

(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
2020年12月3日 (03.12.2020)



(10) 国际公布号
WO 2020/237957 A1

- (51) 国际专利分类号:
C23C 24/10 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2019/109401
- (22) 国际申请日: 2019年9月30日 (30.09.2019)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
201910469894.1 2019年5月31日 (31.05.2019) CN
- (71) 申请人: 阳江市五金刀剪产业技术研究院 (YANGJIANG KNIFE-SCISSOR HARDWARE RESEARCH INSTITUTION OF INDUSTRY TECHNOLOGY) [CN/CN]; 中国广东省阳江市高新区福冈工业园科技五路科技企业孵化中心大楼首层, Guangdong 529500 (CN)。阳江市高功率激光应用实验室有限公司 (YANGJIANG HIGH POWER LASER APPLICAITON LABORATORY CO., LTD) [CN/CN]; 中国广东省阳江市高新区科技企业孵化器一号楼 (西侧)

首层, Guangdong 529500 (CN)。阳江市普瑞德增材制造研究院有限公司 (YANGJIANG PURUIDE ADDITIVE MANUFACTURING RESEARCH INSTITUTE CO., LTD) [CN/CN]; 中国广东省阳江市高新区科技企业孵化器二号楼 (北侧) 三楼28号, Guangdong 529500 (CN)。

- (72) 发明人: 张瑞华 (ZHANG, Ruihua); 中国广东省阳江市高新区福冈工业园科技五路科技企业孵化中心大楼首层, Guangdong 529500 (CN)。路超 (LU, Chao); 中国广东省阳江市高新区科技企业孵化器一号楼 (西侧) 首层, Guangdong 529500 (CN)。屈岳波 (QU, Yuebo); 中国广东省阳江市高新区科技企业孵化器二号楼 (北侧) 三楼28号, Guangdong 529500 (CN)。
- (74) 代理人: 北京市万慧达律师事务所 (BEIJING WANHUIDA LAW FIRM); 中国北京市海淀区中关村南大街1号友谊宾馆颐园写字楼2楼, Beijing 100873 (CN)。

(54) Title: TOOL COATING PROCESSING METHOD

(54) 发明名称: 一种刀具涂层的加工方法

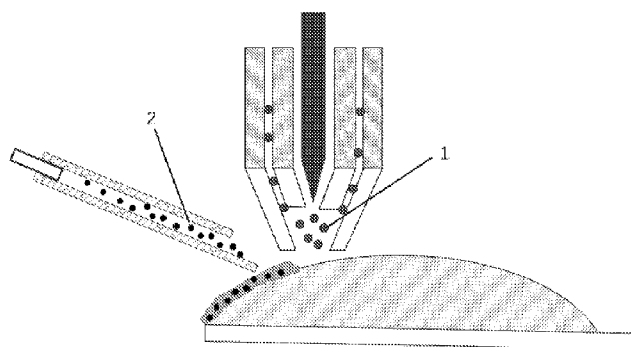


图 1

(57) Abstract: A tool coating processing method, comprising a molten pool forming step: converging a bonding phase (1) to a plasma arc heat source by means of a coaxial powder feeding passage, the bonding phase (1) being deposited on a tool base material after melting, so as to form a molten pool; and a reinforcing phase (2) adding step: sending a reinforcing phase (2) by means of a side powder feeding channel into the molten pool after a plasma beam is removed, cladding the bonding phase (1) and the reinforcing phase (2) under the condition of ultrasonic vibration, and forming a coating on the surface of a tool. The processing method solves the feeding problem, burning problem and the problem of uneven distribution in a coating of hard phase particles in a processing process of a tool coating, improves the hardness, corrosion resistance and wear resistance of the tool coating, and finally improves the service life of the tool.



