



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 107820441 B

(45)授权公告日 2019.03.08

(21)申请号 201780001990.2

(22)申请日 2017.04.06

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 107820441 A

(43)申请公布日 2018.03.20

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2017.12.12

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2017/014364 2017.04.06

(73)专利权人 大岛龙司
地址 日本东京都
专利权人 崔祥仁

(72)发明人 大岛龙司 崔祥仁

(74)专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事
务所(普通合伙) 11277

代理人 刘新宇 李茂家

(51)Int.Cl.
B01J 3/06(2006.01)

(56)对比文件
CN 108118234 A, 2018.06.05, 说明书第56-
69段, 附图1-3.

CN 1905992 A, 2007.01.31, 全文.

CN 104941520 A, 2015.09.30, 全文.

CN 103883257 A, 2014.06.25, 全文.

审查员 邹帅

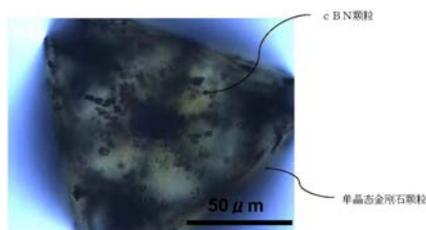
权利要求书1页 说明书8页 附图3页

(54)发明名称

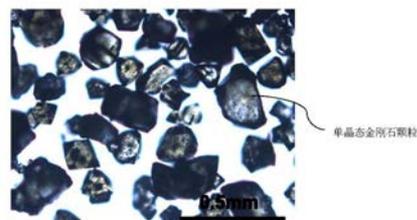
含立方晶氮化硼颗粒的单晶态金刚石颗粒、
及其制造方法

(57)摘要

提供热稳定性优异的单晶态金刚石颗粒。单晶态金刚石颗粒含有立方晶氮化硼颗粒。优选的是,立方晶氮化硼颗粒存在于含立方晶氮化硼颗粒的单晶态金刚石颗粒的内部和/或表面,单晶态金刚石颗粒的平均粒径为 $500\mu\text{m}$ 以下,立方晶氮化硼颗粒的平均粒径为 $0.05\sim 100\mu\text{m}$ 。



(a)



(b)

1. 一种含立方晶氮化硼颗粒的单晶态金刚石颗粒,其含有立方晶氮化硼颗粒,其中,所述立方晶氮化硼颗粒的平均粒径为 $0.05\sim 100\mu\text{m}$ 。
2. 根据权利要求1所述的含立方晶氮化硼颗粒的单晶态金刚石颗粒,其中,所述立方晶氮化硼颗粒存在于所述含立方晶氮化硼颗粒的单晶态金刚石颗粒的内部和/或表面。
3. 根据权利要求1或2所述的含立方晶氮化硼颗粒的单晶态金刚石颗粒,其中,所述单晶态金刚石颗粒的平均粒径为 $500\mu\text{m}$ 以下。
4. 一种含立方晶氮化硼颗粒的单晶态金刚石颗粒的制造方法,其特征在于,其为使用了高温高压法的权利要求1~3中任一项所述的含立方晶氮化硼颗粒的单晶态金刚石颗粒的制造方法,所述制造方法具备如下工序:
 - 混合工序,将石墨和/或非金刚石碳、催化剂金属和/或溶剂金属、以及立方晶氮化硼颗粒进行混合;
 - 成形工序,将通过所述混合工序而混合的混合粉末进行成形;
 - 将所述成形工序中得到的起始原料导入超高压装置后,在大气压下保持 $60\sim 120$ 秒钟;
 - 第一升压升温工序,使碳的相平衡图中金刚石的热力学稳定区域的压力即最终设定压力及最终设定温度分别为 $5\sim 10\text{GPa}$ 及 $1300\sim 2000^\circ\text{C}$,将通过所述成形工序而成形的成形体以 $20\sim 30$ 秒内从大气压升压至所述最终设定压力的 $20\sim 25\%$,且从室温升温至所述最终设定温度;
 - 第二升压工序,在所述第一升压工序后,以 $30\sim 120$ 秒内升压至所述最终设定压力的 $60\sim 70\%$,然后保持 $60\sim 120$ 秒;
 - 第三升压工序,在第二升压工序后,以 $30\sim 60$ 秒内升压至所述最终设定压力的 $89\sim 90\%$,然后保持 $60\sim 180$ 秒;
 - 第四升压工序,以 $300\sim 600$ 秒内升压至所述最终设定压力即 $5\sim 10\text{GPa}$,然后保持 $300\sim 1200$ 秒;和,
 - 减压冷却工序,在所述第四升压工序后,以 $120\sim 600$ 秒内减压至大气压,且开始冷却。
5. 根据权利要求4所述的含立方晶氮化硼颗粒的单晶态金刚石颗粒的制造方法,其中,所述催化剂金属和/或溶剂金属为含有铁、镍、钴、及锰中的至少1种的合金。

含立方晶氮化硼颗粒的单晶态金刚石颗粒、及其制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及热稳定性优异的含立方晶氮化硼颗粒的单晶态金刚石颗粒、及其制造方法。

