



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102223973 B

(45) 授权公告日 2014. 02. 19

(21) 申请号 200980146657. 6

(22) 申请日 2009. 10. 21

(30) 优先权数据

0819257. 7 2008. 10. 21 GB

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2011. 05. 23

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/IB2009/054645 2009. 10. 21

(87) PCT国际申请的公布数据

W02010/046860 EN 2010. 04. 29

(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 G · J · 戴维斯 M · C · 恩赞玛

R · W · N · 尼伦

(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 李跃龙

(51) Int. Cl.

B22F 7/06 (2006. 01)

C22C 26/00 (2006. 01)

E21B 10/46 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 86103664 A, 1987. 02. 04, 全文.

US 5158148 A, 1992. 10. 27,

WO 2005/068113 A1, 2005. 07. 28, 全文.

WO 2008/053431 A1, 2008. 05. 08, 全文.

CN 1200077 A, 1998. 11. 25, 全文.

CN 101273151 A, 2008. 09. 24,

CN 101273151 A, 2008. 09. 24,

US 2005/0210755 A1, 2005. 09. 29,

审查员 张瑛

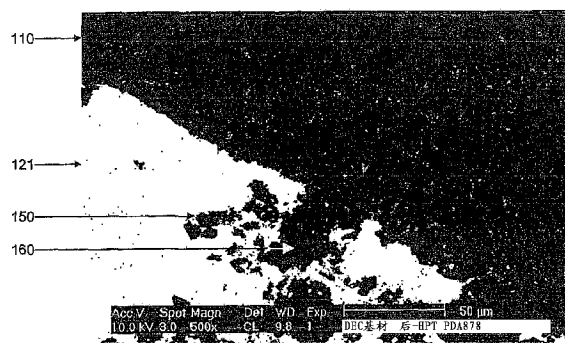
权利要求书1页 说明书11页 附图8页

(54) 发明名称

聚晶金刚石复合片元件, 包含其的工具及其制造方法

(57) 摘要

本发明涉及 PCD 复合片元件, 该元件包含在界面整体粘结于烧结碳化物基材的 PCD 结构, 该 PCD 结构包含共格粘结的金刚石晶粒, 金刚石晶粒具有不大于 15 微米的平均尺寸; 烧结碳化物基材包含分散在金属粘结剂中的碳化物颗粒, 碳化物颗粒包含金属的碳化物复合物; 其中在基材中的点处, 金属粘结剂的量与金属的量的比率从平均值至多偏离 20% 平均值。本发明还涉及制备 PDC 复合片元件的方法, 该元件包含整体粘结至烧结碳化物形成的基材的 PCD 结构; 该方法包括在基材的粘结表面处或接近基材的粘结表面处向基材中引入过量的碳源以形成碳化的基材; 使金刚石晶粒聚集体与碳化基材接触; 并在金刚石的溶剂/催化剂材料存在下烧结金刚石晶粒; 其中在聚集体中的金刚石晶粒的平均尺寸不大于 30 微米。



1. 制备聚晶金刚石复合 (PCD) 片元件的方法, 该元件包含整体粘结至由烧结碳化物形成的基材的聚晶金刚石 (PCD) 结构; 该方法包括: 在基材的粘结表面处或接近基材的粘结表面处向基材中引入过量的碳源以形成碳化的基材或碳化的基材组件; 使金刚石晶粒聚集体与邻接或接近粘结界面的碳化基材或碳化基材组件接触以形成未粘结的组件; 并在金刚石的溶剂 / 催化剂材料存在下、在金刚石热力学稳定的温度和压力下烧结金刚石晶粒以形成 PCD; 其中在聚集体中的金刚石晶粒的平均尺寸不大于 10 微米。

2. 根据权利要求 1 的方法, 包括在基材的粘接表面处或接近基材的粘接表面处向基材区域内引入至少 0.1wt% 的过量碳源, 其中以在引入碳的区域内的总基材材料的重量百分比表示重量百分数。

3. 根据权利要求 1 和 2 中任一项的方法, 包括由具有多形态尺寸分布的金刚石晶粒形成聚集体。

4. 根据权利要求 1 或 2 的方法, 其中过量碳源为炭黑粉末或石墨的形式。

5. 根据权利要求 1 或 2 的方法, 包括在基材的粘结表面处或接近基材的粘结表面处向基材引入金刚石, 并且将至少一些金刚石转变为石墨以用作过量碳源。

6. 根据权利要求 1 或 2 的方法, 包括将以微粒或粒料形式的过量碳源与用于烧结碳化物的原料结合, 将结合体成形为基本上自支撑的生坯, 并在金刚石热力学不稳定的压力下烧结生坯。

7. 根据权利要求 1 或 2 的方法, 包括: 将金刚石晶粒与用于烧结碳化物的原料结合, 将结合体成形为基本上自支撑的生坯, 使生坯经受至少 500 摄氏度的温度和金刚石热力学不稳定的压力。

8. 根据权利要求 1 或 2 的方法, 包括: 向金刚石晶粒聚集体中引入难熔金属碳化物颗粒, 难熔金属碳化物颗粒选自碳化钨、碳化钽、碳化铌和碳化钒, 和 / 或向金刚石晶粒聚集体中引入金属碳化物的难熔金属前体, 该难熔金属选自为非碳化物化合物或以单质形式的钨、钽、铌和钒。

9. 用于钻头的 PCD 刀具插入件, 该 PCD 刀具插入件包含根据权利要求 1-8 中任一项的方法形成的 PCD 复合片元件。

10. 钻地钻头, 其包含根据权利要求 1 的方法形成的 PCD 刀具插入件。

聚晶金刚石复合片元件, 包含其的工具及其制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及包含粘结于烧结碳化物基材的 PCD 结构的聚晶金刚石 (PCD) 复合片, 涉及包含其的工具及其制造方法。

背景技术

[0002] 聚晶金刚石 (PCD) 是包含大量共生的金刚石晶粒和金刚石晶粒之间间隙的超硬材料。PCD 典型地通过使金刚石晶粒的聚集体经受至少约 5.5GPa 的超高压力和至少约 1400 摄氏度温度制备。如本文所用的, 术语聚晶金刚石或 PCD 应理解意指包含至少 80 体积% 金刚石晶粒的材料, 其基本部分是直接内粘结 (inter-bonded) 的, 可替代地称为共格粘结 (coherently bonded) 的。整体或部分填充到间隙的材料称为填充材料。PCD 典型地在烧结助剂如钴的存在下形成, 钴促进金刚石晶粒的共生。烧结助剂通常称为金刚石的溶剂 / 催化剂材料, 因为其作用是将金刚石溶解到某种程度并催化其重新析出。将金刚石的溶剂 / 催化剂材料理解为能促进金刚石生长并在金刚石热力学稳定的温度和压力下形成金刚石与金刚石直接粘结的材料。通常, 优选的溶剂 / 催化剂材料为 Fe、Ni、Co 和 Mn 以及包括任何这些的合金。结果, 在烧结 PCD 产品内的间隙整体或部分被残余溶剂 / 催化剂材料填充。典型地, PCD 经常形成于烧结碳化钨硬质合金基材上, 其为 PCD 提供了钴溶剂 / 催化剂的来源。

[0003] 将 PCD 用于各种各样的工具, 这些工具用于切削、机加工、钻削或破裂硬质或研磨材料如岩石、金属、陶瓷、复合材料和含木的材料。例如, 在油气钻探工业所用的钻地钻头内广泛使用 PCD 插入件。在许多这些应用中, 当 PCD 材料作用于岩层、工件或高能物体时其温度变得升高。遗憾的是, PCD 的机械性能如硬度和强度趋于在高温下劣化, 很大程度上是因为残余溶剂 / 催化剂材料在其内分散。

[0004] 美国专利 4,694,914 披露了一种插入件, 该插入件包括至少一个含有聚晶金刚石的外层和至少一个在聚晶金刚石层和烧结碳化物本体之间的过渡层。过渡层包含复合材料, 该复合材料含有金刚石晶体、钴和预烧结的碳化钨颗粒。

[0005] 美国专利 4,694,918 披露了一种插入件, 该插入件包括烧结金属碳化物插入件本体、聚晶金刚石外层和至少一个复合材料的过渡层。该复合材料包括聚晶金刚石和预烧结金属碳化物颗粒。

[0006] Delwiche 等 (Petroleum Division, v40, and Drilling Technology 1992, 1992, p51—60, American Society of Mechanical Engineers) 披露了用于油气钻探的 PCD 插入件, 其中 PCD 层被安装到基材上, 该基材包含支撑部件, 该支撑部件含有分散在烧结碳化物基体内的粗金刚石晶粒。

[0007] 需要提供复合 PCD 复合片, 该 PCD 复合片包含 PCD 结构, 特别是由细或超细的金刚石晶粒形成的 PCD 结构, 其粘结于烧结碳化物基材并在接近 PCD 结构与烧结碳化物基材的界面处具有降低的缺陷。