WO 2020/237957 A1

(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))。

(57) 摘要: 一种刀具涂层的加工方法, 包括熔池形成步骤: 通过同轴送粉通道将粘结相 (1) 汇聚于等离子弧热源, 粘结相 (1) 熔化后沉积在刀具基材上形成熔池; 增强相 (2) 添加步骤: 通过侧轴送粉通道将增强相 (2) 送入等离子束移走后的熔池中, 并在超声振动的条件下对粘结相 (1) 和增强相 (2) 进行熔覆, 在刀具表面形成涂层; 该加工方法解决了刀具涂层加工过程中存在的硬质相颗粒的送入问题、烧损问题以及在涂层中分布不均匀的问题, 提高了刀具涂层的硬度、耐腐蚀性能、耐磨损性能, 最终提高刀具的使用寿命。

一种刀具涂层的加工方法

技术领域

本发明涉及一种刀具涂层的加工方法，属于材料加工技术领域。

背景技术

目前，常用的表面复合涂层的制备方法有电镀、表面堆焊、气相沉积、喷涂、激光熔覆以及等离子熔覆等。为了增加涂层的耐磨损、耐腐蚀等性能，常常在制备涂层的过程中加入碳化钨、碳化钛、碳化钒等具有高硬度的碳化物或者氮化物等。基础粉末与较细的硬质颗粒粉末通过球磨工艺均匀混合，然后进行涂层的制备。然而，在基础粉末与硬质相颗粒进行球磨混合的过程中会发生复杂的固相反应，球磨过程中产生的机械力（剪切力、冲击力等）可使金属粉末/硬质颗粒发生塑性变形、断裂、破碎、晶体结构重构等变化，因此球磨工艺改变了原粉末材料的初始形貌及结构特性，这些变化对后续的涂层制备工艺有着不可预估的影响。另外，采用较细的、不规则硬质颗粒粉末进行单独送粉时，容易引起送粉管堵塞的问题；当采用粒径较大的硬质相颗粒进行单独送粉制备涂层时，又存在较大粒径的硬质相在涂层中易剥落的问题。

在激光熔覆与等离子熔覆过程中，硬质相颗粒通常是和基础粉末混合后同时送入热源加热，这样在温度较高热源的作用下，会造成硬质颗粒的部分烧损，造成硬质相颗粒的浪费，且使制备涂层的实际性能不如预期性能。另外，在制备涂层过程中，硬质相颗粒的选择也是关键环节：现有的硬质相选择时未考虑硬质相颗粒与基础粉末材料的密度差问题，常常造成硬质相颗粒在涂层中分布不均匀以及涂层出现裂纹等问题，影响涂层的使用性能。

发明内容

为了克服现有技术的不足，本发明的目的在于提供一种刀具涂层的加工方法，该加工方法解决了刀具涂层加工过程中存在的硬质相颗粒的送入问题、烧损问题以及在涂层中分布不均匀的问题，提高了刀具涂层的硬度、耐腐蚀性能、耐磨损性能，最终提高刀具的使用寿命。

实现本发明的目的可以通过采取如下技术方案达到：一种刀具涂层的加工方法，包括：

熔池形成步骤：通过同轴送粉通道将粘结相汇聚于等离子弧热源，粘结相熔化后沉积在刀具基材上形成熔池；

增强相添加步骤：通过侧轴送粉通道将增强相送入等离子束移走后的熔池中，并在超声振动的条件下对粘结相和增强相进行熔覆，在刀具表面形成涂层。

在一些实施方式中，粘结相为自熔性合金粉末，粘结相密度为 $6-9\text{g/cm}^3$ ，粉末粒径为 $48-250\ \mu\text{m}$ 。此处所指粘结相密度为该粉末材料对应的块体材料的密度，而非粉末材料的松装密度或者振实密度。

在一些实施方式中，所述自熔性合金粉末选自：不锈钢、镍基合金、钴基合金中的一种或几种；

在一些实施方式中，所述不锈钢选自：1Cr13、3Cr13、304、316、420、440、RWL34、PMC27、5Cr15MoV、8Cr13MoV、9Cr18MoV 中的一种或几种；

