



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101273151 B

(45) 授权公告日 2011. 12. 28

(21) 申请号 200680035785. X

(22) 申请日 2006. 08. 16

(30) 优先权数据

2005/06534 2005. 08. 16 ZA

(85) PCT申请进入国家阶段日

2008. 03. 27

(86) PCT申请的申请数据

PCT/IB2006/002229 2006. 08. 16

(87) PCT申请的公布数据

W02007/020518 EN 2007. 02. 22

(73) 专利权人 六号元素 (产品) (控股) 公司

地址 南非斯普林斯

(72) 发明人 A · R · 伯吉斯 C · J · 比勒陀利乌斯

G · S · 彼得斯 P · M · 哈登

(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 11038

代理人 任宗华

(51) Int. Cl.

G22C 29/16 (2006. 01)

B22F 7/02 (2006. 01)

(56) 对比文件

EP 0714695 B1, 1996. 06. 05, 说明书第 1 页
第 7-9 行, 第 3 页第 49-50 行, 第 6 页表 1 的实
施例 1G-1I, 第 7 页第 11-24 行.

W0 2005/068113 A1, 2005. 07. 28, 说明书第
2 页第 27 行到第 6 页第 33 行.

EP 0982276 A1, 1998. 12. 14, 说明书第 5 页
第 5 行到第 7 页第 14 行.

W0 2005/061181 A2, 2005. 07. 07, 说明书第
4 页第 2 段, 第 7 页第 2 段, 第 8 页第 2 段.

审查员 唐志勇

权利要求书 2 页 说明书 6 页

(54) 发明名称

细粒状多晶磨蚀材料

(57) 摘要

具有细粒状微型结构的多晶金刚石磨蚀元件
由细粒状金刚石颗粒和催化剂溶剂材料制得, 该
催化剂溶剂材料的至少一部分为纳米尺寸的颗粒
形式. 该磨蚀元件展现出高均匀性并且展现出显
著的韧度增加和改进的耐磨性.

1. 一种多晶金刚石磨蚀元件,其包括细粒状多晶金刚石材料和第二相,其中该多晶金刚石材料具有 $0.1\text{--}10.5\text{ }\mu\text{m}$ 的平均晶粒尺寸,该第二相包含用于该金刚石材料的催化剂 / 溶剂,该多晶金刚石材料的特征在于具有小于 $0.60\text{ }\mu\text{m}$ 的平均催化剂 / 溶剂平均自由程值和小于 0.90 的标准误差。

2. 根据权利要求 1 的磨蚀元件,其中催化剂 / 溶剂平均自由程的标准误差小于 0.85。

3. 根据权利要求 1 的磨蚀元件,其中该多晶金刚石材料具有 $0.1\text{--}6.5\text{ }\mu\text{m}$ 的平均晶粒尺寸。

4. 根据权利要求 3 的磨蚀元件,其中该多晶金刚石材料具有 $0.1\text{--}2.0\text{ }\mu\text{m}$ 的平均晶粒尺寸。

5. 根据权利要求 1-4 中任一项的磨蚀元件,其中该第二相至少部分由平均颗粒尺寸 $10\text{nm--}800\text{nm}$ 的粒状催化剂 / 溶剂材料形成。

6. 根据权利要求 5 的磨蚀元件,其中该粒状催化剂 / 溶剂材料具有 $10\text{nm--}400\text{nm}$ 的平均颗粒尺寸。

7. 根据权利要求 6 的磨蚀元件,其中该粒状催化剂 / 溶剂材料具有 $10\text{nm--}100\text{nm}$ 的平均颗粒尺寸。

8. 一种制造根据权利要求 1 的多晶金刚石磨蚀元件的方法,该方法包括以下步骤:

通过提供基材、将大量金刚石颗粒置于基材表面上而生成未粘结的组件,其中该金刚石颗粒是细粒状的;

