

## (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  
2019年5月9日 (09.05.2019)



(10) 国际公布号  
**WO 2019/084768 A1**

(51) 国际专利分类号:  
*C23C 18/12* (2006.01)    *B23C 5/00* (2006.01)  
*B23B 27/00* (2006.01)    *B23D 35/00* (2006.01)  
*B23B 51/00* (2006.01)    *B23D 71/00* (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2017/108572

(22) 国际申请日: 2017年10月31日 (31.10.2017)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(71) 申请人: 深圳先进技术研究院 (SHENZHEN INSTITUTE OF ADVANCED TECHNOLOGY) [CN/CN]; 中国广东省深圳市南山区西丽大学城学苑大道1068号, Guangdong 518055 (CN)。

(72) 发明人: 唐永炳 (TANG, Yongbing); 中国广东省深圳市南山区西丽大学城学苑大道1068号, Guangdong 518055 (CN)。 黄磊 (HUANG, Lei); 中国广东省深圳市南山区西丽大学城学苑大道1068号, Guangdong 518055 (CN)。 王陶 (WANG, Tao); 中国广东省深圳市南山区西丽大学城学苑大道1068号, Guangdong 518055 (CN)。 李星星 (LI, Xingxing); 中国广东省深圳市南山区西丽大学城学苑大道1068号, Guangdong 518055 (CN)。 李振声 (LI, Zhensheng); 中国广东省深圳市南山区西丽大学城学苑大道1068号, Guangdong 518055 (CN)。 张文军 (ZHANG, Wenjun); 中国广东省深圳市南山区西丽大学城学苑大道1068号, Guangdong 518055 (CN)。

(54) Title: HARD ALLOY HAVING DIAMOND COATING AND PREPARATION METHOD THEREFOR

(54) 发明名称: 一种具有金刚石涂层的硬质合金及其制备方法

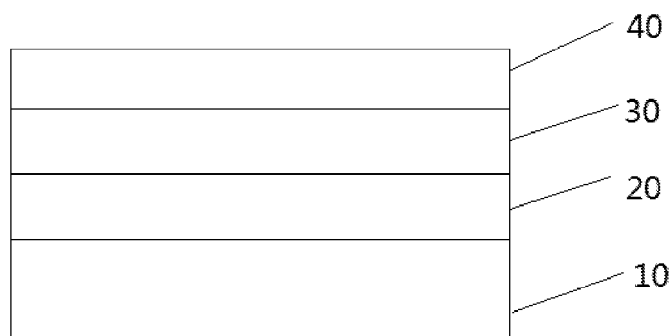


图 1

(57) Abstract: A hard alloy having a diamond coating and a preparation method therefor. The hard alloy comprises a hard alloy matrix (10), and a silicon nitride layer (20), a silicon nitride/diamond composite layer (30), and the diamond coating (40) that are sequentially provided on the hard alloy matrix. The steps of the preparation method for the hard alloy comprise: after washing the hard alloy matrix (10), depositing the silicon nitride layer (20) on the surface of the hard alloy matrix; implanting diamond seed crystals on the silicon nitride layer, and then depositing to prepare the silicon nitride/diamond composite layer (30) on the silicon nitride layer; and depositing to prepare the diamond coating (40) on the silicon nitride/diamond composite layer, so as to obtain the hard alloy having the diamond coating.

(57) 摘要: 一种具有金刚石涂层的硬质合金及其制备方法。该硬质合金包括硬质合金基体 (10), 以及依次设置于硬质合金基体上的氮化硅层 (20)、氮化硅/金刚石复合层 (30) 和金刚石涂层 (40)。其制备方法步骤包括: 将硬质合金基体 (10) 进行清洗后, 在硬质合金基体表面沉积氮化硅层 (20); 在氮化硅层上进行金刚石植晶, 随后在氮化硅层上沉积制备氮化硅/金刚石复合层 (30); 在氮化硅/金刚石复合层上沉积制备金刚石涂层 (40), 得到具有金刚石涂层的硬质合金。

WO 2019/084768 A1

(74) 代理人: 广州三环专利商标代理有限公司  
(SCIHEAD IP LAW FIRM); 中国广东省广州市  
越秀区先烈中路80号汇华商贸大厦1508  
室, Guangdong 510070 (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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB,  
GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS,  
JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, 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, 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)。

