

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2017年8月17日 (17.08.2017)



(10) 国际公布号
WO 2017/136972 A1

- (51) 国际专利分类号:
C23C 28/00 (2006.01) C23C 16/27 (2006.01)
C23C 14/16 (2006.01) B23B 27/14 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2016/075362
- (22) 国际申请日: 2016年3月2日 (02.03.2016)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
201610083495.8 2016年2月11日 (11.02.2016) CN
- (71) 申请人: 广东工业大学 (GUANGDONG UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) [CN/CN]; 中国广东省广州市番禺区大学城外环西路 100 号伍尚华, Guangdong 510006 (CN)。
- (72) 发明人: 伍尚华 (WU, Shanghua); 中国广东省广州市番禺区大学城外环西路 100 号, Guangdong 510006 (CN)。 陈健 (CHEN, Jian); 中国广东省广州市番禺区大学城外环西路 100 号, Guangdong 510006 (CN)。 邓欣 (DENG, Xin); 中国广东省广州市番禺区大学城外环西路 100 号, Guangdong 510006 (CN)。 刘伟 (LIU, Wei); 中国广东省广州市番禺区大学城

外环西路 100 号, Guangdong 510006 (CN)。 刘汝德 (LIU, Rude); 中国广东省广州市番禺区大学城外环西路 100 号, Guangdong 510006 (CN)。 陈少华 (CHEN, Shaohua); 中国广东省广州市番禺区大学城外环西路 100 号, Guangdong 510006 (CN)。

- (74) 代理人: 北京科亿知识产权代理事务所 (普通合伙) (BEIJING KEYI INTELLECTUAL PROPERTY FIRM); 中国北京市海淀区蓟门里和景园 1-2-502 号赵蕊红, Beijing 100088 (CN)。
- (81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。
- (84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ,

[见续页]

(54) Title: DIAMOND COMPOSITE COATING, GRADED STRUCTURE ULTRAFINE HARD ALLOY CUTTING TOOL WITH THE COMPOSITE COATING, AND METHOD FOR MANUFACTURING SAME

(54) 发明名称: 金刚石复合涂层、具有该复合涂层的梯度超细硬质合金刀具及其制备方法

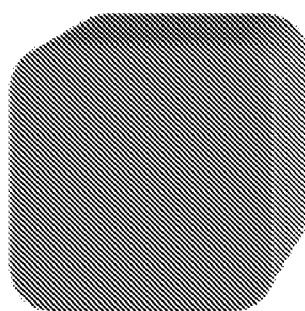


图 1

(57) Abstract: A diamond composite coating, a graded structure ultrafine hard alloy cutting tool with the diamond composite coating, and a method for manufacturing same. The alloy cutting tool comprises a cutting tool base body and the diamond composite coating. The cutting tool base body is provided with a normal organization layer, a cobalt-rich transition layer, and a cobalt-poor cube-rich phase layer. The diamond composite coating comprises a Ti-Al-Si-Cr alloy layer as a transition layer and a diamond layer as a functional layer. The cutting tool base body of the graded structure ultrafine hard alloy cutting tool with the diamond composite coating disclosed in the invention exhibits good adhesion to the diamond composite coating. The entire cutting tool has good resistance against abrasion and high temperature, high strength and excellent shock resistance. The diamond composite coating has good adhesion with the cutting tool base body, good layer-to-layer adhesion within the composite coating, and good resistance against high temperatures, corrosion, and abrasion.

(57) 摘要:

[见续页]



WO 2017/136972 A1



BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

- 关于申请人有权申请并被授予专利(细则 4.17(ii))
- 发明人资格(细则 4.17(iv))

本国际公布:

- 包括国际检索报告(条约第 21 条(3))。

根据细则 4.17 的声明:

- 关于发明人身份(细则 4.17(i))

一种金刚石复合涂层、具有金刚石复合涂层的梯度超细硬质合金刀具及其制备方法。合金刀具由刀具基体和金刚石复合涂层构成。刀具基体设置有正常组织层、富钴过渡层和贫钴富立方相层。金刚石复合涂层包括作为过渡层的 Ti-Al-Si-Cr 合金层和作为功能层的金刚石层。该金刚石复合涂层的梯度超细硬质合金刀具，其刀具基体与金刚石复合涂层结合性好，整体刀具具有良好的耐磨耐温性能，强度高、抗冲击性能优良。金刚石复合涂层，其与刀具基体结合性良好，复合涂层的涂层之间附着力良好，其耐高温性、耐腐蚀性、耐磨性好。

金刚石复合涂层、具有该复合涂层的梯度超细硬质合金刀具及其制备方法技术领域

本发明涉及硬质合金刀具技术领域，特别是涉及一种金刚石复合涂层、具有该复合涂层的梯度超细硬质合金刀具及其制备方法。

背景技术

硬质合金刀具在加工过程中承受极大的机械负荷和热负荷，极易产生磨损，从而影响其使用寿命，因此，对刀具材料进行表面改性，提高其表面性能，这对提高刀具材料的使用寿命具有重要的意义。

在硬质合金表面涂上薄层的 TiN、TiN、TiCN 或 Al₂O₃ 等高硬度耐磨材料，可提高刀具的耐磨性同时保持基体良好的韧性，可显著改善刀具材料的工作性能和使用寿命。然而涂层基本上为硬脆材料，并且和硬质合金基体材料热膨胀系数不同，在涂层与基体之间的界面存在应力集中现象，通常裂纹容易在涂层表面产生并向合金内部扩散导致材料失效。

金刚石虽然具有高硬度、高导热率、低摩擦系数、化学稳定性好等特点，但是由于金刚石涂层与硬质合金之间的结合力无法有效解决，限制了金刚石涂层在硬质合金刀具方面的应用。

因此，针对现有技术不足，提供一种适用于硬质合金刀具表面性能增强的金刚石复合涂层、具有该复合涂层的梯度超细硬质合金刀具及其制备方法以克服现有技术不足甚为必要。

发明内容

本发明的目的之一在于提供一种具有金刚石复合涂层的梯度超细硬质合金刀具及其制备方法，金刚石复合涂层与刀具基体结合性良好，刀具耐磨耐温性好，强度高，抗冲击性能优良。

本发明的另一目的在于避免现有技术的不足之处而提供一种金刚石复合涂层及其制备方法，金刚石复合涂层与刀具基体结合性良好，具有该涂层的刀具耐磨耐温性好，强度高，抗冲击性能优良。

本发明的上述目的通过如下技术手段实现。

提供一种具有金刚石复合涂层的梯度超细硬质合金刀具，由刀具基体和设置于刀具基体上的金刚石复合涂层构成；

所述刀具基体包括正常组织层、富钴过渡层和贫钴富立方相层，所述正常组织层、富钴过渡层和贫钴富立方相层按照从内而外的顺序依次排列；

所述金刚石复合涂层包括用于沉积于贫钴富立方相层表面作为过渡层的 Ti-Al-Si-Cr 合金层和沉积于过渡层上作为功能层的金刚石层。

上所述刀具基体中钴的含量为 5-15wt. %；

所述正常组织层为超细硬质合金，WC 晶粒尺寸为 1-10000nm；

所述正常组织层的厚度大于 2mm，所述富钴过渡层的厚度为 20-100 微米；所述贫钴富立方相层的厚度为 20-50 微米；

所述 Ti-Al-Si-Cr 合金层的厚度为 2-3 微米，所述金刚石层的厚度为

15-20 微米。

上述刀具基体中钴的含量为 8-12wt.%；所述正常组织层的 WC 晶粒尺寸为 1nm-400nm；所述 Ti-Al-Si-Cr 合金层通过物理气相沉积法制备，所述金刚石层通过化学气相沉积法制备。