在一些实施方式中，所述镍基合金选自 Ni60、Ni60A、Ni60W、Ni55、Ni62、Deloro60 中的一种或几种；

在一些实施方式中，所述钴基合金选自 Co190、CoCrMo、Co800、Tribaloy 800、Stellite 20 中的一种或几种；

在一些实施方式中，所述自熔性合金粉末选自 3Cr13、Ni60A、CoCrMo、8Cr13MoV 中的一种或几种。

在一些实施方式中，所述增强相密度为 $6.1-9.2\text{g/cm}^3$ 。该密度与粘结相的密度十分接近。此处所指增强相为该粉末材料对应的块体材料的密度，而非粉末材料的松装密度或者振实密度。

在一些实施方式中，增强相包括碳化锆、碳化铌、氮化铌、氮化锆和硼化铌中的至少一种；增强相为球形颗粒，粒径为 $5-25\ \mu\text{m}$ ，霍尔流速小于 $25\ \text{s}/50\text{g}$ ；优选小于 $18\ \text{s}/50\text{g}$ 。

碳化锆、碳化铌、氮化铌、氮化锆和硼化铌，均为高硬度、高熔点，且密度和粘结相相近，密度范围为 $6.1-9.2\text{g/cm}^3$ ，密度相近可以有效防止增强相在涂层中分布不均匀。现有技术中，碳化钨因其高硬度常用来做为增强相，然而，根据实验发现，在本发明的一个技术方案中，以碳化钨做为增强相时，碳化钨沉积在熔池的下层，导致分布不均，且涂层表面耐磨性差。

在一些实施方式中，增强相熔覆步骤中，超声振动的功率为 $50-300\text{W}$ 。

在一些实施方式中，粘结相和增强相的质量之比为 $20:(1-50)$ 。

在一些优选的实施方式中，粘结相和增强相的质量之比为 $12:(3-28)$ 。

在一些更优选的实施方式中，粘结相和增强相的质量之比为 35: (15-35)。

在一些实施方式中，所述刀具的基材选自碳钢、不锈钢中的一种或几种；

在一些实施方式中，所述刀具基材选自 45 号碳钢、碳钢 Q235、2Cr13 不锈钢、3Cr13 不锈钢、5Cr15 不锈钢、304 不锈钢中的一种或几种。

在一个实施方式中，所述刀具基材为 3Cr13，粘结相为 3Cr13，增强相为碳化钨。

在另一个实施方式中，所述刀具基材为 45#碳钢，所述粘结相为 Ni60A 镍基合金粉末，增强相为碳化钨。

在另一个实施方式中，所述刀具基材为 304 不锈钢，所述粘结相为 CoCrMo 钴基合金粉末，增强相为硼化钨。

在另一个实施方式中，所述刀具基材为 5Cr15 不锈钢，所述粘结相为 8Cr13MoV 铁基合金粉末，增强相为氮化钨。

在一些实施方式中，同轴送粉通道中轴线和侧轴送粉通道的夹角为 15-75 度。

在一些实施方式中，同轴送粉通道的出料嘴与刀具基材的距离为 5-15mm，粘结相的送入速度为 10-25g/min。

在一些实施方式中，侧轴送粉通道的出料嘴与同轴送粉通道的出料嘴之间的水平距离为 1-5cm，增强相的送入速度为 5-14g/min。

在一些实施方式中，等离子束电弧为联合型等离子弧；

在一些实施方式中，熔覆条件为：离子气流 0.6-6L/min，保护气流 5-25L/min，送粉气流量 0.6-6L/min，熔覆电流 3-180A，基值/引弧电流为 0-29A，维弧电流为 0-20A，熔覆时间 50-300ms，间隔时间 50-300ms，保护气延时 0-5s，电流上升时间及下降时间均为 0.1-0.5s，保护气提前 0-3s，熔覆速度 120-480mm/min。

在一些实施方式中，熔覆条件为：离子气流 3-5L/min，保护气流 5-10L/min，送粉气流量 2-5L/min，熔覆电流 20-50A，基值/引弧电流为 20-29A，维弧电流为 5-10A，熔覆时间 80-150ms，间隔时间 50-150ms，保护气延时 1-3s，电流上升时间及下降时间均为 0.1-0.5s，保护气提前 0-3s，熔覆速度 150-300mm/min。