本国际公布:

- 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

## 一种具有金刚石涂层的硬质合金及其制备方法

### 技术领域

本发明属于金刚石涂层制备技术领域，具体涉及一种具有金刚石涂层的硬质合金及其制备方法。

### 背景技术

硬质合金因其高硬度、耐磨、耐热等优良性能而被广泛应用于刀具材料。为了提高硬质合金刀具的使用寿命，业界通常在硬质合金的表面设置金刚石涂层，然而金刚石涂层与硬质合金基体两者的热膨胀系数相差较大，导致两者之间的附着性能较差，在实际切削加工过程中金刚石涂层易从硬质合金基体上脱落，使硬质合金刀具的使用寿命降低。

为了解决上述问题，业界通常采用制备中间层的方法来缓解热应力，同时阻止基体中的钴向表面扩散，从而提高金刚石涂层与硬质合金基体之间的附着性能。然而现有制备中间层后的硬质合金，基体、中间层、金刚石涂层三者间的热膨胀系数仍然相差较大，金刚石涂层抗冲击韧性差，易产生因热应力而导致的膜基界面附着性能差，并在界面形成裂纹，导致切削过程中金刚石涂层脱落的现象。

### 发明内容

鉴于此，本发明实施例提供了一种具有金刚石涂层的硬质合金，其通过在硬质合金基体与金刚石涂层之间依次设置氮化硅层、氮化硅/金刚石复合层，使得自硬质合金基体表面至金刚石涂层的热膨胀系数总体逐渐降低，从而提高了金刚石涂层与基体间的附着性能，解决了现有技术中金刚石涂层与硬质合金基

体之间因附着力差而导致的金刚石涂层易脱落的问题。

具体地，本发明第一方面提供了一种具有金刚石涂层的硬质合金，包括硬质合金基体，以及依次设置于所述硬质合金基体上的氮化硅层、氮化硅/金刚石复合层和金刚石涂层。

其中，所述氮化硅层的厚度为  $1-8\mu\text{m}$ ，所述氮化硅/金刚石复合层的厚度为  $1-8\mu\text{m}$ ，所述金刚石涂层的厚度为  $1-6\mu\text{m}$ 。

其中，所述氮化硅/金刚石复合层中，氮化硅与金刚石的质量比为  $1:1-4$ 。

本发明第一方面提供的具有金刚石涂层的硬质合金，沿硬质合金基体-氮化硅层-氮化硅/金刚石复合层-金刚石涂层方向，各层热膨胀系数逐渐降低，从而提高了金刚石涂层与硬质基体间的结合力，不仅可以解决金刚石涂层与硬质合金之间因热膨胀系数相差较大而导致裂纹的产生或涂层的脱落，而且能够保证金刚石涂层与基体之间在三维空间上无孔洞缺陷，使得金刚石涂层与基体之间有足够的接触面积进行咬合，极大提高金刚石涂层在硬质合金基体上的附着性能。

本发明第二方面提供了一种具有金刚石涂层的硬质合金的制备方法，包括以下步骤：

取硬质合金基体，将所述硬质合金基体进行清洗后，在所述硬质合金基体表面沉积氮化硅层；

在所述氮化硅层上进行金刚石植晶，随后在所述氮化硅层上沉积制备氮化硅/金刚石复合层；

在所述氮化硅/金刚石复合层上沉积制备金刚石涂层，得到具有金刚石涂层的硬质合金。

其中，采用热丝化学气相沉积制备所述氮化硅层，所述沉积过程中，通入

的气体包括氨气、硅烷和氢气，温度为 800-1000℃，压强为 2000-2500Pa，沉积时间为 30-60min。

其中，采用热丝化学气相沉积制备所述氮化硅/金刚石复合层，所述沉积过程中，通入的气体包括氨气、硅烷、甲烷和氢气，温度为 800-1000℃，压强为 2000-2500Pa，沉积时间为 1-2h；采用热丝化学气相沉积制备所述金刚石涂层，所述沉积过程中，通入的气体包括甲烷和氢气，温度为 800-1000℃，压强为 2000-2500Pa，沉积时间为 1-2h。

