

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C04B 41/85 (2006.01)

C30B 31/06 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 00819332.0

[45] 授权公告日 2006 年 6 月 7 日

[11] 授权公告号 CN 1258500C

[22] 申请日 2000.3.15 [21] 申请号 00819332.0

[86] 国际申请 PCT/RU2000/000086 2000.3.15

[87] 国际公布 WO2001/068559 俄 2001.9.20

[85] 进入国家阶段日期 2002.9.13

[71] 专利权人 哈达德有限公司

地址 英国牛津郡

[72] 发明人 朱里·维克托罗维奇·拉霍特金

弗拉迪米尔·彼德罗维奇·库兹明

审查员 李家刚

[74] 专利代理机构 北京英赛嘉华知识产权代理有限公司

代理人 王达佐 刘玉华

权利要求书 5 页 说明书 11 页

[54] 发明名称

用于金刚石和含有金刚石的材料的粘性复合
涂层及其制造方法

[57] 摘要

本发明公开了一种用于金刚石和含有金刚石材料的涂层，该涂层将一个由碳化钨制成的内层与一个外部钨层结合起来，并且这两个层都被加进了氟成分。根据本发明的涂层能够保证使金刚石和含有金刚石的材料与背衬之间具有良好的粘合度。本发明还公开了一种所述涂层的使用方法。

1. 在金刚石和含有金刚石的材料上的涂层, 包括一个钨层, 所述钨层中氟含量为 0.0004 至 0.3 wt %。

5

2. 在金刚石和含有金刚石的材料上的涂层, 包括一个一碳化钨层, 所述一碳化钨层中氟含量为 0.0004 至 0.3 wt %。

3. 根据权利要求 2 所述的涂层, 其特征在于一个氟含量为 0.0004 至 0.3 wt % 的钨层被涂覆在所述一碳化钨层的顶部。

10

4. 根据权利要求 2 所述的涂层, 其特征在于一个氟含量为 0.0004 至 0.3 wt % 的半碳化钨 W_2C 层被涂覆在所述一碳化钨层的顶部。

5. 根据权利要求 4 所述的涂层, 其特征在于有一个外部钨层, 所述外部钨层中氟含量为 0.0004 至 0.3 wt %。

15

6. 根据权利要求 4 所述的涂层, 其特征在于一个氟含量为 0.0004 至 0.3 wt % 的低碳化钨 W_3C 层被涂覆在所述半碳化钨层的顶部。

20

7. 根据权利要求 6 所述的涂层, 其特征在于有一个外部钨层, 所述外部钨层中氟含量为 0.0004 至 0.3 wt %。

8. 根据权利要求 6 所述的涂层, 其特征在于一个氟含量为 0.0004 至 0.3 wt % 的低碳化钨 $W_{12}C$ 层被涂覆在所述低碳化钨 W_3C 层的顶部。

25

9. 根据权利要求 8 所述的涂层, 其特征在于有一个外部钨层, 所述外部钨层中氟含量为 0.0004 至 0.3 wt %。

10. 根据权利要求 4 所述的涂层, 其特征在于一个氟含量为 0.0004 至 0.3 wt % 的低碳化钨 $W_{12}C$ 层被涂覆在所述半碳化钨 W_2C 层的顶部。

30

11. 根据权利要求 10 所述的涂层, 其特征在于有一个外部钨层, 所述外部钨层中氟含量为 0.0004 至 0.3 wt %。

12. 根据权利要求 3、5、7、9 中的任一权利要求所述的涂层, 其特征
5 在于所述碳化钨内层的厚度为 0.1-10 μm , 所述外部钨层的厚度为 0.1-10 μm , 并且内层与外层之比为 1: 1 至 1: 100。

13. 用于将涂层涂覆在金刚石或含有金刚石的材料之上的方法, 其中所述涂层包括含量为 0.0004 至 0.3 wt % 的氟, 所述方法包括将所述金刚石或含
10 有金刚石的材料放置在含有粉末状钨和氟含量为 0.003-5 wt % 的惰性填充物的填料媒介中, 并将其加热至 700-1200°C。

14. 根据权利要求 13 所述的方法, 其特征在于所述步骤在 700-800°C 的温度下并且在氟含量为 0.003-0.7 wt % 的填料中被执行, 从而产生掺杂有氟
15 的钨涂层。

