

(12) МЕЖДУНАРОДНАЯ ЗАЯВКА, ОПУБЛИКОВАННАЯ В СООТВЕТСТВИИ С
ДОГОВОРом О ПАТЕНТНОЙ КООПЕРАЦИИ (РСТ)

(19) ВСЕМИРНАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ
Международное бюро



(43) Дата международной публикации:
20 сентября 2001 (20.09.2001)

(10) Номер международной публикации:
WO 01/68559 A1

(51) Международная патентная классификация ⁷: C04B
41/85, C30B 31/06

(21) Номер международной заявки: PCT/RU00/00086

(22) Дата международной подачи:
15 марта 2000 (15.03.2000)

(25) Язык подачи: русский

(26) Язык публикации: русский

(71) Заявитель (для всех указанных государств, кроме
(US): **HARDIDE LIMITED** [GB/GB]; Begbroke
Innovation Centre, Begbroke Science Park, Sandy Line,
yarnton, Oxfordshire, OX5 1PF (GB).

(72) Изобретатели; и

(75) Изобретатели/Заявители (только для (US): **ЛАХОТ-
КИН Юрий Викторович** [RU/RU]; 127474 Москва,
ул. Селигерская, д. 10/1, кв. 63 (RU) [**LAKHOT-
KIN, Jury Viktorovich**, Moscow (RU)]. **КУЗЬМИН
Владимир Петрович** [RU/RU]; 117574 Москва, ул.
Голубинская, д. 19, кв. 142 (RU) [**KUZMIN, Vladim-
ir Petrovich**, Moscow (RU)].

(74) Агент: **ДЕМЕНТЬЕВ Владимир Николаевич**;
119034 Москва, Пречистенский пер., д. 14, стр.1
(RU) [**DEMENTIEV, Vladimir Nikolaevich**, Mos-
cow (RU)].

(81) Указанные государства (национально): AL, AM,
AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN,
CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH,
GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK,
MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE,
SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ,
VN, YU, ZW.

(84) Указанные государства (регионально): евразийский
патент (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),
европейский патент (AT, BE, CH, CY, DE, DK,
ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE),
патент OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN,
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Опубликована

С отчётом о международном поиске.

В отношении двухбуквенных кодов, кодов языков и дру-
гих сокращений см. «Пояснения к кодам и сокращениям»,
публикуемые в начале каждого очередного выпуска Бюл-
летеня РСТ.

(54) Title: ADHESIVE COMPOSITE COATING FOR DIAMOND AND DIAMOND-CONTAINING MATERIALS AND
METHOD FOR PRODUCING SAID COATING.

(54) Название изобретения: АДГЕЗИОННОЕ КОМПОЗИЦИОННОЕ ПОКРЫТИЕ НА АЛМАЗАХ, АЛМАЗОСОДЕР-
ЖАЩИХ МАТЕРИАЛАХ И СПОСОБ ЕГО НАНЕСЕНИЯ

(57) Abstract: The inventive coating for diamond and diamond-containing materials represents a coupling of an internal layer,
made of tungsten carbide, with an external tungsten layer, both layers being fluorine alloyed. The inventive coating makes it
possible to ensure a good adhesion of diamonds and diamond-containing materials to a backing. Methods for applying said
coatings are also disclosed.

(57) Реферат: Заявлено покрытие алмазов и алмазосодержащих материалов, представляющее собой, в преимуществен-
ном варианте, сочетание внутреннего слоя из карбидов вольфрама и наружного вольфрамового слоя, легированных
фтором. Покрытие позволяет обеспечить хорошую адгезию алмазов и алмазосодержащих материалов к подложке. Опи-
сываются способы нанесения указанных покрытий.



WO 01/68559 A1

**АДГЕЗИОННОЕ КОМПОЗИЦИОННОЕ ПОКРЫТИЕ НА
АЛМАЗАХ, АЛМАЗОСОДЕРЖАЩИХ МАТЕРИАЛАХ И СПОСОБ
ЕГО НАНЕСЕНИЯ**

5

Область техники

Изобретение относится к композиционной поверхностной системе на материалах, содержащих натуральные и синтетические алмазы, обладающей высокой адгезионной способностью к связке в алмазных инструментах или изделиях, износостойкостью и химической стойкостью. Более точно, изобретение относится к композиционному многослойному покрытию на натуральных или синтетических алмазах или алмазосодержащих материалах с улучшенной адгезией к металлической связке в инструментах или изделиях, которое состоит из внешнего вольфрамового слоя и внутренних карбидовольфрамовых слоев.