背景技术

[0002] 金刚石具有物质上最高的硬度,被广泛用于对超硬合金等各种材料进行研磨的研磨材料、集成电路的切断中使用的磨削材料等。使用了金刚石的研磨材料、磨削材料要求每单位时间的切削材料去除量大、加工面的表面粗糙度小。通常,为了提高磨削精度,使用多晶态的金刚石磨粒。但是,对于多晶态的金刚石磨粒,由于通过使用大量的炸药的动态加压来制造、此外将金刚石颗粒作为起始原料进行烧结来制造,因此制造工序受到制约、也是昂贵的。

[0003] 因此,近年使用了单晶态金刚石的磨粒受到关注。单晶态金刚石有天然金刚石、合成金刚石。天然金刚石其基本为Ia型,且在晶格或晶格间位置具有氮。另外,天然金刚石的杂质的含量、晶体组织的偏差大、品质、性能不稳定。进而,由于天然金刚石根据采掘量而价格发生变动,因此在稳定供给方面留有问題,也昂贵。另一方面,合成金刚石能够稳定供给比天然金刚石具有一定品质的物品。

[0004] 另外,已知通常金刚石无论是天然或者合成,在大气中热稳定性均差。具体而言,金刚石在大气中在600~700℃开始氧化,在900℃左右被烧掉。因此,使用金刚石制造加工用工具或磨削研磨切断磨石(以下,称为“加工用工具”)时,在大气中高温下的煅烧困难。为了制造具有耐久性的工具,要求高温下的耐氧化性。

[0005] 因此,作为抑制在大气中的高温热氧化的方法,例如专利文献1中记载了通过在金刚石合成时掺杂硼来改善高温下的耐氧化性的技术方案。专利文献1中,作为硼源,可列举出非晶态的硼粉末、碳化硼(B₄C)、硼化铁(FeB)合金、金属硼。另外,该文献中还记载了在850℃下的损耗率不足每秒0.25%、在700℃以上的温度下开始损耗。

[0006] 现有技术文献

[0007] 专利文献

[0008] 专利文献1:日本特开2006-502955号公报

[0009] 专利文献2:日本特开2001-170474号公报

发明内容

[0010] 发明要解决的问题

[0011] 如专利文献1中所记载的,掺杂硼的金刚石与未掺杂的金刚石相比,在高温下的耐氧化性优异。

[0012] 但是,专利文献1中记载的进行了硼掺杂的金刚石也有在合成时碳变化为金刚石的同时伴随使碳化硼析出的反应的情况。伴随这样的反应的合成中,如专利文献2中所记载的,有时在金刚石与碳化硼竞争并析出的过程中,金刚石颗粒的颗粒生长受到阻碍,不能得

到期望的金刚石颗粒。另外,以往的含硼金刚石的晶格缺陷显著、与未掺杂金刚石相比颗粒的强度差,因此虽然具有一定程度的自生发刃性,但难以说为充分的加工速度,需要进一步的改善。

[0013] 另外,在磨削研磨切断加工中,同时达成精度高的精加工面和大的加工速度的加工磨粒的要求是通常的。在这样的状况下,最近伴随加工材料的化合物化及复杂化,正在要求加工用工具的高硬度、韧性、耐磨耗、耐热特性,需要将加工用工具制成时的煅烧温度设定为更高的温度、进一步进行硬度化,实现耐磨耗化。

[0014] 专利文献1中记载的硼掺杂金刚石如前所述能够抑制在850℃左右一定程度的氧化,但认为在大气中超过1000℃的情况下难以抑制氧化。为了抑制氧化,也考虑在非活性气氛中进行各种煅烧,但若考虑煅烧装置、制造成本,则在大气中的煅烧不可或缺。

[0015] 这样,由于以往的金刚石颗粒不能应对近年的煅烧温度的高温化,因此强烈希望得到能够提高加工用工具制成时的煅烧温度的金刚石颗粒。

[0016] 本发明的课题在于,提供热稳定性优异的单晶态金刚石颗粒及其制造方法。

[0017] 用于解决问题的方案

[0018] 本发明人等为了提高金刚石的耐氧化性,首先着眼于使与金刚石相比具有同等以上的热稳定性的物质与金刚石共存这点而进行研究。立方晶氮化硼在1300℃左右是热稳定的,具有次于金刚石的HV8600的HV5000这样的高硬度,晶格常数为0.362nm,与金刚石的0.357非常接近。另外,已知立方晶氮化硼为金刚石结构、且能异质外延的物质。

[0019] 此处已知,若在以石墨和催化剂金属为主成分的反应物质中添加作为金刚石晶体的生长核的金刚石颗粒,则核形成变得容易、促进向以石墨为起始原料的金刚石的生长、金刚石晶体的收获量划时代地提高。这样使用晶种使生长颗粒的核形成容易的方法为在化学气相法中频繁使用的技术。

[0020] 因此,本发明人等对具有立方晶氮化硼和金刚石的物质也包括制造方法的观点在内进行反复研究。作为金刚石的合成方法,首先可列举出化学气相法。化学气相法中,将晶格常数与金刚石接近的立方晶氮化硼作为晶种,使金刚石异质外延生长,能够得到金刚石。但是,化学气相法为使金刚石层在立方晶氮化硼层上异质外延生长的方法。由于得到的层呈金刚石层与立方晶氮化硼层的层叠结构,因此不能发挥两者的协同效果,不能使热稳定性得到提高。另外,虽然也必需考虑将得到的层叠体粉碎而得到作为研磨材料的颗粒,但几乎是得到的颗粒为多晶态金刚石的情况,作为研磨材料在工业用及产业用用途所需的大量生产是困难的。