提供用于金刚石颗粒的金刚石催化剂 / 溶剂,其中该催化剂 / 溶剂至少部分包括纳米尺寸的颗粒;和

使该未粘结的组件经受适合于由大量金刚石颗粒制造多晶金刚石材料的升高的温度和压力条件。

9. 根据权利要求 8 的方法,其中该金刚石颗粒具有小于 $10.5\text{ }\mu\text{m}$ 的平均颗粒尺寸。

10. 根据权利要求 9 的方法,其中该金刚石颗粒具有小于 $6.5\text{ }\mu\text{m}$ 的平均颗粒尺寸。

11. 根据权利要求 10 的方法,其中该金刚石颗粒具有小于 $2.0\text{ }\mu\text{m}$ 的平均颗粒尺寸。

12. 根据权利要求 9-11 中任一项的方法,其中该金刚石颗粒具有大于 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 的平均颗粒尺寸。

13. 根据权利要求 8 的方法,其中该催化剂 / 溶剂颗粒包括具有小于 800nm 的平均颗粒尺寸的颗粒。

14. 根据权利要求 13 的方法,其中该催化剂 / 溶剂颗粒具有小于 400nm 的平均颗粒尺寸。

15. 根据权利要求 14 的方法,其中该催化剂 / 溶剂颗粒具有小于 100nm 的平均颗粒尺寸。

16. 根据权利要求 13-15 中任一项的方法,其中该催化剂 / 溶剂颗粒具有大于 10nm 的平均颗粒尺寸。

17. 根据权利要求 8 的方法,其中催化剂 / 溶剂颗粒的平均颗粒尺寸与金刚石颗粒的平均颗粒尺寸的比例处于 $1 : 10\text{--}1 : 1000$ 的范围内。

18. 根据权利要求 17 的方法,其中催化剂 / 溶剂颗粒的平均颗粒尺寸与金刚石颗粒的平均颗粒尺寸的比例处于 $1 : 100\text{--}1 : 1000$ 的范围内。

19. 根据权利要求 8、9 或 13 的方法,其中该基材是烧结碳化物硬金属。
20. 根据权利要求 8、9 或 13 的方法,其中该基材包括另外的用于金刚石颗粒的催化剂 / 溶剂。
21. 根据权利要求 19 的方法,其中该基材包括另外的用于金刚石颗粒的催化剂 / 溶剂。
22. 根据权利要求 1 的磨蚀元件,其中催化剂 / 溶剂为钴、镍、铁或者包含一种或多种这些金属的合金。
23. 根据权利要求 22 的磨蚀元件,其中该催化剂 / 溶剂是钴。
24. 根据权利要求 8 的方法,其中催化剂 / 溶剂为钴、镍、铁或者包含一种或多种这些金属的合金。
25. 根据权利要求 24 的方法,其中该催化剂 / 溶剂是钴。

细粒状多晶磨蚀材料

[0001] 发明背景

[0002] 本发明涉及多晶金刚石。

[0003] 多晶金刚石是用于各种工件的加工、钻孔应用和用作磨损部件的优选材料。该材料的优点包括其优良的硬度，金刚石是人们已知的最硬的材料，这导致其优良的耐磨性。优良的耐磨性反过来赋予了各种优点，包括例如在应用中增加的工具或切割机寿命、较少的停歇时间、优良的工件精加工和性能。

[0004] 由于金刚石的硬度，因此其也是脆的。这使得其不适合于许多应用，因为其容易破裂。通过制造多晶金刚石 (PCD) 可以显著地降低该固有的脆性—其中将金刚石的晶粒烧结在一起以形成含有连续互生的金刚石网状结构的多晶结构。为了实现金刚石互生，在合成期间通常存在催化材料—已知为金刚石催化剂 / 溶剂。该催化剂 / 溶剂通常是钴、镍、铁或者含有一种或多种这些金属的合金，优选镍并且更优选钴。最终结果是催化剂 / 溶剂填充金刚石晶粒之间的空隙的连续金刚石骨架。PCD 通常在升高的温度和压力条件 (HPHT) 下制造，在该条件下金刚石颗粒结晶学稳定。

[0005] 为了进一步降低脆性，可以将该多晶金刚石结构安置于硬金属基材上以形成多晶金刚石坯块，由此在 PCD 后面提供一平台，将其置于压制下并且显著减少了由于脆性的故障。硬金属背衬的 PCD 工具提供了显著的加工和钻孔优点并且被广泛地使用。

