

(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
2022 年 2 月 3 日 (03.02.2022)



(10) 国际公布号
WO 2022/022705 A1

- (51) 国际专利分类号:
C23C 14/35 (2006.01) *C23C 14/06* (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2021/109786
- (22) 国际申请日: 2021 年 7 月 30 日 (30.07.2021)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
202010762354.5 2020 年 7 月 31 日 (31.07.2020) CN
- (71) 申请人: 广东工业大学 (GUANGDONG UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) [CN/CN]; 中国广东省广州市天河区能源路 4 号 602 室庄雅红, Guangdong 510650 (CN)。
- (72) 发明人: 王成勇 (WANG, Chengyong); 中国广东省广州市天河区能源路 4 号 602 室庄雅红, Guangdong 510650 (CN)。 林海生 (LIN, Haisheng); 中国广东省广州市天河区能源路 4 号 602 室庄雅红, Guangdong 510650 (CN)。
- (74) 代理人: 广州市时代知识产权代理事务所 (普通合伙) (GUANGZHOU SHIDAI INTELLECTUAL PROPERTY AGENCY (GENERAL PARTNERSHIP)); 中国广东省广州市天河区能源路 4 号 602 室庄雅红, Guangdong 510650 (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, IT,

(54) Title: TOOL HAVING HfB₂ COATING, AND MANUFACTURING METHOD THEREFOR

(54) 发明名称: 一种带HfB₂涂层的刀具及其制备方法

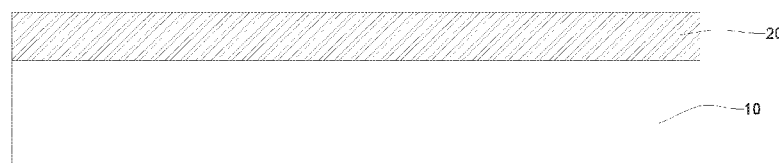


图 1

(57) Abstract: The present invention discloses a tool having a HfB₂ coating, comprising: a base body; and a HfB₂ coating deposited on the base body by means of DC magnetron sputtering or high-power magnetron sputtering, or HfB₂ coatings and MeN coatings alternately deposited on the base body by means of DC magnetron sputtering or high-power magnetron sputtering, Me being an alloying element. According to the present invention, a single HfB₂ coating or multiple coatings comprising a HfB₂ coating is deposited on the base body of the tool by means of a DC magnetron or high-power magnetron sputtering process; the tool having a HfB₂ coating has excellent comprehensive properties such as high hardness and high thermal conductivity; during machining of difficult-to-machine materials such as titanium alloys and high-temperature alloys, local high temperature in the cutting area can be effectively reduced, adhesive wear of the front and rear surfaces of the tool can be inhibited, the wear resistance of the tool is improved, and high-efficiency and high-quality cutting is achieved.

(57) 摘要: 本发明公开一种带HfB₂涂层的刀具, 其包括: 基体和采用直流磁控溅射或高功率磁控溅射沉积在所述基体上的HfB₂涂层; 或者, 采用直流磁控溅射或高功率磁控溅射在所述基体上的交替沉积HfB₂涂层和MeN涂层, Me代表合金元素。本发明在刀具的基体上采用直流磁控或高功率磁控溅射工艺沉积单层HfB₂涂层或者是包含HfB₂涂层的多层涂层, 带HfB₂涂层的刀具具有高硬度、高热导率等优异的综合性能, 能够在钛合金、高温合金等难加工材料的加工过程中, 有效降低切削区域的局部高温、抑制刀具前后刀面粘结磨损、提高刀具耐磨性能, 实现高效高质量切削加工。

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,
ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US,
UZ, VC, VN, WS, 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))。

一种带 HfB_2 涂层的刀具及其制备方法

技术领域

本发明涉及刀具技术领域，特别涉及一种带 HfB_2 涂层的刀具及其制备方法，该刀具特别适用于难加工材料的高速切削加工中。

背景技术

对于难加工材料的高速切削加工所用的刀具，通常采用物理气相沉积和化学气相沉积的方法在切削刀具表面进行涂层，能够有效提高刀具加工寿命和工件加工质量。随着高速加工技术的进步，对涂层刀具的性能要求也越来越高。刀具涂层材料由 TiN 、 TiC 、 CrN 等二元涂层向 TiAlN 、 TiCN 、 TiSiN 、 TiAlSiN 等多元涂层发展。涂层结构由单层涂层向多层、纳米复合等结构发展，刀具涂层在耐磨性、红硬性、抗氧化、抗裂纹扩展等方面性能得到了一定程度的提高，刀具涂层专用性也越来越明显。另一方面，近年来也提出了材料“素化”的概念，即在不改变和增加材料成分的前提下实现材料性能增强；有关学者在刀具涂层方面也采用了材料“素化”的概念，进行涂层的设计与制备。

随着各类高温合金、钛合金等难加工材料在各个领域的应用的的发展，不仅要求涂层刀具具有较高的硬度和耐磨性，更要求其具有较高的热导率和较低的材料亲和力等性能，以降低加工过程中切削区域的局部高温，降低刀具粘结磨损，提高刀具加工寿命和加工质量。而现有加工该类难加工材料的涂层刀具，仍未能很好满足其高效高质量加工的需求。

发明内容

本发明的目的在于克服上述现有技术中涂层刀具用于加工高温合金、钛合金等难加工材料的切削加工时存在的刀具的硬度、耐磨性、热导率和对加工材料亲

和力等性能不能满足使用要求的缺陷，提供一种具有较高的硬度、耐磨性、热导率和较低的材料亲和力的刀具，该刀具在加工难加工材料的过程中降低了切削区域的局部高温，降低刀具粘结磨损，提高刀具加工寿命和加工质量。