[0021] 本发明人等以工业用或产业用用途为前提,对通过大量且廉价地获得金刚石研磨材料颗粒的高温高压法合成金刚石的方法进行了研究。通常,在利用高温高压法合成金刚石颗粒研磨材料的情况下,催化剂或溶剂中使用的金属化合物或碳化物混入金刚石晶体内,金刚石的强度降低成为问题。通过调整合成温度及合成压力,能合成催化剂或溶剂中使用的金属化合物或碳化物的混入减少了的高品质的金刚石研磨材料,但若得到高品质的金刚石颗粒,则其收获量变少。但是,如前所述,若预先在使用高温高压法的金刚石颗粒的合成时添加金刚石颗粒作为晶种,则核产生变得容易、金刚石颗粒的收获量提高。但是,由于核产生容易,因此金刚石颗粒到处生长,产生双晶、容易形成多晶态。由此,合成单晶态金刚石颗粒研磨材料的情况下,难以想到使用晶种。

[0022] 本发明人等硬是将通常不作为起始原料使用的立方晶氮化硼颗粒作为基于高温高压法的金刚石合成的晶种投入至起始原料中。其结果,意料不到地得到了如下见解:构成所添加的立方晶氮化硼颗粒的硼未作为硼掺杂物而置换金刚石单晶中的晶格位置或向晶格间位置扩散。另外,与此同时,得到如下见解:金刚石颗粒为单晶态,且立方晶氮化硼颗粒以晶体状态残留于单晶态金刚石中。

[0023] 进而,还得到如下见解:即使将立方晶氮化硼颗粒作为晶种,收获量也与将金刚石颗粒作为晶种的情况同样地提高。

[0024] 基于该见解,得到的本发明如下。

[0025] (1) 一种含立方晶氮化硼颗粒的单晶态金刚石颗粒,其含有立方晶氮化硼颗粒。

[0026] (2) 根据上述(1)所述的含立方晶氮化硼颗粒的单晶态金刚石颗粒,其中,立方晶氮化硼颗粒存在于含立方晶氮化硼颗粒的单晶态金刚石颗粒的内部和/或表面。

[0027] (3) 根据上述(1)或上述(2)所述的含立方晶氮化硼颗粒的单晶态金刚石颗粒,其中,单晶态金刚石颗粒的平均粒径为 $500\mu\text{m}$ 以下。

[0028] (4) 根据上述(1)~上述(3)中任一项所述的含立方晶氮化硼颗粒的单晶态金刚石颗粒,其中,立方晶氮化硼颗粒的平均粒径为 $0.05\sim 100\mu\text{m}$ 。

[0029] (5) 一种含立方晶氮化硼颗粒的单晶态金刚石颗粒的制造方法,其特征在于,为使用了高温高压法的含立方晶氮化硼颗粒的单晶态金刚石颗粒的制造方法,其中,通过将石墨和/或非金刚石碳、催化剂金属和/或溶剂金属、以及立方晶氮化硼颗粒暴露于碳的相平衡图中金刚石的热力学稳定区域的压力及温度来合成。

[0030] (6) 根据上述(5)所述的含立方晶氮化硼颗粒的单晶态金刚石颗粒的制造方法,其中,前述催化剂金属和/或溶剂金属为含有铁、镍、钴、及锰中的至少1种的合金。

[0031] (7) 根据上述(5)或上述(6)所述的含立方晶氮化硼颗粒的单晶态金刚石颗粒的制造方法,其中,热力学稳定区域的压力及温度分别为 $5\sim 10\text{GPa}$ 、 $1300\sim 2000^\circ\text{C}$ 。

附图说明

[0032] 图1示出碳的相平衡图。

[0033] 图2为示出制造本发明的含立方晶氮化硼颗粒的单晶态金刚石颗粒时的压力-时间曲线、及温度-时间曲线的图。

[0034] 图3为发明例的金刚石颗粒的光学显微镜照片,图3的(a)是倍率为1000倍的光学显微镜照片,图3的(b)是倍率为100倍的光学显微镜照片。

[0035] 图4为示出未掺杂硼的比较例的金刚石颗粒、掺杂有硼的比较例的金刚石颗粒、及颗粒内含有cBN的发明例的金刚石颗粒的、热重分析结果的图。

具体实施方式

[0036] 以下更详细地对本发明进行说明。

[0037] 1. 含立方晶氮化硼颗粒的单晶态金刚石颗粒

[0038] 本发明的单晶态金刚石颗粒含有立方晶氮化硼颗粒(以下,适宜称为“cBN颗粒”)。本发明的单晶态金刚石颗粒如后所述是通过高温高压法将cBN颗粒作为晶种并使单晶态金刚石生长而得到的。由此,cBN颗粒以原样残留在单晶态金刚石中。另外,由于本发明

的金刚石颗粒为单晶态,因此不存在金刚石的晶界,也几乎不存在双晶。即使含立方晶氮化硼颗粒的单晶态金刚石颗粒以与cBN颗粒的接合面或cBN颗粒自身作为起点而破碎,具有高硬度的单晶态金刚石也成为刃、能够维持每单位时间的加工量、自生发刃性也优异。这样,本发明中,由于单晶态金刚石颗粒含有cBN颗粒,因此可发挥杂质少的高纯度的单晶态金刚石所具有的高硬度与cBN颗粒所具有的热稳定性的协同效果。