在一些实施方式中，所述加工方法进一步包含对刀具涂层进行退火、淬火以及回火热处理。

相比现有技术，上述技术方案中的一个技术方案具有如下优点或者有益效果：

1、本发明以同轴送粉结合侧轴送粉的方式，可以降低增强相由于温度过高而造成的烧损

现象；本发明避开了增强相与粘结相通过球磨混合的方法，因为此种方法在球磨过程中会破坏原材料的形貌及表面能，进而影响熔覆工艺及性能。采用侧轴送粉管道将增强相直接送进熔池，而非热源等离子弧，还可以减少由于直接送进热源而产生的烧损作用；

2、本发明在制备刀具涂层的过程中，超声振动的加入对熔覆后熔池金属的流动、结晶形核及晶粒的长大有显著地作用，生长中的晶粒在超声振动下破碎，形成多个形核核心，使形核率增加，最终形成晶粒细小的涂层。另外，超声振动对硬质相颗粒在涂层中的均匀分布具有良好的辅助作用，刀刃部位制备出无裂纹。

附图说明

图 1 为实施例 1 加工示意图；

图 2 为实施例 1 刀具开刃后的表面形貌；

图 3 为实施例 1 刀具开刃后的金相照片；

图 4 为实施例 2 刀具开刃后的表面形貌；

图 5 为实施例 2 刀具开刃后的金相照片；

图 6 为实施例 3 刀具开刃后的表面形貌；

图 7 为实施例 3 刀具开刃后的金相照片；

图 8 为实施例 4 刀具开刃后的表面形貌；

图 9 为实施例 4 刀具开刃后的金相照片；

图 10 为实施例 5 刀具开刃后的表面形貌；

图 11 为实施例 5 刀具开刃后的金相照片；

图 12 为实施例 6 刀具开刃后的表面形貌；

图 13 为实施例 6 刀具开刃后的金相照片；

图 14 为对比例 3 涂层宏观裂纹形貌；

图 15 为对比例 5 刀具开刃后的金相照片；

图 16 为对比例 5 腐蚀形貌图片；

图 17 为对比例 5 腐蚀坑的金相照片；

图 18 为对比例 6 涂层的金相照片；

图中，1、粘结相；2、增强相。

具体实施方式

下面，结合附图以及具体实施方式，对本发明做进一步描述：

一种刀具涂层的加工方法，包括：

熔池形成步骤：通过同轴送粉通道将粘结相汇聚于等离子弧热源，粘结相熔化后沉积在刀具基材上形成熔池；粘结相为自熔性合金粉末，粉末密度为 $6-9\text{g/cm}^3$ ，粉末粒径为 $48-250\ \mu\text{m}$ ；

粘结相的粒径限定 $48-250\ \mu\text{m}$ 能够克服送粉堵塞的问题；

同轴送粉通道的出料嘴与刀具基材的距离为 $5-15\text{mm}$ 。

增强相添加步骤：通过侧轴送粉通道将增强相送入等离子束移走后的熔池中，并在超声振动功率为 $50-300\text{W}$ 的条件下对粘结相和增强相进行熔覆，在刀具表面形成涂层；

侧轴送粉通道的出料嘴与同轴送粉通道的出料嘴之间的水平距离为 $1-5\text{cm}$ 。

增强相包括碳化锆、碳化铌、氮化铌、氮化锆和硼化铌中的至少一种；增强相为球形颗粒，粒径为 $5-25\ \mu\text{m}$ ，霍尔流速小于 $25\text{s}/50\text{g}$ ；优选小于 $18\ \text{s}/50\text{g}$ ；

粘结相的粉末密度限定 $6-9\text{g/cm}^3$ ，增强相材料为碳化锆、碳化铌、氮化铌和硼化铌，均为高硬度、高熔点，且密度和粘结相相近，密度范围为 $6.1-9.2\text{g/cm}^3$ ，密度相近可以有效防止增强相在涂层中分布不均匀。传统熔覆技术在进行增强相的选择时，未考虑增强相密度与粘结相密度的关系，容易造成增强相在熔池中由于密度差的问题而不均匀的分布于涂层中，影响涂层性能的均匀性；