Уровень техники

При работе алмазного инструмента часть алмазных зерен вырывается из связки и выпадает из инструмента, не потеряв полностью своей работоспособности. Часть алмазных зерен хрупко разрушается вследствие присутствия поверхностных трещин и пор, в результате чего снижается срок работы алмазного инструмента.

Выпадение зерен алмаза является следствием их слабой адгезии к материалу связки, за счет которой зерна крепятся в инструменте. Хрупкое разрушение проявляется в распространении трещин в алмазных кристаллах под действием напряжений, возникающих при эксплуатации инструментов или изделий, что является следствием дефектности технических алмазов, используемых в промышленности (наличие поверхностных пор, микротрещин). Следовательно, одним из путей повышения эксплуатационных характеристик алмазного инструмента является увеличение прочности связи алмазного зерна с матрицей (связкой) алмазного инструмента и повышение прочности самого алмазного зерна (упрочнение дефектной поверхности алмазного зерна). Еще одной проблемой является повышение адгезии драгоценных бриллиантов к оправе в процессе их пайки.

Для повышения адгезии алмазного зерна с металлической и керамической матрицей на зерно наносят адгезионные покрытия, например, из металлов группы железа (никеля, кобальта, их сплавы), которые, однако, не обеспечивают хорошей адгезии алмаза к этим покрытиям. Кроме того, при повышенной температуре металлы группы железа стимулируют переход алмаза в графит, то есть алмаз под действием этих металлов теряет свой объем. Распространенным и простым методом их нанесения является электрохимическое или химическое осаждение из водных растворов.

Например, в международной заявке WO 9709469 описан процесс изготовления алмазного карандаша посредством металлизации каркаса с внедренными алмазными зернами электролитическим никелем. Электролитический никель является адгезионным покрытием, при помощи которого алмазные зерна схватываются с металлической связкой в инструменте. Однако никель в покрытии по прочности адгезии к алмазу не сильно отличается от адгезии металлической связки с алмазом, так как связка изготавливается обычно из медно-никелевого сплава.

С целью увеличения стойкости обрабатываемого, правящего и бурового инструмента на поверхность технических алмазов наносят карбидообразующие покрытия. С алмазом активно взаимодействуют практически все переходные металлы Ti, Zr, V, Nb, Cr, Mo, образуя соответствующие карбиды. Но образующиеся карбиды обладают недостаточными защитными свойствами (высокой скоростью диффузии углерода через карбид, что приводит к графитации алмаза и его разупрочнению; невысокими механическими свойствами карбидов при повышенных температурах эксплуатации алмазного инструмента).

Уникальным защитным материалом может быть вольфрам, карбиды которого обладают максимальными прочностными свойствами при повышенных температурах и прекрасным барьером против диффузии углерода, вследствие экстремальных сил межатомной связи вольфрама и алмаза. Например, в PCT/US96/12462 описано упрочнение инструментов, содержащих алмазы, покрытые материалами, содержащими частицы карбида вольфрама, карбида вольфрама с кобальтом или керметами, таких как карбиды и нитриды металлов. Причем, частицы введены в покрытие

металлургическим путем, например при помощи сварки. Адгезия комбинированного слоя, прилегающего к алмазной частице, как правило, невелика. С другой стороны, механические свойства алмазных частиц при температуре спекания снижаются, особенно в случае применения синтетических алмазов.

В патенте GB 614396 описан процесс металлизации алмазов или подобных тугоплавких материалов, состоящий из химической очистки, например, тетрахлоридом углерода, физической очистки ионной бомбардировкой в вакууме и осаждением необходимого металла. Однако, метод физического осаждения из газовой фазы не является оптимальным для упрочнения алмазов, так как пучки ионизированных частиц не внедряются в трещины и другие затененные щелевые дефекты на алмазной поверхности, тем самым эта поверхность не цементируется. С другой стороны, адгезия физически осажденных пленок к алмазу низкая, несмотря на развитые способы очистки поверхности, так как адгезионного карбидного слоя при этом методе обычно не образуется. Только метод химического газофазного осаждения может решать проблему хорошей адгезии к алмазу и упрочнение последнего за счет заживления поверхностных дефектов.