[0039] 本发明中,从充分发挥前述的协同效果的观点出发,理想的是cBN颗粒存在于含立方晶氮化硼颗粒的单晶态金刚石颗粒的内部和/或表面,特别理想的是存在于内部及表面。若cBN颗粒存在于单晶态金刚石的内部及表面,则即使是金刚石颗粒因研磨、磨削而摩耗的情况下,cBN颗粒也从内部到表面依次露出,也能够发挥cBN颗粒对在加工点产生的热的热稳定性。本发明中,“内部”表示cBN颗粒内含于单晶态金刚石内。“表面”表示cBN颗粒的一部分露出至单晶态金刚石的表面。

[0040] 对于本发明的含立方晶氮化硼颗粒的单晶态金刚石颗粒,从发挥上述协同效果的观点出发,理想的是相对于含立方晶氮化硼颗粒的单晶态金刚石颗粒的质量含有1~10质量%的cBN颗粒。若为1质量%以上,则cBN的热稳定性容易出现。另一方面,若为10质量%以下,则在金刚石合成时不易产生双晶、变得容易得到单晶颗粒。

[0041] 进而,本发明中,从无论金刚石颗粒从哪一方向摩耗,均使cBN颗粒依次露出至表面的观点出发,理想的是cBN颗粒均匀地分散于单晶态金刚石中。

[0042] 本发明的单晶态金刚石颗粒的平均粒径理想的为500 μm 以下。为500 μm 以下时,由于颗粒不是过大,因此可用于广泛的用途。对下限没有特别限定,从确保一定以上的磨削量的观点出发,理想的为0.25 μm 以上。

[0043] 需要说明的是,合成后的金刚石颗粒大的情况下,为了得到期望的粒径,也可以使用将本发明的金刚石颗粒粉碎、调整了粒径的粉碎粉颗粒。本发明的含立方晶氮化硼颗粒的单晶态金刚石颗粒由于cBN颗粒以一定程度均匀地分散于单晶态金刚石中,因此即使是粉碎颗粒也能够维持热稳定性。

[0044] 本发明的单晶态金刚石颗粒含有cBN颗粒。cBN的晶格常数为0.362nm,与金刚石的0.357非常接近,cBN在基于高温高压法的金刚石合成中作为晶种而起作用。另外,cBN在1300 $^{\circ}\text{C}$ 左右是热稳定的,即使提高制作磨石时的烧结温度,也能够抑制金刚石颗粒的氧化所导致的烧掉。进而,由于cBN表现出次于金刚石的HV8600的HV5000的硬度,因此在同一单晶颗粒内产生硬度差。该硬度差为单晶态金刚石与cBN颗粒的界面成为颗粒自身破碎的起点的主要因素。另外,硬度差不仅能够防止加工时的磨粒的压碎,而且也是加工时的自生发刃的起点、磨削研磨切断时的切削刃的产生的主要因素。结果引起切削刃的增大即每单位时间的加工量的增大。

[0045] 本发明中,为了发挥含有cBN的效果,以杂质程度的量含有cBN的程度不能发挥、需要以颗粒形式存在的程度的量含有cBN。另一方面,为了维持作为金刚石颗粒的性质,需要使cBN颗粒的粒径在适当的范围而不过大。本发明中,cBN颗粒的平均粒径理想的是0.05~100 μm 、更理想的是0.1~50 μm 。

[0046] 本发明中,平均粒径如下。对于平均粒径为0.25 μm 以上的颗粒,将激光衍射散射方式的粒度分布测定机(例如,Malvern Instruments公司制、型号:Mastersizer2000、MicrotracBEL Corp.制、型号:MicrotracMT3000等)的体积平均径D50值作为平均粒径。另

一方面,对于平均粒径为 $0.25\mu\text{m}$ 以下的颗粒,由于通过激光衍射散射方式的测定困难,因此将动态光散射方式或离心沉降式的粒度分布测定机(例如, MicrotracBEL Corp.制、型号 MicrotracUPA、NanotraccUPA-EX等)的体积平均径D50值作为平均粒径。

[0047] 2.含立方晶氮化硼颗粒的单晶态金刚石颗粒的制造方法

[0048] 对于本发明的含立方晶氮化硼颗粒的单晶态金刚石颗粒的制造方法,通过用高温高压法,将石墨和/或非金刚石碳、催化剂金属和/或溶剂金属、以及立方晶氮化硼颗粒暴露于碳的相平衡图中金刚石的热力学稳定的区域的压力及温度来合成。

[0049] 本发明的制造方法是通过硬是将在高温高压法中作为杂质处理且避免向金刚石混入的cBN以颗粒形式投入至金刚石合成的起始原料中来完成的,在单晶态金刚石的制造中是划时代的方法。

[0050] 需要说明的是,作为现有技术,存在将金刚石颗粒和cBN烧结而成的烧结材料,但得到的为单晶态的金刚石与cBN的复合体,与本发明的金刚石颗粒相比,其组织不同。对于该复合体,结合中使用的金属向晶界混入所导致的强度降低显著。由此,即使发生加工时的自生发刃,成为刃的复合体的强度也低、加工量也未增加。