其中，在硬质合金基体表面沉积氮化硅层步骤之前，进一步包括对所述硬质合金基体进行腐蚀处理，所述腐蚀处理的具体操作为：将清洗后的硬合金基体先置于碱溶液中超声清洗 2-6min，然后置于酸溶液中超声清洗 10-50s。

其中，所述碱溶液为铁氰化钾、氢氧化钾和水的混合溶液，所述酸溶液为硫酸和双氧水的混合溶液。

其中，所述金刚石植晶的具体操作为：将表面具有氮化硅层的硬质合金基体先置于植晶溶液中超声 20-50min，然后用氮气吹干，所述植晶溶液为爆轰纳米金刚石悬浮液。

其中，所述爆轰纳米金刚石悬浮液包括粒径为 10-20nm、质量分数为 0.005% 的爆轰纳米金刚石，以及包括分散剂和去离子水。

本发明第二方面提供的具有金刚石涂层的硬质合金的制备方法，制备工艺简单，工艺稳定，适合工业化生产，制备出的产品涂层与基体间的附着性能好，实用性强。

## 附图说明

为了更清楚地说明本发明实施例中的技术方案，下面将对本发明实施例中所需要使用的附图进行说明。

图 1 为本发明实施例 1 制备的具有金刚石涂层的硬质合金的结构示意图；

图 2 为本发明实施例 1 样品的洛氏压痕背散射形貌图。

### 具体实施方式

以下所述是本发明的优选实施方式，应当指出，对于本技术领域的普通技术人员来说，在不脱离本发明原理的前提下，还可以做出若干改进和润饰，这些改进和润饰也视为本发明的保护范围。

为解决现有金刚石涂层与硬质合金基体附着性能差的问题，本发明实施例提供了一种具有金刚石涂层的硬质合金，包括硬质合金基体，以及依次设置于所述硬质合金基体上的氮化硅层、氮化硅/金刚石复合层和金刚石涂层。

本发明实施例提供的具有金刚石涂层的硬质合金，硬质合金基体的热膨胀系数为  $4.5 \times 10^{-6}$ - $6.0 \times 10^{-6}$ /K，氮化硅的热膨胀系数为  $2.8 \times 10^{-6}$ - $3.2 \times 10^{-6}$ /K，金刚石的热膨胀系数为  $1.0 \times 10^{-6}$ - $2.0 \times 10^{-6}$ /K，而氮化硅/金刚石复合层的热膨胀系数在氮化硅的热膨胀系数和金刚石的热膨胀系数之间。因此自硬质合金基体至金刚石涂层，热膨胀系数逐渐降低，相邻的层与层之间热膨胀系数相差小，因而各层之间产生的热应力小，从而可以避免因金刚石涂层与硬质合金之间因热膨胀系数相差较大而导致金刚石涂层开裂或脱落，提高金刚石涂层与基体间的结合力。

本发明实施方式中，氮化硅层可以阻挡硬质合金中钴元素向外扩散，增加金刚石生长过程中的形核密度。所述氮化硅层的厚度为 1-8 $\mu$ m，进一步地，氮化硅层的厚度可为 2-6 $\mu$ m，3-5 $\mu$ m，4-7 $\mu$ m。所述氮化硅/金刚石复合层的厚度为 1-8 $\mu$ m，进一步地，氮化硅/金刚石复合层的厚度可为 2-6 $\mu$ m，3-5 $\mu$ m，4-7 $\mu$ m。所述金刚石涂层的厚度为 1-6 $\mu$ m。进一步地，氮化硅/金刚石复合层的厚度可为 2-5 $\mu$ m，3-4 $\mu$ m。各层的厚度可以通过沉积的时间和/或通入的反应气体的流量来

调整，随着沉积时间的增加，反应气体流量的增加，所获得的膜层厚度增加。根据有限元的力学模拟，各层的厚度会影响应力的集中分布区域，选择上述的厚度范围可以使得应力集中在氮化硅与氮化硅/金刚石复合层处，有效转移应力在金刚石处的集中。

本发明实施方式中，可选地，所述氮化硅/金刚石复合层中，氮化硅与金刚石的质量比为1:1-4，例如可以是3:7、2:5、1:3、1:2、1:4等。这样的含量设计，可以使氮化硅/金刚石复合层在成分以及性质上与表层的金刚石涂层更相似，两者之间的热膨胀系数更为接近，从而使得膜层之间本身存在的应力主要集中在氮化硅层与氮化硅/金刚石复合层之间，避免了应力主要集中在金刚石涂层与氮化硅/金刚石复合层之间，导致进而与使用过程中金刚石涂层产生的热应力叠加，使得金刚石涂层由于应力过大而发生崩裂和脱落，因此提高了金刚石涂层的抗冲击韧性和附着力。