В PCT/GB98/02900 описано упрочнение алмазных зерен, применяемых в инструментах, за счет нанесения алмазной пленки, заполняющей поверхностные дефекты технических алмазов. Однако, алмазное покрытие имеет невысокую прочность адгезии к металлической матрице при изготовлении алмазного инструмента.

Сущность изобретения

Задачей настоящего изобретения является упрочнение дефектных поверхностей природных, синтетических алмазов, их композиций и одновременно улучшение их сцепления со связкой алмазного инструмента или изделия. Данные задачи решаются путем нанесения на алмазы и алмазосодержащие материалы карбидовольфрамовых покрытий при низкой температуре, при которой не меняются механические свойства алмазов или их композиций.

Одним из аспектов настоящего изобретения является покрытие алмазных частиц или алмазосодержащих материалов, которое может быть однослойное вольфрамовое или однофазное карбидовольфрамовое, состоящее из монокарбида вольфрама WC , причем как вольфрам, так и монокарбид вольфрама легированы фтором в количестве 0,0004 до 0,3 вес. %

Покрyтие может быть двухслойное: внутренний слой из монокарбида вольфрама, а внешний - вольфрамовый слой.

Покрyтие может быть многослойным и содержать внешний вольфрамовый слой и внутренние карбидовольфрамовые слои. По мере удаления от алмазосодержащей подложки и внутреннего слоя из монокарбида вольфрама он может содержать последовательно слои из полукарбида вольфрама W_2C , субкарбида вольфрама W_3C , смеси субкарбидов вольфрама W_3C с $W_{12}C$ и субкарбида вольфрама $W_{12}C$. Адгезионное многослойное покрытие может быть без внешнего вольфрамового слоя.

Соотношение толщины внутреннего карбидного слоя к толщине наружного металлического вольфрамового слоя может изменяться от 1:1 до 1:100, при толщине указанных слоев покрытия от 0,1 до 10 мкм.

Функции отдельных слоев многослойного композиционного покрытия различны. Внешний вольфрамовый слой обеспечивает наилучшую адгезию к металлической связке в алмазном инструменте или изделии. Замена вольфрама на его карбиды в наружном слое приводит к ухудшению адгезии в связке. Внутренний слой монокарбида вольфрама необходим для обеспечения адгезии композиционного покрытия к алмазосодержащим материалам. Средний промежуточный слой может содержать полукарбид вольфрама или весь набор промежуточных карбидов W_2C , W_3C , $W_{12}C$, чтобы соблюсти более плавный градиент углерода от монокарбида вольфрама до металлического вольфрама и обеспечить адгезию внутреннего слоя к внешнему. Кроме того, при многослойном покрытии более явно реализуется композиционный эффект упрочнения.

Причем, образование карбидной фазы начинается, в первую очередь, на дефектных участках поверхности алмазов. Это приводит к частичному заполнению дефектов поверхности алмазов карбидами вольфрама и к

упрочнению кристаллов. С другой стороны, образующиеся карбидные слои накладывают ограничения на дальнейший процесс диффузии углерода из алмазного зерна в покрытие, тем самым предотвращая разупрочнение алмазного кристалла.

5 Другим аспектом настоящего изобретения является способ нанесения указанных покрытий на подложку, представляющую собой алмазы и алмазосодержащие материалы.

Диффузионный метод, часто применяемый при металлизации алмазов указанными переходными тугоплавкими металлами, не используется при металлизации вольфрамом, так как требует температуры нагрева выше 1400 °C. Известно, что при температуре выше 1100 °C почти все группы технических синтетических и природных алмазов теряют в прочности.

С целью снижения температуры нанесения карбидовольфрамовых покрытий диффузионным способом предлагается использовать специальную шихту, позволяющую обеспечить рост карбидовольфрамовых композиционных покрытий на алмазах с приемлемыми скоростями при температуре 700 °C и выше.

В качестве такой шихты предлагается порошок вольфрама с инертным наполнителем, например, оксидом алюминия или без него, причем шихта содержит материалы со фтором в пределах 0,003-5,0 вес.%. Варьирование временем и температурой выдержки алмазных кристаллов в шихте, содержанием фтора в шихте изменяют состав многослойного покрытия и его толщину.