[0008] 发明概述

[0009] 根据本发明的第一个方面,提供 PCD 复合片元件,该元件包含在界面处整体粘结于烧结碳化物基材的 PCD 结构;该 PCD 结构包含共格粘结的金刚石晶粒,所述金刚石晶粒具有不大于约 30 微米,优选不大于约 20 微米,更优选不大于约 15 微米,更优选不大于约 10 微米,再更优选不大于约 5 微米,进一步更优选不大于约 2 微米,更加优选不大于约 1 微米的平均尺寸;烧结碳化物基材包含分散在金属粘结剂中的碳化物颗粒,碳化物颗粒包含金属的碳化物化合物;其中在基材中的点(point)处,金属粘结剂的量与金属的量的比率从平均值偏离至多约 20% 的平均值。

[0010] 在一个实施方案中,从界面到基材中至少 2mm 深度,在基材中的点处,金属粘结剂的量与金属的量的比率从平均值偏离至多约 20% 的平均值。

[0011] 已发现,本发明该方面的实施方案展现出在 PCD 结构与基材之间的界面附近处降低的过大晶粒生长,并认为在 PCD 结构内平均金刚石晶粒尺寸越低则越有利。

[0012] 在本发明该方面的一个实施方案中,在基材中的点处,金属粘结剂的量与金属的量的比率从平均值偏离至多约 10% 的平均值。

[0013] 在某些实施方案中,金刚石晶粒的平均尺寸可为至少约 0.05 微米或至少约 0.1 微米。

[0014] 在某些实施方案中,碳化物颗粒的金属可为难熔金属如 W、或甚至 Ti、Ta 或 Cr,并且在某些实施方案中,金属粘结剂包含金刚石的溶剂/催化剂,如 Co。

[0015] 在某些实施方案中,金刚石颗粒分散在基材的表面区域内或基本上遍布整个基材内。在某些实施方案中,根据情况,在表面区域内或基材内金刚石颗粒的含量可不大于表面区域内或基材内的该材料的约 6wt% 或不大于约 5.5wt%。在某些实施方案中,在表面区域内或基材内的金刚石颗粒含量可以为至少约 0.1wt% 或至少约 0.3wt%。基材的表面区域可从界面延伸至少约 1mm,至少约 2mm,或甚至至少 3mm 的深度。在某些实施方案中,表面区域从界面延伸并具有至少 2 倍于 PCD 结构的体积或至少 3 倍于 PCD 结构的体积。在某些实施方案中,从界面延伸的表面区域的体积可以是 PCD 结构的体积的至少 10 倍。

[0016] 在某些实施方案中,分散在基材或基材表面区域内的金刚石颗粒具有 0.1-100 微米、0.1-50 微米或甚至 0.1-20 微米的平均尺寸。在某些实施方案中,金刚石颗粒可基本上均匀分散遍布在基材中或基材表面区域中。这可有助于在界面区域中均匀降低与晶粒生长相关的缺陷发生。

[0017] 在某些实施方案中,基材内或基材表面区域内的金刚石含量可为至少 1 体积%、至少 2 体积%并小于 20 体积%,为 1-15 体积%或为 1-10 体积%。已发现在这些范围内的金刚石含量可足以显著降低接近界面的某些缺陷。

[0018] 在某些实施方案中,PCD 结构包含第一和第二区域,第一区域中的金刚石晶粒的平均尺寸比第二区域中的金刚石晶粒平均尺寸大;第一区域接近基材并且第二区域远离基材。在一个实施方案中,第二区域确定工作表面。在某些实施方案中,在 PCD 结构第一区域中的金刚石晶粒平均尺寸可大于 2 微米,并且在 PCD 结构第二区域中的金刚石晶粒平均尺寸可为 0.01 微米-1.5 微米或 0.01 微米-1 微米。对于非常细晶粒的 PCD 结构,这些实施方案可显著降低接近 PCD 结构与基材之间界面的晶粒生长缺陷的出现。非常细的晶粒(小于约 2 微米)的 PCD 结构可能是期望的,因为它们具有某些期望的机械性能,如增加的韧性。

[0019] PCD 结构可具有从与基材的界面至少 1mm 的轴向厚度。

[0020] 从界面至 PCD 结构至少 0.5mm 的深度,更优选至少 0.75mm 的深度并更优选至少 1mm 的深度,在 PCD 结构中的点处,金属粘结剂的量与碳的量的比率可基本上在平均值的附近恒定。在一个实施方案中,在 PCD 结构中的点处,金属粘结剂的量与碳的量的比率偏离平均值至多 20% 的平均值,更优选至多约 10% 的平均值。

[0021] 基材可具有至少 1mm 的厚度,至少 1.5mm 或至少 5mm 的厚度。

[0022] PCD 结构中的金刚石晶粒可具有多形态尺寸分布。在某些实施方案中,PCD 结构的粘结金刚石晶粒具有特征在于如下的尺寸分布:至少 50% 的晶粒具有大于 5 微米的平均尺寸,并且至少 20% 的晶粒具有 10—15 微米的平均尺寸。PCD 结构的实施方案具有多形态金刚石晶粒尺寸分布,以及在这些范围内的平均晶粒尺寸,已发现其具有足够的强度以更好地保持在粘结(例如通过钎焊)到基材后的关键性能和它们的机械完整性。

[0023] 在一个实施方案中,多个 PCD 或富金刚石的指状物(fingers)从 PCD 结构向基材中延伸,更优选多个 PCD 指状物从 PCD 结构向基材中延伸,指状物通常为细长结构。在某些实施方案中,至少 PCD 指状物之一具有至少 20 微米、至少 30 微米、或至少 40 微米的长度。

[0024] 根据本发明的 PCD 复合片元件的实施方案可用根据本发明一个方面的方法的实施方案进行制备。

[0025] 将过量的碳理解为超过用于烧结 PCD 的聚集体中提供的金刚石晶粒的金刚石且也超过以烧结碳化物的碳化物形式所包括的碳(化学计量过量)的碳。因此,碳化的基材或碳化的基材组件是包括过量碳的基材或基材组件。

[0026] 生坯是本领域已知的术语,并且是指要用来烧结但还没有被烧结的制品。其通常自支撑并且通常具有预期成品制品的形状。生坯典型地通过在容器中组合多个颗粒,然后将其压缩形成自支撑的制品而成形。

[0027] 可将碳以多种方式中的任何一种引入基材中,在一个实施方案中,采用包括如下的方法制备了基材预成型体:在制备烧结碳化物的起始粉末中引入金刚石颗粒以形成起始粉末掺混物;通过在模具中压缩成形起始粉末掺混物以形成生坯;并在大于约 1400 摄氏度的温度下在小于约 1GPa 的施加压力下烧结生坯以制备烧结的基材。在该碳化物烧结步骤期间,至少某些金刚石颗粒完全或部分转变为石墨,因为压力低于金刚石热力学稳定的压力。

[0028] 金刚石热力学稳定的烧结压力优选为至少约 5.5GPa 并且温度优选为至少约 1,400 摄氏度。

[0029] 在某些实施方案中,碳以石墨粉末的形式引入基材中。

[0030] 在某些实施方案中,碳以含碳气体的形式引入基材中,使其渗透或渗入基材。

[0031] 在某些实施方案中,将包含碳的材料喷到基材表面上。特别是,含钴、碳和钨的粉末可通过热喷涂沉积到基材表面上。

[0032] 在某些实施方案中,基材用过量的碳源如石墨涂覆。

[0033] 在某些实施方案中,基材从起始的碳化物粉末制备,该碳化物粉末具有例如以炭黑形式的高碳含量。

[0034] 在某些实施方案中,通过在制备准备用于烧结的生坯过程中避免去除某些碳,制备了具有高碳含量的基材。典型地,在烧结前将生坯热处理以去除粘结剂或压制助剂材料,并在该过程中去除碳。在一个实施方案中,该过程没有完全完成,在生坯内留下粘结剂源的

至少一些碳。

[0035] 未粘结或自由流动的金刚石晶粒的尺寸分布通过激光衍射方法测量,其中晶粒悬浮在流体介质中,并且通过将激光束引向悬浮体获得光学衍射谱。衍射谱通过计算机软件分析,并且尺寸分布用当量圆直径表示。实际上,将晶粒处理为球形,并且尺寸分布用等效球的直径表示。来自英国 Malvern Instrumens Ltd 的 Mastersizer™ 设备可用于该目的。

[0036] 大量晶粒的多形态尺寸分布理解意指晶粒具有由多于一个峰形成的尺寸分布,每个峰对应于各自的“模式”。多形态聚晶本体典型地通过提供多于一个多个晶粒源制备,每个源包含具有基本上不同平均尺寸的晶粒,并且将来自不同源的晶粒一起掺混。掺混晶粒的尺寸分布的测量典型地表明不同的峰对应不同的模式。当晶粒一起烧结以形成聚晶本体时,它们的尺寸分布进一步改变,因为晶粒彼此相压并且碎裂,导致晶粒尺寸的整体降低。然而,从烧结制品的图像分析,晶粒的多模式通常仍然是清晰明显的。