其中，所述硬质合金基体可以是刀具、模具、机械零部件等等。优选地，所述硬质合金基体包括钨钴类硬质合金基体或钨钛类硬质合金基体。钴元素在硬质合金中的质量含量一般在6wt.%-10wt.%。

相应地，本发明实施例提供了一种具有金刚石涂层的硬质合金的制备方法，包括以下步骤：

(1) 取硬质合金基体，将所述硬质合金基体进行清洗后，在所述硬质合金基体表面沉积氮化硅层；

(2) 在所述氮化硅层上进行金刚石植晶，随后在所述氮化硅层上沉积制备氮化硅/金刚石复合层；

(3) 在所述氮化硅/金刚石复合层上沉积制备金刚石涂层，得到具有金刚石涂层的硬质合金。

其中，采用热丝化学气相沉积制备所述氮化硅层，所述沉积过程中，通入的气体包括氨气、硅烷和氢气，温度为 800-1000℃，压强为 2000-2500Pa，沉积时间为 30-60min。

本发明一实施方式中，采用热丝化学气相沉积制备所述氮化硅层的具体操作为：以 20-50℃/min 的升温速度从室温升高至 800-1000℃，并且保温 15-30min；然后通入气体，所述通入的气体包括氨气、硅烷和氢气；其中控制氨气的流量为 80-150mL/min，硅烷和氢气的总流量为 70-140mL/min，硅烷的流量为 10-40mL/min，其余为氢气的流量，压强为 2000-2500Pa，沉积时间为 30-60min，得到氮化硅层。在本发明一具体实施方式中，控制氨气的流量为 120mL/min，硅烷和氢气的总流量为 100mL/min，硅烷的流量为 20mL/min，其余为氢气的流量。通过控制反应气体流量和沉积时间，可以获得不同厚度的氮化硅层。

其中，采用热丝化学气相沉积制备所述氮化硅/金刚石复合层，所述沉积过程中，通入的气体包括氨气、硅烷、甲烷和氢气，温度为 800-1000℃，压强为 2000-2500Pa，沉积时间为 1-2h；采用热丝化学气相沉积制备所述金刚石涂层，所述沉积过程中，通入的气体包括甲烷和氢气，温度为 800-1000℃，压强为 2000-2500Pa，沉积时间为 1-2h。

本发明一具体实施方式中，采用热丝化学气相沉积依次制备所述氮化硅/金刚石复合层和金刚石涂层的具体操作为：以 20-50℃/min 的升温速度从室温升高至 800-1000℃，并且保温 15-30min；然后通入气体，所述通入的气体包括氨气、硅烷、甲烷和氢气；其中控制氨气的流量为 120mL/min，硅烷、甲烷和氢气的总流量为 100mL/min，具体地，甲烷的流量可以为 5-10mL/min，硅烷的流量可以为 5-10mL/min，氢气的流量可以为 80-90mL/min；压强为 2000-2500Pa，沉积时间为 1-2h，得到氮化硅/金刚石复合层；随后关闭氨气和硅烷，使氨气和硅烷的

流量为 0，再将甲烷的流量控制在 8-32mL/min，氢气的流量控制在 800mL/min；压强为 2000-2500Pa，沉积时间为 1-2h，得到金刚石涂层。通过控制反应气体流量和沉积时间，可以获得不同厚度的氮化硅/金刚石复合层和金刚石涂层，其中通过控制反应气体的流量比可以获得不同氮化硅与金刚石质量比的氮化硅/金刚石复合层。

其中，在硬质合金基体表面沉积氮化硅层步骤之前，进一步包括对所述硬质合金基体进行腐蚀处理，所述腐蚀处理的具体操作为：将清洗后的硬合金基体先置于碱溶液中超声清洗 2-6min，然后置于酸溶液中超声清洗 10-50s。本发明在硬质合金基体表面沉积氮化硅层步骤之前进行腐蚀处理可以去除硬质合金表面一定量的钴，增加基体表面粗糙度，提高氮化硅层与硬质合金基体之间的结合力。