25 Алмазные порошки или алмазосодержащие изделия перемешивают с вольфрамовой шихтой, содержащий инертные наполнители или без них с содержанием фтора в пределах 0,003-5,0 вес.% и помещают в алундовый тигель. Тигель помещают в вакуумную печь и откачивают до разрежения не хуже 0.01 Па. Печь нагревают до определенной температуры и выдерживают в течение времени необходимого для создания на алмазных поверхностях многослойного карбидовольфрамового покрытия определенной толщины. После чего печь с тиглем охлаждается до комнатной температуры при непрерывном вакуумировании. Затем тигель извлекается из печи, шихта с

алмазными изделиями извлекается из тигля. После этого производят отсев алмазных изделий от шихты.

Другим способом нанесения указанного многослойного карбидовольфрамового покрытия является выдержка кристаллов алмаза или других алмазосодержащих материалов в реакторе химического газофазного осаждения, в среде гексафторида вольфрама и водорода при температуре 400-800 °С, давлении реакционной смеси 2-150 кПа. Реакционная смесь может содержать инертный газ, например, аргон с объемной долей до 95%. Содержание водорода может составлять до 99% и гексафторида вольфрама – до 30 %.

Алмазные порошки или алмазосодержащие изделия, с обезжиренной и очищенной от посторонних загрязнений поверхностью, укладываются во внутрь химического прямоточного реактора, снабженного электрическим нагревателем и мешалкой. Химический реактор вакуумируется при помощи форвакуумного насоса с азотной вымораживающей ловушкой до максимального разрежения и затем в реактор подается водород или аргон. После этого включается мешалка и реактор с алмазными изделиями нагревается до требуемой температуры и выдерживается при этой температуре 0,5-1 час. Затем устанавливается необходимый расход водорода и требуемое общее давление в реакторе. Затем устанавливается необходимый расход гексафторида вольфрама, нагретого предварительно до 30 °С. Алмазные порошки или другие алмазосодержащие изделия выдерживают при постоянном их перемешивании в заданных условиях в течение времени необходимого для нанесения вольфрамового слоя. Затем прекращают подачу гексафторида вольфрама и порошки или изделия нагревают до более высокой температуры (отжигают) и выдерживают их в течении времени необходимом для создания внутреннего карбидовольфрамового слоя. После этого реактор охлаждают до комнатной температуры при непрерывной подаче водорода или аргона и перемешивании. Затем подача водорода или аргона прекращается и в реактор пускается воздух. После чего тигель с алмазными порошками или изделиями извлекаются из реактора.

Примеры осуществления изобретения

Пример 1. Вольфрамовую шихту с содержанием фтора 0,1 вес.% и натуральные алмазы крупностью 30-50 шт. на карат, взятые в объемном соотношении 10:1, выдерживают в вакууме 0,01 Па при температуре 750 °C в течение 1,5 ч., в результате чего на алмазах осаждается вольфрамовое покрытие толщиной 1,2 мкм с содержанием фтора 0,004 вес.%.

Пример 2. Вольфрамовую шихту с инертным наполнителем, содержащей 1 вес.% фтора и природные алмазы крупностью 20-30 шт. на карат, взятые в объемном соотношении 10:1:1, выдерживают в вакууме 0,01 Па при температуре 1100 °C в течение 10 мин, в результате чего на алмазах осаждается покрытие из монокарбида вольфрама WC толщиной 0,2 мкм с содержанием фтора 0,008 вес.%.

Пример 3. Вольфрамовую шихту с инертным наполнителем, содержащей 0,85 вес.% фтора и природные алмазы крупностью 20-30 шт. на карат, взятые в объемном соотношении 10:1:1, выдерживают в вакууме 0,01 Па при температуре 1050 °C в течение 1 ч., в результате чего на алмазах осаждается покрытие из монокарбида вольфрама с внешним вольфрамовым слоем суммарной толщины 2,5 мкм с общим содержанием фтора 0,008 вес.%.

Пример 4. Вольфрамовую шихту с содержанием фтора 0,7 вес.% и синтетические алмазы крупностью 400-315 мкм, взятые в объемном соотношении 12:1, выдерживают в вакууме 0,01 Па при температуре 1050 °C в течение 11 мин, в результате чего на алмазах осаждается двухслойное покрытие из монокарбида WC и полукарбида вольфрама W₂C суммарной толщины 0,15 мкм с общим содержанием фтора 0,009 вес.%.

Пример 5.