为实现上述目的，本发明采用如下技术方案：

一种带 HfB_2 涂层的刀具，其包括：

基体；

采用直流磁控溅射或高功率磁控溅射沉积在所述基体上的 HfB_2 涂层；或者，采用直流磁控溅射或高功率磁控溅射在所述基体上的交替沉积 HfB_2 涂层和 MeN 涂层， Me 代表合金元素。

现有的带涂层的刀具在加工高温合金、钛合金等难加工材料的切削加工时存在刀具的硬度、耐磨性、热导率和对加工材料亲和力等性能不能满足使用要求的缺陷，本发明在刀具是在基体上沉积 HfB_2 涂层， HfB_2 涂层具有高热导率、高硬度等优异的综合特性，作为刀具涂层材料极具潜力。而且，在本发明中，采用了直流磁控溅射或高功率磁控溅射制备 HfB_2 涂层，适合制备工业应用的涂层刀具，充分发挥出 HfB_2 涂层的优异性能，相比化学气相沉积技术制备 HfB_2 涂层较为环保，相比射频磁控溅射技术沉积速率高。本发明中，在刀具的基体上沉积 HfB_2 涂层，可以是基体上沉积单独一层 HfB_2 涂层；也可以是在基体上沉积了 HfB_2 涂层和 MeN 涂层多层涂层，其中， Me 代表合金元素， HfB_2 涂层和 MeN 涂层交替地沉积在基体上。

进一步的，所述 HfB_2 涂层按原子百分比计包括 20~45% 的 Hf，55~80% 的 B。

进一步的，所述 HfB_2 涂层的厚度为 0.5~5 μm ；或者， HfB_2 涂层和 MeN 涂层的总厚度为 0.5~5 μm 。

进一步的, 所述 HfB_2 涂层和 MeN 涂层的厚度之比为 1: (0.1~10)。

进一步的, 所述 MeN 涂层按原子百分比计包括 35~65%的 Me , 35~65%的 N 。

进一步的, 所述 MeN 涂层为 TiN 涂层、 TiSiN 涂层、 TiAlN 涂层、 AlTiN 涂层、 CrN 涂层、 CrSiN 涂层或者 CrAlN 涂层, 所述基体为硬质合金基体或高速钢基体。

本发明还公开了所述的带 HfB_2 涂层的刀具的制备方法, 所述制备方法采用涂层设备在基体上沉积涂层, 包括以下步骤:

基体处理步骤: 将基体在超声波中清洗并进行加热去除表面水分, 随后将基体装夹在可三维旋转的转架上, 送入涂层设备的腔室;

腔室抽真空步骤: 先将腔室真空抽至 $2 \times 10^{-3} \text{Pa}$ 以下, 再启动加热器去除腔室和基体表面易挥发杂质;

辉光清洗步骤: 往腔室中通入高纯气体 Ar , 腔室内真空度为 0.05~1.2 Pa, 设置基体偏压 -100~-500V, 对基体进行辉光清洗 10~30min;

制备涂层步骤: 设置腔室内真空度为 0.2~1.5Pa, 基体偏压为 0~-250V, 加热器为加热温度为 300~600°C, 转架旋转速度为 1~15rpm, 开启靶材电源, 采用直流磁控溅射或高功率磁控溅射在基体上沉积 40~350 min;

取出刀具步骤: 关闭靶材电源, 待腔室温度降至 100°C 以下, 打开腔室, 取出带 HfB_2 涂层的刀具。

进一步的, 制备涂层步骤中, 在所述基体上沉积单层 HfB_2 涂层时, 靶材为 HfB_2 , 通入气体为 Ar , 靶材功率为 1~7KW。

进一步的, 制备涂层步骤中, 在所述基体上交替沉积 HfB_2 涂层和 MeN 涂层时, 靶材为 HfB_2 和 Me 靶, 通过交替开启 HfB_2 和 Me 靶制备 HfB_2 涂层和 MeN 涂层; 开启 HfB_2 靶时通入气体为 Ar , 靶材功率为 1~7KW; 通入 Me 靶时通入气体 Ar 和 N_2 ,

Ar: N₂ 流量比例为 (0.5~3):1, 靶材功率为 1~7KW。

进一步的, 采用高功率磁控溅射时, 靶材电源脉冲开时间 5~300us, 脉冲关时间 500~10000us。

与现有技术相比, 本发明的有益效果是:

本发明在刀具的基体上采用直流磁控或高功率磁控溅射工艺沉积单层 HfB₂ 涂层或者是包含 HfB₂ 涂层的多层涂层, 带 HfB₂ 涂层的刀具具有高硬度、高热导率等优异的综合性能, 能够在钛合金、高温合金等难加工材料的加工过程中, 有效降低切削区域的局部高温、抑制刀具前后刀面粘结磨损、提高刀具耐磨性能, 实现高效高质量切削加工。

附图说明

图 1 为本发明一种实施方式的带 HfB₂ 涂层的刀具的结构示意图;

图 2 为本发明另一种实施方式的带 HfB₂ 涂层的刀具的结构示意图;

图 3 为本发明又一种实施方式的带 HfB₂ 涂层的刀具的结构示意图;

图 4 为本发明实施例一的带 HfB₂ 涂层的刀具的涂层截面扫描电镜图;

图 5 为本发明实施例二的带 HfB₂ 涂层的刀具的透射电镜图;