本发明实施方式中，所述碱溶液为铁氰化钾、氢氧化钾和水的混合溶液，所述酸溶液为硫酸和双氧水的混合溶液。所述碱溶液为 2-10g 铁氰化钾、2-10g 氢氧化钾和 20-80mL 水的混合溶液。优选地，所述碱溶液为 5g 铁氰化钾、5g 氢氧化钾和 50mL 水的混合溶液；所述酸溶液为 10mL98%的硫酸和 100mL 双氧水的混合溶液。

本发明实施方式中，所述金刚石植晶的具体操作为：将表面具有氮化硅层的硬质合金基体先置于植晶溶液中超声 20-50min，然后用氮气吹干，所述植晶溶液为爆轰纳米金刚石悬浮液。植晶操作可增加金刚石涂层的形核密度，防止金刚石涂层异质形核不均匀。本发明实施例中的植晶操作使金刚石的形核密度达到  $1 \times 10^{11}/\text{cm}^2$ ，是相关研究报道最高形核密度的 10 倍，从而使金刚石涂层与基体之间在三维空间上无孔洞缺陷，也有足够的接触面积进行咬合，提高金刚石涂层与基体间的附着性。

本发明实施方式中，所述爆轰纳米金刚石悬浮液包括粒径为 10-20nm、质量分数为 0.005%的爆轰纳米金刚石，以及包括分散剂和去离子水。所述爆轰纳米金刚石是由爆轰产物法生产制备的新兴的纳米金刚石材料，它不仅具有金刚石低密度、高硬度、高抗磨、高抗腐、抗高温的综合优异机械物理特性，而且具有纳米材料的小尺寸效应、大比表面积效应、量子尺寸效应、量子隧道效应等。所述爆轰纳米金刚石可以使金刚石的形核密度大幅度升高。可选地，所述分散剂为赖氨酸，其在金刚石悬浮液中的浓度可以是  $5 \times 10^{-6}$  mol/L。所述赖氨酸可以使所述爆轰纳米金刚石分散均匀，并且根据腐蚀处理和植晶处理的综合作用，可使得爆轰纳米金刚石更易吸附在所述氮化硅层表面上。对于不同硬质合金基体材料，经不同的腐蚀处理后，基体整体可呈现正电或负电性，而通过调节赖氨酸的浓度则可以使得植晶溶液中纳米金刚石颗粒整体呈正电或负电性，从而使得爆轰纳米金刚石更易吸附在呈异性电荷的基体表面，获得更高的金刚石形核密度，提高膜层致密性。在氮化硅层长好后采用植晶的过程增加金刚石涂层的形核密度，防止因金刚石涂层异质形核不均匀、形核密度不高导致的界面缺陷。

可选地，在硬质合金基体进行腐蚀处理后，还包括清洗操作。所述清洗的具体操作为：首先用去离子水超声清洗 2-3 次，每次 5-10 分钟，再用酒精超声清洗 2-3 次，每次 5-10 分钟，再用氮气吹干。

下面分多个实施例对本发明实施例进行进一步的说明。

#### 实施例 1

一种具有金刚石涂层的硬质合金的制备方法，包括以下步骤：

(1) 以市面上出售的 YG6 (WC-6wt.%Co) 硬质合金片作为基体，将其进行清洗预处理：先将基体置于去离子水超声清洗 2 次，每次 5min，然后再将去

离子水清洗过的基体放入酒精溶液中超声清洗 5 分钟，并用氮气吹干；

(2) 将清洗好的硬质合金基体放入腐蚀液中进行腐蚀处理：首先将清洗好的硬质合金基体在碱溶液超声清洗 5min，然后在酸溶液中超声清洗 30s，其中所述碱溶液包括 5g 铁氰化钾、5g 氢氧化钾和 50mL 水的混合溶液，所述酸溶液包括 10mL 硫酸和 100mL 双氧水的混合溶液；

(3) 然后将腐蚀处理后的基体进行清洗，先将基体置于去离子水超声清洗 2 次，每次 5min，然后再将去离子水清洗过的基体放入酒精溶液中超声清洗 5 分钟，并用氮气吹干；