Вольфрамовую шихту с инертным наполнителем, содержащей 0,54 вес.% фтора и синтетические алмазы крупностью 160-125 мкм, взятые в объемном соотношении 15:2:1, выдерживают в вакууме 0,01 Па при температуре 980 °C в течение 19 мин, в результате чего на алмазах осаждается многослойное покрытие из монокарбида WC, полукарбида W₂C

и субкарбида вольфрама W_3C суммарной толщиной 0,22 мкм с общим содержанием фтора 0,01 вес.%.

Пример 6. Вольфрамовую шихту с содержанием фтора 0,45 вес.% и
5 синтетические алмазы крупностью 315-250мкм, взятые в объемном соотношении 14:1, выдерживают в вакууме 0,01 Па при температуре 950 °С в течение 1,5 ч., в результате чего на алмазах осаждается многослойное покрытие из монокарбида WC , полукарбида W_2C , субкарбида вольфрама W_3C и внешнего вольфрамового слоя суммарной толщины 2,3 мкм с общим
10 содержанием фтора 0,0011 вес.%.

Пример 7. Природные алмазы крупностью 30-50 шт. на карат выдерживают в реакторе химического газофазного осаждения в смеси гексафторида вольфрама и водорода в объемном соотношении 1:50, при
15 температуре 550 °С и общем давлении реакционной смеси 4 кПа в течение 30 мин, затем производят вакуумирование реактора до 0,01 Па и отжиг кристаллов алмаза с образовавшимся вольфрамовым покрытием толщиной 7 мкм при температуре 1120 °С в течение 30 мин. В результате формируется двухслойное покрытие из монокарбида вольфрама WC и внешнего
20 вольфрамового слоя с общим содержанием фтора 0,005 вес.%.

Пример 8. Природные алмазы крупностью 20-30 шт. на карат выдерживают в указанном реакторе в смеси гексафторида вольфрама и водорода в объемном соотношении 1:40, при температуре 600 °С и общем давлении реакционной смеси 4 кПа в течение 25 мин, затем производят
25 вакуумирование реактора до 0,01 Па и отжиг кристаллов алмаза с образовавшимся вольфрамовым покрытием толщиной 9 мкм при температуре 1030 °С в течение 45 мин. В результате чего формируется многослойное покрытие из монокарбида вольфрама WC , полукарбида вольфрама W_2C и внешнего вольфрамового слоя с общим содержанием
30 фтора 0,006 вес.%.

Пример 9. Синтетические алмазы крупностью 400-315 мкм выдерживают в указанном реакторе в смеси гексафторида вольфрама и водорода в объемном

соотношении 1:50, при температуре 570 °C и общем давлении реакционной смеси 4 кПа в течение 20 мин, затем производят вакуумирование реактора до 0,01 Па и отжиг кристаллов алмаза с образовавшимся вольфрамовым

5 покрытием толщиной 5 мкм при температуре 900 °C в течение 1 ч. В результате чего формируется многослойное покрытие из монокарбида вольфрама WC, полукарбида вольфрама W₂C, смеси субкарбидов вольфрама W₃C с W₁₂C и внешнего вольфрамового слоя с общим содержанием фтора 0,009 вес.%.

10 Промышленная применимость

Испытания на прочность природных алмазов с покрытием согласно настоящему изобретению при сжатии (методом раздавливания) показали повышение прочности алмазных зерен в среднем на 12 % по сравнению с
15 неметаллизированными алмазными кристаллами. Рекомендуется применение указанного изобретения при изготовлении буровых коронок, шарошек и долот. Производственные испытания буровых коронок с металлизированными согласно настоящему изобретению кристаллами природных алмазов продемонстрировали увеличение скорости бурения или повышение глубины
20 проходки без смены коронки на 50%.

Перспективно использовать металлизированные вольфрамом и карбидами вольфрама алмазы при изготовлении монокристалльного инструмента. Рекомендуется применение металлизированных карбидом вольфрама
25 синтетических алмазов или их спеков для изготовления режущего инструмента. Например, алмазные пилы с металлизированными по предлагаемому изобретению алмазными синтетическими зернами показали повышение срока службы пил в 2 раза.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Покрытие на алмазах и алмазосодержащих материалах, представляющее собой слой вольфрама, легированного фтором в количестве от 0,0004 до 0.3 вес.%.