[0006] 然而，对于许多应用而言 PCD 工具仍然太脆。

[0007] 发明概述

[0008] 根据本发明的一个方面，提供了一种多晶金刚石磨蚀元件，其包括细粒状多晶金刚石材料和第二相，该第二相包含用于该金刚石材料的催化剂 / 溶剂，其中该多晶金刚石材料的特征在于其具有小于 $0.60\ \mu\text{m}$ 的平均催化剂 / 溶剂平均自由程值和小于 0.90 的催化剂 / 溶剂平均自由程的标准误差。

[0009] 该催化剂 / 溶剂平均自由程的标准误差优选小于 0.85。

[0010] 该多晶金刚石材料优选具有约 $0.1\text{--}10.5\ \mu\text{m}$ ，更优选约 $0.1\text{--}6.5\ \mu\text{m}$ ，并且最优选约 $0.1\text{--}2.0\ \mu\text{m}$ 的平均晶粒尺寸 (grain size)。

[0011] 根据本发明的另一个方面，提供了一种用于制造多晶金刚石磨蚀元件的方法的组合物，该组合物包含金刚石颗粒，和用于该金刚石颗粒的金刚石催化剂 / 溶剂，其中该金刚石颗粒是细粒状的，并且其中该催化剂 / 溶剂包含纳米尺寸的颗粒。

[0012] 该催化剂 / 溶剂通常为钴、镍、铁或者含有一种或多种这些金属的合金，优选钴。

[0013] 该金刚石颗粒通常为亚微米至微米尺寸的颗粒，其优选具有小于约 $10.5\ \mu\text{m}$ ，更优选小于约 $6.5\ \mu\text{m}$ ，最优选小于约 $2.0\ \mu\text{m}$ 的平均颗粒尺寸 (particle size)，并且优选具有大于 $0.1\ \mu\text{m}$ 的平均颗粒尺寸。

[0014] 该催化剂 / 溶剂优选具有小于约 800nm ，更优选小于约 400nm ，最优选小于约 100nm 的平均颗粒尺寸，和大于约 10nm 的平均颗粒尺寸。

[0015] 该催化剂 / 溶剂的平均颗粒尺寸与金刚石颗粒的平均颗粒尺寸的比例优选处于约 $1 : 10\text{--}1 : 1000$ 的范围内，更优选处于约 $1 : 100\text{--}1 : 1000$ 的范围内。

[0016] 根据本发明的仍然另一个方面,一种制造多晶金刚石磨蚀元件的方法包括以下步骤:通过提供基材、将大量金刚石颗粒置于基材表面上而生成未粘结的组件,其中该金刚石颗粒是细粒状的;提供用于金刚石颗粒的金刚石催化剂/溶剂,其中该催化剂/溶剂至少部分包括纳米尺寸的颗粒;和使该未粘结的组件经受适合于制造大量金刚石颗粒的多晶金刚石层的升高的温度和压力条件。

[0017] 基材通常将是烧结碳化物硬金属。

[0018] 由大量金刚石颗粒制造多晶金刚石层所需的升高的温度和压力条件是本领域公知的。一般而言,这些条件是 4-8GPa 的压力和 1300-1700°C 的温度。

[0019] 根据本发明的仍然另一个方面,提供一种包括如上面详述的多晶金刚石磨蚀元件的工具或工具插件。

[0020] 优选实施方案的详述

[0021] 本发明涉及多晶金刚石磨蚀元件及其制造和应用。该方法包括以下步骤:将大量细粒状金刚石颗粒和纳米尺寸的催化剂/溶剂材料置于基材表面上并且使该未粘结的组件经受适合于制造大量金刚石颗粒的多晶金刚石层的升高的温度和压力条件。该基材将通常是烧结碳化物基材。该烧结碳化物载体或基材可以是本领域已知的任一种,例如烧结碳化钨、烧结碳化钼、烧结碳化钛、烧结碳化钽或其混合物。