(4) 采用热丝化学气相沉积法在基体表面沉积一层氮化硅层，具体工艺参数为：以 20℃/min 的升温速度从室温升至 800℃，并保温 15min，随后通入流量为 120mL/min 的氨气、流量为 20mL/min 的硅烷、流量为 80mL/min 的氢气，所述硅烷和所述氢气的总流量为 100mL/min，沉积过程压强为 2000Pa，沉积时间为 30min；

(5) 将表面沉积有氮化硅层的硬质合金基体放入植晶溶液中超声 30min 进行植晶，所述植晶溶液中，爆轰纳米金刚石的质量分数为 0.005%，赖氨酸浓度为  $5 \times 10^{-6}$  mol/L，所述植晶溶液的 pH 值为 6；

(6) 采用热丝化学气相沉积法在植晶后的氮化硅层表面依次沉积氮化硅/金刚石复合层和金刚石涂层。具体的工艺参数为：以 20℃/min 的升温速度从室温升至 800℃，并保温 15min，随后通入流量为 120mL/min 的氨气、5mL/min 的硅烷、10mL/min 的甲烷、85mL/min 的氢气，所述甲烷、所述硅烷和所述氢气的总流量为 100mL/min，沉积过程压强为 2000Pa，沉积 1h，得到氮化硅/金刚石复合层；随后关闭氨气和硅烷，调整甲烷的流量为 16mL/min，调整氢气的流量为 800mL/min，压强为 2000Pa，沉积 1h，得到金刚石涂层，即得到具有金刚石

涂层的硬质合金。

图 1 为本发明实施例制备的具有金刚石涂层的硬质合金的结构示意图，其中 10 为硬质合金基体，20 为氮化硅层，30 为氮化硅/金刚石复合层，40 为金刚石涂层。

图 2 为本实施例样品洛氏压痕背散射形貌图，加载的载荷为 80N，加载的时间为 5s。从图中可以看到，在压痕边缘涂层保持完好，无脱落现象。压痕边缘有裂纹产生，但是裂纹数量较少，裂纹长度较短，且裂纹分布较为均匀。因此可知具金刚石涂层与硬质合金基体的附着力非常好，可以达到工业生产的最高水平，其附着力等级为 HF1（HF1 为最好，HF6 为最差）。

#### 实施例 2

本实施例与实施例 1 的区别仅在于，在沉积氮化硅层时所沉积的时间为 1h。

#### 实施例 3

本实施例与实施例 1 的区别仅在于，在沉积氮化硅/金刚石复合层时所用的气体流量为甲烷 5mL/min，硅烷 5mL/min，氢气为 90mL/min。

#### 实施例 4

本实施例与实施例 1 的区别仅在于，在沉积氮化硅/金刚石复合层时所用的气体流量为甲烷 10mL/min，硅烷 10mL/min，氢气为 80mL/min。

#### 实施例 5

本实施例与实施例 1 的区别仅在于，在沉积金刚石涂层时，关闭氨气和硅烷后，将甲烷流量设定为 32mL/min。

#### 实施例 6

本实施例与实施例 1 的区别仅在于，在沉积金刚石涂层时，关闭氨气和硅烷后，将甲烷流量设定为 8mL/min，沉积的时间为 2h。

## 权利要求

1、一种具有金刚石涂层的硬质合金，其特征在于，包括硬质合金基体，以及依次设置于所述硬质合金基体上的氮化硅层、氮化硅/金刚石复合层和金刚石涂层。

2、如权利要求 1 所述的硬质合金，其特征在于，所述氮化硅层的厚度为 1-8 $\mu\text{m}$ ，所述氮化硅/金刚石复合层的厚度为 1-8 $\mu\text{m}$ ，所述金刚石涂层的厚度为 1-6 $\mu\text{m}$ 。

3、如权利要求 1 所述的硬质合金，其特征在于，所述氮化硅/金刚石复合层中，氮化硅与金刚石的质量比为 1：1-4。

4、一种具有金刚石涂层的硬质合金的制备方法，其特征在于，包括以下步骤：

取硬质合金基体，将所述硬质合金基体进行清洗后，在所述硬质合金基体表面沉积氮化硅层；

在所述氮化硅层上进行金刚石植晶，随后在所述氮化硅层上沉积制备氮化硅/金刚石复合层；

在所述氮化硅/金刚石复合层上沉积制备金刚石涂层，得到具有金刚石涂层的硬质合金。

5、如权利要求 4 所述的制备方法，其特征在于，采用热丝化学气相沉积法制备所述氮化硅层，所述沉积过程中，通入的气体包括氨气、硅烷和氢气，温度为 800-1000 $^{\circ}\text{C}$ ，压强为 2000-2500Pa，沉积时间为 30-60min。