15. 根据权利要求 13 所述的方法, 其特征在于所述步骤在 950-1200°C 的温度下并且在氟含量为 0.05-3 wt % 的填料中被执行超过 10 分钟, 从而产生由掺杂有氟的一碳化钨 WC 组成的涂层。

20

16. 根据权利要求 13 所述的方法, 其特征在于所述步骤在 950-1200°C 的温度下并且在氟含量为 0.05-3 wt % 的填料中被执行超过 10 分钟, 从而产生由一碳化钨 WC 内层和钨外层组成的涂层。

17. 根据权利要求 13 所述的方法, 其特征在于所述步骤在 920-1150°C 的温度下并且在氟含量为 0.01-2.5 wt % 的填料中被执行 12 分钟, 从而产生由一碳化钨 WC 和半碳化钨 W_2C 组成的涂层。

25

18. 根据权利要求 13 所述的方法, 其特征在于所述步骤在 920-1150°C

产生由含有一碳化钨 WC 及半碳化钨 W_2C 的内层和外部钨层组成的涂层。

19. 根据权利要求 13 所述的方法, 其特征在于所述步骤在 900-1100°C 的温度下并且在氟含量为 0.008-2.0 wt% 的填料中被执行 15 分钟, 从而产生
5 由一碳化钨 WC、半碳化钨 W_2C 以及低碳化钨 W_3C 组成的涂层。

20. 根据权利要求 13 所述的方法, 其特征在于所述步骤在 900-1100°C 的温度下并且在氟含量为 0.008-2.0 wt% 的填料中被执行超过 15 分钟, 从而产生由含有一碳化钨 WC、半碳化钨 W_2C 及低碳化钨 W_3C 的内层和外部钨
10 层组成的涂层。

21. 根据权利要求 13 所述的方法, 其特征在于所述步骤在 850-1050°C 的温度下并且在氟含量为 0.005-1.5 wt% 的填料中被执行 17 分钟, 从而产生由一碳化钨 WC、半碳化钨 W_2C 以及低碳化钨 W_3C 和 $W_{12}C$ 的混合物组成
15 的涂层。

22. 根据权利要求 13 所述的方法, 其特征在于所述步骤在 850-1050°C 的温度下并且在氟含量为 0.005-1.5 wt% 的填料中被执行超过 17 分钟, 从而产生由含有一碳化钨 WC、半碳化钨 W_2C 及低碳化钨 W_3C 和 $W_{12}C$ 的混合
20 物的内层以及外部钨层组成的涂层。

23. 根据权利要求 13 所述的方法, 其特征在于所述步骤在 800-1000°C 的温度下并且在氟含量为 0.004-1.0 wt% 的填料中被执行 20 分钟, 从而产生由一碳化钨 WC、半碳化钨 W_2C 以及低碳化钨 $W_{12}C$ 组成的涂层。
25

24. 根据权利要求 13 所述的方法, 其特征在于所述步骤在 800-1000°C 的温度下并且在氟含量为 0.004-1.0 wt% 的填料中被执行超过 20 分钟, 从而产生由含有一碳化钨 WC、半碳化钨 W_2C 及低碳化钨 $W_{12}C$ 的内层以及外部钨层组成的涂层。

25. 用于将涂层涂覆在金刚石或含有金刚石的材料之上的方法，其中所述涂层包括含量为 0.0004 至 0.3 wt% 的氟，所述方法包括以下步骤：

- a) 将金刚石或含有金刚石的材料放置于一个带有搅拌器的化学蒸气沉积反应器内，
- b) 将反应器抽真空至 10 Pa，
- c) 对所述金刚石或含有金刚石的材料进行加热，
- d) 向所述反应器供给六氟化钨和氢气，
- e) 将所述金刚石或含有金刚石的材料保持一段在所述衬底上形成钨层所需的时间，
- f) 停止供给六氟化钨和氢气，
- g) 将反应器抽真空至 0.01 Pa，
- h) 将所述衬底退火至形成碳化钨所需的温度，
- i) 将所述金刚石或含有金刚石的材料保持一段形成碳化钨所需的时间。