粒径为 $5-25\ \mu\text{m}$ 内既可以保证增强相顺利送出，还可以防止涂层在后期打磨过程中造成增强相脱落的问题。粒径较小时，细小颗粒在范德华力以及潮湿等作用下容易团聚，造成送粉过程中管道的堵塞；当粒径较大时，虽然侧轴送粉较容易实现，但是涂层在后期开刃打磨过程中容易造成增强相颗粒的脱落；

增强相为球形，且霍尔流速较小，可以保证增强相的顺利送进熔池；当增强相为非球形时，颗粒之间摩擦力较大，流动性能较差，同时造成霍尔流速时间较长，最终导致送粉困难；本发明采用球形粉末，具有良好的流动性能，可以实现侧轴送粉；

粘结相先与微束等离子热源相互作用，在基材上产生熔池，在等离子束移走后熔池凝固之前，增强相送入熔池后，在超声振动的作用可以使得增强相在熔池中的分布更加均匀。

粘结相和增强相的质量之比为 $20:(1-50)$ ；优选为 $12:(3-28)$ ；更优选为 $35:(15-35)$ 。

增强相在粘结相中起到提高硬度、耐磨等作用，均匀分布于涂层中可实现软硬结合的效果，最终增加涂层硬度及耐磨性能；但是增强相含量过少时，强化作用不明显；增强相含量

过多时，粘结相相应地减少，在材料凝固过程中，凝固界面前沿得不到熔液的补充而出现宏观裂纹。

同轴送粉通道中轴线和侧轴送粉通道的夹角为 15-75 度；

此角度范围可以保证熔覆涂层具有良好的外观形貌，侧轴送粉通道的出料嘴与同轴送粉通道的出料嘴之间的夹角不能太大也不能过小，否则影响熔覆涂层的外观形貌。

等离子束电弧为联合型等离子弧；

即非转移弧和转移弧同时工作，非转移弧的作用是引弧和维弧，使转移弧在小电流下仍能稳定工作，转移弧用于熔化粉末，联合型等离子弧具有电弧稳定、能量密度高、加工工艺窗口宽等优点。

熔覆条件为：离子气流 0.6-6L/min，保护气流 5-25L/min，送粉气流量 0.6-6L/min，熔覆电流 3-180A，基值/引弧电流为 0-29A，维弧电流为 0-20A，熔覆时间 50-300ms，间隔时间 50-300ms，保护气延时 0-5s，电流上升时间及下降时间均为 0.1-0.5s，保护气提前 0-3s，熔覆速度 120-480mm/min；保护气体、离子气体、送粉气体均采用氩气。

优选地，熔覆的条件为：离子气流 3-5L/min，保护气流 5-10L/min，送粉气流量 2-5L/min，熔覆电流 20-50A，基值/引弧电流为 20-29A，维弧电流为 5-10A，熔覆时间 80-150ms，间隔时间 50-150ms，保护气延时 1-3s，电流上升时间及下降时间均为 0.1-0.5s，保护气提前 0-3s，熔覆速度 150-300mm/min。

对制备的刀具涂层进行相应的退火去应力处理，再进行相应的淬火、回火热处理。

实施例 1：

如图 1 所示为加工示意图，粘结相 1 从同轴送粉通道送粉，增强相 2 从侧轴送粉通道送粉。

一种刀具涂层的加工方法，包括：

熔池形成步骤：通过同轴送粉通道将粘结相汇聚于等离子弧热源，粘结相熔化后沉积在刀具基材（3Cr13）上形成熔池；粘结相为不锈钢 3Cr13（密度 7.75g/cm^3 ），粉末粒径为 53-105 μm ；同轴送粉通道的出料嘴与刀具基材的距离为 8mm，粘结相的送入速度为 10g/min；