上述 Ti-Al-Si-Cr 合金层的具体制备方法如下，

(1.1) 准备 Ti-Al-Si-Cr 合金靶材

(1.2) 物理气相沉积方法镀膜

把经超声波清洗的硬质合金刀具基体放入 PVD 设备的真空室，抽真空达到 0.5×10^{-1} - 1.5×10^{-1} Pa 时，开启电弧源，进行离子轰击，清洗硬质合金刀具基体表面 2-5 分钟；

然后在轰击偏压 200-300V、弧电源 50-90A 的条件下，镀膜 20-60 分钟；

然后关闭弧电源，使真空室缓慢冷却，1-2 小时后取出样品；此时，硬质合金刀具基体贫的钴富立方相层表面镀制了一层厚度为 2-3 微米的 Ti-Al-Si-Cr 合金层；

表面沉积了 Ti-Al-Si-Cr 合金层的硬质合金刀具基体经丙酮清洗干燥后，放入化学气相沉积金设备中制备金刚石层，制备金刚石层的具体方法如下，

(2.1) 把镀有 Ti-Al-Si-Cr 合金层的硬质合金刀具基体放入化学气相沉积设备的真空室，使刀具基体距离电阻丝 2mm-6mm；

(2.2) 打开冷却水系统，先抽真空到 8-15 托，然后打开热丝电源，缓慢加电流，电流达到 500-650A 时，打开氢气质量流量计，流量为 900-1000SDDM；

(2.3) 3 分钟后打开甲烷质量流量计，流量为 100-300SDDM，1.5-3 小时后减小电流，关闭甲烷流量计，15-30 分钟后电流为零，此时关闭氢气流量计，保持冷却系统正常运转；

(2.4) 1-1.5 小时后关闭冷却系统，打开真空室门，取出整体刀具，此时，Ti-Al-Si-Cr 合金层表面镀有一层厚度为 15-20 微米的金刚石层。

进一步的，上述 Ti-Al-Si-Cr 合金层的具体制备方法如下，

(1.1) Ti-Al-Si-Cr 合金靶材的制备

采用纯度 99.99% 的高纯海绵钛、纯度 99.99% 的高纯铝、纯度 99.99% 的高纯硅、99.99% 的高纯铬作为原料，以重量百分比计：Ti 占 70-80%、Al 占 5-10%、Si 占 5-10%、Cr 占 10-20% 的比例进行真空冶炼得到合金锭，然后将合金锭加工成直径 120mm、长 200mm 的柱形靶材作为 Ti-Al-Si-Cr 合金靶材；

(1.2) 物理气相沉积方法镀膜

把经超声波清洗的硬质合金刀具基体放入 PVD 设备的真空室，抽真空达到 1×10^{-1} Pa 时，开启电弧源，进行离子轰击，清洗硬质合金刀具基体表面 3 分钟；

然后在轰击偏压 250V、弧电源 60A 的条件下，镀膜 30-40 分钟；

然后关闭弧电源，使真空室缓慢冷却，1.5 小时后取出样品；此时，刀具基体的贫钴富立方相层表面镀制了一层厚度为 2-3 微米的 Ti-Al-Si-Cr 合金层；

表面沉积了 Ti-Al-Si-Cr 合金层的硬质合金刀具基体经丙酮清洗干燥后，放入化学气相沉积金设备中制备金刚石生层，制备金刚石层的具体方法如下，

(2.1) 把镀有 Ti-Al-Si-Cr 合金层的硬质合金刀具基体放入化学气相沉积设备的真空室，使刀具基体距离电阻丝 3mm-4mm；

(2.2) 打开冷却水系统，先抽真空到 10 托，然后打开热丝电源，缓慢加电流，电流达到 600A 时，打开氢气质量流量计，流量为 900-1000SDDM；

(2.3) 3 分钟后打开甲烷质量流量计，流量为 150-200SDDM，2 小时后减小电流，关闭甲烷流量计，20 分钟后电流为零，此时关闭氢气流量计，保持冷却系统正常运转；

(2.4) 1-1.5 小时后关闭冷却系统，打开真空室门，取出整体刀具，此时，Ti-Al-Si-Cr 合金层表面镀有一层厚度为 15-20 微米的金刚石层。

提供一种具有金刚石复合涂层的梯度超细硬质合金刀具的制备方法，包括刀具基体的制备和在刀具基体表面制备金刚石复合涂层；金刚石复合涂层的制备是先通过物理气相沉积法在刀具基体的贫钴富立方相层表面镀制 Ti-Al-Si-Cr 合金层，表面沉积了 Ti-Al-Si-Cr 合金层的硬质合金刀具基体经丙酮清洗干燥后，放入化学气相沉积金设备中以化学气相沉积法金刚石生层。

上述 Ti-Al-Si-Cr 合金层的具体制备方法如下，

(1.1) 准备 Ti-Al-Si-Cr 合金靶材

(1.2) 物理气相沉积方法镀膜

把经超声波清洗的硬质合金刀具基体放入 PVD 设备的真空室，抽真空达到 0.5×10^{-1} - 1.5×10^{-1} Pa 时，开启电弧源，进行离子轰击，清洗硬质合金刀具基体表面 2-5 分钟；

然后在轰击偏压 200-300V、弧电源 50-90A 的条件下，镀膜 20-60 分钟；

然后关闭弧电源，使真空室缓慢冷却，1-2 小时后取出样品；此时，硬质合金刀具基体贫的钴富立方相层表面镀制了一层厚度为 2-3 微米的 Ti-Al-Si-Cr 合金层；

表面沉积了 Ti-Al-Si-Cr 合金层的硬质合金刀具基体经丙酮清洗干燥后，放入化学气相沉积金设备中制备金刚石生层，制备金刚石层的具体方法如下，

(2.1) 把镀有 Ti-Al-Si-Cr 合金层的硬质合金刀具基体放入化学气相沉

积设备的真空室，使刀具基体距离电阻丝 2mm-6mm；

(2.2) 打开冷却水系统，先抽真空到 8-15 托，然后打开热丝电源，缓慢加电流，电流达到 500-650A 时，打开氢气质量流量计，流量为 900-1000SDDM；

(2.3) 3 分钟后打开甲烷质量流量计，流量为 100-300SDDM，1.5-3 小时后减小电流，关闭甲烷流量计，15-30 分钟后电流为零，此时关闭氢气流量计，保持冷却系统正常运转；

(2.4) 1-1.5 小时后关闭冷却系统，打开真空室门，取出整体刀具，此时，Ti-Al-Si-Cr 合金层表面镀有一层厚度为 15-20 微米的金刚石层。

进一步的，上述 Ti-Al-Si-Cr 合金层的具体制备方法如下，

(1.1) Ti-Al-Si-Cr 合金靶材的制备

采用纯度 99.99% 的高纯海绵钛、纯度 99.99% 的高纯铝、纯度 99.99% 的高纯硅、99.99% 的高纯铬作为原料，以重量百分比计：Ti 占 70-80%、Al 占 5-10%、Si 占 5-10%、Cr 占 10-20% 的比例进行真空冶炼得到合金锭，然后将合金锭加工成直径 120mm、长 200mm 的柱形靶材作为 Ti-Al-Si-Cr 合金靶材；