[0051] 另外,由于在烧结时cBN颗粒未分散于金刚石晶体中,因此不能如本发明那样发挥金刚石颗粒与cBN颗粒的协同效果。进而,化学气相法如前所述,在单晶态金刚石颗粒中不能含有cBN颗粒。因此,为了制造含有cBN颗粒的单晶态金刚石颗粒,高温高压法是最优的。

[0052] 本发明的制造方法为(1)将具有石墨、cBN颗粒、及催化剂金属的起始原料混合的工序、(2)对混合原料进行压制从而成形为规定形状的工序、(3)将压制后的成形体暴露于规定的压力及温度的条件下而进行合成的工序。以下对它们进行详细叙述。

[0053] (1)将具有石墨、cBN颗粒、及催化剂金属的起始原料混合的工序

[0054] 本发明的制造方法中使用的石墨理想的是杂质浓度不足30ppm、平均粒径为100目(开口: $127\mu\text{m}$)以下,cBN颗粒也同样。若比此大,则石墨的重结晶化及催化剂金属的熔融花费时间,而且温度曲线及压力曲线变复杂。

[0055] 本发明的制造方法中使用的催化剂金属理想的是含有铁、镍、钴、及锰中的至少1种的混合物或合金。对于混合物或合金的组成,为了提高从石墨向金刚石的转化效率,理想的是Ni:25~30重量%、Co:3~5重量%、Mn:3~5重量%、及余量为Fe及不可避免的杂质。平均粒径与石墨同等程度为宜。需要说明的是,“混合物”表示将各元素的金属(粉末)混合而成者、或将2种以上元素的合金(粉末)混合而成者。

[0056] 对于石墨与催化剂金属及cBN颗粒的混合比,从由石墨向金刚石的转化时的体积收缩带来的压力衰减的观点出发,理想的是(石墨粉末):(催化剂金属+cBN颗粒)=11:8~11。从核产生密度的观点出发,催化剂金属与cBN颗粒的混合比理想的是(催化剂金属):(cBN颗粒)=99:1~90:10。

[0057] 将在上述范围中称量的起始原料混合。混合方法为通常的方法为宜。例如,理想的是将上述起始原料投入至粉体混合机中,在250~300MPa的减压下混合30分钟以上。由此,得到100目(开口: $149\mu\text{m}$)以下的混合粉末。

[0058] (2)对混合粉末进行压制而成形为规定形状的工序

[0059] 用通常使用的压制机将上述混合粉末在220~280MPa的加压力下保持3~10秒钟,得到期望的圆柱状原料。

[0060] 将该圆柱状原料塞进叶蜡石制的压力介质容器,作为起始原料。

[0061] (3) 将压制后的成形体暴露于规定的压力及温度而进行合成的工序

[0062] 将上述工序中得到的起始原料导入至超高压装置,按照规定的压力曲线及温度曲线进行金刚石的合成。对于压力曲线及温度曲线,设定为在图1所示的碳的相平衡图中,最终金刚石热力学稳定的区域的压力及温度。另外,两曲线没有特别限定,但理想的是在考虑到起始原料的温度及压力的均匀化、石墨的重结晶化、催化剂金属的熔融和石墨的润湿、及核产生、颗粒生长后决定各种条件并以多阶段进行操作。例如为图2所示那样的压力及温度操作。

[0063] 作为压力曲线的一例,首先,将起始原料导入超高压装置后,在大气压下保持60~120秒钟。接着,以20~30秒升压至最终设定压力的20~25%、进而以30~120秒升压至最终设定压力的60~70%、保持60~120秒钟。接着,以30~60秒升压至最终设定压力的80~90%、保持60~180秒钟。接着,用300~600秒钟加压直至作为最终设定压力的5~10GPa、优选5.5~6.3GPa,并保持300~1200秒钟。最后以120~600秒减压至大气压。

[0064] 作为温度曲线的一例,首先,将起始原料导入超高压装置后,在室温~200℃下保持60~120秒钟。接着,将升温速度设定为25~60℃/秒,从室温升温至1300~2000℃、优选1350~1550℃的初始温度区域,保持30~120秒钟。接着,在10秒以内从初始温度起降低至低4~7%的温度,在该温度区域中保持30~120秒钟。然后,用700~1200秒进而降低至低2.5~3.5%的温度,在该温度区域保持240~1200秒钟。最后,在300秒以内开始冷却至室温。

[0065] 另外,对于压力与温度的时机,从由升温带来的催化剂金属的熔融及石墨的重结晶化的观点出发,理想的是在升压至最大加压力的20~22%的同时升温至最高温度,升压至最大加压力后,在减压开始的同时或减压开始后且减压完了前开始冷却,理想的是升压至最大加压力,以300~1200秒石墨充分转化为金刚石后,为了防止从金刚石向石墨的再转化,也在减压完了前或减压开始的同时开始冷却。

[0066] 通过在上述那样的条件下将起始原料原暴露于高温高压,能够制造含有cBN颗粒的单晶金刚石。

[0067] [实施例]

[0068] 1. 发明例的金刚石颗粒的制作

[0069] 首先,准备微细石墨粉末、及体积平均粒径D50值为3.5 μ m的cBN粉末与Fe系合金催化剂金属粉末(Ni:28重量%、Co:5重量%、Mn:3重量%、余量为Fe及不可避免的杂质)的混合粉末(cBN颗粒:Fe系合金催化剂金属粉末=97:3)且微细石墨粉末和混合粉末为400目以下的粉末。石墨粉末与混合粉末的混合比为(石墨粉末):(cBN颗粒与Fe系合金催化剂粉末的混合粉末)=11:9。