[0037] 为了获得 PCD 内金刚石晶粒尺寸的测量值,采用称为“当量圆直径,的方法。在该方法中,采用 PCD 材料的抛光表面的扫描电子显微镜 (SEM) 图像。放大倍数和对比度对于在图像内可确认至少几百个金刚石晶粒应为足够。在图像中,金刚石晶粒可从金属相区分开,对于每个单独的金​​刚石晶粒,当量圆的尺寸可通过常规的图像分析软件确定。然后将收集的这些圆的分布进行统计学评价。在本文中称为 PCD 材料内的金刚石平均晶粒尺寸的地方,应理解其是指平均的当量圆直径。

[0038] “粘结剂池”是指在邻接界面的 PCD 结构内存在的区域,该区域具有的粘结剂材料 (典型的 Co) 含量比 PCD 结构内平均的或所需的含量显著更高。在该池区域内的金刚石含量可比已知 PCD 复合片内的小 50%,特别是那些具有厚度大于约 1 毫米的烧结碳化物基材以及厚度大于约 0.6 毫米的 PCD 结构的复合片。池是一个问题,特别是在具有相对厚的基材和 PCD 结构的 PCD 复合片中。在邻接界面的基材内出现相应区域,其中粘结剂材料的含量低于对于基材的平均值。这有时称作“粘结剂剥离区”。粘结剂池和贫化可能是不期望的,因为其与几种相关缺陷有关,包括所谓的“羽状物”缺陷和过大的金刚石晶粒生长,并且因为其降低邻接界面的区域中的复合片的抗磨蚀性能。在界面处降低的抗磨蚀性导致 PCD 结构的凹进,其可被环境中存在的腐蚀促进材料加速。

[0039] 羽状物缺陷是在接近界面的 PCD 结构内形成的相对大的金属碳化物晶粒。不想受理论的束缚,认为在本发明的实施方案中可减少羽状物,因为在烧结步骤期间从基材向 PCD 渗透的材料具有降低的钨含量或基本上不合钨。

[0040] 本发明方法的实施方案也可导致降低的 PCD 内金刚石的过大晶粒生长,金刚石晶粒起始聚集体越细,这越是问题。因为这一原因,当在 PCD 内的平均晶粒尺寸小时,该方法特别有利。不受理论的束缚,当熔化的粘结剂材料如钴的羽状物侵入金刚石层并且该羽状物具有相对低的碳含量时,细金刚石晶粒易于溶解并在较大的晶粒上再析出,导致接近 PCD 结构与基材之间界面的过大的金刚石晶粒生长。所得的晶粒可比起始的晶粒尺寸大一个数量级。然而,当粘结剂材料含有相对多的碳时,如同在烧结步骤前将过量的碳源引入基材的情况,那么较细晶粒的溶解受到抑制或延迟,并且相反,碳均匀析出到所有晶粒上。由于该析出扩散遍及许聚晶粒,因此几乎没有过大晶粒生长或降低了过大晶粒生长。

[0041] 将基本恒定理解比率是具有至少 68%、或甚至 90%或 95%统计置信区间的恒定值的含义。

[0042] 基材内粘结剂材料的量与基材内碳化物材料的量的比率,以及 PCD 结构内粘结剂材料的量与金刚石的量的比率可以以重量比率、体积比率或分别表明粘结剂材料和碳化物材料、或粘结剂材料和金刚石相对量的其它比率表示。比率可以表示为百分数。

[0043] 当基材在邻接与 PCD 结构的界面的区域内含有金刚石颗粒时,已发现出现“反向羽状物”类型,此处 PCD “指状物”从 PCD 结构延伸至该区域内。假设这些指状物可导致接近界面处降低的内应力以及降低的结构剥离发生率。指状物的尺寸可通过选择引入基材坯内的金刚石颗粒的尺寸控制;通常,所需的指状物越长,金刚石颗粒应该越大。指状物的数量以及某种程度上它们的尺寸通过引入基材的金刚石颗粒的数量控制。

[0044] 根据本发明的第二个方面,提供了制备聚晶金刚石复合 (PDC) 复合片元件的方法,该元件包含整体粘结至由烧结碳化物形成的基材的聚晶金刚石 (PCD) 结构;该方法包括:在基材的粘结表面处或接近基材的粘结表面处向基材中引入过量的碳源以形成碳化的基材或碳化的基材组件;使金刚石晶粒聚集体与邻接或接近粘结界面的碳化基材或碳化基材组件接触以形成未粘结的组件;并在金刚石的溶剂/催化剂材料存在下、在金刚石热力学稳定的温度和压力下烧结金刚石晶粒以形成 PCD;其中在聚集体中的金刚石晶粒的平均尺寸不大于约 30 微米。

[0045] 在聚集体中的金刚石晶粒的平均尺寸可不大于约 20 微米,优选不大于约 15 微米,甚至更优选不大于约 10 微米,再更优选不大于约 5 微米,进一步更优选不大于约 2 微米,并甚至更优选不大于约 1 微米。优选地,在聚集体中的金刚石晶粒的平均尺寸是至少约 0.05 微米,更优选至少约 0.1 微米。

[0046] 已发现,本发明的实施方案降低接近粘结表面的过大晶粒生长,并平均金刚石晶粒尺寸越低,可能甚至越有利。

[0047] 在一个实施方案中,该方法包括形成碳化的基材,其中过量的碳源被包括在或引入基材的体积中。在某些实施方案中,过量碳源基本上分散遍布在碳化基材的整个体积中。在其它实施方案中,过量的碳源分散在接近或邻接粘结表面的表面区域中。

[0048] 优选地,在碳化基材的表面区域或基本上整个碳化基材内的过量碳源的平均含量不大于在表面区域或基材内材料的约 10wt%,更优选不大于约 6wt%,并再更优选不大于约 5.5wt%。优选地,在表面区域或整个碳化基材内的过量碳源的含量是该区域内材料的至少约 0.1wt%,并更优选至少约 0.3wt%。在某些实施方案中,表面区域从粘结表面延伸到至少约 1mm、至少约 2mm、或甚至至少 3mm 的深度。在某些实施方案中,表面区域具有至少 2 倍于 PCD 结构或至少 3 倍于 PCD 结构的体积。在某些实施方案中,表面区域的体积可以是 PCD 结构的体积的至少 10 倍。

[0049] 在引入碳的区域内的总基材材料用重量百分数表示。

[0050] 在一个实施方案中,在聚集体中的金刚石晶粒具有多形态尺寸分布。

[0051] 优选地,过量碳源是含碳材料如炭黑粉末或石墨,而不是金属碳化物。在一个实施方案中,过量碳源可来自于已转变为非金刚石材料的金刚石。这类材料可基本上由碳组成并且可基本上不向基材或 PCD 中引入不想要的材料。在某些实施方案中,过量的碳源可以有有机分子的形式。在某些实施方案中,过量的碳源可以以气体的形式引入,例如有机分子气体如甲烷。

[0052] 在一个实施方案中,该方法包括:将以微粒或粒料形式的过量碳源与用于烧结碳

化物的原料组合,将组合体成形为基本上自支撑的生坯,并在金刚石热力学不稳定的压力下烧结生坯以形成碳化的基材,在某些实施方案中,烧结碳化物的原料包含碳化钨晶粒和包含钴的晶粒。

[0053] 该方法可包括:将金刚石晶粒与烧结碳化物的原料组合,将组合体成形为基本上自支撑的生坯;使生坯经受至少 500 摄氏度的温度和金刚石热力学不稳定的压力以形成碳化的基材。金刚石颗粒可以整体或部分转变为非金刚石材料,特别是石墨。在一个实施方案中,在烧结 PCD 步骤期间,基本上所有已转变的金刚石再转变为金刚石。已发现该实施方案导致 PCD 指状物延伸至基材中,其可导致 PCD 与基材的改善的粘结并降低剥离的发生。

[0054] 在本发明该方面的一个实施方案中,该基材基本上没有金刚石。

[0055] 在包括由转变石墨形成的金刚石颗粒的基材的实施方案中,例如其中过量的碳源是石墨,在至少每个金刚石颗粒周边体积内金刚石颗粒可几乎没有或基本没有塑性变形。在某些实施方案中,金刚石颗粒基本上没有塑性变形。

[0056] 在某些实施方案中,过量碳源可沉积到基材的粘结表面上以形成碳化的基材或碳化的基材组件。在某些实施方案中,过量碳源可通过热或其它喷涂方法沉积到基材的粘结表面上。在一个实施方案中,可将包含难熔金属如钨的盘或膜放置在过量碳沉积源的上方以形成碳化的基材组件。