图 6 为本发明实施例三的带 HfB₂ 涂层的刀具的涂层表面纳米压痕测试结果图;

图 7 为本发明实施例四的带 HfB₂ 涂层的刀具的涂层表面划痕测试结果图。

具体实施方式

下面将结合本发明实施例中的附图, 对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整的描述, 显然, 所描述的实施例仅仅是本发明一部分实施例, 而不是全部的实施例。本领域普通人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其他实

施例，均属于本发明的保护范围。

实施例一

请参照图 1，图 1 显示了本发明一种带 HfB_2 涂层的刀具的一种实施方式的结构示意图。图 1 所显示的带 HfB_2 涂层的刀具具有单层 HfB_2 涂层，具体结构是：所述刀具包括基体 10、沉积在所述基体 10 表面上的 HfB_2 涂层 20。所述 HfB_2 涂层 20 是采用直流磁控溅射沉积而成的。所述基体 10 可以是硬质合金基体。所述 HfB_2 涂层 20 以原子百分比计，包括原子百分比为 41% 的 Hf，和原子百分比为 59% 的 B； HfB_2 涂层厚度为 $2.5\ \mu\text{m}$ 。

本实施方式的带 HfB_2 涂层的刀具的制备方法包括如下步骤：

1) 基体预处理：将基体在超声波中清洗并进行加热去除表面水分，随后将基体装夹在可三维旋转的转架上，送入涂层设备的腔室。

2) 腔室抽真空：先将腔室真空抽至 $2 \times 10^{-3}\text{Pa}$ 以下，再打开加热器设置为 600°C 加热 60min，充分去除腔室和基体表面易挥发杂质，最终保持腔室抽真空度在 $2 \times 10^{-3}\text{Pa}$ 以下。

3) 辉光清洗：通入高纯气体 Ar，腔室内真空度为 1.0Pa ，设置基体偏压 -300V ，对基体进行辉光清洗 30min。

4) 制备涂层：设置腔室内真空度为 1.0Pa ，基体偏压为 -200V ，加热器的加热温度为 600°C ，转架旋转速度为 5rpm，靶材为 HfB_2 ，通入气体为 Ar，靶材功率为 6KW，开启靶材电源，采用直流磁控溅射技术，进行 150 min 的涂层制备；

5) 涂层结束后，关闭靶材电源，待腔室的温度降至 100°C 以下，打开腔室，取出带 HfB_2 涂层的刀具。

经过检测,所制备的带 HfB_2 涂层的刀具具有以下性能:晶粒平均尺寸为 20 nm, 涂层硬度为 32GPa, 弹性模量为 520GPa, 涂层与基体结合力为 79N。

对本实施例的带 HfB_2 涂层的刀具的涂层截面进行电镜扫描,获得的扫描电镜图如图 4 所示。

实例二

请参照图 1,一种带 HfB_2 涂层的刀具,所述刀具具有单层 HfB_2 涂层,具体结构是:所述刀具包括基体 10、沉积在所述基体 10 表面上的 HfB_2 涂层 20。所述 HfB_2 涂层 20 是采用高功率磁控溅射沉积而成的。所述基体 10 是高速钢基体。所述 HfB_2 涂层 20 以原子百分比计,包括原子百分比为 28%的 Hf,和原子百分比为 72%的 B; HfB_2 涂层厚度为 2.8 μm 。

本实施方式的带 HfB_2 涂层的刀具的制备方法包括如下步骤:

1) 基体预处理:将基体在超声波中清洗并进行加热去除表面水分,随后将基体装夹在可三维旋转的转架上,送入涂层设备的腔室。

2) 腔室抽真空:先将腔室真空抽至 $2 \times 10^{-3} \text{Pa}$ 以下,再打开加热器设置为 500°C 加热 50min,充分去除腔室和基体表面易挥发杂质,最终保持腔室抽真空度在 $2 \times 10^{-3} \text{Pa}$ 以下。

3) 辉光清洗:通入高纯气体 Ar,腔室内真空度为 1.2 Pa,设置基体偏压-400V,对基体进行辉光清洗 20min。

4) 制备涂层:设置腔室内真空度为 0.5Pa,基体偏压为-50V,加热器的加热温度为 400°C ,转架旋转速度为 8rpm,靶材为 HfB_2 ,通入气体为 Ar,采用高功率磁控溅射技术,靶材功率为 5KW,靶材电源脉冲开时间 40us,脉冲关时间 1000us

进行 350 min 的涂层制备；

5) 涂层结束后，关闭靶材电源，待腔室的温度降至 100°C 以下，打开腔室，取出带 HfB_2 涂层的刀具。

经过检测，所制备的带 HfB_2 涂层的刀具具有以下性能：晶粒平均尺寸为 10 nm，涂层硬度为 48GPa，弹性模量为 605GPa，涂层与基体结合力为 82N。

请参照图 5，图 5 显示了本实施方式制得的带 HfB_2 涂层的刀具在透射电镜下观察到的图像。

实例三

请参照图 2，一种带 HfB_2 涂层的刀具，所述刀具具有多层涂层，所述多层涂层包括 HfB_2 涂层。所述刀具的具体结构是：所述刀具包括基体 10、沉积在所述基体 10 表面上的第一 MeN 涂层 31、沉积在所述第一 MeN 涂层 31 上的 HfB_2 涂层 20、沉积在所述 HfB_2 涂层 20 上的第二 MeN 涂层 32。其中，Me 代表合金元素。所述第一 MeN 涂层 31、 HfB_2 涂层 20、第二 MeN 涂层 32 均采用直流磁控溅射沉积而成。所述基体 10 为硬质合金基体，所述第一 MeN 涂层 31 和所述第二 MeN 涂层 32 均为 CrAlN 涂层。