增强相添加步骤：通过侧轴送粉通道将增强相送入等离子束移走后的熔池中，增强相为密度 7.8g/cm^3 的碳化钨；增强相为球形颗粒，粒径为 5-20 μm ，霍尔流速 17.5s/50g；侧轴送粉通道的出料嘴与同轴送粉通道的出料嘴之间的水平距离为 1cm，增强相的送入速度为 6g/min；并在超声振动功率为 100W 的条件下对粘结相和增强相进行熔覆，在刀具表面形成

涂层：

粘结相和增强相的质量之比为 19:1；

同轴送粉通道中轴线和侧轴送粉通道的夹角为 45 度；

等离子束电弧为联合型等离子弧；

熔覆条件为：离子气流 3L/min，保护气流 6L/min，送粉气流量 3L/min，熔覆电流 30A，基值/引弧电流为 28A，维弧电流为 10A，熔覆时间 100ms，间隔时间 100ms，保护气延时 3s，电流上升时间及下降时间均为 0.1s，保护气提前 2s，熔覆速度 240mm/min；保护气体、离子气体、送粉气体均采用氩气。

对制备的刀具涂层进行 800℃/30min-缓冷退火处理，950℃/15min-风冷淬火处理，600℃/30min 空冷回火处理。

图 2 为完成涂层加工后，对刀具开刃后的表面形貌，刀刃部位无腐蚀斑点的产生；图 3 为开刃后金相照片，刃部光滑无缺陷，表明增强相颗粒在粘结相中起到良好的强化作用，同时不影响涂层的腐蚀及打磨开刃。

实施例 2：

一种刀具涂层的加工方法

与实施例 1 不同的是，使用粘结相和增强相的质量之比为 3:2；

粘结相粒径为 105-180 μm ；增强相粒径 10-25 μm ，霍尔流速 17s/50g；其余加工参数与实施例 1 相同。

刀具开刃后的表面形貌和金相图片如图 4-5 所示，表面形貌无腐蚀现象及增强相颗粒脱落的现象。

实施例 3：

一种刀具涂层的加工方法

与实施例 1 不同的是，使用粘结相和增强相的质量之比为 3:7；

粘结相粒径为 120-200 μm ；增强相粒径 15-25 μm ，霍尔流速 16.5s/50g；其余加工参数与实施例 1 相同。

刀具开刃后的表面形貌和金相图片如图 6-7 所示，表面形貌无腐蚀现象及增强相颗粒脱落的现象。

实施例 4：

一种刀具涂层的加工方法

与实施例 1 不同的是，本实施例中基材为 5Cr15 不锈钢，粘结相为 8Cr13MoV 铁基合金粉末，粘结相密度为 7.82g/cm^3 ，粉末粒径为 $120\text{-}250\ \mu\text{m}$ ，同轴送粉通道的出料嘴与刀具基材的距离为 10mm ；增强相为密度 $7.3\ \text{g/cm}^3$ 的球形氮化铌，粒径为 $8\text{-}25\ \mu\text{m}$ ，霍尔流速 $20.0\text{s}/50\text{g}$ ；侧轴送粉通道的出料嘴与同轴送粉通道的出料嘴之间的水平距离为 3cm ；并在超声振动功率为 200W 的条件下对粘结相和增强相进行熔覆，采用与实施例 1 相同的方法及相同的工艺参数在刀具表面形成涂层；

粘结相和增强相的质量之比为 1:1；

同轴送粉通道中轴线和侧轴送粉通道的夹角为 60° ；

对制备的刀具涂层进行 $1080^\circ\text{C}/30\text{min}$ 淬火处理，空冷至室温；随后进行 $500^\circ\text{C}/30\text{min}$ 回火处理，空冷至室温。