[0057] 该方法可包括向金刚石晶粒聚集体中引入金属碳化物或者金属碳化物的一种或多种前体。更优选地,该方法包括向金刚石晶粒聚集体中引入难熔金属碳化物颗粒,例如碳化钨、碳化钽、碳化铌或碳化钒。在某些实施方案中,该方法包括以非碳化物化合物或以单质形式向金刚石晶粒聚集体中引入用于金属碳化物的难熔金属前体,例如钨、钽、铌或钒。在可将过量碳源引向或引入基材的方法实施方案中,金属碳化物向金刚石晶粒聚集体的引入(直接地或通过一种或多种前体的引入),可显著提高烧结 PCD 结构的抗磨蚀或抗腐蚀性。

[0058] 在某些实施方案中,金属碳化物或者用于金属碳化物的一种或多种前体可以通过将颗粒与金刚石晶粒掺混以微粒形式引入金刚石晶粒的聚集体中。

[0059] 在某些实施方案中,烧结碳化物包含被金属粘结剂粘接在一起的金属碳化物晶粒,该金属粘结剂包含金刚石的溶剂/催化剂材料,如钴。在烧结步骤期间,这些金属粘结剂可渗透金刚石颗粒的聚集体,并且用作金刚石的烧结助剂。

[0060] 已发现本发明的实施方案降低或消除在邻接与基材的界面处的 PCD 内的金属粘结剂材料池,以及邻接粘结表面/界面的基材内的金属粘结剂材料的相应损耗,并可降低或消除与接近粘结表面的碳化物或金刚石晶粒生长相关的某些缺陷。

[0061] 根据本发明的第三个方面,提供用于钻头例如钻地钻头的 PCD 刀具插入件,该 PCD 刀具插入件包含根据本发明的 PCD 复合片元件。

[0062] 根据本发明的第四个方面,提供用于钻地的钻头,该钻头包含根据本发明的 PCD 工具插入件。

[0063] 如在油气钻探行业所进行的钻地在刀具插入件上施加强大的力,并且根据本发明的 PCD 刀具插入件在使用中可展现出降低的失效率。

附图说明

[0064] 现在,将参照附图描述非限制性实施方案:其中

[0065] 图 1 显示了 (a)PCD 复合片元件实施方案的透视图示意图,以及两个实施方案的纵向侧横截面视图示意图, (b) 和 (c)。

[0066] 图 2—7 是 PCD 复合片元件的实施方案的透视图示意图。

[0067] 图 8 显示了对于 PCD 材料实施方案内金刚石晶粒的细晶粒双形态尺寸分布,多个晶粒与当量圆直径晶粒尺寸的关系的图片。

[0068] 图 9 显示了对于 PCD 材料实施方案内金刚石晶粒,多个晶粒与当量圆直径晶粒尺寸的关系的图片。

[0069] 图 10 显示了 PCD 和基材内粘结剂含量以及碳含量与从 PCD 工作表面的深度的函数关系示意图,分为现有技术 PCD 复合片的情况以及本发明实施方案的情况。

[0070] 图 11 显示了钴对钨含量的比率与从与 PCD 结构的界面至基材内的距离的函数关系的图片,分为根据本发明实施方案的情况(显示为实方块的数据)和根据现有技术的对照的情况(显示为未填充的菱形数据)。

[0071] 图 12 显示了钴对碳含量的比率与从 PCD 结构的界面至 PCD 结构的距离的函数关系的图片,分为根据本发明实施方案的情况(显示为实方块的数据)和根据现有技术的对照的情况(显示为填充的菱形数据)。

[0072] 图 13 显示了粘结界面的横截面的扫描电子显微照片,该界面在 PCD 结构和用金刚石强化的钴结 WC 硬质合金基材之间。

[0073] 实施方案详述

[0074] 参考图 1,聚晶金刚石复合片(PCD)元件 100 的实施方案包含 PCD 结构 110,其在界面 125 处整体粘结至烧结碳化物基材 120。在某些实施方案中,该界面在 (a) 所示的实施方案之间。PCD 结构 110 具有轴向厚度 t_{PCD} 并且基材 120 具有轴向厚度 t_{sub} ,轴向厚度从 PCD 结构 110 之间的界面 125 测量,用标为“轴”的线表示轴向。在 (b) 所示的实施方案中,界面 125 基本上是平坦的,并且在 (c) 所示的实施方案中,界面 125 是非平坦的,并且 PCD 结构 110 具有至少两个厚度 t_{PCD-1} 和 t_{PCD-2} 。

[0075] 参考图 2,聚晶金刚石复合片(PCD)元件 100 的实施方案包含 PCD 结构 110,其在界面 125 处整体粘结至烧结碳化物基材 120,并且该 PCD 结构包含第一区域 112 和第二区域 111,第一区域 112 中的金刚石晶粒平均尺寸比第二区域 111 中的金刚石晶粒平均尺寸大;第一区域 112 接近基材 120,并且第二区域 111 远离基材 120。

[0076] 参考图 3,聚晶金刚石复合片(PCD)元件 100 的实施方案包含 PCD 结构 110,其在界面 125 处整体粘结至烧结碳化物基材 120,其中基材 120 包括在从界面延伸至一定深度的表面区域 221 内分散的金刚石颗粒。基材 120 的剩余区域 122 基本上没有金刚石。在某些实施方案中,该深度为至少 1 毫米,至少 2 毫米或至少 3 毫米。在某些实施方案中,基材的表面区域 121 具有至少 2 倍于 PCD 结构 110 的体积,至少 3 倍于 PCD 结构 110 的体积,或甚至是 PCD 结构 110 的体积的至少 10 倍。

[0077] 参考图 4,本发明方法的实施方案包括在粘结表面 225 处或接近粘结表面 225 处向基材 220 引入过量碳源以形成碳化的基材组件 250;使金刚石晶粒的聚集体 210 与邻近或接近粘结表面 225 的碳化基材组件 250 接触以形成未粘结的组件 200;其中过量碳源以石墨形式分散在基材 220 表面区域 221 中,表面区域从接近粘结表面 125 向一定深度延伸。

在某些实施方案中,该深度为至少 1 毫米,至少 2 毫米或至少 3 毫米。参考图 5,过量碳源以石墨形式基本分散在基材 220 的整个体积中。

[0078] 参考图 6,本发明方法的实施方案包括在粘结界面 225 处或接近粘结界面 225 向基材 220 引入过量碳源以形成碳化的基材组件 250;使金刚石晶粒的聚集体 210 与邻近或接近粘结界面 225 的碳化基材组件 250 接触以形成未粘结的组件 200;其中过量碳源 230 沉积在基材的粘结表面 125 上。参考图 7,本发明方法的实施方案包括将含钨的盘或膜 240 放置在过量碳沉积源 230 上方。

[0079] 例如,图 8 显示了对于 PCD 材料实施方案内金刚石晶粒的细晶粒双形态尺寸分布,多个晶粒与当量圆直径晶粒尺寸的关系的图片;并且图 9 显示了对于多形态 PCD 材料实施方案内金刚石晶粒,多个晶粒与当量圆直径晶粒尺寸的关系的图片。

[0080] 具有如图 8 所示的金刚石晶粒尺寸分布的 PCD 材料是可从本发明特别受益的 PCD 材料实施方案的实施例,其中在烧结 PCD 内金刚石晶粒的平均尺寸为约 1.5- 约 6 微米,并且尺寸分布可分解为至少两个不同的峰。图 8 显示了当量圆直径的分布,没有将 Saltykov 修正应用于将从二维图像数据获得的尺寸分布转化为三维的晶粒尺寸分布。

[0081] 参考图 9,在现有技术 PCD 复合片 210 和根据本发明实施方案的 PCD 复合片 220 内,将相对(如重量百分数)钴含量 200 以各自定性的特征进行了对比。在本发明的某些实施方案中,显著降低了粘结剂池。在某些实施方案中,基本上降低了羽状物缺陷的发生。图 9 还示出了在现有技术的 PCD 复合片 410 和根据本发明实施方案的 PCD 复合片 420 内对应的相对碳含量 400,以各自定性的特征进行了对比。用 110 所表示的图片中区域对应于 PCD 结构,并且用 121 表示的区域对应于碳化物基材。

[0082] 图 10 显示了对于本发明的实施方案(显示为实方块的数据)以及现有技术的对照(显示为未填充的菱形的数据),钴对钨的比率与从与 PCD 结构的界面至基材的轴向距离的函数关系的图片。界面对应于 0 毫米。在本发明的实施方案中,从界面到基材体内的比率(显示为实方块)基本上保持恒定,数据的标准偏差小于平均值 M 的约 5%。上下标准偏差分别表示为 SU 和 SL,上下百分数界限或 $M(1+20\%)$ 和 $M(1-20\%)$ 分别表示为 LU 和 LL。对于根据现有技术制备的对照材料,钴和钨的平均比率在大致 1.5 毫米深度范围内是显著较低的,显著并且系统地小于基材体内的平均值,并且从界面约 1 毫米的深度内小于下限 $M(1-20\%)$ 。这称为“贫化区”。