6、如权利要求 4 所述的制备方法，其特征在于，采用热丝化学气相沉积法制备所述氮化硅/金刚石复合层，所述沉积过程中，通入的气体包括氨气、硅烷、

甲烷和氢气，温度为 800-1000℃，压强为 2000-2500Pa，沉积时间为 1-2h；采用热丝化学气相沉积法制备所述金刚石涂层，所述沉积过程中，通入的气体包括甲烷和氢气，温度为 800-1000℃，压强为 2000-2500Pa，沉积时间为 1-2h。

7、如权利要求 4 所述的制备方法，其特征在于，在硬质合金基体表面沉积氮化硅层步骤之前，进一步包括对所述硬质合金基体进行腐蚀处理，所述腐蚀处理的具体操作为：将清洗后的硬质合金基体先置于碱溶液中超声清洗 2-6min，然后置于酸溶液中超声清洗 10-50s。

8、如权利要求 7 所述的制备方法，其特征在于，所述碱溶液为铁氰化钾、氢氧化钾和水的混合溶液，所述酸溶液为硫酸和双氧水的混合溶液。

9、如权利要求 4 所述的制备方法，其特征在于，所述金刚石植晶的具体操作为：将表面具有氮化硅层的硬质合金基体先置于植晶溶液中超声 20-50min，然后用氮气吹干，所述植晶溶液为爆轰纳米金刚石悬浮液。

10、如权利要求 9 所述的制备方法，其特征在于，所述爆轰纳米金刚石悬浮液包括粒径为 10-20nm、质量分数为 0.005%的爆轰纳米金刚石，以及包括分散剂和去离子水。



图 1

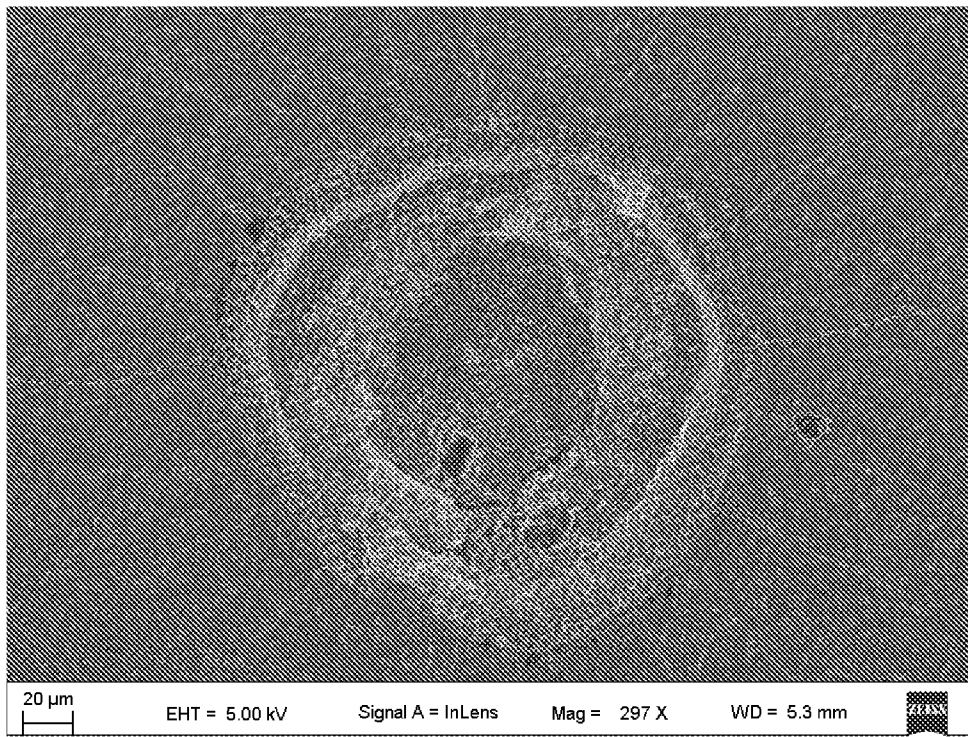


图 2

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/CN2017/108572

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C23C 18/12 (2006.01) i; B23B 27/00 (2006.01) i; B23B 51/00 (2006.01) i; B23C 5/00 (2006.01) i; B23D 35/00 (2006.01) i; B23D 71/00 (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 18/-, B23B, B23C, B23D