15

26. 根据权利要求 25 所述的方法，其特征在于所述方法在以下条件下被执行，即，在所述步骤 d) 和 e) 中的反应器压强为 2-150 kPa，金刚石或含有金刚石的材料温度为 400-800°C，六氟化钨与氢气的比例为 0.01-0.3，而且在所述步骤 h) 中，所述金刚石或含有金刚石的材料在不超过 0.01 Pa 的真空中以及 800-1200°C 的温度下被退火。

20

27. 根据权利要求 26 所述的方法，其特征在于，在所述步骤 h) 中，所述金刚石或含有金刚石的材料退火在 1100-1200°C 的温度下执行，从而产生由一碳化钨内层以及外部钨层组成的涂层。

25

28. 根据权利要求 26 所述的方法，其特征在于，在所述步骤 h) 中，所述金刚石或含有金刚石的材料退火在 1000-1100°C 的温度下执行，从而产生由一碳化钨 WC 和半碳化钨 W_2C 的内层以及外部钨层组成的涂层。

29. 根据权利要求 26 所述的方法，其特征在于，在所述步骤 h) 中，所

30

述金刚石或含有金刚石的材料的退火在 950-1000°C 的温度下执行,从而产生由一碳化钨 WC、半碳化钨 W_2C 和低碳化钨 W_3C 的内层以及外部钨层组成的涂层。

- 5 30. 根据权利要求 26 所述的方法,其特征在于,在所述步骤 h) 中,所述金刚石或含有金刚石的材料的退火在 850-950°C 的温度下执行,从而产生由一碳化钨 WC、半碳化钨 W_2C 和低碳化钨 W_3C 与 $W_{12}C$ 的混合物的内层以及外部钨层组成的涂层。

- 10 31. 根据权利要求 26 所述的方法,其特征在于,在所述步骤 h) 中,所述金刚石或含有金刚石的材料的退火在 800-850°C 的温度下执行,从而产生由一碳化钨 WC、半碳化钨 W_2C 和低碳化钨 $W_{12}C$ 的内层以及外部钨层组成的涂层。

用于金刚石和含有金刚石的材料
粘性复合涂层及其制造方法

5

发明领域

本发明涉及一种在含有天然和人造金刚石的材料之上的复合表面系统。该系统使金刚石工具和物品中所使用的粘结剂具有高的粘性，并且为其提供了高的耐磨损和抗化学腐蚀特性。更具体地说，本发明涉及一种在天然或人造金刚石或者含有金刚石的材料上的复合多层涂层，它对工具或物品中的金属粘结剂（binder）具有增强的粘性。该涂层由一个外部钨层和多个内部碳化钨层组成。

背景技术

15 在金刚石工具的使用过程中，有一些仍然具有工作能力的金刚石颗粒会从粘结剂上脱落并从工具上掉出。一些金刚石颗粒因为表面裂缝和细孔的出现而发生断裂和损坏。因此，金刚石工具的使用寿命被缩短。

20 金刚石颗粒脱落的原因是由于它们与用来将颗粒固定在工具中的粘结剂之间的粘结力较弱而造成的。由于工业用金刚石中所存在的缺陷（存在表面细孔和微小裂缝），所以工具或物品使用期间所产生的应力会使裂缝在金刚石晶体中扩展，进而导致脆性断裂。因此，提高金刚石工具性能的方法之一就是，增加金刚石工具中金刚石颗粒与母体（粘结剂）之间的粘合强度并且提高金刚石颗粒自身的强度（即，对金刚石颗粒中有缺陷的表面进行强化）。另一个方式是在将用于切割珠宝的金刚石铜焊入底座期间增强金刚石与底座之间的粘结力。

30 通过给金刚石颗粒施加粘性涂层，即，由铁族金属（镍、钴及其合金）组成的涂层，就可以增强金刚石颗粒与金属和陶瓷母体之间的粘结力，但是，它不能保证使金刚石与这些涂层之间具有很好的粘结力。另外，在高温下，

铁族金属会促使金刚石转换成石墨，即，在这些金属的作用下，金刚石的体积将会缩小。目前，一种广泛使用并且较为简单的涂覆涂层的方法是利用含水溶液进行电化学或化学淀积的方法。