[0022] 由大量金刚石颗粒制造多晶金刚石层所需的升高的温度和压力条件是本领域公知的。一般而言,这些条件是 4-8GPa 的压力和 1300-1700°C 的温度。通过本发明的方法制造的磨蚀元件将另外存在粘合剂材料。该粘合剂将优选是用于所使用的超硬磨蚀制品的催化剂/溶剂。用于金刚石的催化剂/溶剂是本领域公知的;并且优选为钴、镍、铁或者含有一种或多种这些金属的合金。该粘合剂可以在烧结处理期间通过从基材渗透到大量磨蚀颗粒中而引入,并且在大量磨蚀颗粒中为粒状形式的混合物。一般而言,该粘合剂将以 10-20 质量%的量存在,但其可以低至 6 质量%。在坯块成型期间,一些粘合剂金属将通常渗透到磨蚀坯块中。

[0023] 制造的多晶金刚石磨蚀元件具有非常细的散布有金刚石催化剂/溶剂的金刚石晶粒结构。该多晶金刚石材料的特征在于具有小于 0.60 μm 的平均催化剂/溶剂平均自由程值和小于 0.90 的催化剂/溶剂平均自由程的标准误差。

[0024] 在本发明的一个优选实施方案中,该多晶金刚石材料具有小于 0.55 μm 的催化剂/溶剂平均自由程值。

[0025] 在本发明的另一个优选实施方案中,该多晶金刚石材料具有小于 0.50 μm 的催化剂/溶剂平均自由程值。

[0026] 催化剂/溶剂平均自由程的标准误差优选小于 0.85,并且通常大于 0.70。在本发明的一个优选实施方案中,该标准误差为 0.75-0.85。

[0027] 为了获得高度均匀的材料,混合到金刚石粉末混合物中的催化剂/溶剂颗粒优选为纳米尺寸的,更特别地具有约 10-约 800nm,更优选约 10-约 400nm,最优选约 10-约 100nm 的平均颗粒尺寸。金刚石颗粒通常为亚微米至微米尺寸的颗粒,其优选具有约 0.1-约 10.5 μm ,更优选约 0.1-约 6.5 μm ,最优选约 0.1-约 2.0 μm 的平均颗粒尺寸。这样选择催化剂/溶剂的平均颗粒尺寸与金刚石颗粒的平均颗粒尺寸的比例:使得该比例优选处于约 1:10-约 1:1000 的范围内,并且更优选处于约 1:100-约 1:1000 的范围内。

[0028] 与金刚石颗粒混合的催化剂 / 溶剂颗粒的通常为纳米尺寸范围的小尺寸使得催化剂 / 溶剂能够更容易作为涂层或薄膜沉积在金刚石颗粒上, 其中该催化剂 / 溶剂通常以池 (pools) 的形式位于金刚石颗粒之间。这使得在多晶金刚石磨蚀元件中催化剂 / 溶剂颗粒和金刚石颗粒更好的均匀分散, 得到更均匀的结构。

[0029] 通过将非常细的金刚石颗粒尺寸与高均匀度组合, 形成了具有展现出显著的韧度增加和较低热扩散率的微型结构的多晶金刚石磨蚀元件。较低的热扩散率导致较低的导热率, 这促进在多晶金刚石磨蚀元件的切割边缘上改进的温度处理。

[0030] 在材料科学中, 韧度可以被定义为材料提供的对裂纹扩展的抗性。在多晶金刚石磨蚀材料中, 韧度得自于扩展穿过材料的裂纹将遇到的催化剂 / 溶剂池的尺寸和频率。通过增强本发明的多晶金刚石磨蚀元件的均匀度 (即金刚石和催化剂 / 溶剂材料的分布) 以将多晶金刚石磨蚀元件中的裂纹将遇到的催化剂 / 溶剂池的催化剂 / 溶剂池尺寸或数目或者这两种特性最优化, 材料对裂化扩展的抗性增加并且因此测量的材料韧度增加。

[0031] 多晶金刚石磨蚀元件内局部富含金刚石的区域提供了相互连接的网状结构, 该结构使得能够在具有较低导热率的富含亚铁 - 金属的区域周围迅速传热。提高的均匀度将因此通常降低多晶金刚石磨蚀材料的导热率, 这使得更多的热保留在切割边缘。因此在加工操作期间产生的较大比例的热当其移动穿过由本发明的多晶金刚石磨蚀材料制得的工具时有效地传到切屑上, 提供了更有效的热交换冷却机理。