(1.2) 物理气相沉积方法镀膜

把经超声波清洗的硬质合金刀具基体放入 PVD 设备的真空室，抽真空达到 1×10^{-1} Pa 时，开启电弧源，进行离子轰击，清洗硬质合金刀具基体表面 3 分钟；

然后在轰击偏压 250V、弧电源 60A 的条件下，镀膜 30-40 分钟；

然后关闭弧电源，使真空室缓慢冷却，1.5 小时后取出样品；此时，刀具基体的贫钴富立方相层表面镀制了一层厚度为 2-3 微米的 Ti-Al-Si-Cr 合金层；

表面沉积了 Ti-Al-Si-Cr 合金层的硬质合金刀具基体经丙酮清洗干燥后，放入化学气相沉积设备中制备金刚石生层，制备金刚石层的具体方法如下，

(2.1) 把镀有 Ti-Al-Si-Cr 合金层的硬质合金刀具基体放入化学气相沉积设备的真空室，使刀具基体距离电阻丝 3mm-4mm；

(2.2) 打开冷却水系统，先抽真空到 10 托，然后打开热丝电源，缓慢加电流，电流达到 600A 时，打开氢气质量流量计，流量为 900-1000SDDM；

(2.3) 3 分钟后打开甲烷质量流量计，流量为 150-200SDDM，2 小时后减小电流，关闭甲烷流量计，20 分钟后电流为零，此时关闭氢气流量计，保持冷却系统正常运转；

(2.4) 1-1.5 小时后关闭冷却系统，打开真空室门，取出整体刀具，此时，Ti-Al-Si-Cr 合金层表面镀有一层厚度为 15-20 微米的金刚石层。

提供一种用于梯度超细硬质合金刀具的金刚石复合涂层，包括用于沉积

于刀具基体的贫钴富立方相层表面作为过渡层的 Ti-Al-Si-Cr 合金层和沉积于过渡层上作为功能层的金刚石层。

提供一种金刚石复合涂层的制备方法，具体制备方法如下，

(1.1) Ti-Al-Si-Cr 合金靶材的制备

采用纯度 99.99% 的高纯海绵钛、纯度 99.99% 的高纯铝、纯度 99.99% 的高纯硅、99.99% 的高纯铬作为原料，以重量百分比计：Ti 占 70-80%、Al 占 5-10%、Si 占 5-10%、Cr 占 10-20% 的比例进行真空冶炼得到合金锭，然后将合金锭加工成直径 120mm、长 200mm 的柱形靶材作为 Ti-Al-Si-Cr 合金靶材；

(1.2) 物理气相沉积方法镀膜

把经超声波清洗的硬质合金刀具基体放入 PVD 设备的真空室，抽真空达到 1×10^{-1} Pa 时，开启电弧源，进行离子轰击，清洗硬质合金刀具基体表面 3 分钟；

然后在轰击偏压 250V、弧电源 60A 的条件下，镀膜 30-40 分钟；

然后关闭弧电源，使真空室缓慢冷却，1.5 小时后取出样品；此时，刀具基体的贫钴富立方相层表面镀制了一层厚度为 2-3 微米的 Ti-Al-Si-Cr 合金层；

表面沉积了 Ti-Al-Si-Cr 合金层的硬质合金刀具基体经丙酮清洗干燥后，放入化学气相沉积金设备中制备金刚石生层，制备金刚石层的具体方法如下，

(2.1) 把镀有 Ti-Al-Si-Cr 合金层的硬质合金刀具基体放入化学气相沉积设备的真空室，使刀具基体距离电阻丝 3mm-4mm；

(2.2) 打开冷却水系统，先抽真空到 10 托，然后打开热丝电源，缓慢加电流，电流达到 600A 时，打开氢气质量流量计，流量为 900-1000SDDM；

(2.3) 3 分钟后打开甲烷质量流量计，流量为 150-200SDDM，2 小时后减小电流，关闭甲烷流量计，20 分钟后电流为零，此时关闭氢气流量计，保持冷却系统正常运转；

(2.4) 1-1.5 小时后关闭冷却系统，打开真空室门，取出整体刀具，此时，Ti-Al-Si-Cr 合金层表面镀有一层厚度为 15-20 微米的金刚石层。

本发明具有该金刚石复合涂层的梯度超细硬质合金刀具，其刀具基体与金刚石复合涂层结合性好，整体刀具具有良好的耐磨耐温性能，强度高、抗冲击性能优良。金刚石复合涂层，其与刀具基体结合性良好，复合涂层的涂层之间附着力良好，其耐高温性、耐腐蚀性、耐磨性良好。

附图说明

利用附图对本发明作进一步的说明，但附图中的内容不构成对本发明的

任何限制。

图 1 是本发明一种具有金刚石复合涂层的梯度超细硬质合金刀具的示意图。

图 2 是本发明一种具有金刚石复合涂层的梯度超细硬质合金刀具的层间结构示意图。

具体实施方式

结合以下实施例对本发明作进一步描述。

实施例 1。

一种具有金刚石复合涂层的梯度超细硬质合金刀具，如图 1、图 2 所示，由刀具基体和设置于刀具基体上的金刚石复合涂层构成。

刀具基体包括正常组织层、富钴过渡层和贫钴富立方相层，正常组织层、富钴过渡层和贫钴富立方相层按照从内而外的顺序依次排列。刀具基体中钴的含量为 5-15wt. %，优选钴的含量为 8-12wt. %。正常组织层为超细硬质合金，WC 晶粒尺寸为 1-10000nm，优选 WC 晶粒尺寸为 1-500nm。

贫钴富立方相层中富含立方相氮化物或碳氮化物，硬质合金中的立方相氮化物和碳氮化物具有比密排六方相的 WC 更高的硬度。因此，贫钴富立方相的表层具有更高的硬度。富钴过渡层中富含粘结相，当涂层中形成的裂纹扩散到该区域时，由于其良好的韧性，可以吸收裂纹扩散时的能量，因此，能够有效地阻止裂纹向合金内部扩散，并且能较好地吸收刀具切削时的冲击能量，因而有高的抗冲击韧性特性，进而有利于提高刀具材料的使用寿命。芯部为刚性组织区域即正常组织层，WC 晶粒分布均匀且细小，平均 WC 晶粒尺寸小于等于 500nm，具有超细硬质合金优异的力学性能。

正常组织层的厚度大于 2mm，富钴过渡层的厚度为 20-100 微米，贫钴富立方相层的厚度为 20-50 微米。

金刚石复合涂层整体的厚度为 1-25 微米，优选为 2-10 微米。当涂层厚度低于 1 微米时，其耐磨性较差，在切削加工过程中很快被磨损，不能起到有效改善刀具切削性能和寿命的作用，而当涂层厚度超过 25 微米时，涂层与基体的结合力差，过高的压应力导致涂层开裂和剥落，缩短刀具使用寿命。涂层的厚度是通过调节沉积时间来控制的。

Ti-Al-Si-Cr 合金层的厚度为 2-3 微米，金刚石层的厚度为 15-20 微米。

本发明在刀具基体与金刚石之间设置一层 Ti-Al-Si-Cr 合金层作为过渡层，利用钛、铬强碳化物形成材料的特性，与基体硬质合金和金刚石均有良好的浸润性和结合力，用以消除薄膜复合涂层与刀具基体因晶格失配、热膨胀系数差异而造成的内应力，既可以防止碳过度渗入刀具基体，又可以防止钴从基体深处向表面扩散。过渡层增进其与贫钴富立方相层之间的结合力，降低内应力。通过过渡层，在过渡层上沉积金刚石层，既能保证硬质合金刀具原有的强度和锋利度，又可以通过金刚石涂层，大幅度提高刀具的耐磨性，加工效率和使用寿命。