5 例如，在国际申请 WO 97/09469 中描述了一种通过利用电解镍对嵌入金刚石颗粒的结构进行金属化处理以制造铅笔状金刚石工具的过程。电解镍是一种粘性涂层，金刚石颗粒借助该涂层与工具中的金属粘结剂粘合在一起。但是，镍涂层与金刚石之间的粘合强度和金属粘结剂与金刚石之间的粘附力基本上没有不同，因为粘结剂通常从铜-镍合金中产生。

10

由碳化物形成的涂层施加在工业用金刚石的表面上以提高加工、修正及钻孔工具的耐久度。几乎所有的过渡元素金属（如 Ti、Zr、V、Nb、Cr、Mo）都会活跃地与金刚石发生反应以形成相应的碳化物。但是所合成的碳化物不能具有足够的保护特性（由于碳在碳化物中的扩散速率较高，所以会造成金刚石的石墨化，进而造成强度的损失，而且当金刚石工具在高温下工作15 时，碳化物的机械特性也较低）。

钨被认为是一种独特的保护性材料，因为其碳化物在不仅高温下具有最大强度特性，而且还是一种极好的屏障用以防止由于钨和金刚石的原子间键合力而造成的碳扩散。例如，在 PCT/US96/12462 中描述了对含有金刚石的20 工具的强化方法，在该方法中，金刚石被涂覆含有碳化钨和具有钴或金属陶瓷（如金属碳化物和氮化物）的碳化钨微粒的材料。这些微粒利用冶金方法（如焊接）被引入涂层。但是，该混合层与金刚石颗粒之间的粘结力通常不强。另一方面，金刚石颗粒的机械特性在烧结温度下将会下降，尤其在使用25 人造金刚石时。

英国专利 GB 614396 中描述了一种用于对金刚石或类似难熔材料进行金属化处理的方法。该方法包括：利用例如四氯化碳进行化学清洗、在真空中利用离子轰击进行物理清洗以及淀积所需金属。但是，物理蒸气淀积法对30 金刚石的强化并不是理想的方法，因为电离粒子簇不能被引入到金刚石表面

上的裂缝和其它隐蔽的狭缝缺陷当中,从而不能使表面得到加固。另一方面,不论如何加强表面清洗,物理淀积的薄膜与金刚石之间的粘结力都比较低,因为粘性碳化物层通常不利用这种方法形成。只有化学蒸气淀积方法能够解决与金刚石的良好粘合问题,因为它通过修复金刚石的表面缺陷而对其进行强化的。

PCT/GB98/02900 中描述了一种对工具中所使用的金刚石颗粒进行强化的方法,其利用金刚石薄膜填充入工业用金刚石表面缺陷中。但是,在金刚石工具的制造中,这种金刚石涂层表面与母体金属之间具有低的粘合强度。

发明内容

本发明的目的是对天然金刚石和人造金刚石及其合成物的缺陷表面进行强化,并且同时增强它们与金刚石工具和物品内的粘结剂之间的粘结力。这些目的是通过在低温下给金刚石和含有金刚石的材料施加碳化钨涂层而得以实现的,在所述温度下,金刚石及其合成物的机械特性不会受到影响。

根据本发明的一个方面,它提供了金刚石颗粒和含有金刚石的材料的一种涂层,该涂层可以是单层钨或者是由一碳化钨 WC 构成的单相碳化钨层,而且所述钨和一碳化钨中都被掺杂进量值为 0.0004 至 0.3 wt% 的氟。

所述涂层可以是一个双层涂层,其内层为一碳化钨层,外层为钨层。

所述涂层也可以是一个多层(多叠层)涂层,它含有一个钨外层以及多个碳化钨内层。在含有金刚石的衬底和一碳化钨内层的顶部,所述涂层可以含有由半碳化钨(W_2C)、低碳化钨(W_3C)、低碳化钨 W_3C 与 $W_{12}C$ 的混合物以及低碳化钨 $W_{12}C$ 组成的多个连续层。在使用粘性多层涂层的情况下,可以没有外部钨层。

在本发明中,所述碳化钨内层的厚度为 $0.1-10\mu m$,所述外部钨层的厚度为 $0.1-10\mu m$,内部碳化物层与外部金属钨层的厚度比可以从 1:1 变化至