所述 HfB_2 涂层 20 以原子百分比计，包括原子百分比为 38% 的 Hf，原子百分比为 62% 的 B。

所述第一 MeN 涂层 31 以原子百分比计，包括原子百分比为 45% 的 Cr，和原子百分比为 55% 的 N。

所述第二 MeN 涂层 32 以原子百分比计，包括原子百分比为 45% 的 Cr，和原子百分比为 55% 的 N。

所述第一 MeN 涂层 31 的厚度为 $1.4\ \mu\text{m}$, 所述第二 MeN 涂层 32 的厚度为 $1.4\ \mu\text{m}$, 所述 HfB₂ 涂层 20 的厚度为 $0.7\ \mu\text{m}$ 。

本实施方式的带 HfB₂ 涂层的刀具的制备方法包括如下步骤:

1) 基体预处理: 将基体在超声波中清洗并进行加热去除表面水分, 随后将基体装夹在可三维旋转的转架上, 送入涂层设备的腔室。

2) 腔室抽真空: 先将腔室真空抽至 $2\times 10^{-3}\text{Pa}$ 以下, 再打开加热器设置为 300°C 加热 30min, 充分去除腔室和基体表面易挥发杂质, 最终保持腔室抽真空度在 $2\times 10^{-3}\text{Pa}$ 以下。

3) 辉光清洗: 通入高纯气体 Ar, 腔室内真空度为 0.5Pa , 设置基体偏压 -500V , 对基体进行辉光清洗 10min。

4) 制备涂层: 设置腔室内真空度为 0.9Pa , 基体偏压为 -150V , 加热器的加热温度为 300°C , 转架旋转速度为 3rpm, 靶材为 HfB₂ 和 Cr 靶, 通过交替开启 HfB₂ 和 Cr 靶制备 HfB₂ 涂层和 CrN 涂层, 开启 HfB₂ 靶时通入气体为 Ar, 靶材功率为 6KW; 开启 Cr 靶时通入气体 Ar 和 N₂, 流量比例 Ar:N 为 1:1, 靶材功率为 5KW, 进行 350 min 的涂层制备;

5) 涂层结束后, 关闭靶材电源, 待腔室的温度降至 100°C 以下, 打开腔室, 取出带 HfB₂ 涂层的刀具。

经过检测, 所制备的带 HfB₂ 涂层的刀具具有以下性能: 晶粒平均尺寸为 12 nm, 涂层与基体结合力为 90N, 涂层硬度为 24GPa, 弹性模量为 383GPa

图 6 显示了采用纳米压痕测试仪检测本实施方式的带 HfB₂ 涂层的刀具的测试结果图, 由图 6 可以得到随纳米金刚石压头从涂层表面压入和抬起过程中的载荷位移曲线关系, 从而由纳米压痕测试仪导出涂层硬度和弹性模量数值。

实例四

请参照图 3，一种带 HfB_2 涂层的刀具，所述刀具具有多层涂层，所述多层涂层包括 HfB_2 涂层。所述刀具的具体结构是：所述刀具包括基体 10、沉积在所述基体表面上的第一 HfB_2 涂层 21、沉积在所述第一 HfB_2 涂层 21 上的 MeN 涂层 30、沉积在所述 MeN 涂层 30 上的第二 HfB_2 涂层 22。其中， Me 代表合金元素。所述第一 HfB_2 涂层 21、 MeN 涂层 30、第二 HfB_2 涂层 22 均采用高功率磁控溅射沉积而成。所述基体 10 为高速钢基体，所述 MeN 涂层 30 为 AlTiN 涂层。

所述第一 HfB_2 涂层 21 以原子百分比计，包括原子百分比为 22% 的 Hf ，原子百分比为 78% 的 B 。

所述第二 HfB_2 涂层 22 以原子百分比计，包括原子百分比为 22% 的 Hf ，原子百分比为 78% 的 B 。

所述 MeN 涂层 30 以原子百分比计，包括原子百分比为 60% 的 AlTi 和 40% 的 N 。其中， AlTi 原子比 $\text{Al}:\text{Ti}=65:35$ 。

所述第一 HfB_2 涂层 21 的厚度为 $0.7\ \mu\text{m}$ ，所述第二 HfB_2 涂层 22 的厚度为 $0.7\ \mu\text{m}$ ，所述 MeN 涂层 30 的厚度为 $0.35\ \mu\text{m}$ 。

本实施方式的带 HfB_2 涂层的刀具的制备方法包括如下步骤：

1) 基体预处理：将基体在超声波中清洗并进行加热去除表面水分，随后将基体装夹在可三维旋转的转架上，送入涂层设备的腔室。

2) 腔室抽真空：先将腔室真空抽至 $2\times 10^{-3}\text{Pa}$ 以下，再打开加热器设置为 600°C 加热 60min，充分去除腔室和基体表面易挥发杂质，最终保持腔室抽真空度在 $2\times 10^{-3}\text{Pa}$ 以下。