[0070] 将其作为起始原料投入至粉体混合机,在280MPa的减压下混合120分钟,得到100目以下的微细的混合粉末。

[0071] 然后,将混合粉末投入至压制模具内,在230MPa、25℃、5秒钟的条件下进行加压成形,制作 $\phi 55\text{mm} \times 43\text{mm}$ 的圆柱状原料。将得到的圆柱状原料塞入至75mm³的叶蜡石制的压力介质容器,作为起始原料。

[0072] 将压力及温度设定为6.2GPa、1350℃,将起始原料导入至中国制立方压砧(cubic

anvil)型超高压装置并暴露于金刚石稳定区域。

[0073] 压力曲线如图2所示。具体而言,将起始原料设置于超高压装置,在大气压下保持90秒钟。接着,以30秒升压至设定压力的20%即1.24GPa、进而以60秒升压至65%即4.0GPa并保持60秒钟。接着,以30秒升压至设定压力的85%即5.3GPa并保持120秒钟。进而以600秒升压至设定压力即6.2GPa并保持300秒钟。最后以180秒减压至大气压。

[0074] 另外,温度曲线如图2所示。具体而言,将起始原料设置于超高压装置,在150℃下保持90秒钟。将初始温度设定为高8%的1450℃,以52℃/秒的升温速度从150℃以约25秒升温至1450℃并保持90秒钟。接着,在10秒以内将温度降低至低4%的1390℃并保持60秒钟。然后,以720秒进而将温度降低至低3%的1350℃并保持300秒钟后,开始冷却。

[0075] 对于压力与温度的时机,在几乎与升压至1.24GPa同时升温至1450℃,升压至6.2GPa时的温度为1350℃,在300秒后开始冷却。

[0076] 2.作为比较例的含硼金刚石颗粒的制作

[0077] 上述“1.”中,使用硼粉末代替cBN颗粒,除此以外,通过与上述“1.”同样的方法进行制作。

[0078] 3.作为比较例的未掺杂金刚石颗粒的制作

[0079] 上述“1.”中,不投入cBN颗粒,除此以外,通过与上述“1.”同样的方法进行制作。

[0080] 4.评价

[0081] (1)冲击强度

[0082] 进行基于由球磨机冲击破碎性试验得到的破碎值(Toughness Index(Ti)值)的评价。在内径12.5mm、深度25mm的圆筒状的钢胶囊中,封入预先分完尺寸的试样2ct(400mg)和直径8mm重量2g的钢球1个。将封入后的钢胶囊用RETEK公司制Friability tester进行2分钟2830次摇动,将试样粉碎。对于摇动后的试样,算出试样整体的质量相对于经粉碎的试样的质量的比率并以100分率表示。

[0083] 将结果示于表1。

[0084] (1)热稳定性

[0085] 使用热重分析装置(Rigaku公司制、型号:Thermo plus EV02),测定在大气气氛下、在10℃/分钟条件下从室温升温至1300℃时的样品重量的减少率。

[0086] 将结果示于图4。

[0087] (2)金刚石颗粒的平均粒径

[0088] 得到的金刚石颗粒通过基于JIS B 4130(1998)的筛分法来进行尺寸筛分。

[0089] (3)金刚石颗粒中的cBN颗粒的平均粒径、个数

[0090] 由于作为起始原料使用的cBN颗粒的平均粒径为30μm以下,因此基于JIS B 4130(1998)筛分法的粒度测定是困难的。因此,使用粉体粒径测定中通常使用的激光衍射式粒度分布测定机(Malvern Instruments公司制、型号:Mastersizer2000)测定平均粒径。对于掺入至金刚石晶体内的cBN颗粒,在光学显微镜下以微米级量取尺寸,确认了与使用的平均粒径几乎没有差异。由于难以对掺入至晶体内的个数进行计数,因此目视确认均匀性。

[0091] [表1]

测定试样	尺寸 60/80 (平均粒径 : 181 μm)
[0092] 含cBN颗粒的单晶金刚石 (发明例)	59.97
含硼金刚石 (比较例)	37.02
未掺杂 (比较例)	12.47

[0093] 由表1可明确,发明例的金刚石颗粒得到了冲击强度低于比较例的金刚石颗粒的结果。这是因为,在发明例的金刚石颗粒中,颗粒中的金刚石与cBN的晶界成为起点,破碎性比未掺杂金刚石、含硼金刚石提高了。换言之,可以说发明例由破碎带来的自生发刃性优异。

[0094] 图3为发明例的金刚石颗粒的光学显微镜照片,图3的(a)是倍率为1000倍的光学显微镜照片,图3的(b)是倍率为100倍的光学显微镜照片。

[0095] 由图3明确可知,cBN颗粒大致均匀分散于单晶金刚石颗粒的内部。另外,对于cBN颗粒的平均粒径,以微米级量取尺寸后为3.5 μm 左右,与预先测定的作为体积平均粒径D50值的3.5 μm 相同。另外,根据图3的彩色照片确认了,金刚石颗粒的颜色与在高温高压合成金刚石合成中常看见的未掺杂金刚石特有的黄色相比带有绿色,进而通过cBN颗粒的赭色的混和,为深绿色。由此明确了,本实施例的单晶金刚石颗粒不具有硼掺杂金刚石特有的蓝色~蓝黑色的晶体。