1: 100,

在本发明的一个实施方案中,一个氟含量为 0.0004 至 0.3 wt% 的半碳化钨 W_2C 层被涂覆在所述一碳化钨层的顶部。

5

在本发明的另一个实施方案中,一个氟含量为 0.0004 至 0.3 wt% 的低碳化钨 W_3C 层被涂覆在所述半碳化钨层的顶部。

10 在本发明的另一个实施方案中,一个氟含量为 0.0004 至 0.3 wt% 的低碳化钨 $W_{12}C$ 层被涂覆在所述低碳化钨 W_3C 层的顶部。

在本发明再一个实施方案中,一个氟含量为 0.0004 至 0.3 wt% 的低碳化钨 $W_{12}C$ 层被涂覆在所述半碳化钨 W_2C 层的顶部。

15 所述多层复合涂层中的每个层都具有不同的功能。外部钨层保证与金刚石工具或物品内的金属粘结剂具有最佳粘结力。将外层中的钨用其碳化物取代会导致与粘结剂的粘结力的下降。内层一碳化钨对于保证复合涂层与含有金刚石的材料之间的粘结力来说是必需的。中间层可以含有低碳化钨或者整组的低碳化钨 W_2C 、 W_3C 和 $W_{12}C$, 用以提供从一碳化钨到金属性钨的一个碳含量的平滑梯度, 并且保证内层与外部层之间的粘结力。另外, 利用多层
20 涂层可以更加彻底地实现强化过程中的化合效应。

碳化阶段的形成始于金刚石表面的缺陷区域。这将导致碳化钨被部分填充到金刚石表面的缺陷部分当中, 从而使晶体得到强化。另一方面, 随着碳化物层的形成, 它将限制碳进一步从金刚石颗粒中扩散入涂层的过程, 从而
25 防止金刚石晶体中的强度损失。

本发明的另一个方面提供了一种将所述涂层涂覆在金刚石和含有金刚石的材料上的方法, 并且所述方法包括: 将所述金刚石或含有金刚石的材料
30 放置在含有粉末状钨和氟含量为 0.003-5 wt% 的惰性填充物的填料媒介中, 并将

其加热至 700-1200°C。

在本发明的一个实施方案中，所述步骤在 700-800°C 的温度下并且在氟含量为 0.003-0.7 wt% 的填料中被执行，从而产生掺杂有氟的钨涂层。

5

在本发明的另一个实施方案中，所述步骤在 950-1200°C 的温度下并且在氟含量为 0.05-3 wt% 的填料中被执行超过 10 分钟，从而产生由掺杂有氟的一碳化钨 WC 组成的涂层。

10 在本发明的另一个实施方案中，所述步骤在 950-1200°C 的温度下并且在氟含量为 0.05-3 wt% 的填料中被执行超过 10 分钟，从而产生由一碳化钨 WC 内层和钨外层组成的涂层。

15 在本发明的另一个实施方案中，所述步骤在 920-1150°C 的温度下并且在氟含量为 0.01-2.5 wt% 的填料中被执行 12 分钟，从而产生由一碳化钨 WC 和半碳化钨 W_2C 组成的涂层。

20 在本发明的另一个实施方案中，所述步骤在 920-1150°C 的温度下并且在氟含量为 0.01-2.5 wt% 的填料中被执行超过 12 分钟，从而产生由含有一碳化钨 WC 及半碳化钨 W_2C 的内层和外部钨层组成的涂层。

25 在本发明的另一个实施方案中，所述步骤在 900-1100°C 的温度下并且在氟含量为 0.008-2.0 wt% 的填料中被执行 15 分钟，从而产生由一碳化钨 WC、半碳化钨 W_2C 以及低碳化钨 W_3C 组成的涂层。

在本发明的另一个实施方案中，所述步骤在 900-1100°C 的温度下并且在氟含量为 0.008-2.0 wt% 的填料中被执行超过 15 分钟，从而产生由含有一碳化钨 WC、半碳化钨 W_2C 及低碳化钨 W_3C 的内层和外部钨层组成的涂层。

30 在本发明的另一个实施方案中，所述步骤在 850-1050°C 的温度下并且

在氟含量为 0.005-1.5 wt% 的填料中被执行 17 分钟, 从而产生由一碳化钨 WC、半碳化钨 W_2C 以及低碳化钨 W_3C 和 $W_{12}C$ 的混合物组成的涂层。