3) 辉光清洗: 通入高纯气体 Ar, 腔室内真空度为 1.2 Pa, 设置基体偏压 -500V, 对基体进行辉光清洗 30min。

4) 制备涂层: 设置腔室内真空度为 0.5Pa, 基体偏压为 -100V, 加热器的加热温度为 550°C, 转架旋转速度为 3rpm, 靶材为 HfB₂ 和 AlTi 靶, 通过交替开启 HfB₂ 和 AlTi 靶制备 HfB₂ 涂层和 AlTiN 涂层, 开启 HfB₂ 靶时通入气体为 Ar, 靶材功率为 5KW, 靶材电源脉冲开时间 20us, 脉冲关时间 1200us; 开启 AlTi 靶时通入气体 Ar 和 N₂, 流量比例 Ar:N 为 1:2, 靶材功率为 5KW, 靶材电源脉冲开时间 20us, 脉冲关时间 1200us, 进行 280 min 的涂层制备;

5) 涂层结束后, 关闭靶材电源, 待腔室的温度降至 100°C 以下, 打开腔室, 取出带 HfB₂ 涂层的刀具。

经过检测, 所制备的带 HfB₂ 涂层的刀具具有以下性能: 晶粒平均尺寸为 7 nm, 涂层硬度为 42GPa, 弹性模量为 580GPa, 涂层与基体结合力为 85N。

图 7 显示了对本实施例的带 HfB₂ 涂层的刀具表面进行划痕测试的结果图, 由图 7 看出, 涂层在压头加载力 0-85N 之间无明显剥落现象。

以上所述为本发明的较佳实施例而已, 但本发明不应局限于该实施例和附图所公开的内容, 所以凡是不脱离本发明所公开的精神下完成的等效或修改, 都落入本发明保护的范围。

1、一种带 HfB_2 涂层的刀具，其特征在于包括：

基体；

采用直流磁控溅射或高功率磁控溅射沉积在所述基体上的 HfB_2 涂层；或者，采用直流磁控溅射或高功率磁控溅射在所述基体上交替沉积 HfB_2 涂层和 MeN 涂层， Me 代表合金元素。

2、如权利要求 1 所述的带 HfB_2 涂层的刀具，其特征在于：所述 HfB_2 涂层按原子百分比计包括 20~45% 的 Hf ，55~80% 的 B 。

3、如权利要求 1 所述的带 HfB_2 涂层的刀具，其特征在于：所述 HfB_2 涂层的厚度为 0.5~5 μm ；或者， HfB_2 涂层和 MeN 涂层的总厚度为 0.5~5 μm 。

4、如权利要求 3 所述的带 HfB_2 涂层的刀具，其特征在于：所述 HfB_2 涂层和 MeN 涂层的厚度之比为 1: (0.1~10)。

5、如权利要求 1 所述的带 HfB_2 涂层的刀具，其特征在于：所述 MeN 涂层按原子百分比计包括 35~65% 的 Me ，35~65% 的 N 。

6、如权利要求 1 所述的带 HfB_2 涂层的刀具，其特征在于：所述 MeN 涂层为 TiN 涂层、 TiSiN 涂层、 TiAlN 涂层、 AlTiN 涂层、 CrN 涂层、 CrSiN 涂层或者 CrAlN 涂层，所述基体为硬质合金基体或高速钢基体。

7、一种权利要求 1 至 6 任意一项所述的带 HfB_2 涂层的刀具的制备方法，其特征在于，采用涂层设备在基体上沉积涂层，包括以下步骤：

基体处理步骤：将基体在超声波中清洗并进行加热去除表面水分，随后将基体装夹在可三维旋转的转架上，送入涂层设备的腔室；

腔室抽真空步骤：先将腔室真空抽至 $2 \times 10^{-3} \text{Pa}$ 以下，再启动加热器去除腔室和基体表面易挥发杂质；

辉光清洗步骤：往腔室中通入高纯气体 Ar，腔室内真空度为 0.05~1.2 Pa，设置基体偏压-100~-500V，对基体进行辉光清洗 10~30min；

制备涂层步骤：设置腔室内真空度为 0.2~1.5Pa，基体偏压为 0~-250V，加热器的加热温度为 300~600℃，转架旋转速度为 1~15rpm，开启靶材电源，采用直流磁控溅射或者高功率磁控溅射在基体上沉积 40~350 min；

取出刀具步骤：关闭靶材电源，待腔室温度降至 100℃以下，打开腔室，取出带 HfB₂涂层的刀具。

8、如权利要求 7 所述的制备方法，其特征在于：制备涂层步骤中，在所述基体上沉积单层 HfB₂涂层时，靶材为 HfB₂，通入气体为 Ar，靶材功率为 1~7KW。

9、如权利要求 7 所述的制备方法，其特征在于：制备涂层步骤中，在所述基体上交替沉积 HfB₂涂层和 MeN 涂层时，靶材为 HfB₂和 Me 靶，通过交替开启 HfB₂和 Me 靶制备 HfB₂涂层和 MeN 涂层；开启 HfB₂靶时通入气体为 Ar，靶材功率为 1~7KW；通入 Me 靶时通入气体 Ar 和 N₂，Ar：N₂流量比例为 (0.5~3):1，靶材功率为 1~7KW。