[0096] 图4为示出未掺杂硼的比较例的金刚石颗粒、掺杂有硼的比较例的金刚石颗粒、及颗粒内含有cBN颗粒的发明例的金刚石颗粒的、热重分析结果的图。由图4明确可知,未掺杂硼的比较例的未掺杂金刚石颗粒从700 $^{\circ}\text{C}$ 左右重量开始减少,在900 $^{\circ}\text{C}$ 左右全部烧掉。另外,掺杂硼的比较例的金刚石颗粒在800 $^{\circ}\text{C}$ 左右重量开始减少,在1000 $^{\circ}\text{C}$ 减少了20%左右。另一方面,含有cBN的发明例的金刚石颗粒在900 $^{\circ}\text{C}$ 左右重量开始减少,即使在1000 $^{\circ}\text{C}$ 重量减少也不足5%,显示出了高的热稳定性。

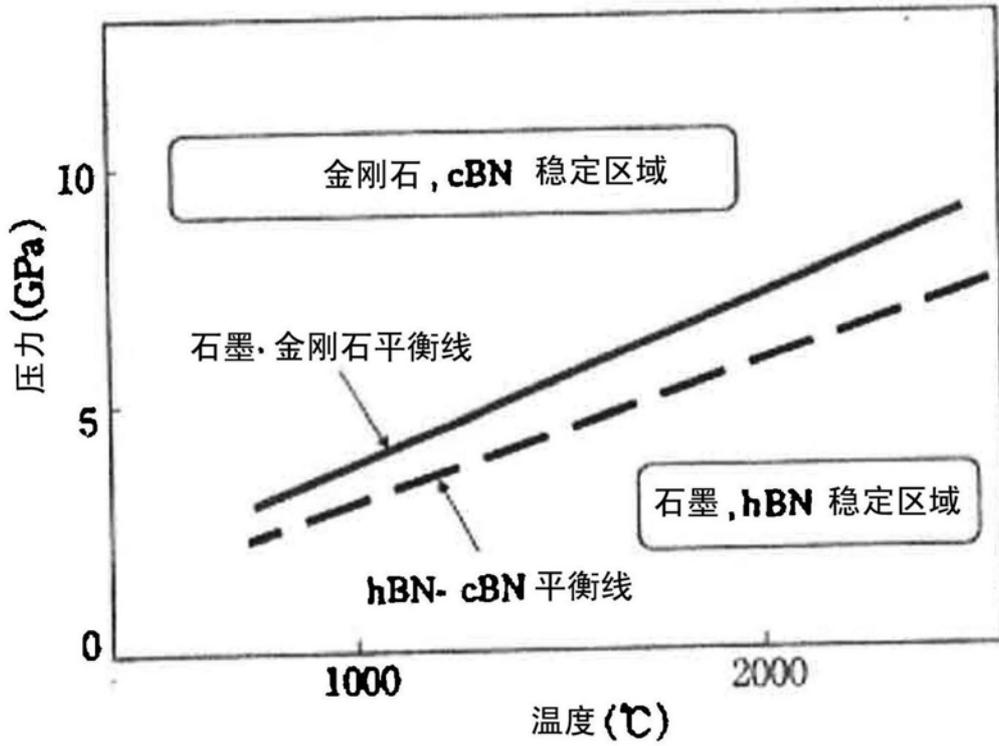
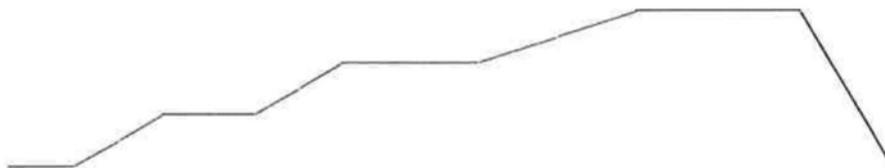


图1

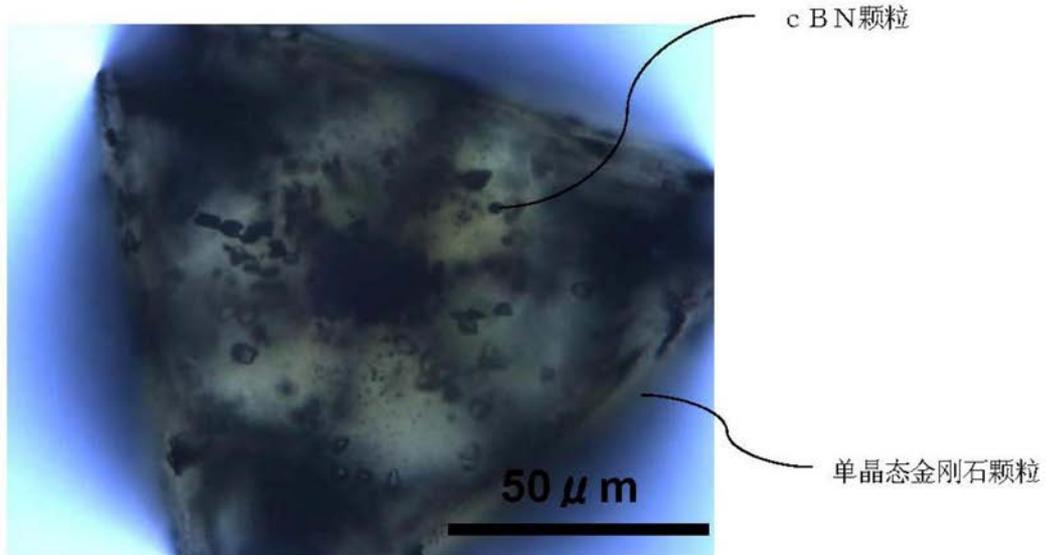
压力曲线										
经过时间 [秒]	90	120	180	240	270	390	990	1290	1470	
实施时间 [秒]	90	30	60	60	30	120	600	300	180	
实施内容	保持	升压	升压	保持	升压	保持	升压	保持	减压	
压力[Gpa]		1.24	4.00	4.00	5.30	5.30	6.20	6.20		