[0083] 图 11 显示了对于本发明的实施方案(显示为实方块的数据)以及现有技术的对照(显示为未填充的菱形的数据),钴对碳的比率与从与基材的界面至 PCD 结构的轴向距离的函数关系的图片。界面对应于 0 毫米。在本发明的实施方案中,从界面到 PCD 结构体内,甚至从界面的第一个 0.2 毫米内的该比率(显示为实方块)基本上保持恒定,而在对照材料中该比率急剧增加至大于 $M(1+20\%)$,对应于在邻近界面的 PCD 结构内的粘结剂池。

[0084] 参考图 12,显示了跨界面区域的 SEM 显微照片,该界面在根据本发明实施方案的 PCD 复合片的 PCD 结构 40 和烧结碳化物基材 50 之间。基材 50 含有金刚石颗粒 46。包含连续的聚晶金刚石并具有约 30-50 微米长度的“指状物”45 从 PCD 结构 40 向基材 50 延伸。

[0085] 如前面提及,本发明的实施方案可包含相对厚的 PCD 包覆体和基材,在烧结步骤中不需要使用更高的温度。通常,PCD 层越厚,烧结温度必须越高以便促进来自基材的熔化溶剂/催化剂材料渗透整个 PCD 层。如果这不发生,则严重后果是“软点”缺陷的存在,其

中远离界面的金刚石晶粒没有足够被烧结。遗憾的是,较高的烧结温度导致邻接界面的金刚石的过量溶解,并可导致以过大的针状金属碳化物晶粒形式的羽状物缺陷。另一方面,较高的烧结温度趋于促进过大金刚石晶粒生长,其也是不期望的。在PCD结构相对薄的地方,这较少是个问题,因为PCD结构越薄,避免软点的最小烧结温度越低。然而,许多应用要求PCD结构为几个毫米厚并且基材为几十个毫米厚。特别地,在油气工业中钻地和钻石所用的PCD复合片包含相对厚的PCD包覆体和基材。

[0086] 现在,将通过下面的非限制性实施例描述本发明。

[0087] 实施例 1

[0088] 通过将金刚石颗粒、碳化钨(WC)粉末和钴粉末掺混,将经掺混的混合物成形为压制的生坯,并使生坯经受常规的碳化物烧结处理,制备了用作PCD复合片的基材表面区域的第一基材元件。金刚石颗粒具有0.75—1.5微米的平均尺寸,并占经掺混的混合物的3wt%。将WC粉末和钴粉末预混,钴占WC-Co预混物的13wt%并且WC颗粒具有约1—4微米的平均尺寸。使WC-Co混合物中包含约2wt%的有机压制助剂。将掺混的粉末混合物在环境温度单轴向压制以形成基本为柱形的生坯,将其在1,400摄氏度下常规地烧结2小时形成烧结制品。在烧结过程的结束时,金刚石颗粒已完全转变为石墨。在最后的机加工后,基材具有约17.4毫米的直径和约6毫米的高度。

[0089] 采用与第一基材元件同样的方式并用同样的原料制备了用作基本上没有金刚石的基材区域的第二基材元件,但不同的是,不引入金刚石,并且第二基材元件的高度为约7毫米。

[0090] 将第一基材元件放在第二基材元件的顶部,第一和第二基材元件基本上对齐(in registration)以形成基材组件,其上表面是第一基材元件的暴露端面。

[0091] 将包含未粘结的金刚石晶粒聚集体的层沉积到烧结制品的基材组件端面的上表面以形成未粘结的组件。金刚石晶粒具有约0.5微米的平均尺寸并用钴涂覆,钴占聚集体的5wt%。然后使涂覆的晶粒在富氢气氛中在850摄氏度下经受热处理以使用氢封端(terminate)表面。

[0092] 将未粘结的组件装配到如本领域所知的超高压炉所用的包封内。使包封经受约5.5GPa的压力和约1,400摄氏度的温度约5分钟的时间。烧结后,第一和第二基材元件已烧结在一起,并且将PCD复合片以常规方式处理以形成具有约15.9毫米直径的插入件和具有约1.7—2.1毫米厚度的PCD结构。

[0093] 将插入件用扫描电镜(SEM)分析。特别值得注意的是邻接PCD和基材之间的界面没有可分辨的钴粘结剂的“池”,而这是已知插入件的典型特征,特别是那些具有相对厚PCD和基材的那些(其中插入件是个例子)。样品显示出在基材的烧结碳化物和PCD之间突兀的过渡。此外,在接近界面的PCD层内没有观察到如现有插入件中所出现的大量过大金刚石或WC晶粒。

[0094] 实施例 2

[0095] 通过将金刚石颗粒、碳化钨(WC)粉末和钴粉末掺合,将经掺混的混合物成形为压制的生坯,并使生坯经受常规的碳化物烧结处理,制备了基材PCD复合片。金刚石颗粒具有约22微米的平均尺寸,并占经掺混的混合物的约5.8wt%。将WC粉末和钴粉末预混,钴占WC-Co预混物的13wt%,并且WC颗粒具有1—4微米的平均尺寸。使WC-Co混合物中包含约

2wt%的有机压制助剂。将经掺混的粉末混合物在环境温度下单轴向压制以形成基本为柱形的生坯,将其在 1,400 摄氏度下常规烧结 2 小时以形成烧结制品。在烧结过程的结束时,金刚石颗粒已完全转变为石墨。在最后的机加工后,基材具有约 17.4 毫米的直径并且具有约 13 毫米的高度。

[0096] 将包含未粘结的金刚石晶粒聚集体的层沉积到烧结制品的基材的上表面上以形成未粘结的组件。用于聚集体的原料金刚石粉末通过掺混来自三种源的金刚石晶粒制备,每种源具有不同的平均晶粒尺寸分布。

[0097] 将未粘结的组件装配到如本领域所知的超高压炉的包封内。使包封经受约 5.5GPa 的压力和约 1,400 摄氏度的温度约 5 分钟的时间。烧结后,第一和第二基材元件已烧结在一起,并且将 PCD 复合片元件以常规的方式处理以形成具有约 15.9 毫米直径的插入件和具有约 1.7-2.1 毫米厚度的 PCD 结构。

[0098] 将插入件用扫描电镜 (SEM) 分析。在纵向穿过 PCD 结构和基材之间界面的抛光横截面的几个点进行了材料的分析。测量了在基材内从接近界面到基材体内的几个不同点处的钨 (W) 和钴 (Co) 的含量,并且测量了在 PCD 结构内从接近界面到基材体内的几个不同点处的碳 (C) 和钴 (Co) 含量。这些测量的结果在图 11 和图 12 分别表示为比率与从界面的距离的函数关系。特别值得注意的是邻接 PCD 和基材之间界面没有大量的钴粘结剂的“池”,而这是已知插入件的典型特征,特别是那些具有相对厚 PCD 和基材的插入件。样品显示出在基材的烧结碳化物和 PCD 之间的突兀的组分过渡。此外,在接近界面的 PCD 层内基本上没有观察到如现有插入件中所出现的过大金刚石或 WC 晶粒。

[0099] 实施例 3

[0100] 如实施例 2 制备了基材 PCD 复合片,但不同的是,金刚石颗粒具有约 2 微米的平均尺寸并且占掺混的混合物的约 2.7wt%。将实施例 2 中所描述的包含未粘结的金刚石晶粒聚集体的层沉积到烧结制品基材的上表面上以形成未粘结组件,将其如实施例 2 进行烧结以形成 PCD 复合片元件。

[0101] 如实施例 2,观察到在邻接 PCD 和基材之间界面没有大量的钴粘结剂的“池”,并且在接近界面的 PCD 层内基本上没有观察到过大金刚石或 WC 晶粒。

[0102] 实施例 4

[0103] 采用如实施例 1 的第一基材元件同样的方式并用同样的原料制备了 PCD 复合片的基材,但不同的是基材的高度为 13 毫米。换句话说,整个基材具有与实施例 1 所描述的第一基材元件基本上相同的组成、形状和直径。

[0104] 将未粘结的金刚石晶粒的聚集体层沉积到基材的端面上以形成未粘结的组件。金刚石晶粒具有超细双形态分布,具有约 0.1-1 微米的平均尺寸并且涂覆有钴,钴占聚集体的 5wt%。然后使涂覆的晶粒在富氢气氛中在 850 摄氏度下经热处理以使用氢封端表面。

[0105] 将未粘结的组件装配到如本领域所知的超高压炉的包封内。使包封经受约 5.5GPa 的压力和约 1,400 摄氏度的温度约 5 分钟的时间。烧结后,将 PCD 复合片以常规的方式处理以形成具有约 15.9 毫米直径的插入件和具有约 1.7-2.1 毫米厚度的 PCD 结构。