10、如权利要求 7 所述的制备方法，其特征在于：采用高功率磁控溅射时，靶材电源脉冲开时间 5~300us，脉冲关时间 500~10000us。

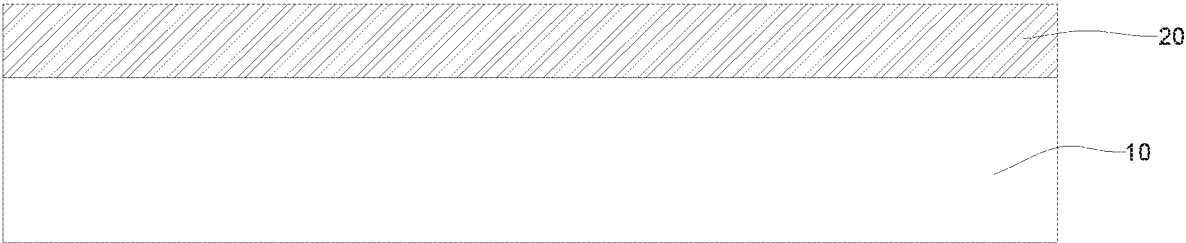


图 1

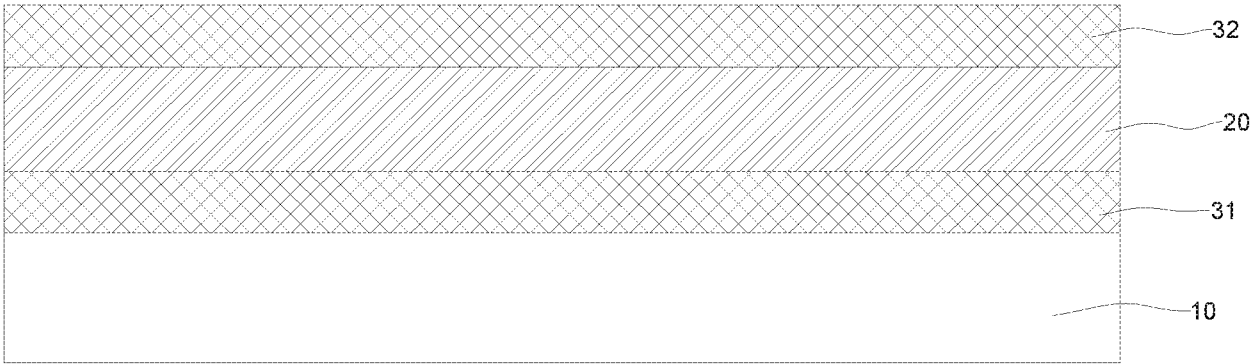


图 2

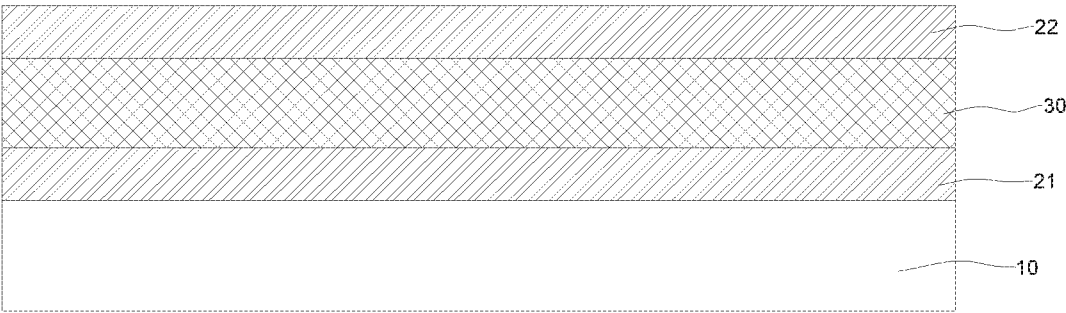


图 3

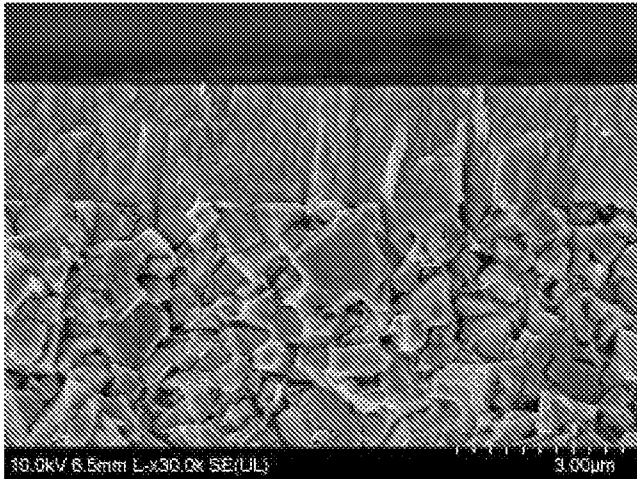


图 4

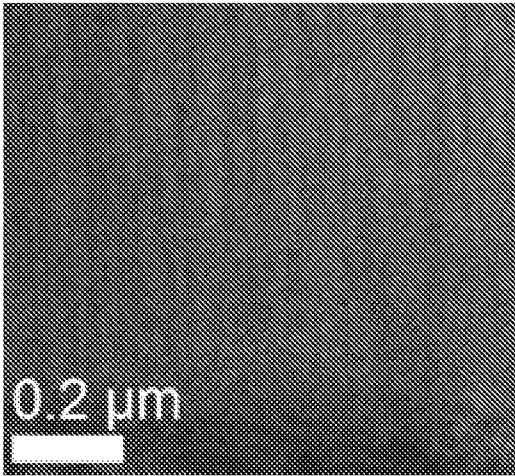


图 5

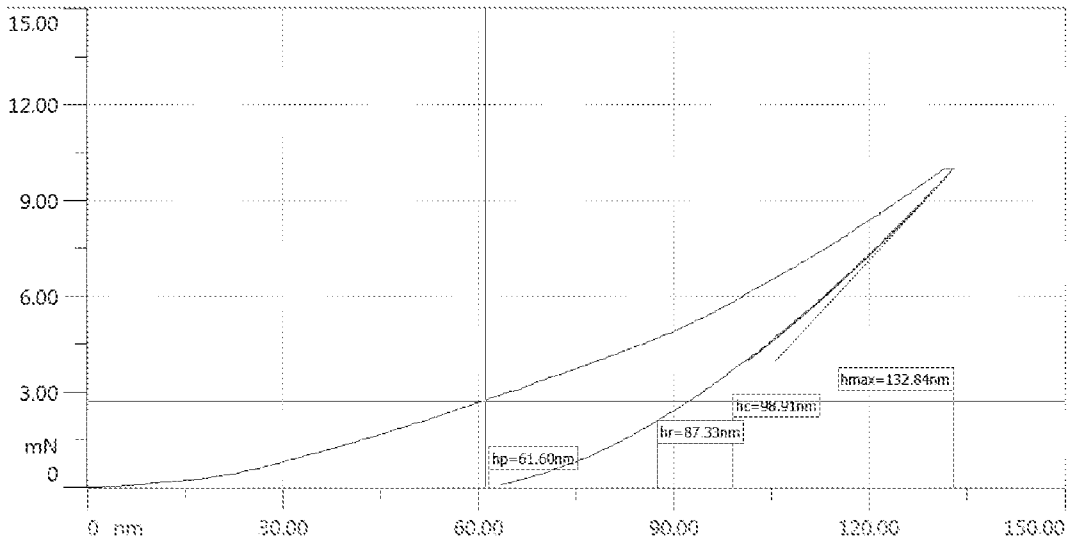


图 6

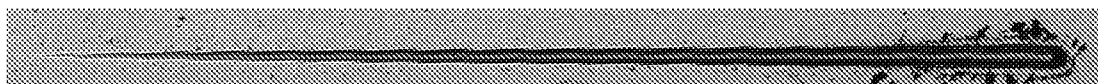


图 7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2021/109786

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C23C 14/35(2006.01)i; C23C 14/06(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 14/-

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)

CNKI, 万方, web of science, Elsevier, CNABS, CNTXT, VEN, EPTXT, WOTXT, USTXT, GBTXT, JPTXT: 硼化物, 硼化铝, HfB2, 钪, Hf, 磁控, 溅射, 溅镀, PVD, 物理气相, 物理汽相, 沉积, 淀积, 刀, 切削, hafnium, +boride+, magnetron, sputter+, physical+, vapour+, vapor+, deposit+, knife, knives, cut+, tool+

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 112063983 A (GUANGDONG UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) 11 December 2020 (2020-12-11) claims 1-10, description paragraphs [0004]-[0081], figures 1-7	1-10
X	余建刚 等 (YU, Jiangang et al.). "HfN/HfB ₂ 纳米多层膜结构调制及其力学性能 (The Structure Modulation and Mechanical Properties of HfN/HfB ₂ Multilayer Film)" <i>功能材料 (Journal of Functional Materials)</i> , Vol. 49, No. 2, 28 February 2018 (2018-02-28), ISSN: 1001-9731, page 02188 left-hand column line 7- line 26, page 02189 right-hand column line 10 - page 02190 left-hand column line 4, table 1, figure 5	1-10
X	EP 0015451 A1 (GENERAL ELECTRIC COMPANY) 17 September 1980 (1980-09-17) description page 2 line 3 - page 13 line 33	1-10
X	US 4835062 A (KERNFORSCHUNGSZ KARLSRUHE) 30 May 1989 (1989-05-30) claims 1-8, description, column 1 line 57 - column 3 line 2	1-10
X	US 4645715 A (ENERGY CONVERSION DEVICES INC) 24 February 1987 (1987-02-24) claims 1-30, description column 1 line 49 - column 7 line 24, column 8 lines 32-46	1-10

☒ 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 application or patent 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

20 October 2021

Date of mailing of the international search report