本发明具有该金刚石复合涂层的梯度超细硬质合金刀具，其刀具基体与金刚石复合涂层结合性好，整体刀具具有良好的耐磨耐温性能，强度高、抗冲击性能优良。

实施例 2。

提供一种具有金刚石复合涂层的梯度超细硬质合金刀具的制备方法，包括刀具基体的制备和在刀具基体表面制备金刚石复合涂层。

刀具基体的具体制备过程如下：

(1) 以难熔金属碳化物、粘结金属和 TiCN 和其他粉末如 TiC, TaC, 或其他强氮化物形成元素的碳化物、碳氮化物为原料，通过球磨混合、干燥过筛、压制成型和烧结四个步骤制备得到硬质合金基体前驱体。

(2) 对硬质合金基体前驱体进行精磨加工处理。

(3) 对精磨加工处理后的硬质合金基体前驱体进行梯度烧结，制备得到表层贫钴和富立方相梯度结构硬质合金刀具基体。

(4) 对刀具基体进行化学清洗后，然后在其表面沉积金刚石复合涂层。

金刚石复合涂层中，Ti-Al-Si-Cr 合金层通过物理气相沉积法制备，所述金刚石层通过化学气相沉积法制备。

金刚石复合涂层的制备是先通过物理气相沉积法在刀具基体的贫钴富立方相层表面镀制 Ti-Al-Si-Cr 合金层，表面沉积了 Ti-Al-Si-Cr 合金层的硬质合金刀具基体经丙酮清洗干燥后，放入化学气相沉积金设备中以化学气相沉积法刚石生层。

Ti-Al-Si-Cr 合金层的具体制备方法如下：

(1.1) 准备 Ti-Al-Si-Cr 合金靶材

(1.2) 物理气相沉积方法镀膜

把经超声波清洗的硬质合金刀具基体放入 PVD 设备的真空室，抽真空达到 $0.5 \times 10^{-1} - 1.5 \times 10^{-1} \text{Pa}$ 时，开启电弧源，进行离子轰击，清洗硬质合金刀具基体表面 2-5 分钟；

然后在轰击偏压 200-300V、弧电源 50-90A 的条件下，镀膜 20-60 分钟；

然后关闭弧电源，使真空室缓慢冷却，1-2 小时后取出样品；此时，硬质合金刀具基体贫的钴富立方相层表面镀制了一层厚度为 2-3 微米的 Ti-Al-Si-Cr 合金层。

表面沉积了 Ti-Al-Si-Cr 合金层的硬质合金刀具基体经丙酮清洗干燥后，放入化学气相沉积金设备中制备刚石生层，制备金刚石层的具体方法如下：

(2.1) 把镀有 Ti-Al-Si-Cr 合金层的硬质合金刀具基体放入化学气相沉积设备的真空室，使刀具基体距离电阻丝 2mm-6mm；

(2.2) 打开冷却水系统，先抽真空到 8-15 托，然后打开热丝电源，缓慢加电流，电流达到 500-650A 时，打开氢气质量流量计，流量为 900-1000SDDM；

(2.3)3 分钟后打开甲烷质量流量计, 流量为 100-300SDDM, 1.5-3 小时后减小电流, 关闭甲烷流量计, 15-30 分钟后电流为零, 此时关闭氢气流量计, 保持冷却系统正常运转;

(2.4)1-1.5 小时后关闭冷却系统, 打开真空室门, 取出整体刀具, 此时, Ti-Al-Si-Cr 合金层表面镀有一层厚度为 15-20 微米的金刚石层。

本发明的制备方法采用用 PVD 法先在硬质合金刀具基体上镀制一层 Ti-Al-Si-Cr 层作为过渡层, 然后再用 CVD 方法在过渡层上沉积金刚石层。通过具体工艺确定靶材的成分和制备方法, 通过具体 PVD 工艺参数的选择和控制在, 避免了膜层因升温过快引起的内应力过大而发生爆裂或脱落现象, 使膜层与刀具基体之间具有很好的附着力。本发明通过过渡层的镀制, 再制备金刚石层, 最终获得性能优良的梯度超细硬质合金刀具。

本发明所制备的具有该金刚石复合涂层的梯度超细硬质合金刀具, 其刀具基体与金刚石复合涂层结合性好, 整体刀具具有良好的耐磨耐温性能, 强度高、抗冲击性能优良。

实施例 3。

提供一种具有金刚石复合涂层的梯度超细硬质合金刀具的制备方法, 包括刀具基体的制备和在刀具基体表面制备金刚石复合涂层。

刀具基体由以下质量百分比的各组分烧结而成: 5-15%的 TiC, 2-5%的 TaC, 10-15%合金粘结相, 余量为 WC。合金粘结相由以下质量百分比的粉体组成: 0.5-5.5%的 Cr, 0.5-5.5%的 Mo, 0.5-5.5%的 B, 0.5-5.5%的 Al, 0.5-5.5%的 V, 0.5-5.5%的 Y, 0.5-5.5%的 Si, 余量为 Co, 且合金粘结相中 Cr、Mo、B、Al、V、Y 和 Si 的质量之和为合金粘结相质量的 7-20%。

刀具基体的制备方法, 包括以下步骤:

S1、制备合金粘结相: 按质量百分比分别称取 Cr、Mo、B、Al、V、Y、Si、Co 八种粉体, 将八种粉体混合均匀, 得合金粘结相。优选将八种粉体置于球磨机中, 用硬质合金研磨球球磨 72 小时, 且每球磨 1h 就暂停球磨 10min, 得到合金粘结相。

S2、制备坯料: 按质量百分比分别称取合金粘结相、TiC、TaC、WC 四种组分, 四种组分组成原料粉体; 按原料粉体总质量的 1.5-2.5%称取石蜡, 并将石蜡与原料粉体混合均匀, 得到坯料。

S3、压制坯体: 将坯料压制成型, 得坯体。

可先用压模机将坯料压制成型, 得初坯体; 再用冷等静压机进一步压制初坯体, 得坯体。

S4、烧结: 将坯体置于烧结炉中, 以 5-8°C/min 的速度升温至 1200-1250°C, 保温 18-22min, 并保持 10^{-3} Pa 以下的真空度; 然后向烧结炉中充入氮气并以 1-3°C/min 的速度升温至 1420-1450°C, 保温 55-65min 且保持 0.2MPa 以上的压强; 接着再以 2-6°C/min 的速度降温至 1000-1200°C, 保温 110-130min, 并保持 0.2MPa 以上的压强; 再接着坯体随炉冷却, 并保持 0.2MPa

以上的压强，制得表面硬化的梯度硬质合金。

可在步骤 S4 前，进行预烧结步骤，所述预烧结步骤是将坯体置于烧结炉中，在惰性气体气氛下，以 1400℃ 烧结 10min；坯体随炉冷却后精修坯体外形。

该方法所制备的硬质合金的刀具基体中钴的含量为 5-15wt. %。正常组织层为超细硬质合金，WC 晶粒尺寸为 1-10000nm。刀具基体具有优异的力学性能，改善了硬质合金的红硬性。硬质合金基体内的晶粒细小，为正常组织层；硬质合金的表层富立方相而贫粘结相即贫钴富立方相，且表层下还有一富含碳化物相的过渡层即富钴过渡层，从而使硬质合金具有优异的硬度、耐磨性和韧性。