5

2. Покрытие на алмазах и алмазосодержащих материалах, представляющее собой слой монокарбида вольфрама WC , легированного фтором в количестве от 0,0004 до 0.3 вес.%.

10 3. Покрытие по п. 2, отличающееся тем, что на слой монокарбида вольфрама нанесен слой вольфрама, легированного фтором в количестве от 0,0004 до 0.3 вес.%.

15 4. Покрытие по п. 2, отличающееся тем, что на слой монокарбида вольфрама нанесен слой полукарбида вольфрама W_2C , легированный фтором в количестве от 0,0004 до 0.3 вес.%.

20 5. Покрытие по п. 4, отличающееся тем, что оно имеет внешний слой вольфрама, легированного фтором в количестве от 0,0004 до 0.3 вес.%.

6. Покрытие по п. 4, отличающееся тем, что на слой полукарбида вольфрама нанесен слой субкарбида вольфрама W_3C , легированного фтором в количестве от 0,0004 до 0.3 вес.%.

25 7. Покрытие по п. 6, отличающееся тем, что оно имеет внешний слой вольфрама, легированного фтором в количестве от 0,0004 до 0.3 вес.%.

30 8. Покрытие по п. 6, отличающееся тем, что на слой субкарбида вольфрама W_3C нанесен слой субкарбида вольфрама $W_{12}C$, легированного фтором в количестве от 0,0004 до 0.3 вес.%.

9. Покрытие по п. 8, отличающееся тем, что оно имеет внешний слой вольфрама, легированного фтором в количестве от 0,0004 до 0.3 вес.%.

10. Покрытие по п. 4, отличающееся тем, что на слой полукарбида вольфрама W_2C нанесен слой субкарбида вольфрама $W_{12}C$, легированного фтором в количестве от 0,0004 до 0.3 вес.%.

- 5 11. Покрытие по п. 10, отличающееся тем, что оно имеет внешний слой вольфрама, легированного фтором в количестве от 0,0004 до 0.3 вес.%.

12. Покрытие по любому из пунктов 1-11, отличающиеся тем, что
10 внутренний карбидовольфрамовый слой имеет толщину 0,1-10 мкм,
наружный вольфрамовый слой имеет толщину 0,1-10 мкм, при соотношении
внутреннего и наружного слоев от 1:1 до 1:100.

13. Способ нанесения покрытия на подложку, представляющую собой
алмазы и алмазосодержащие материалы, заключающийся в том, что
15 подложку помещают в среду порошка вольфрама и шихты, содержащей
фтор в количестве 0.003-5 вес.% от веса инертного наполнителя, и нагревают
до температуры 700-1200 °C.

14. Способ по п.13 отличающийся тем, что процесс проводят при
20 700-800°C в шихте с содержанием фтора в пределах 0.003-0.7 вес.%, при
этом получают покрытие из вольфрама, легированного фтором.

15. Способ по п 13, отличающийся тем, что процесс проводят при
950-1200 °C, в шихте с содержанием фтора в пределах 0.05-3 вес.% , в
25 течение времени до 10 мин, при этом получают слой, состоящий из
монокарбида вольфрама WC , легированного фтором.

16. Способ по п 13, отличающийся тем, что процесс проводят при
950-1200 °C, в шихте с содержанием фтора в пределах 0.05-3 вес.% , в
30 течение времени свыше 10 мин, при этом получают внутренний слой из
монокарбида вольфрама WC и внешний вольфрамовый слой.

17. Способ по п 13, отличающийся тем, что процесс проводят при
920-1150 °C, в шихте с содержанием фтора в пределах 0.01-2.5 вес.% , в

течение времени до 12 мин, при этом получают покрытие из монокарбида вольфрама WC и полукарбида вольфрама W_2C .

18. Способ по п 13, отличающийся тем, что процесс проводят при
5 920-1150 °C, в шихте с содержанием фтора в пределах 0.01-2.5 вес.% , в течение времени свыше 12 мин, при этом получают внутренний слой, содержащий монокарбид вольфрама WC и полукарбид вольфрама W_2C , и внешний вольфрамовый слой.

10 19. Способ по п 13, отличающийся тем, что процесс проводят при 900-1100 °C, в шихте с содержанием фтора в пределах 0.008-2.0 вес.% , в течение времени до 15 мин, при этом получают слой, содержащий монокарбид вольфрама WC , полукарбид вольфрама W_2C и субкарбид вольфрама W_3C .