28 October 2021

Name and mailing address of the ISA/CN

China National Intellectual Property Administration (ISA/
CN)
No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District, Beijing
100088
China

Facsimile No. (86-10)62019451

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2021/109786

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 101331083 A (STARCK H. C. GMBH) 24 December 2008 (2008-12-24) entire document	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2021/109786

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
CN	112063983	A	11 December 2020	None	
EP	0015451	A1	17 September 1980	EP 0015451 B1	11 April 1984
				US 4268582 A	19 May 1981
				EP 0015451 B2	26 July 1989
				CA 1149245 A	05 July 1983
				AU 535312 B2	15 March 1984
				DE 3067406 D1	17 May 1984
				JP S55136190 A	23 October 1980
				AU 5583380 A	04 September 1980
				BR 8001241 A	04 November 1980
US	4835062	A	30 May 1989	AT 52815 T	15 June 1990
				DE 3512986 A1	16 October 1986
				EP 0197185 A2	15 October 1986
				EP 0197185 A3	30 March 1988
				JP H0580547 B2	09 November 1993
				EP 0197185 B1	16 May 1990
				JP S61235555 A	20 October 1986
				DE 3512986 C2	04 February 1988
US	4645715	A	24 February 1987	GB 2106145 B	16 July 1986
				GB 2106145 A	07 April 1983
				EP 0075316 B1	01 July 1987
				AT A352782 A	15 November 1985
				FR 2513270 A1	25 March 1983
				CA 1213245 A	28 October 1986
				MX 7730 E	31 May 1991
				IT 1224110 B	26 September 1990
				AU 8854882 A	31 March 1983
				DE 3234931 A1	14 April 1983
				SE 8205408 L	24 March 1983
				EP 0075316 A1	30 March 1983
				FR 2513270 B1	19 June 1987
				IT 8223386 D0	22 September 1982
				IL 66850 D0	31 December 1982
				AT 380700 B	25 June 1986
				NL 8203676 A	18 April 1983
				DE 3276663 D1	06 August 1987
				SE 8205408 D0	22 September 1982
				IL 66850 A	30 November 1986
				AU 554557 B2	28 August 1986
CN	101331083	A	24 December 2008	CN 101844777 B	22 February 2012
				CN 101844777 A	29 September 2010
				CN 101331083 B	26 January 2011
				ZA 200805384 A	25 November 2009
				BR PI0620069 A2	01 November 2011
				ZA 200805384 B	25 November 2009
				AT 517061 T	15 August 2011