合金基体制备完成后，对其进行化学清洗，然后在其表面沉积金刚石复合涂层。

金刚石复合涂层的制备是先通过物理气相沉积法在刀具基体的贫钴富立方相层表面镀制 Ti-Al-Si-Cr 合金层，表面沉积了 Ti-Al-Si-Cr 合金层的硬质合金刀具基体经丙酮清洗干燥后，放入化学气相沉积金设备中以化学气相沉积法沉积金刚石生层。

Ti-Al-Si-Cr 合金层的具体制备方法如下，

(1.1) Ti-Al-Si-Cr 合金靶材的制备

采用纯度 99.99% 的高纯海绵钛、纯度 99.99% 的高纯铝、纯度 99.99% 的高纯硅、99.99% 的高纯铬作为原料，以重量百分比计：Ti 占 70-80%、Al 占 5-10%、Si 占 5-10%、Cr 占 10-20% 的比例进行真空冶炼得到合金锭，然后将合金锭加工成直径 120mm、长 200mm 的柱形靶材作为 Ti-Al-Si-Cr 合金靶材；

(1.2) 物理气相沉积方法镀膜

把经超声波清洗的硬质合金刀具基体放入 PVD 设备的真空室，抽真空达到 1×10^{-1} Pa 时，开启电弧源，进行离子轰击，清洗硬质合金刀具基体表面 3 分钟；

然后在轰击偏压 250V、弧电源 60A 的条件下，镀膜 30-40 分钟；

然后关闭弧电源，使真空室缓慢冷却，1.5 小时后取出样品；此时，刀具基体的贫钴富立方相层表面镀制了一层厚度为 2-3 微米的 Ti-Al-Si-Cr 合金层；

表面沉积了 Ti-Al-Si-Cr 合金层的硬质合金刀具基体经丙酮清洗干燥后，放入化学气相沉积金设备中制备金刚石生层，制备金刚石层的具体方法如下，

(2.1) 把镀有 Ti-Al-Si-Cr 合金层的硬质合金刀具基体放入化学气相沉积设备的真空室，使刀具基体距离电阻丝 3mm-4mm；

(2.2) 打开冷却水系统，先抽真空到 10 托，然后打开热丝电源，缓慢加大电流，电流达到 600A 时，打开氢气质量流量计，流量为 900-1000SDDM；

(2.3)3 分钟后打开甲烷质量流量计，流量为 150-200SDDM，2 小时后减小电流，关闭甲烷流量计，20 分钟后电流为零，此时关闭氢气流量计，保持冷却系统正常运转；

(2.4)1-1.5 小时后关闭冷却系统，打开真空室门，取出整体刀具，此时，Ti-Al-Si-Cr 合金层表面镀有一层厚度为 15-20 微米的金刚石层。

本发明的制备方法采用用 PVD 法先在硬质合金刀具基体上镀制一层 Ti-Al-Si-Cr 层作为过渡层，然后再用 CVD 方法在过渡层上沉积金刚石层。通过具体工艺确定靶材的成分和制备方法，通过具体 PVD 工艺参数的选择和控制在，避免了膜层因升温过快引起的内应力过大而发生爆裂或脱落现象，使膜层与刀具基体之间具有很好的附着力。本发明通过过渡层的镀制，再制备金刚石层，最终获得性能优良的梯度超细硬质合金刀具。

本发明所制备的具有该金刚石复合涂层的梯度超细硬质合金刀具，其刀具基体与金刚石复合涂层结合性好，整体刀具具有良好的耐磨耐温性能，强度高、抗冲击性能优良。

实施例 4。

一种用于梯度超细硬质合金刀具的金刚石复合涂层，其结构与实施例 1-3 中任意一项中的金刚石复合涂层相同，包括用于沉积于刀具基体的贫钴富立方相层表面作为过渡层的 Ti-Al-Si-Cr 合金层和沉积于过渡层上作为功能层的金刚石层。

本发明制备的金刚石复合涂层，其与刀具基体结合性良好，复合涂层的涂层之间附着力良好，其耐高温性、耐腐蚀性、耐磨性良好，强度高、抗冲击性能优良。

最后应当说明的是，以上实施例仅用以说明本发明的技术方案而非对本发明保护范围的限制，尽管参照较佳实施例对本发明作了详细说明，本领域的普通技术人员应当理解，可以对本发明的技术方案进行修改或者等同替换，而不脱离本发明技术方案的实质和范围。

1. 一种具有金刚石复合涂层的梯度超细硬质合金刀具，其特征在于：
由刀具基体和设置于刀具基体上的金刚石复合涂层构成；
所述刀具基体包括正常组织层、富钴过渡层和贫钴富立方相层，所述正常组织层、富钴过渡层和贫钴富立方相层按照从内而外的顺序依次排列；
所述金刚石复合涂层包括用于沉积于贫钴富立方相层表面作为过渡层的 Ti-Al-Si-Cr 合金层和沉积于过渡层上作为功能层的金刚石层。
2. 根据权利要求 1 所述的具有金刚石复合涂层的梯度超细硬质合金刀具，其特征在于：
所述刀具基体中钴的含量为 5-15wt. %；
所述正常组织层为超细硬质合金，WC 晶粒尺寸为 1-10000nm；
所述正常组织层的厚度大于 2mm，所述富钴过渡层的厚度为 20-100 微米；
所述贫钴富立方相层的厚度为 20-50 微米；
所述 Ti-Al-Si-Cr 合金层的厚度为 2-3 微米，所述金刚石层的厚度为 15-20 微米。
3. 根据权利要求 2 所述的具有金刚石复合涂层的梯度超细硬质合金刀具，其特征在于：所述刀具基体中钴的含量为 8-12wt. %；所述正常组织层的 WC 晶粒尺寸为 1nm-400nm；所述 Ti-Al-Si-Cr 合金层通过物理气相沉积法制备，所述金刚石层通过化学气相沉积法制备。
4. 根据权利要求 3 所述的具有金刚石复合涂层的梯度超细硬质合金刀具，其特征在于：
所述 Ti-Al-Si-Cr 合金层的具体制备方法如下，
 - (1.1) 准备 Ti-Al-Si-Cr 合金靶材
 - (1.2) 物理气相沉积方法镀膜把经超声波清洗的硬质合金刀具基体放入 PVD 设备的真空室，抽真空达到 0.5×10^{-1} - 1.5×10^{-1} Pa 时，开启电弧源，进行离子轰击，清洗硬质合金刀具基体表面 2-5 分钟；
然后在轰击偏压 200-300V、弧电源 50-90A 的条件下，镀膜 20-60 分钟；
然后关闭弧电源，使真空室缓慢冷却，1-2 小时后取出样品；此时，硬质合金刀具基体贫的钴富立方相层表面镀制了一层厚度为 2-3 微米的 Ti-Al-Si-Cr 合金层；
表面沉积了 Ti-Al-Si-Cr 合金层的硬质合金刀具基体经丙酮清洗干燥后，放入化学气相沉积设备中制备金刚石层，制备金刚石层的具体方法如下，
 - (2.1) 把镀有 Ti-Al-Si-Cr 合金层的硬质合金刀具基体放入化学气相沉积设备的真空室，使刀具基体距离电阻丝 2mm-6mm；
 - (2.2) 打开冷却水系统，先抽真空到 8-15 托，然后打开热丝电源，缓慢加电流，电流达到 500-650A 时，打开氢气质量流量计，流量为 900-1000SDDM；