在本发明的另一个实施方案中, 所述步骤在 850-1050°C 的温度下并且
5 在氟含量为 0.005-1.5 wt% 的填料中被执行超过 17 分钟, 从而产生由含有一
碳化钨 WC、半碳化钨 W_2C 及低碳化钨 W_3C 和 $W_{12}C$ 的混合物的内层以及
外部钨层组成的涂层。

在本发明的又一个实施方案中, 所述步骤在 800-1000°C 的温度下并且
10 在氟含量为 0.004-1.0 wt% 的填料中被执行 20 分钟, 从而产生由一碳化钨
WC、半碳化钨 W_2C 以及低碳化钨 $W_{12}C$ 组成的涂层。

在本发明的再一个实施方案中, 所述步骤在 800-1000°C 的温度下并且
在氟含量为 0.004-1.0 wt% 的填料中被执行超过 20 分钟, 从而产生由含有一
15 碳化钨 WC、半碳化钨 W_2C 及低碳化钨 $W_{12}C$ 的内层以及外部钨层组成的涂
层。

利用上述难熔的过渡金属对金刚石进行金属化处理通常采用扩散法, 但是这种方法不能被用于钨化处理, 因为它需要 1400°C 以上的加热温度。众
20 所周知, 在 1100°C 以上, 几乎所有的工业合成金刚石和天然金刚石都会失去强度。

为了降低利用扩散过程涂覆碳化钨涂层时的温度, 建议使用一种特殊填料, 其能保证碳化钨复合涂层在金刚石上按照适当的速率, 在 700°C 或更高
25 的温度下生长。

所述填料中含有钨粉, 其中带有或者没有惰性填充物 (如氧化铝), 并且还带有含量被限制在 0.003-5.0 wt% 之内的含氟材料。通过改变金刚石晶体被保留在所述填料中的时间和温度以及填料中氟的含量, 就可以改变多层
30 涂层的成分和厚度。

金刚石颗粒或含有金刚石的材料被与其中带有或者没有惰性填充物(如氧化铝)并且还带有含量被限制在 0.003-5.0 wt% 之内的含氟材料的钨填料混合起来, 并且被放置在一个钢铝石坩埚当中。所述坩埚被放于一个真空炉中, 该真空炉被抽真空至 0.01 Pa 以下。所述真空炉被加热至指定温度并且保持一段时间, 以使所需的厚度的多层碳化钨涂层在金刚石表面上生成。之后, 带有坩埚的真空炉在持续保持抽空的情况下被冷却至室温。然后坩埚被从炉中取出并且带有金刚石颗粒的填料被从坩埚中取出。最后, 金刚石颗粒通过筛选而与填料分离。

10

本发明的另一个方面提供了一种用于将涂层涂覆在金刚石或含有金刚石的材料之上的方法, 其中所述涂层包括含量为 0.0004 至 0.3 wt% 的氟, 所述方法包括以下步骤:

- a) 将金刚石或含有金刚石的材料放置于一个带有搅拌器的化学蒸气淀积反应器内,
- b) 将反应器抽真空至 10 Pa,
- c) 对所述金刚石或含有金刚石的材料进行加热,
- d) 向所述反应器供给六氟化钨和氢气,
- e) 将所述金刚石或含有金刚石的材料保持一段在所述衬底上形成钨层所需的时间,
- f) 停止供给六氟化钨和氢气,
- g) 将反应器抽真空至 0.01 Pa,
- h) 将所述衬底退火至形成碳化钨所需的温度,
- i) 将所述金刚石或含有金刚石的材料保持一段形成碳化钨所需的时间。

25

在本发明的一个实施方案中, 将金刚石晶体或其它含有金刚石的材料放置在一个有六氟化钨和氢作为媒介的化学蒸气淀积反应器内, 并使其处于 400-800°C 的温度以及 2-150 kPa 的反应混合物压力之下。反应混合物可以含有惰性气体(如氩), 其含量最多可达总体积的 95%。氢的含量最多可达 99%, 六氟化钨的含量最可达 30%。六氟化钨与氢气的比例可以为 0.01-0.3,

30

而且在所述步骤 h) 中, 金刚石或含有金刚石的材料在不超过 0.01 Pa 的真空中以及 800-1200°C 的温度下被退火。

在本发明的另一个实施方案中, 在所述步骤 h) 中, 所述金刚石或含有
5 金刚石的材料的退火在 1100-1200°C 的温度下执行, 从而产生由一碳化钨内层以及外部钨层组成的涂层。