[0106] 将插入件用扫描电镜 (SEM) 分析。特别值得注意的是邻接 PCD 和基材之间的界面没有可分辨的钴粘结剂的池。样品显示出在基材的烧结碳化物和 PCD 之间突兀的过渡。此外,在接近界面的 PCD 层内基本上观察到如现有插入件中所出现的大量过大金刚石或 WC 晶

粒。

[0107] 实施例 5

[0108] 采用如实施例 1 的第一基材元件同样的方式并用同样的原料制备 PCD 复合片的基材,但不同的是,基材的高度为 13 毫米。换句话说,整个基材具有与实施例 1 所描述的第一基材元件基本上相同的组成、形状和直径。

[0109] 将由未粘结的金刚石晶粒聚集体形成的第一金刚石层沉积到基材的端面上,并将由未粘结的金刚石晶粒聚集体形成的第二金刚石层沉积到第一层上以形成未粘结的组件。第一金刚石层具有约 0.5 毫米的平均厚度,并且第二金刚石层具有约 2.5 毫米的平均厚度,第一金刚石层夹在基材和第二金刚石层之间。第一金刚石层的金刚石晶粒具有细晶粒双形态分布,并且第二金刚石层的金刚石晶粒具有超细晶粒分布。第二金刚石层的金刚石晶粒已用钴涂覆,钴占聚集体的 5wt%,然后使其在富氢气氛中在 850 摄氏度下经受热处理以使用氢封端表面。

[0110] 将未粘结的组件装配到如本领域所知的超高压炉的包封内。使包封经受约 5.5GPa 的压力和约 1,400 摄氏度的温度约 5 分钟的时间。烧结后,将 PCD 复合片以常规的方式处理以形成具有约 15.9 毫米直径的插入件和具有约 2.2 毫米厚度的 PCD 结构。

[0111] 将插入件用扫描电镜 (SEM) 分析。特别值得注意的是邻接 PCD 和基材之间界面没有可分辨的钴粘结剂池。样品显示出在基材的烧结碳化物和 PCD 之间突兀的过渡。此外,在接近界面的 PCD 层内没有观察到如现有插入件中所出现的大量过大金刚石或 WC 晶粒。

[0112] 实施例 6

[0113] 如同实施例 2,但不同的是,使包封经受约 6.8GPa 的压力和约 1,500 摄氏度的温度约 5 分钟的时间。

[0114] 尽管前面对统一的超硬材料、生产方法、以及它们的各种应用的描述包含许多特定情况,但这不应该被解释为限制本发明的范围,而只是作为提供一些示范性实施方案的说明。类似的,可以设计本发明的其它实施方案,这不偏离本发明的精神和范围。因此,本发明的范围,仅通过所附的权利要求和它们的法律等效体而不是通过前述说明书所表明和限制。所有对本发明的添加、删除和修改,如本文所披露,落入权利要求的含义和范围的都将被包括进来。