(2.3)3 分钟后打开甲烷质量流量计, 流量为 100-300SDDM, 1.5-3 小时后减小电流, 关闭甲烷流量计, 15-30 分钟后电流为零, 此时关闭氢气流量计, 保持冷却系统正常运转;

(2.4)1-1.5 小时后关闭冷却系统, 打开真空室门, 取出整体刀具, 此时, Ti-Al-Si-Cr 合金层表面镀有一层厚度为 15-20 微米的金刚石层。

5. 根据权利要求 4 所述的具有金刚石复合涂层的梯度超细硬质合金刀具, 其特征在于:

所述 Ti-Al-Si-Cr 合金层的具体制备方法如下,

(1.1) Ti-Al-Si-Cr 合金靶材的制备

采用纯度 99.99%的高纯海绵钛、纯度 99.99%的高纯铝、纯度 99.99%的高纯硅、99.99%的高纯铬作为原料, 以重量百分比计: Ti 占 70-80%、Al 占 5-10%、Si 占 5-10%、Cr 占 10-20%的比例进行真空冶炼得到合金锭, 然后将合金锭加工成直径 120mm、长 200mm 的柱形靶材作为 Ti-Al-Si-Cr 合金靶材;

(1.2) 物理气相沉积方法镀膜

把经超声波清洗的硬质合金刀具基体放入 PVD 设备的真空室, 抽真空达到 1×10^{-1} Pa 时, 开启电弧源, 进行离子轰击, 清洗硬质合金刀具基体表面 3 分钟;

然后在轰击偏压 250V、弧电源 60A 的条件下, 镀膜 30-40 分钟;

然后关闭弧电源, 使真空室缓慢冷却, 1.5 小时后取出样品; 此时, 刀具基体的贫钴富立方相层表面镀制了一层厚度为 2-3 微米的 Ti-Al-Si-Cr 合金层;

表面沉积了 Ti-Al-Si-Cr 合金层的硬质合金刀具基体经丙酮清洗干燥后, 放入化学气相沉积金设备中制备金刚石生层, 制备金刚石层的具体方法如下,

(2.1)把镀有 Ti-Al-Si-Cr 合金层的硬质合金刀具基体放入化学气相沉积设备的真空室, 使刀具基体距离电阻丝 3mm-4mm;

(2.2)打开冷却水系统, 先抽真空到 10 托, 然后打开热丝电源, 缓慢加电流, 电流达到 600A 时, 打开氢气质量流量计, 流量为 900-1000SDDM;

(2.3)3 分钟后打开甲烷质量流量计, 流量为 150-200SDDM, 2 小时后减小电流, 关闭甲烷流量计, 20 分钟后电流为零, 此时关闭氢气流量计, 保持冷却系统正常运转;

(2.4)1-1.5 小时后关闭冷却系统, 打开真空室门, 取出整体刀具, 此时, Ti-Al-Si-Cr 合金层表面镀有一层厚度为 15-20 微米的金刚石层。

6. 如权利要求 1 至 5 任意一项所述的具有金刚石复合涂层的梯度超细硬质合金刀具的制备方法, 其特征在于:

包括刀具基体的制备和在刀具基体表面制备金刚石复合涂层; 金刚石复

合涂层的制备是先通过物理气相沉积法在刀具基体的贫钴富立方相层表面镀制 Ti-Al-Si-Cr 合金层，表面沉积了 Ti-Al-Si-Cr 合金层的硬质合金刀具基体经丙酮清洗干燥后，放入化学气相沉积设备中以化学气相沉积法刚石生层。

7. 如权利要求 6 所述的具有金刚石复合涂层的梯度超细硬质合金刀具的制备方法，其特征在于：

所述 Ti-Al-Si-Cr 合金层的具体制备方法如下，

(1.1) 准备 Ti-Al-Si-Cr 合金靶材

(1.2) 物理气相沉积方法镀膜

把经超声波清洗的硬质合金刀具基体放入 PVD 设备的真空室，抽真空达到 $0.5 \times 10^{-1} - 1.5 \times 10^{-1} \text{Pa}$ 时，开启电弧源，进行离子轰击，清洗硬质合金刀具基体表面 2-5 分钟；

然后在轰击偏压 200-300V、弧电源 50-90A 的条件下，镀膜 20-60 分钟；

然后关闭弧电源，使真空室缓慢冷却，1-2 小时后取出样品；此时，硬质合金刀具基体贫的钴富立方相层表面镀制了一层厚度为 2-3 微米的 Ti-Al-Si-Cr 合金层；

表面沉积了 Ti-Al-Si-Cr 合金层的硬质合金刀具基体经丙酮清洗干燥后，放入化学气相沉积设备中制备刚石生层，制备金刚石层的具体方法如下，

(2.1) 把镀有 Ti-Al-Si-Cr 合金层的硬质合金刀具基体放入化学气相沉积设备的真空室，使刀具基体距离电阻丝 2mm-6mm；

(2.2) 打开冷却水系统，先抽真空到 8-15 托，然后打开热丝电源，缓慢加电流，电流达到 500-650A 时，打开氢气质量流量计，流量为 900-1000SDDM；

(2.3) 3 分钟后打开甲烷质量流量计，流量为 100-300SDDM，1.5-3 小时后减小电流，关闭甲烷流量计，15-30 分钟后电流为零，此时关闭氢气流量计，保持冷却系统正常运转；

(2.4) 1-1.5 小时后关闭冷却系统，打开真空室门，取出整体刀具，此时，Ti-Al-Si-Cr 合金层表面镀有一层厚度为 15-20 微米的金刚石层。

8. 如权利要求 7 所述的具有金刚石复合涂层的梯度超细硬质合金刀具的制备方法，其特征在于：

所述 Ti-Al-Si-Cr 合金层的具体制备方法如下，

(1.1) Ti-Al-Si-Cr 合金靶材的制备

采用纯度 99.99% 的高纯海绵钛、纯度 99.99% 的高纯铝、纯度 99.99% 的高纯硅、99.99% 的高纯铬作为原料，以重量百分比计：Ti 占 70-80%、Al 占 5-10%、Si 占 5-10%、Cr 占 10-20% 的比例进行真空冶炼得到合金锭，然后将合金锭加工成直径 120mm、长 200mm 的柱形靶材作为 Ti-Al-Si-Cr 合金靶材；

(1.2) 物理气相沉积方法镀膜

把经超声波清洗的硬质合金刀具基体放入 PVD 设备的真空室，抽真空达到 1×10^{-1} Pa 时，开启电弧源，进行离子轰击，清洗硬质合金刀具基体表面 3 分钟；

然后在轰击偏压 250V、弧电源 60A 的条件下，镀膜 30-40 分钟；

然后关闭弧电源，使真空室缓慢冷却，1.5 小时后取出样品；此时，刀具基体的贫钴富立方相层表面镀制了一层厚度为 2-3 微米的 Ti-Al-Si-Cr 合金层；

表面沉积了 Ti-Al-Si-Cr 合金层的硬质合金刀具基体经丙酮清洗干燥后，放入化学气相沉积设备中制备金刚石层，制备金刚石层的具体方法如下，

(2.1) 把镀有 Ti-Al-Si-Cr 合金层的硬质合金刀具基体放入化学气相沉积设备的真空室，使刀具基体距离电阻丝 3mm-4mm；

(2.2) 打开冷却水系统，先抽真空到 10 托，然后打开热丝电源，缓慢加电流，电流达到 600A 时，打开氢气质量流量计，流量为 900-1000SDDM；

(2.3) 3 分钟后打开甲烷质量流量计，流量为 150-200SDDM，2 小时后减小电流，关闭甲烷流量计，20 分钟后电流为零，此时关闭氢气流量计，保持冷却系统正常运转；