15 20. Способ по п 13, отличающийся тем, что процесс проводят при 900-1100 °C, в шихте с содержанием фтора в пределах 0.008-2.0 вес.% , в течение времени свыше 15 мин, при этом получают внутренний слой, содержащий монокарбид вольфрама WC , полукарбид вольфрама W_2C и
20 субкарбид вольфрама W_3C , и внешний вольфрамовый слой.

21. Способ по п 13, отличающийся тем, что процесс проводят при 850-1050 °C, в шихте с содержанием фтора в пределах 0.005-1.5 вес.% , в течение времени до 17 мин, при этом получают слой, содержащий
25 монокарбид вольфрама WC , полукарбид вольфрама W_2C и смесь субкарбидов вольфрама W_3C и $W_{12}C$.

22. Способ по п 13, отличающийся тем, что процесс проводят при 850-1050 °C, в шихте с содержанием фтора в пределах 0.005-1.5 вес.% , в течение времени свыше 17 мин, при этом получают внутренний слой,
30 содержащий монокарбид вольфрама WC , полукарбид вольфрама W_2C и смесь субкарбидов вольфрама W_3C и $W_{12}C$, и внешний вольфрамовый слой.

23. Способ по п 13, отличающийся тем, что процесс проводят при 800-1000 °C, в шихте с содержанием фтора в пределах 0.004-1.0 вес.% , в

течение времени до 20 мин, при этом получают слой, содержащий монокарбид вольфрама WC , полукарбид вольфрама W_2C и субкарбид вольфрама $W_{12}C$.

- 5 24. Способ по п 14, отличающийся тем, что процесс проводят при 800-1000 °C, в шихте с содержанием фтора в пределах 0.004-1.0 вес.%, в течение времени свыше 20 мин, при этом получают внутренний слой, содержащий монокарбид вольфрама WC , полукарбид вольфрама W_2C и субкарбид вольфрама $W_{12}C$, и внешний вольфрамовый слой.

10

25. Способ нанесения покрытия на подложку, представляющую собой алмазы и алмазосодержащие материалы, отличающийся тем, что он включает в себя:

- 15 а) помещение алмазной подложки в реактор химического газофазного осаждения с мешалкой,
 б) вакуумирование реактора до 10 Па,
 в) нагрев указанной подложки,
 г) подачу в реактор гексафторида вольфрама и водорода,
20 д) выдерживание подложки в течение времени, необходимого для образования на подложке вольфрамового слоя,
 е) прекращение подачи гексафторида вольфрама и водорода,
 ж) вакуумирование реактора до 0.01 Па
 з) вторичный нагрев (отжиг) подложки до температуры, необходимой
25 для образования карбидов вольфрама,

 и) выдерживание подложки в течение времени, необходимого для образования карбидов вольфрама.

- 30 26. Способ по п 25, отличающийся тем, что процесс ведут при давлении в реакторе 2-150 кПа, температуре подложки 400-800 °C, соотношении гексафторида вольфрама к водороду 0,01-0.3, а отжиг подложки проводят при температуре 800-1200 °C в вакууме не хуже 0.01 Па.

27. Способ по п 26, отличающийся тем, что отжиг подложки проводят при 1100-1200 °С, при этом получают внутренний слой покрытия, содержащий монокарбид вольфрама WC, и внешний вольфрамовый слой.
- 5 28. Способ по п 26, отличающийся тем, что отжиг подложки проводят при 1000-1100 °С, при этом получают внутренний слой покрытия, содержащий монокарбид вольфрама WC и полукарбид вольфрама W₂C, и внешний вольфрамовый слой.
- 10 29. Способ по п 26, отличающийся тем, что отжиг подложки проводят при 950-1000 °С, при этом получают внутренний слой покрытия, содержащий монокарбид вольфрама WC, полукарбид вольфрама W₂C и субкарбид вольфрама W₃C, и внешний вольфрамовый слой.
- 15 30. Способ по п 26, отличающийся тем, что отжиг подложки проводят при 850-950 °С, при этом получают внутренний слой покрытия, содержащий монокарбид вольфрама WC, полукарбид вольфрама W₂C и смесь субкарбидов вольфрама W₃C и W₁₂C, и внешний вольфрамовый слой.
- 20 31. Способ по п 26, отличающийся тем, что отжиг подложки проводят при 800-850 °С, при этом получают внутренний слой покрытия, содержащий монокарбид вольфрама WC, полукарбид вольфрама W₂C и субкарбид вольфрама W₁₂C, и внешний вольфрамовый слой.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT / RU / 00/ 00086