[0032] 常识认为较高的导热率将使得在多晶金刚石工具与工件之间的接触点下产生的热更有效地分散到金刚石工具中, 由此降低切割工具边缘的温度。尽管该论据是有根据的, 但将注意的是工具材料的体积为比在切割操作中其产生的切屑更小的数量级。因此, 尽管较高的导热率增加了热耗散到工具中, 但在短时间之后可以产生跨越整个工具的温度, 该温度足够高而导致切割工具热分解。

[0033] 因此, 通过小心控制微型结构, 获得了具有在应用中产生优良性能的有利性能的本发明的多晶金刚石磨蚀元件。特别地发现相对于使用传统方法制备的多晶金刚石磨蚀材料相比, 本材料的耐磨性显著提高。

[0034] 本发明的多晶金刚石磨蚀元件具有在金属和木材的加工或操作中作为工具插件和作为用于钻孔的插件的特定应用。然而将理解的是本发明的多晶金刚石磨蚀元件的应用并不限于上面列出的那些。

[0035] 可以重现并且可靠地预期材料的临界性能的程度几乎全部取决于材料结构的均匀度。使用图像分析的均匀度评价基于图案识别。用于产生材料均匀度的度量的大多数方法被用于低体积组分例如钢铁中的陶瓷内容物的分析。公开的测量均匀度的技术包括:

[0036] (i) 最近的相邻距离 [1]。当测量给定相的最近相邻分布时, 将结果和预期的无规泊松 (Poisson) 分布的均值与方差的均值与方差相比;

[0037] (ii) 面积分数的方差 [2, 3, 4];

[0038] (iii) 分析的像域之间晶粒数目的方差 [1, 2, 3, 4]。

[0039] 欧洲专利 EP0974566A1 [5] 描述了使用冶金、扫描、透射和 Auger 电子显微术测量在包含 cBN 颗粒的 cBN (立方氮化硼) 烧结体中的粘结相和粘结 cBN 颗粒的粘结相的厚度。对于一定范围的烧结材料而言, 通过在显微照片上绘制任意直线而直接测量粘结相的厚度, 并且使用图像分析以确定粘结相厚度的平均和标准偏差值。

[0040] 在 EP0974566A1 [5] 中, 将粘结相厚度的标准偏差用作用于评价不同材料混合方法的效率的度量。标准偏差越低, 则混合方法在均匀分布粘结相方面更有效。

[0041] 将理解的是上述分析方法也可用于含有多晶金刚石的材料。

[0042] 在本发明中, 使用图像分析扩展已知的方法以确定多晶金刚石磨蚀元件的催化剂 / 溶剂平均自由程的平均和标准偏差值。可以如 EP0974566A1 [5] 中描述的那样将催化剂 / 溶剂平均自由程作为粘结相的厚度测量。通过将标准偏差值 σ 除以总的平均值而确定催化剂 / 溶剂平均自由程 (MFP) 的标准误差值 (σ_{STD})。较低的标准误差值将相当于烧结材料中较高的均匀度。

[0043] 现在将通过以下非限定实施例描述本发明。

[0044] 实施例

[0045] 为了制造根据本发明的烧结的多晶金刚石磨蚀元件, 在行星式球磨机中将钴形式的纳米尺寸的催化剂 / 溶剂粉末与研磨介质和溶剂一起研磨。为了制备适用于本发明实施例的批量—通常为 100g 粉末混合物, 将催化剂 / 溶剂粉末与约 150g 研磨介质 (4mmWC/Co 球) 和约 20ml 溶剂 (乙醇) 一起研磨。将细的钴研磨约 1 小时以实现高分散。然后加入金刚石以及剩余的研磨介质和溶剂, 并且再将混合物研磨约 8 小时。将研磨介质筛出, 并且通过蒸发将浆液干燥。本发明的实施例基于下表 1 中列出的组成配方 1、3 和 6。

[0046] 出于对比目的, 还根据本领域中已经已知的方法制备材料混合物, 其中混合的催化剂 / 溶剂粉末在尺寸上粗得多。这些基于表 1 中列出的组成配方 2、4 和 5。