(2.4) 1-1.5 小时后关闭冷却系统，打开真空室门，取出整体刀具，此时，Ti-Al-Si-Cr 合金层表面镀有一层厚度为 15-20 微米的金刚石层。

9. 一种用于梯度超细硬质合金刀具的金刚石复合涂层，其特征在于：包括用于沉积于刀具基体的贫钴富立方相层表面作为过渡层的 Ti-Al-Si-Cr 合金层和沉积于过渡层上作为功能层的金刚石层。

10. 如权利要求 9 所述的金刚石复合涂层的制备方法，其特征在于：具体制备方法如下，

(1.1) Ti-Al-Si-Cr 合金靶材的制备

采用纯度 99.99% 的高纯海绵钛、纯度 99.99% 的高纯铝、纯度 99.99% 的高纯硅、99.99% 的高纯铬作为原料，以重量百分比计：Ti 占 70-80%、Al 占 5-10%、Si 占 5-10%、Cr 占 10-20% 的比例进行真空冶炼得到合金锭，然后将合金锭加工成直径 120mm、长 200mm 的柱形靶材作为 Ti-Al-Si-Cr 合金靶材；

(1.2) 物理气相沉积方法镀膜

把经超声波清洗的硬质合金刀具基体放入 PVD 设备的真空室，抽真空达到 1×10^{-1} Pa 时，开启电弧源，进行离子轰击，清洗硬质合金刀具基体表面 3 分钟；

然后在轰击偏压 250V、弧电源 60A 的条件下，镀膜 30-40 分钟；

然后关闭弧电源，使真空室缓慢冷却，1.5 小时后取出样品；此时，刀

具基体的贫钴富立方相层表面镀制了一层厚度为 2-3 微米的 Ti-Al-Si-Cr 合金层；

表面沉积了 Ti-Al-Si-Cr 合金层的硬质合金刀具基体经丙酮清洗干燥后，放入化学气相沉积金设备中制备金刚石生层，制备金刚石层的具体方法如下，

(2.1)把镀有 Ti-Al-Si-Cr 合金层的硬质合金刀具基体放入化学气相沉积设备的真空室，使刀具基体距离电阻丝 3mm-4mm；

(2.2)打开冷却水系统，先抽真空到 10 托，然后打开热丝电源，缓慢加电流，电流达到 600A 时，打开氢气质量流量计，流量为 900-1000SDDM；

(2.3)3 分钟后打开甲烷质量流量计，流量为 150-200SDDM，2 小时后减小电流，关闭甲烷流量计，20 分钟后电流为零，此时关闭氢气流量计，保持冷却系统正常运转；

(2.4)1-1.5 小时后关闭冷却系统，打开真空室门，取出整体刀具，此时，Ti-Al-Si-Cr 合金层表面镀有一层厚度为 15-20 微米的金刚石层。

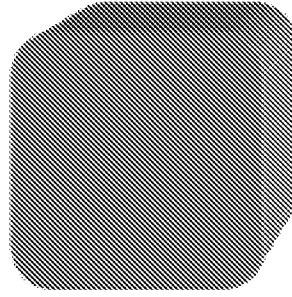


图 1

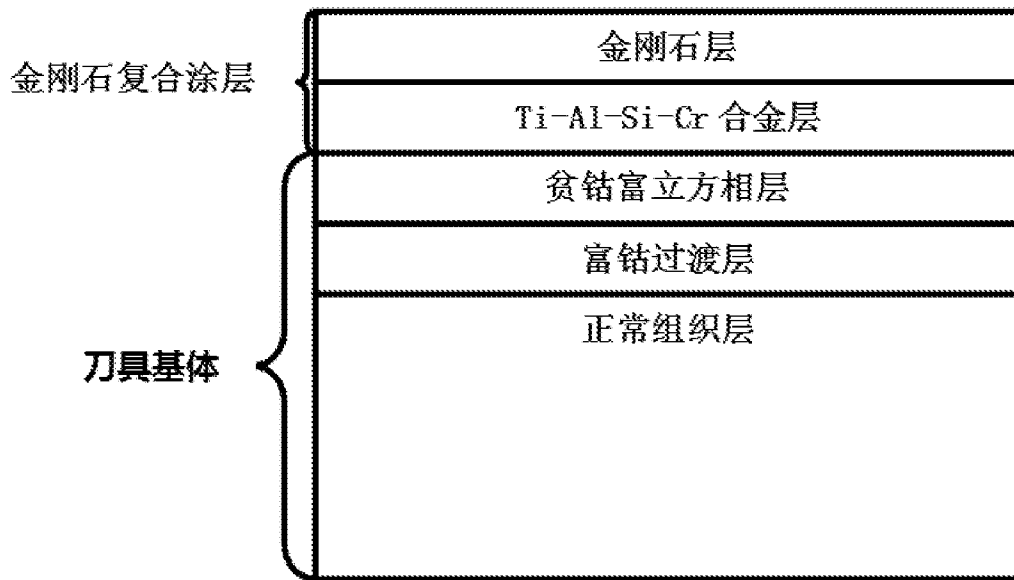


图 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2016/075362

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C23C 28/00 (2006.01) i; C23C 14/16 (2006.01) i; C23C 16/27 (2006.01) i; B23B 27/14 (2006.01) i
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C23C 28, C23C 14, C23C 16, B23B 27

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI, EPODOC, CNKI, CNTXT, CNABS, DWPI, SIPOABS, VEN: hard alloy, Co, Si, Ti, Al, Cr, co-rich, co-poor, cube, substrate, matrix, titanium, aluminum, silicon, chromium, cobalt, coat+, cut+, diamond

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	CN 105216021 A (XIAMEN GOLDEN EGRET SPECIAL ALLOY CO., LTD.) 06 January 2016 (06.01.2016) description, paragraphs [0021] and [0047]-[0051], and figure 3	1-10
Y	CN 101214743 A (ZHUSHOU CEMENTED CARBIDE CUTTING TOOLS CO., LTD.) 09 July 2008 (09.07.2008) claim 1	1-10
Y	CN 1905973 A (SUMITOMO ELECTRIC HARDMETAL CO. et al.) 31 January 2007 (31.01.2007) description, page 7, paragraph 1-3 from the bottom, page 8, paragraphs 2-5, and page 28, paragraphs 5-7	1-10
A	US 2014059943 A1 (DIAMOND INNOVATIONS, INC.) 06 March 2014 (06.03.2014) description, paragraphs [0037]-[0045]	1-10
A	WO 2010104094 A1 (TUNGALOY CORP.) 16 September 2010 (16.09.2010) claims 1-11	1-10

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>“&” document member of the same patent family</p>
---	---

<p>Date of the actual completion of the international search</p> <p style="text-align: center;">26 October 2016</p>	<p>Date of mailing of the international search report</p> <p style="text-align: center;">10 November 2016</p>
<p>Name and mailing address of the ISA</p> <p>State Intellectual Property Office of the P. R. China</p> <p>No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao</p> <p>Haidian District, Beijing 100088, China</p> <p>Facsimile No. (86-10) 62019451</p>	<p>Authorized officer</p> <p style="text-align: center;">LI, Wenjing</p> <p>Telephone No. (86-10) 62414158</p>