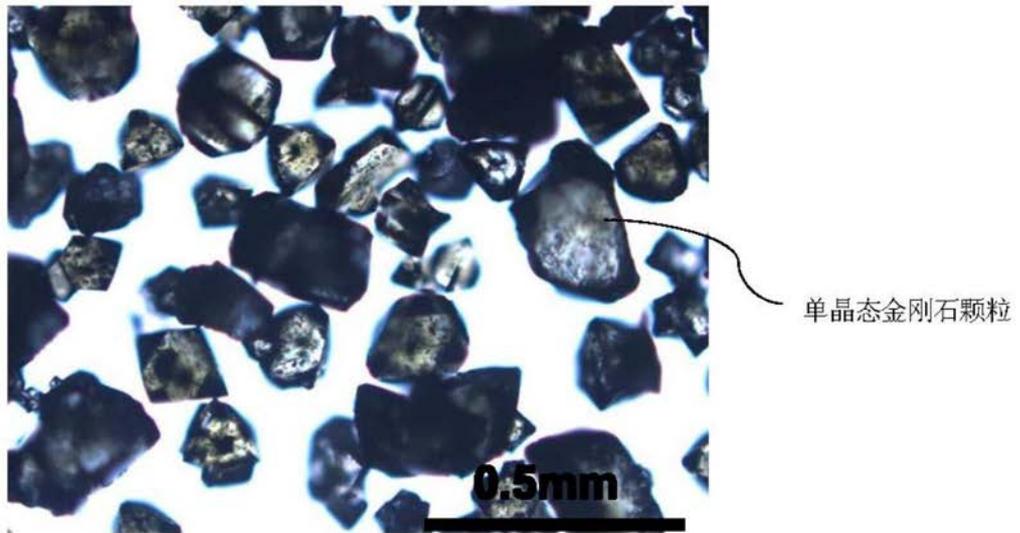
温度曲线										
经过时间 [秒]	90	115	205	215	275		995	1295	1470	
实施时间 [秒]	90	25	90	10	60	720	300			
实施内容	保持	升温	保持	降温	保持	降温	保持	降温		
温度 [°C]		1450	1450	1390	1390	1350	1350			



图2



(a)



(b)

图3

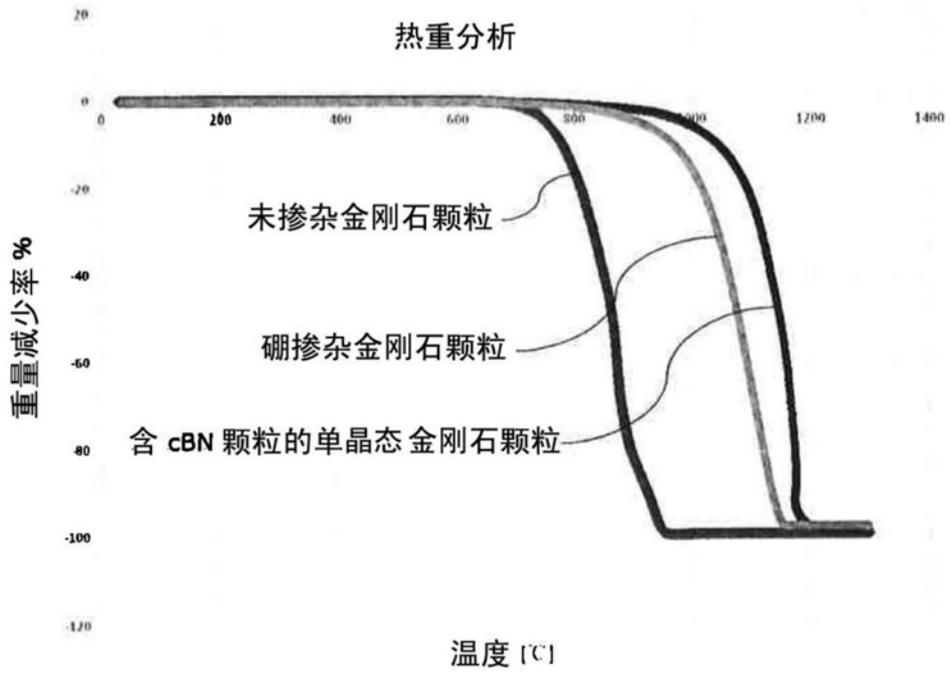


图4