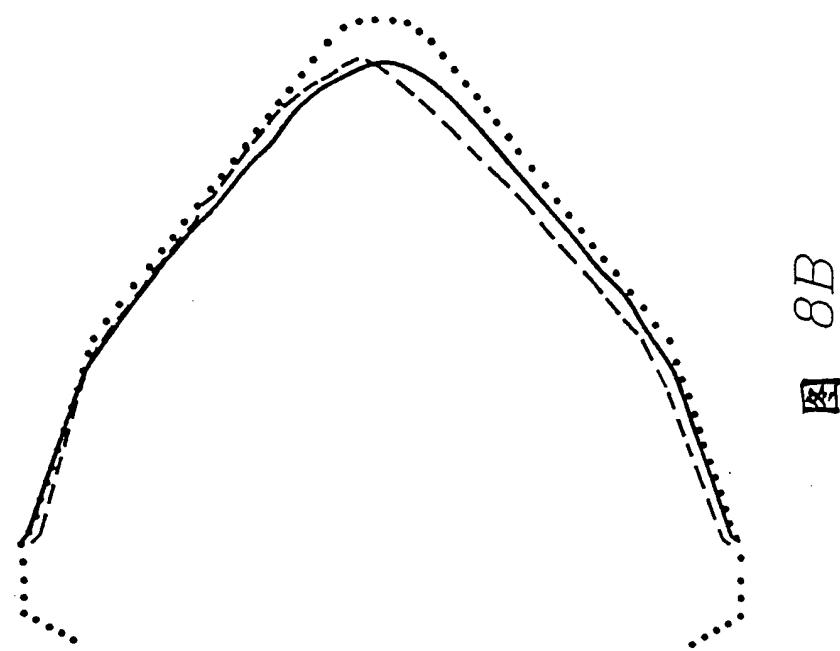


图 8B

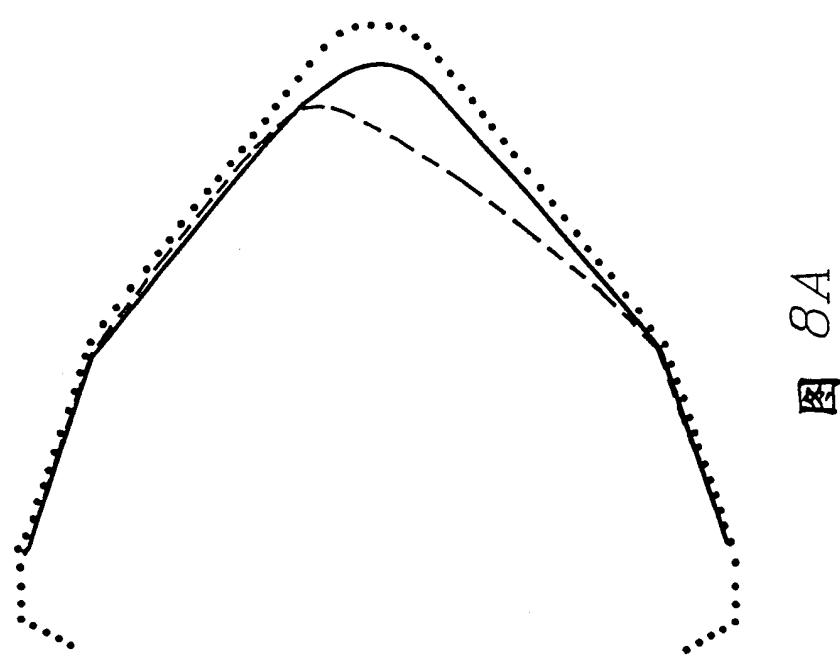


图 8A