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2016/075362

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 105216021 A	06 January 2016	None	
CN 101214743 A	09 July 2008	CN 100534779 C	02 September 2009
CN 1905973 A	31 January 2007	CN 100446901 C	31 December 2008
		JP 2006062074 A	09 March 2006
		KR 1035224 B1	18 May 2011
		US 2007218242 A1	20 September 2007
		JP 4634247 B2	16 February 2011
		US 7799415 B2	21 September 2010
		JP 2006043874 A	16 February 2006
		KR 20070026387 A	08 March 2007
		JP 4634246 B2	16 February 2011
		WO 2006006429 A1	19 January 2006
		JP 2006062075 A	09 March 2006
		JP 4634241 B2	16 February 2011
		JP 2006082218 A	30 March 2006
		EP 1764174 A1	21 March 2007
JP 4634245 B2	16 February 2011		
US 2014059943 A1	06 March 2014	US 9242215 B2	26 January 2016
WO 2010104094 A1	16 September 2010	US 2012003466 A1	05 January 2012
		JP 2010234519 A	21 October 2010
		EP 2407263 A1	18 January 2012
		JP 5559575 B2	23 July 2014
		US 8765272 B2	01 July 2014

<p>A. 主题的分类</p> <p>C23C 28/00(2006.01)i; C23C 14/16(2006.01)i; C23C 16/27(2006.01)i; B23B 27/14(2006.01)i</p> <p>按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类</p>																				
<p>B. 检索领域</p> <p>检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)</p> <p>C23C28, C23C14, C23C16, B23B27</p> <p>包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献</p> <p>在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))</p> <p>WPI, EPODOC, CNKI, CNTXT, CNABS, DWPI, SIPOABS, VEN: 刀具, 金刚石, 涂层, 硬质合金, 钴, Co, 硅, Si, 钛, Ti, 铝, Al, 铬, Cr, 富钴, 贫钴, 立方, 基底, 基质, 基体, titanium, alumin?um, silicon, chromium, cobalt, coat+, cut+, diamond</p>																				
<p>C. 相关文件</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>类型*</th> <th>引用文件, 必要时, 指明相关段落</th> <th>相关的权利要求</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Y</td> <td>CN 105216021 A (厦门金鹭特种合金有限公司) 2016年 1月 6日 (2016 - 01 - 06) 说明书第[0021]、[0047]-[0051]段, 图3</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 101214743 A (株洲钻石切削刀具股份有限公司) 2008年 7月 9日 (2008 - 07 - 09) 权利要求1</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 1905973 A (住友电工硬质合金株式会社等) 2007年 1月 31日 (2007 - 01 - 31) 说明书第7页倒数第1-3段、第8页第2-5段、第28页第5-7段</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>US 2014059943 A1 (DIAMOND INNOVATIONS, INC.) 2014年 3月 6日 (2014 - 03 - 06) 说明书第[0037]-[0045]段</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WO 2010104094 A1 (TUNGALOY CORP.) 2010年 9月 16日 (2010 - 09 - 16) 权利要求1-11</td> <td>1-10</td> </tr> </tbody> </table>			类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求	Y	CN 105216021 A (厦门金鹭特种合金有限公司) 2016年 1月 6日 (2016 - 01 - 06) 说明书第[0021]、[0047]-[0051]段, 图3	1-10	Y	CN 101214743 A (株洲钻石切削刀具股份有限公司) 2008年 7月 9日 (2008 - 07 - 09) 权利要求1	1-10	Y	CN 1905973 A (住友电工硬质合金株式会社等) 2007年 1月 31日 (2007 - 01 - 31) 说明书第7页倒数第1-3段、第8页第2-5段、第28页第5-7段	1-10	A	US 2014059943 A1 (DIAMOND INNOVATIONS, INC.) 2014年 3月 6日 (2014 - 03 - 06) 说明书第[0037]-[0045]段	1-10	A	WO 2010104094 A1 (TUNGALOY CORP.) 2010年 9月 16日 (2010 - 09 - 16) 权利要求1-11	1-10
类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求																		
Y	CN 105216021 A (厦门金鹭特种合金有限公司) 2016年 1月 6日 (2016 - 01 - 06) 说明书第[0021]、[0047]-[0051]段, 图3	1-10																		
Y	CN 101214743 A (株洲钻石切削刀具股份有限公司) 2008年 7月 9日 (2008 - 07 - 09) 权利要求1	1-10																		
Y	CN 1905973 A (住友电工硬质合金株式会社等) 2007年 1月 31日 (2007 - 01 - 31) 说明书第7页倒数第1-3段、第8页第2-5段、第28页第5-7段	1-10																		
A	US 2014059943 A1 (DIAMOND INNOVATIONS, INC.) 2014年 3月 6日 (2014 - 03 - 06) 说明书第[0037]-[0045]段	1-10																		
A	WO 2010104094 A1 (TUNGALOY CORP.) 2010年 9月 16日 (2010 - 09 - 16) 权利要求1-11	1-10																		
<p><input type="checkbox"/> 其余文件在C栏的续页中列出。</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> 见同族专利附件。</p>																				
<p>* 引用文件的具体类型:</p> <p>“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件</p> <p>“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利</p> <p>“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的)</p> <p>“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件</p> <p>“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件</p> <p>“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件</p> <p>“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性</p> <p>“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性</p> <p>“&” 同族专利的文件</p>																				
<p>国际检索实际完成的日期</p> <p>2016年 10月 26日</p>		<p>国际检索报告邮寄日期</p> <p>2016年 11月 10日</p>																		
<p>ISA/CN的名称和邮寄地址</p> <p>中华人民共和国国家知识产权局(ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088</p> <p>传真号 (86-10)62019451</p>		<p>授权官员</p> <p>李文静</p> <p>电话号码 (86-10)62414158</p>																		

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2016/075362

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利	公布日 (年/月/日)
CN	105216021	A	2016年 1月 6日	无	
CN	101214743	A	2008年 7月 9日	CN	100534779 C 2009年 9月 2日
CN	1905973	A	2007年 1月 31日	CN	100446901 C 2008年 12月 31日
				JP	2006062074 A 2006年 3月 9日
				KR	1035224 B1 2011年 5月 18日
				US	2007218242 A1 2007年 9月 20日
				JP	4634247 B2 2011年 2月 16日
				US	7799415 B2 2010年 9月 21日
				JP	2006043874 A 2006年 2月 16日
				KR	20070026387 A 2007年 3月 8日
				JP	4634246 B2 2011年 2月 16日
				WO	2006006429 A1 2006年 1月 19日
				JP	2006062075 A 2006年 3月 9日
				JP	4634241 B2 2011年 2月 16日
				JP	2006082218 A 2006年 3月 30日
				EP	1764174 A1 2007年 3月 21日
				JP	4634245 B2 2011年 2月 16日
US	2014059943	A1	2014年 3月 6日	US	9242215 B2 2016年 1月 26日
WO	2010104094	A1	2010年 9月 16日	US	2012003466 A1 2012年 1月 5日
				JP	2010234519 A 2010年 10月 21日
				EP	2407263 A1 2012年 1月 18日
				JP	5559575 B2 2014年 7月 23日
				US	8765272 B2 2014年 7月 1日

表 PCT/ISA/210 (同族专利附件) (2009年7月)