在本发明的另一个实施方案中, 在所述步骤 h) 中, 所述金刚石或含有
10 金刚石的材料的退火在 1000-1100°C 的温度下执行, 从而产生由一碳化钨 WC 和半碳化钨 W_2C 的内层以及外部钨层组成的涂层。

在本发明的另一个实施方案中, 在所述步骤 h) 中, 所述金刚石或含有
15 金刚石的材料的退火在 950-1000°C 的温度下执行, 从而产生由一碳化钨 WC、半碳化钨 W_2C 和低碳化钨 W_3C 的内层以及外部钨层组成的涂层。

在本发明的又一个实施方案中, 在所述步骤 h) 中, 所述金刚石或含有
20 金刚石的材料的退火在 850-950°C 的温度下执行, 从而产生由一碳化钨 WC、半碳化钨 W_2C 和低碳化钨 W_3C 与 $W_{12}C$ 的混合物的内层以及外部钨层组成的涂层。

在本发明再一个实施方案中, 在所述步骤 h) 中, 所述金刚石或含有金
25 刚石的材料的退火在 800-850°C 的温度下执行, 从而产生由一碳化钨 WC、半碳化钨 W_2C 和低碳化钨 $W_{12}C$ 的内层以及外部钨层组成的涂层。

25 经过脱垢和清洗污物之后的金刚石颗粒和含有金刚石的材料被放置在一个直流通量化学蒸气淀积反应器内, 该反应器配有一个电热器和搅拌器 (mixer)。所述化学反应器被一带有氮气冷冻出气闸 (freezing-out trap) 的低真空泵抽成空气最稀薄的环境, 然后, 氢气和氩气被注入到反应器中。之后, 搅拌器被打开, 并且反应器与金刚石颗粒一起被加热至所需温度。它们
30 在该温度下被放置 0.5-1 小时。然后, 反应器中的必要氢气流量和所需的普

通压强被设定。接下来，六氟化钨的所需流速以及预热至 30°C 被设定。在涂覆钨层所需的时间周期内，金刚石颗粒或其它含有金刚石的材料被不断地搅动并且保持在所指定的条件下。然后，停止供应六氟化钨，并且金刚石颗粒或含有金刚石的材料被加热至一个较高的温度（退火），并且在此温度下保持一段时间以用于产生碳化钨内层。之后，反应器在继续供应氢气或氩气并保持搅动的情况下被冷却至室温。然后，氢气或氩气的供应被停止，并且让空气进入反应器。最后，带有金刚石颗粒或含有金刚石的材料的坩埚被从反应器中取出。

10 优选实施方式

例 1

氟含量为 0.1 wt% 的钨填料以及大小为 30-50 克拉的天然金刚石被按照 10: 1 的体积比在 0.01 Pa 的真空度以及 750°C 的温度下放置 1.5 小时。其结果使得氟含量为 0.004 wt% 并且厚度为 1.2 μm 的钨涂层被淀积在金刚石上。

15

例 2

带有含氟 1 wt% 的惰性填充物的钨填料，以及大小为 20-30 克拉的天然金刚石被按照 10: 1: 1 的体积比在 0.01 Pa 的真空度以及 1100°C 的温度下放置 10 分钟。其结果使得氟含量为 0.008 wt% 并且厚度为 0.2 μm 的一碳化钨 WC 涂层被淀积在金刚石上。

20

例 3

带有含氟 0.85 wt% 的惰性填充物的钨填料以及大小为 20-30 克拉的天然金刚石被按照 10: 1: 1 的体积比在 0.01 Pa 的真空度以及 1050°C 的温度下放置 1 小时，其结果使得总的氟含量为 0.008 wt% 并且总厚度为 2.5 μm 的带有一个外部钨层的一碳化钨涂层被淀积在金刚石上。

25

例 4

氟含量为 0.7 wt% 的钨填料以及大小为 400-315 μm 的人造金刚石被按照 12: 1 的体积比在 0.01 Pa 的真空度以及 1050°C 的温度下放置 11 分钟。其结果使得由一碳化钨 WC 和半碳化钨 W₂C 组成并且氟的总含量为 0.009 wt