[0047] 表 1

[0048]

组成配方	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6
金刚石 (质量%)	95	95	95	97.5	85	95
平均金刚石 颗粒尺寸 (μm)	1	1	2	2	2	5
催化剂 / 溶剂 (质量%)	5	5	5	2.5	15	5
平均催化剂 / 溶剂 颗粒尺寸	50nm	1 μm	125nm	1 μm	1 μm	125nm

[0049] (注意在某些情形中最终混合物将含有微量的研磨介质例如碳化钨, 其在研磨或粉末加工步骤期间被不经意地引入。因此最终混合物的金刚石和催化剂 / 溶剂含量可能稍微与表 1 中所述的那些不同。)

[0050] 用于以上组成中的催化剂 / 溶剂是钴。然而, 将理解的是可以使用如上所述的其他合适的催化剂 / 溶剂。

[0051] 在每一情形中, 然后将组成 1-6 的金刚石催化剂 / 溶剂粉末混合物置于碳化钨和钴硬金属基材上并且在制造多晶金刚石材料所需的升高的温度和压力的条件下烧结。一般

而言,这些条件是 4-8GPa 的压力和 1300-1700℃ 的温度。

[0052] 为了测量烧结的多晶金刚石磨蚀元件的均匀度,评价这些多晶金刚石磨蚀元件的钴平均自由程测量的平均值和标准偏差。由每一组成类型制得的样品的单独的值示于表 2 中。如上提及的标准误差值 (σ_{STD}) 提供了说明微型结构的均匀度的价值的代表值。显然,较低的值将表示更加均匀的微型结构。

[0053]

表 2

[0054]

样品	实施 例 1	实施 例 2	实施 例 3	实施 例 4	实施 例 5	实施 例 6
Co MFP 平均, (μm)	0.27	0.23	0.31	0.38	0.52	0.56
Co MFP σ (μm)	0.22	0.26	0.25	0.33	0.51	0.46
σ_{STD}	0.81	1.13	0.81	0.90	0.98	0.82

[0055] 本发明的多晶金刚石磨蚀元件提高的均匀度使得 PCD 材料的韧度和强度性能显著提高。这些临界性能,特别是 PCD 韧度的显著提高被表现出来,在应用试验中提供了显著的性能优点。代表性的性能结果的概述在下表 3 和 4 中示出(对比例为阴影)。在每一情形下,测量本发明的实施例相对于对比例的性能,例如当车削加工 18% SiAl 时观察到实施例 1 的耐磨性是对比例 2 的 2.71 倍。

[0056]

表 3

[0057]

应用	性能标准		
		实施例 1	实施例 2
车削加工 18%SiAl	耐磨性	2.71	1
研磨 18%SiAl	耐碎性	1.46	1
车削加工 Ti6Al4V	耐磨性	2.86	1

[0058]

表 4

[0059]

应用	性能标准			
		实施例 4	实施例 5	实施例 6
车削加工 18%SiAl	耐磨性	1.63	1.08	1.00
研磨 18%SiAl	耐碎性	1.17	1.06	1.00
车削加工 Ti6Al4V	耐磨性	1.48	1.10	1.00

[0060] 参考文献

- [0061] Voort, G. F. V. Evaluating clustering of second phase particles. MiCon 90 : Advances in Video Technology for Microstructural Control, ASTM STP 1094, 由 Voort, G. F. V. 编辑 American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 1990。
- [0062] Missiaen, J. M. & Chaix, M. J. The homogeneity of phase repartition in TiB_2 -Fe composites using variance and covariance analysis. Journal of Microscopy, Vol. 175, pp. 195-204, 1994。
- [0063] From, A. & Sandstrom, R. Analysis of clustered dispersion of uncombined carbon in cemented carbide. International Journal of Refractory Metals and Hard Metals, Vol. 14, pp. 393-405, 1996。
- [0064] Hubel, R. & Wendrock, H. Characterisation of microstructural inhomogeneity by image analysis. Prakt. Metallogr., Vol. 31, pp. 326-337, 1994。
- [0065] 欧洲专利 EP 0 974 566 A1。