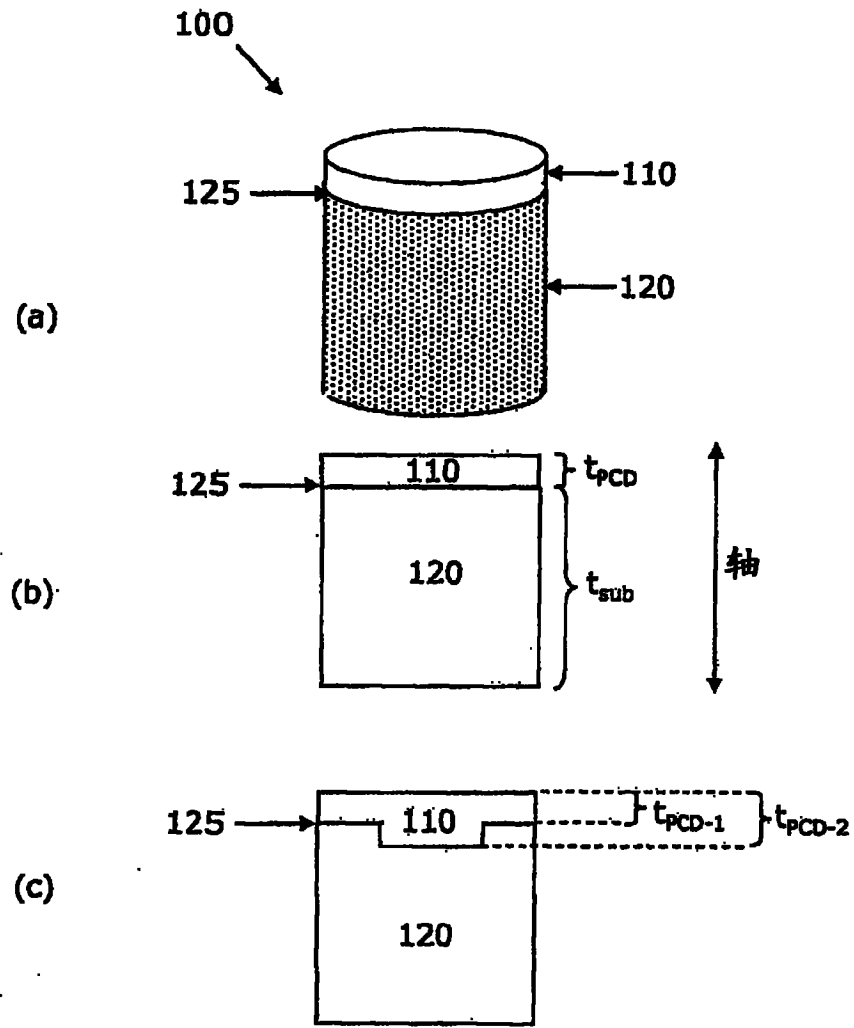


图 1

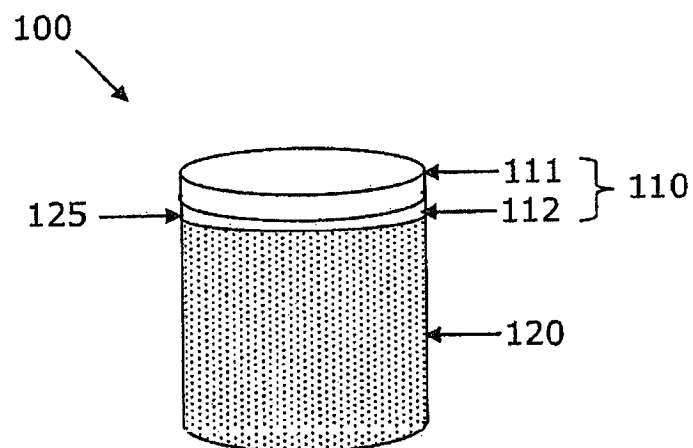


图 2

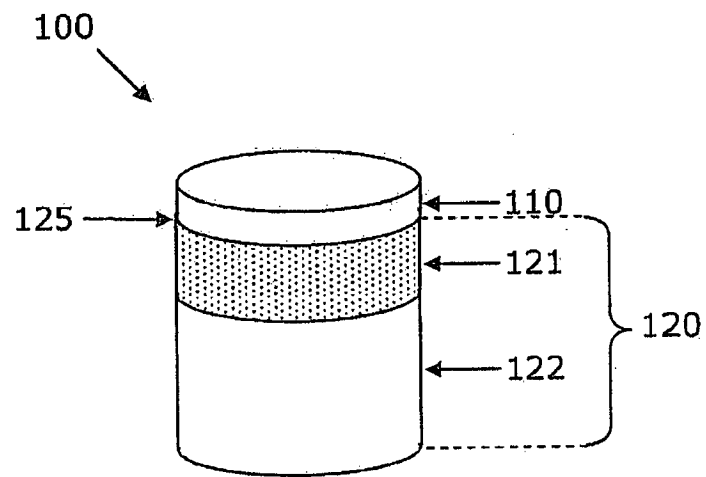


图 3

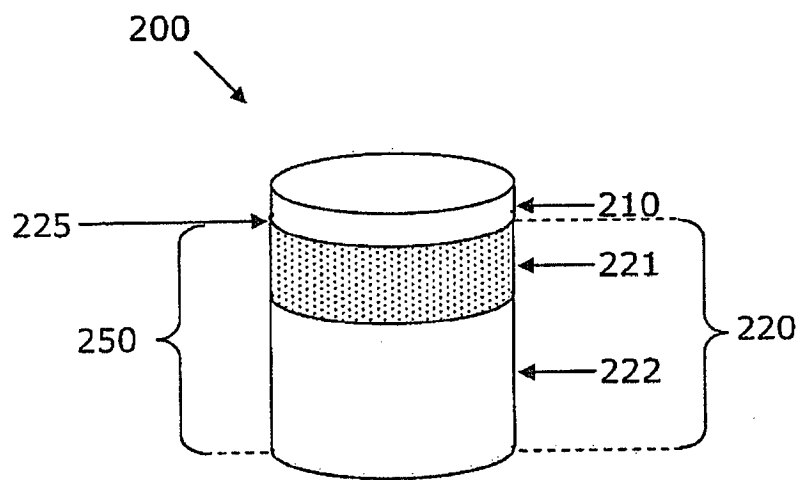


图 4

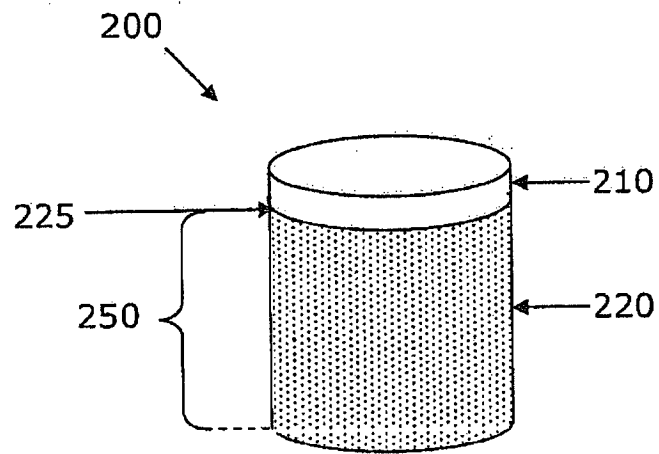


图 5

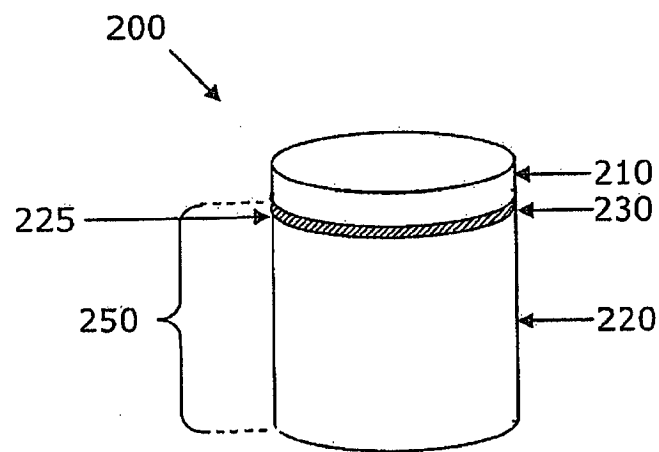


图 6

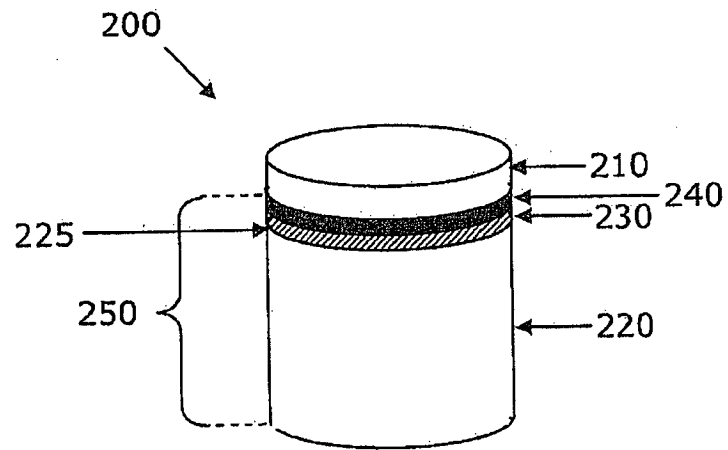