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2021/109786

A. 主题的分类

C23C 14/35 (2006.01) i; C23C 14/06 (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. 检索领域

检索的最低限度文献 (标明分类系统和分类号)

C23C 14/-

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))

CNKI, 万方, web of science, Elsevier, CNABS, CNTXT, VEN, EPTXT, WOTXT, USTXT, GBXT, JPTXT: 硼化物, 硼化钪, HfB₂, 钪, Hf, 磁控, 溅射, 溅镀, PVD, 物理气相, 物理汽相, 沉积, 淀积, 刀, 切削, hafnium, +boride+, magnetron, sputter+, physical+, vapour+, vapor+, deposit+, knife, knives, cut+, tool+

C. 相关文件

类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
PX	CN 112063983 A (广东工业大学) 2020年 12月 11日 (2020 - 12 - 11) 权利要求1-10, 说明书第[0004]-[0081]段, 附图1-7	1-10
X	余建刚等. "HfN/HfB ₂ 纳米多层膜结构调制及其力学性能" 《功能材料》, 第49卷, 第2期, 2018年 2月 28日 (2018 - 02 - 28), ISSN: 1001-9731, 第02188页左栏第7行-第26行, 第02189页右栏第10行-第02190页左栏第4行, 表1, 图5	1-10
X	EP 0015451 A1 (GEN ELECTRIC) 1980年 9月 17日 (1980 - 09 - 17) 说明书第2页第3行-第13页第33行	1-10
X	US 4835062 A (KERNFORSCHUNGSZ KARLSRUHE) 1989年 5月 30日 (1989 - 05 - 30) 权利要求1-8, 说明书第1栏第57行-第3栏第2行	1-10
X	US 4645715 A (ENERGY CONVERSION DEVICES INC) 1987年 2月 24日 (1987 - 02 - 24) 权利要求1-30, 说明书第1栏第49行-第7栏第24行、第8栏第32-46行	1-10
A	CN 101331083 A (H. C. 施塔克有限公司) 2008年 12月 24日 (2008 - 12 - 24) 全文	1-10

☐ 其余文件在C栏的续页中列出。☒ 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

2021年 10月 20日

国际检索报告邮寄日期

2021年 10月 28日

ISA/CN的名称和邮寄地址

中国国家知识产权局 (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

授权官员

刘亚杰

电话号码 010-62086181

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2021/109786

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	112063983	A	2020年 12月 11日	无	
EP	0015451	A1	1980年 9月 17日	EP	0015451 B1 1984年 4月 11日
				US	4268582 A 1981年 5月 19日
				EP	0015451 B2 1989年 7月 26日
				CA	1149245 A 1983年 7月 5日
				AU	535312 B2 1984年 3月 15日
				DE	3067406 D1 1984年 5月 17日
				JP	S55136190 A 1980年 10月 23日
				AU	5583380 A 1980年 9月 4日
				BR	8001241 A 1980年 11月 4日
US	4835062	A	1989年 5月 30日	AT	52815 T 1990年 6月 15日
				DE	3512986 A1 1986年 10月 16日
				EP	0197185 A2 1986年 10月 15日
				EP	0197185 A3 1988年 3月 30日
				JP	H0580547 B2 1993年 11月 9日
				EP	0197185 B1 1990年 5月 16日
				JP	S61235555 A 1986年 10月 20日
				DE	3512986 C2 1988年 2月 4日
US	4645715	A	1987年 2月 24日	GB	2106145 B 1986年 7月 16日
				GB	2106145 A 1983年 4月 7日
				EP	0075316 B1 1987年 7月 1日
				AT	A352782 A 1985年 11月 15日
				FR	2513270 A1 1983年 3月 25日
				CA	1213245 A 1986年 10月 28日
				MX	7730 E 1991年 5月 31日
				IT	1224110 B 1990年 9月 26日
				AU	8854882 A 1983年 3月 31日
				DE	3234931 A1 1983年 4月 14日
				SE	8205408 L 1983年 3月 24日
				EP	0075316 A1 1983年 3月 30日
				FR	2513270 B1 1987年 6月 19日
				IT	8223386 D0 1982年 9月 22日
				IL	66850 D0 1982年 12月 31日
				AT	380700 B 1986年 6月 25日
				NL	8203676 A 1983年 4月 18日
				DE	3276663 D1 1987年 8月 6日
				SE	8205408 D0 1982年 9月 22日
				IL	66850 A 1986年 11月 30日
				AU	554557 B2 1986年 8月 28日
CN	101331083	A	2008年 12月 24日	CN	101844777 B 2012年 2月 22日
				CN	101844777 A 2010年 9月 29日
				CN	101331083 B 2011年 1月 26日
				ZA	200805384 A 2009年 11月 25日
				BR	PI0620069 A2 2011年 11月 1日
				ZA	200805384 B 2009年 11月 25日
				AT	517061 T 2011年 8月 15日