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER :

IPC7 C04B 41/85, C30B 31/06

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)

IPC7 C04B 41/80-41/90, C30B 31/00-31/22, C23C 16/06, B24D 3/34

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)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4063907 A (GENERAL ELECTRIC COMPANY) 20 December 1977 (20.12.77)	1-24
A	US 4902652 A (AGENCY OF INDUSTRIAL SCIENCE & TECHNOLOGY et al.) 20 February 1990 (20.12.90)	1-12, 25-31
A	SU 1604807 A1 (DNEPROPETROVSKY GORNY INSTITUT im. ARTEMA) 07 November 1990 (07.11.90)	2-24
A	SU 1731763 A1 (NP VERKTSEIGKOMBINAT SHMALKALDEN) 07 May 1992 (07.05.92)	2-12, 25-31



Further documents are listed in the continuation of Box C



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"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)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"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

"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

"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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search report
11 November 2000 (11.11.00)

Date of mailing of the international search report
14 December 2000 (14.12.00)

Name and mailing address of the ISA/

Authorized officer

Facsimile No. RU

Telephone No.

ОТЧЕТ О МЕЖДУНАРОДНОМ ПОИСКЕ

Международная заявка №
PCT/RU 00/00086

А. КЛАССИФИКАЦИЯ ПРЕДМЕТА ИЗОБРЕТЕНИЯ:

C04B 41/85, C30B 31/06

Согласно международной патентной классификации (МПК-7)

В. ОБЛАСТИ ПОИСКА:

Проверенный минимум документации (система классификации и индексы) МПК-7

C04B 41/80-41/90, C30B 31/00-31/22, C23C 16/06, B24D 3/34

Другая проверенная документация в той мере, в какой она включена в поисковые подборки:

Электронная база данных, использовавшаяся при поиске (название базы и, если, возможно, поисковые термины):

С. ДОКУМЕНТЫ, СЧИТАЮЩИЕСЯ РЕЛЕВАНТНЫМИ:

Категория*	Ссылки на документы с указанием, где это возможно, релевантных частей	Относится к пункту №
A	US 4063907 A (GENERAL ELECTRIC COMPANY) Dec. 20, 1977	1-24
A	US 4902652 A (AGENCY OF INDUSTRIAL SCIENCE & TECHNOLOGY et al.) Feb. 20, 1990	1-12, 25-31
A	SU 1604807 A1 (ДНЕПРОПЕТРОВСКИЙ ГОРНЫЙ ИНСТИТУТ им. ARTEMA) 07.11.1990	2-24
A	SU 1731763 A1 (НП ВЕРКЦЕЙГКОМБИНАТ ШМАЛЬКАЛЬДЕН) 07.05.1992	2-12, 25-31

☒ последующие документы указаны в продолжении графы С. ☐ данные о патентах-аналогах указаны в приложении

* Особые категории ссылочных документов:	Т более поздний документ, опубликованный после даты приоритета и приведенный для понимания изобретения
A документ, определяющий общий уровень техники	X документ, имеющий наиболее близкое отношение к предмету поиска, порочащий новизну и изобретательский уровень
E более ранний документ, но опубликованный на дату международной подачи или после нее	Y документ, порочащий изобретательский уровень в сочетании с одним или несколькими документами той же категории
O документ, относящийся к устному раскрытию, экспонированию и т.д.	& документ, являющийся патентом-аналогом
P документ, опубликованный до даты международной подачи, но после даты испрашиваемого приоритета и т.д.	"&" документ, являющийся патентом-аналогом
"P" документ, опубликованный до даты международной подачи, но после даты испрашиваемого приоритета	

Дата действительного завершения международного поиска: 11 ноября 2000 (11.11.2000)

Дата отправки настоящего отчета о международном поиске: 14 декабря 2000 (14.12.2000)

Наименование и адрес Международного поискового органа:
Федеральный институт промышленной собственности

Россия, 121858, Москва, Бережковская наб., 30-1
Факс: 243-3337, телетайп: 114818 ПОДАЧА

Уполномоченное лицо:

Г. Буровцева

Телефон № (095)240-58-88