图 7

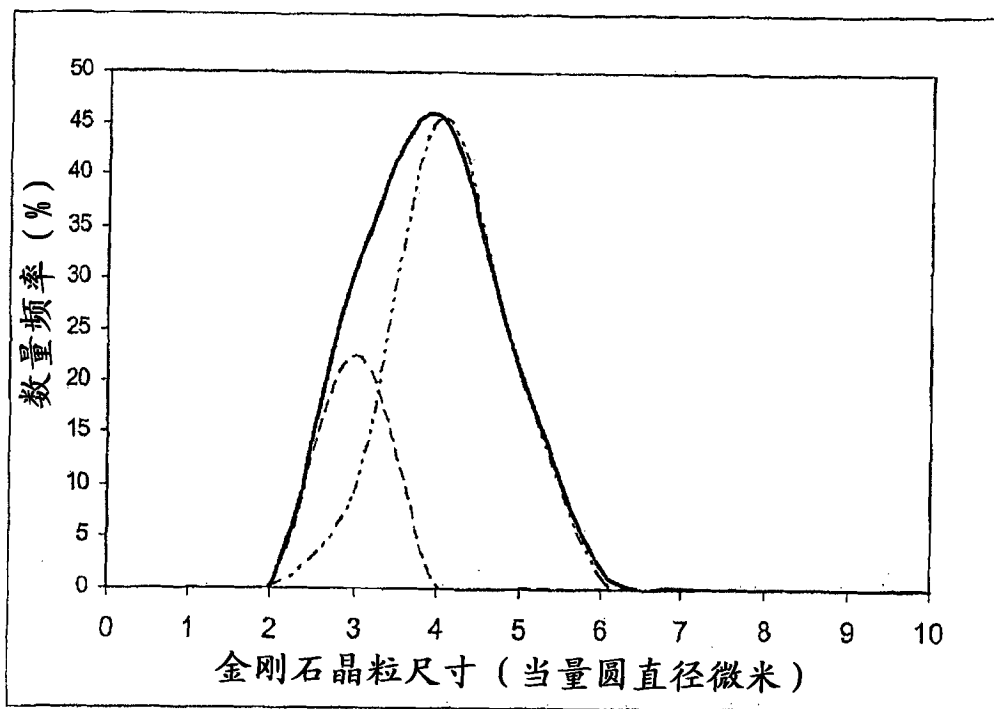


图 8

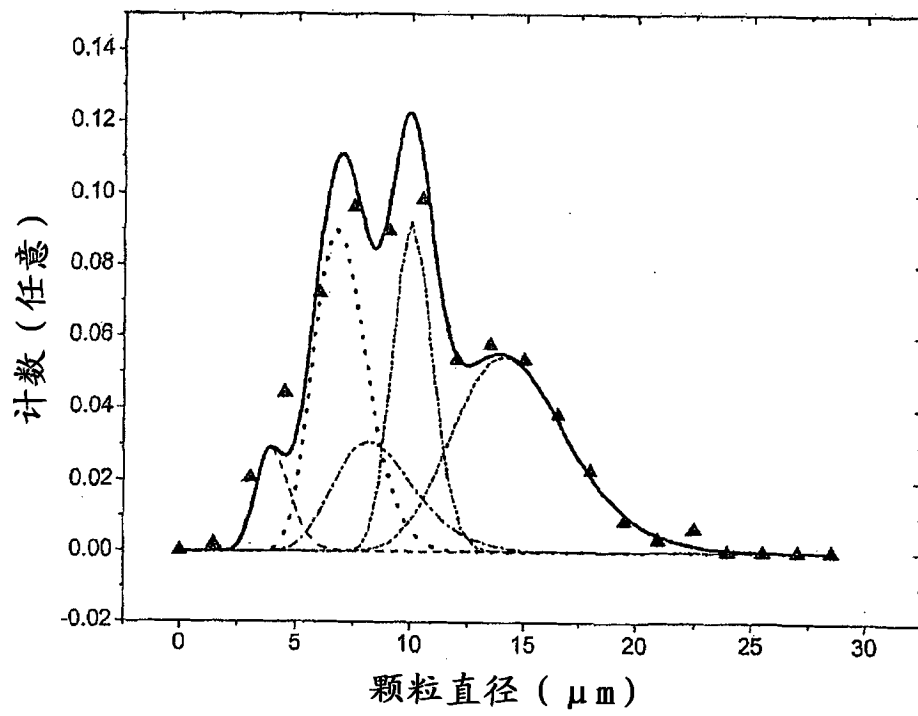


图 9

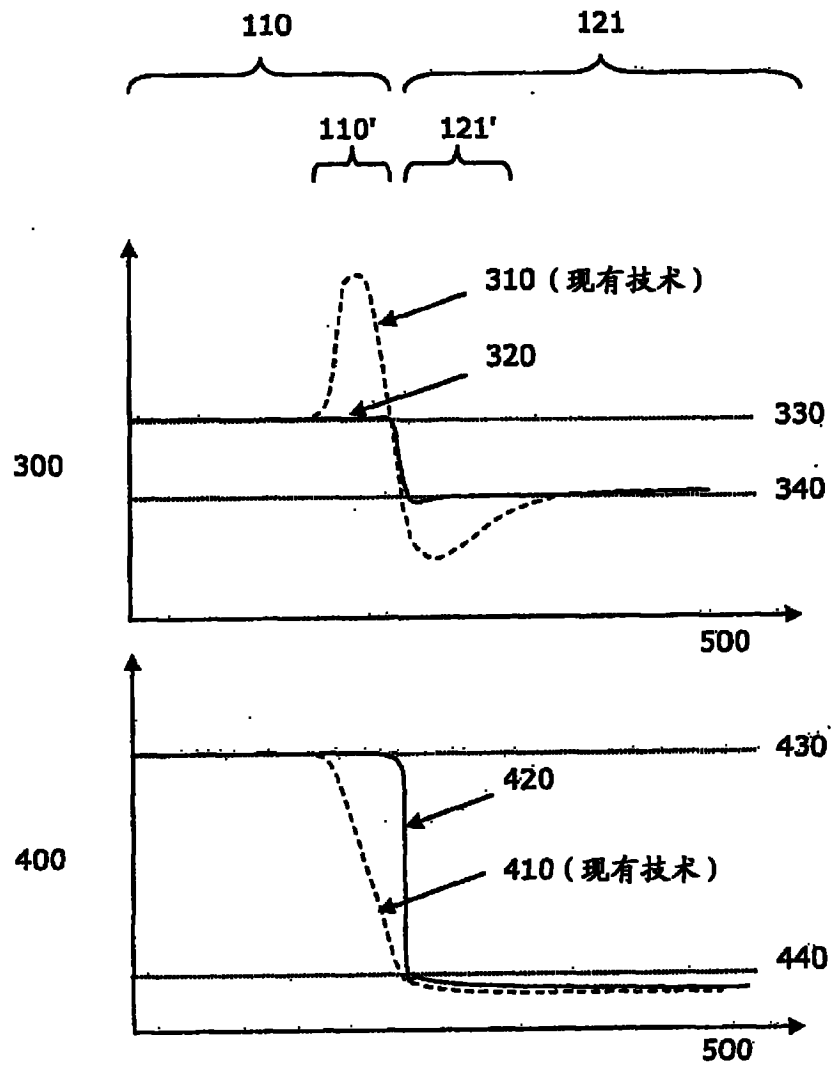


图 10

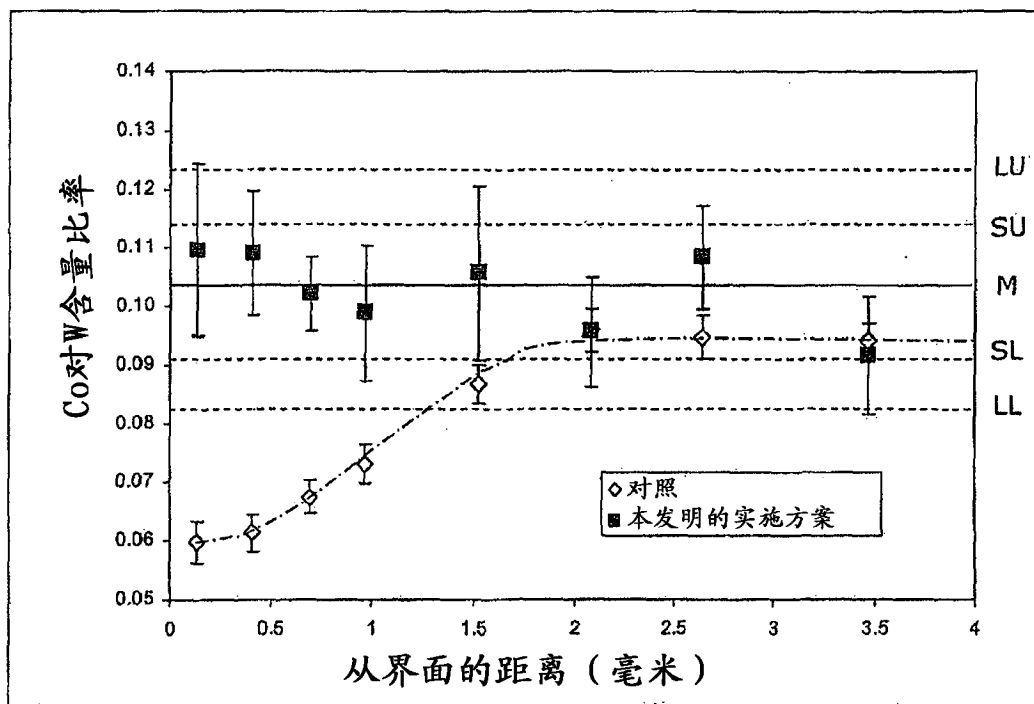


图 11

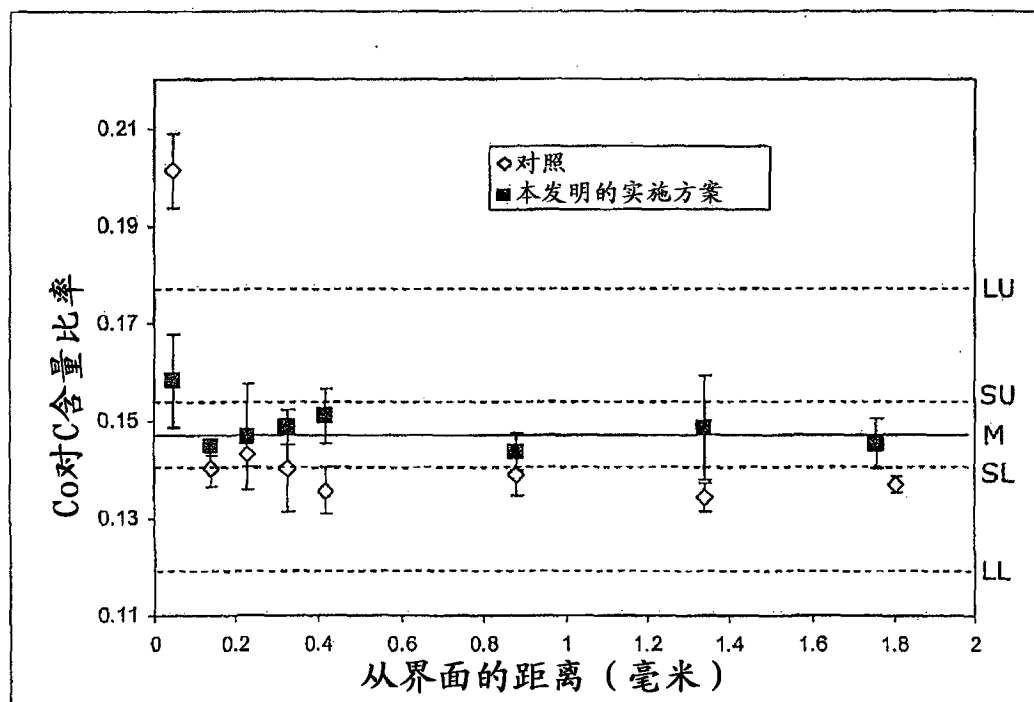


图 12

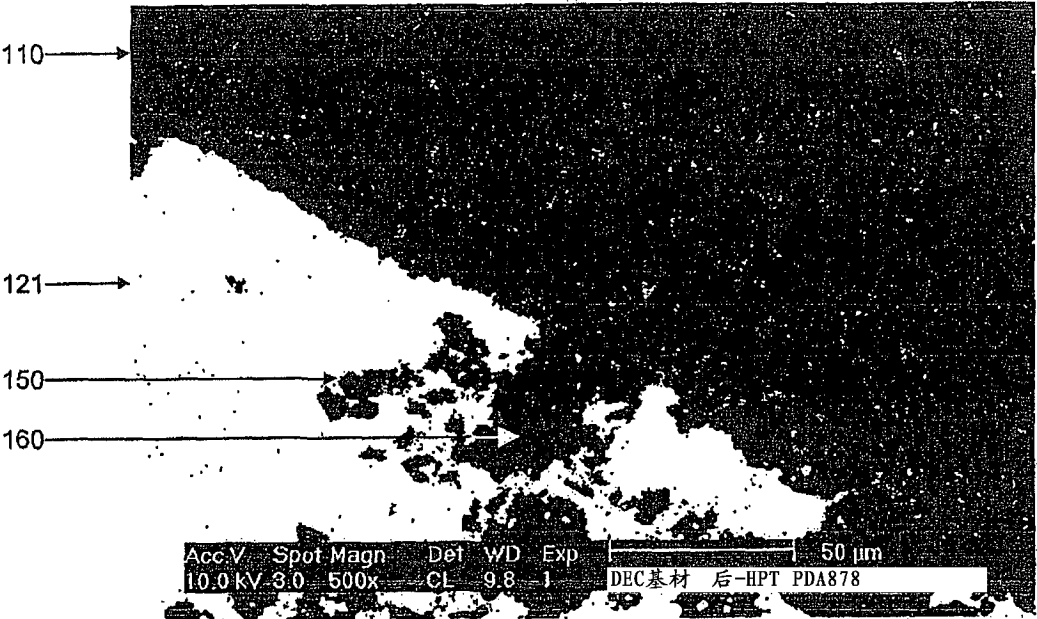


图 13