刀具开刃后的表面形貌和金相图片如图 8-9 所示，表面形貌无腐蚀现象及增强相颗粒脱落的现象。

实施例 5

一种刀具涂层的加工方法

与实施例 1 不同的是，本实施例中基材为 304 不锈钢，粘结相为 CoCrMo 钴基合金粉末，粘结相密度为 $8.53\ \text{g/cm}^3$ ，粉末粒径为 $120\text{-}200\ \mu\text{m}$ ，同轴送粉通道的出料嘴与刀具基材的距离为 13mm ；增强相为密度 $7.2\ \text{g/cm}^3$ 的球形硼化铌，粒径为 $5\text{-}15\ \mu\text{m}$ ，霍尔流速 $22.8\text{s}/50\text{g}$ ；侧轴送粉通道的出料嘴与同轴送粉通道的出料嘴之间的水平距离为 5cm ；并在超声振动功率为 150W 的条件下对粘结相和增强相进行熔覆，采用与实施例 1 相同的方法及相同的工艺参数在刀具表面形成涂层；

粘结相和增强相的质量之比为 3:7；

同轴送粉通道中轴线和侧轴送粉通道的夹角为 70° ；

对制备的刀具涂层进行 $1100^\circ\text{C}/60\text{min}$ 固溶处理，随后空冷至室温。

刀具开刃后的表面形貌和金相图片如图 10-11 所示，表面形貌无腐蚀现象及增强相颗粒脱落的现象。

实施例 6

一种刀具涂层的加工方法

与实施例 1 不同的是，本实施例中基材为 45#碳钢，粘结相为 Ni60A 镍基合金粉末，粘结相密度为 $7.53\ \text{g/cm}^3$ ，粉末粒径为 $105\text{-}180\ \mu\text{m}$ ，同轴送粉通道的出料嘴与刀具基材的距离

为 10mm；增强相为密度 6.4 g/cm^3 的球形碳化锆，粒径为 $10\text{-}25 \mu\text{m}$ ，霍尔流速 19s/50g；侧轴送粉通道的出料嘴与同轴送粉通道的出料嘴之间的水平距离为 2cm；并在超声振动功率为 120W 的条件下对粘结相和增强相进行熔覆，采用与实施例 1 相同的方法及相同的工艺参数在刀具表面形成涂层；

粘结相和增强相的质量之比为 3:2；

同轴送粉通道中轴线和侧轴送粉通道的夹角为 60 度；

对制备的刀具涂层进行 $300^\circ\text{C}/30\text{min}$ -缓冷退火处理。

刀具开刃后的表面形貌和金相图片如图 12-13 所示，表面形貌无腐蚀现象及增强相颗粒脱落的现象。

对比例 1：

一种刀具涂层的加工方法

使用粘结相和增强相的质量之比为 19:1；

粘结相粒径为 $53\text{-}105 \mu\text{m}$ ；增强相粒径 $5\text{-}20 \mu\text{m}$ ，霍尔流速 17.5s/50g；对比例 1 采用球磨混合增强相与粘结相，混合后的粉末采用的是等离子熔覆同轴送粉，而非同轴和侧轴的混合送粉，其余加工参数与实施例 1 相同。

增强相被送进热源的正下方，是经过热源等离子直接加热的，会出现一定量的烧损，同时由于增强相经过球磨时会改变其结构，综合结果会造成涂层性能有所下降，摩擦性能差。

对比例 2：

使用粘结相和增强相的质量之比为 97:3；其余加工参数与实施例 1 相同。

添加增强相的含量较少。所以涂层综合性能低于实施例 1，但是性能和对比例 1 相近，进一步证实球磨混合粉末以及增强相的烧损对涂层的性能有一定的影响。

对比例 3：

使用粘结相和增强相的质量之比为 3:17；其余加工参数与实施例 1 相同。

图 14 所示为涂层宏观裂纹形貌，宏观裂纹的出现主要是因为增强相含量较多，粘结相含量较少，在熔化后快速凝固过程中产生较大的拉应力，同时没有充足的熔液补充凝固界面前沿，最终导致宏观裂纹的产生。此时由于增强相含量较高，因此涂层硬度及耐磨性较好，但是，涂层会由于凝固收缩不均匀而产生宏观裂纹，所以不符合相应的标准。