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)

EPODOC, JPABS, CNABS, CNKI: 硬质合金, 刀具, 涂层, 金刚石, 氮化硅, hard alloy, cutter, coat+, diamond, silicon nitride, Si3N4

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 105506574 A (FUNIK ULTRAHARD MATERIAL CO., LTD.) 20 April 2016 (20.04.2016), description, paragraphs [0006]-[0015]	1-10
A	CN 102248187 A (SHENZHEN JINZHOU PRECISION TECHNOLOGY CO., LTD.) 23 November 2011 (23.11.2011), entire document	1-10
A	EP 2495080 A8 (GFD-GES DIAMANTPRODUKTE MBH) 24 October 2012 (24.10.2012), entire document	1-10
A	JP 2014069258 A (NACHI FUJIKOSHI CORP.) 21 April 2014 (21.04.2014), entire document	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>“&amp;” document member of the same patent family</p>
---	---

<p>Date of the actual completion of the international search</p> <p style="text-align: center;">29 June 2018</p>	<p>Date of mailing of the international search report</p> <p style="text-align: center;">05 July 2018</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;">PENG, Min</p> <p>Telephone No. (86-10) 62084744</p>

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
Information on patent family members

International application No.  
PCT/CN2017/108572

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 105506574 A	20 April 2016	CN 105506574 B	06 March 2018
CN 102248187 A	23 November 2011	None	
EP 2495080 A8	24 October 2012	EP 2495080 B1	21 May 2014
		EP 2495080 A1	05 September 2012
JP 2014069258 A	21 April 2014	None	

<b>A. 主题的分类</b> C23C 18/12(2006.01)i; B23B 27/00(2006.01)i; B23B 51/00(2006.01)i; B23C 5/00(2006.01)i; B23D 35/00(2006.01)i; B23D 71/00(2006.01)i 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		
<b>B. 检索领域</b> 检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号) C23C 18/-, B23B, B23C, B23D 包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献 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)) EPODOC, JPABS, CNABS, CNKI: 硬质合金, 刀具, 涂层, 金刚石, 氮化硅, hard alloy, cutter, coat+, diamond, silicon nitride, Si3N4		
<b>C. 相关文件</b>		
类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
X	CN 105506574 A (富耐克超硬材料股份有限公司) 2016年 4月 20日 (2016 - 04 - 20) 说明书第0006-0015段	1-10
A	CN 102248187 A (深圳市金洲精工科技股份有限公司) 2011年 11月 23日 (2011 - 11 - 23) 全文	1-10
A	EP 2495080 A8 (GFD-GES DIAMANTPRODUKTE MBH) 2012年 10月 24日 (2012 - 10 - 24) 全文	1-10
A	JP 2014069258 A (NACHI FUJIKOSHI CORP) 2014年 4月 21日 (2014 - 04 - 21) 全文	1-10
<input type="checkbox"/> 其余文件在C栏的续页中列出。 <input checked="" type="checkbox"/> 见同族专利附件。		
* 引用文件的具体类型: “A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件 “E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利 “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) “O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件 “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 “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 “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 “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 “&” 同族专利的文件		
国际检索实际完成的日期 2018年 6月 29日		国际检索报告邮寄日期 2018年 7月 5日
ISA/CN的名称和邮寄地址 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 传真号 (86-10)62019451		受权官员 彭敏 电话号码 86-010-62084744

国际检索报告  
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2017/108572

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	105506574	A	2016年 4月 20日	CN	105506574	B	2018年 3月 6日
CN	102248187	A	2011年 11月 23日	无			
EP	2495080	A8	2012年 10月 24日	EP	2495080	B1	2014年 5月 21日
				EP	2495080	A1	2012年 9月 5日
JP	2014069258	A	2014年 4月 21日	无			

表 PCT/ISA/210 (同族专利附件) (2015年1月)