30

%且总厚度为 $0.15\ \mu\text{m}$ 的双层涂层被淀积在金刚石上。

例 5

带有含氟 $0.54\ \text{wt}\%$ 的惰性填充物的钨填料以及大小为 $160\text{-}125\ \mu\text{m}$ 的人造金刚石被按照 $15:2:1$ 的体积比在 $0.01\ \text{Pa}$ 的真空度以及 980°C 的温度下放置 19 分钟。其结果使得由一碳化钨 WC 和半碳化钨 W_2C 以及低碳化钨 W_3C 组成并且氟的总含量为 $0.01\ \text{wt}\%$ 且总厚度为 $0.22\ \mu\text{m}$ 的多层涂层被淀积在金刚石上。

10 例 6

氟含量为 $0.45\ \text{wt}\%$ 的钨填料以及大小为 $315\text{-}250\ \mu\text{m}$ 的人造金刚石被按照 $14:1$ 的体积比在 $0.01\ \text{Pa}$ 的真空度以及 950°C 的温度下放置 1.5 小时。其结果使得由一碳化钨 WC ，半碳化钨 W_2C ，低碳化钨 W_3C 以及一个外部钨层组成并且氟的总含量为 $0.0011\ \text{wt}\%$ 且总厚度为 $2.3\ \mu\text{m}$ 的多层涂层被淀积在金刚石上。

例 7

$30\text{-}50$ 克拉的天然金刚石被放置在一个其中含有按照 $1:50$ 体积比混合的六氟化钨和氢气的化学淀积反应器中，并且在 550°C 的温度以及 $4\ \text{kPa}$ 的总反应混合压力之下放置 30 分钟。然后反应器被抽空至 $0.01\ \text{Pa}$ ，其上形成有厚度为 $7\ \mu\text{m}$ 钨涂层的金刚石晶体被在 1120°C 的温度下退火 30 分钟。其结果是形成了由一碳化钨 WC 和外部钨层组成并且氟的总含量为 $0.005\ \text{wt}\%$ 双层涂层。

25 例 8

$20\text{-}30$ 克拉的天然金刚石被放置在其中含有按照 $1:40$ 体积比混合的六氟化钨和氢气的上述反应器中，并且在 600°C 的温度以及 $4\ \text{kPa}$ 的总反应混合压力之下放置 25 分钟。然后反应器被抽空至 $0.01\ \text{Pa}$ ，其上已形成有厚度为 $9\ \mu\text{m}$ 钨涂层的金刚石晶体被在 1030°C 的温度下退火 45 分钟。其结果是形成了由一碳化钨 WC 、半碳化钨 W_2C 以及外部钨层组成并且氟的总含量

为 0.006 wt% 多层涂层。

例 9

400-315 μm 的人造金刚石被放置在其中含有按照 1: 50 体积比混合的
5 六氟化物和氢气的所述反应器中, 并且在 570°C 的温度以及 4 kPa 的总反应
混合压力之下放置 20 分钟。然后反应器被抽空至 0.01 Pa, 其上已形成厚度
为 5 μm 钨涂层的人造金刚石晶体被在 900°C 的温度下退火 1 小时。其结果是形
成了由一碳化钨 WC、半碳化钨 W_2C 、低碳化钨 W_3C 和 W_{12}C 的混合物以
及外部钨层组成并且氟的总含量为 0.009 wt% 多层涂层。

10

工业实用性

对涂覆有根据本发明所述涂层的天然金刚石进行压缩结构强度测试的
结果表明, 与无涂层金刚石晶体相比, 其金刚石颗粒的强度平均提高了 12
%。因此, 本发明被建议用于皇冠及其它钻头和切割工具的产品当中。对带
15 有按照本发明所述方法进行涂覆的天然金刚石晶体的钻头的产品测试结果
表明, 在无需更换钻头的情况下, 其钻速和穿透深度提高了 50 %。

使用在单晶工具的制造期间涂有钨和碳化钨的金刚石看起来很有前途。
所推荐的是, 可以将涂覆碳化钨的人造金刚石或由它们熔结成的大块用于制
20 造切割工具。例如, 带有按照本发明所述涂层的人造金刚石颗粒的金刚石锯
与不带涂层的金刚石锯相比, 其耐久性是后者的两倍。