对比例 4：

增强相粒径 $2\text{-}10 \mu\text{m}$ ，霍尔流速 35s/50g；其余加工参数与实施例 1 相同。

增强相粒径过小，容易吸潮以及氧化，使得增强相流动性较差，在侧轴送粉送入增强相过程中，出现堵粉现象。

对比例 5:

增强相粒径 30-40 μm，霍尔流速 18s/50g；其余加工参数与实施例 1 相同。

增强相粒径过大，在后续加工过程中出现增强相脱落的问题。

如图 15 所示，刀具开刃后，增强相颗粒脱落，脱落颗粒的尺寸与增强相尺寸相当，为碳化钨颗粒在打磨过程中，受到较大摩擦的拖拽力的作用，从涂层中脱落；图 16 为腐蚀形貌，腐蚀试验后出现较多的腐蚀斑点；图 17 为腐蚀试验后，观察腐蚀坑的金相照片，刀刃部位出现较多的腐蚀坑，腐蚀坑的形状及尺寸和碳化钨硬质颗粒的直径相当，缺陷为碳化钨硬质颗粒脱落造成的，当进行腐蚀试验时，首先在此缺陷处产生腐蚀斑点，并最终造成严重的腐蚀坑。

对比例 6:

增强相为碳化钨（密度 15.8g/cm³），使用粘结相和增强相的质量之比为 19:1；增强相粒径 5-20 μm，霍尔流速 17s/50g；粘结相粒径 53-105μm。

由于碳化钨颗粒的密度比粘结相大得多，在重力作用下沉积在熔池底部，造成涂层中增强相分布不均匀，即涂层下部较多，上部较少，如图 18 所示。由于涂层上部增强相较少，因此测得的硬度值偏低，耐磨损性能偏低。

表格 1 实施例和对比例的检测结果

实施例	加工情况			平均洛氏硬度值 (HRC)	摩擦系数	磨损量 (占刀具材料的百分比%)	盐雾腐蚀试验 6h
	堵粉	涂层裂纹	增强相剥落				
实施例 1	无	无	无	65	0.35	10%	无横向或者纵向裂纹，未出现直径大于 0.4mm 的圆形缺陷
实施例 2	无	无	无	67	0.3	9.3%	无横向或者纵

							向裂纹, 未出现直径大于0.4mm的圆形缺陷
实施例 3	无	无	无	68	0.28	8.3%	无横向或者纵向裂纹, 未出现直径大于0.4mm的圆形缺陷
实施例 4	无	无	无	69	0.29	8.5%	无横向或者纵向裂纹, 未出现直径大于0.4mm的圆形缺陷
实施例 5	无	无	无	68	0.28	8.7%	无横向或者纵向裂纹, 未出现直径大于0.4mm的圆形缺陷
实施例 6	无	无	无	65	0.32	9.1%	无横向或者纵向裂纹, 未出现直径大于0.4mm的圆形缺陷
对比例 1	/	无	无	52	0.45	33.3%	无横向或者纵向裂纹, 未出现直径大于0.4mm的圆形缺陷

对比例 2	无	无	无	50	0.48	43.3%	无横向或者纵向裂纹, 未出现直径大于0.4mm 的圆形缺陷
对比例 3	无	少量	无	68	0.28	15%	在裂纹边缘腐蚀较为严重
对比例 4	有	无	无	48	0.8	60%	无横向或者纵向裂纹, 未出现直径大于0.4mm 的圆形缺陷
对比例 5	无	无	有	64	0.36	16%	无横向或者纵向裂纹, 但是在硬质相脱落的地方出现严重腐蚀现象
对比例 6	无	无	无	53	0.52	38.3%	无横向或者纵向裂纹, 未出现直径大于0.4mm 的圆形缺陷

对于本领域的技术人员来说, 可根据以上描述的技术方案以及构思, 做出其它各种相应的改变以及变形, 而所有的这些改变以及变形都应该属于本发明权利要求的保护范围之内。

权利要求书

1. 一种刀具涂层的加工方法，其特征在于包括：

熔池形成：通过同轴送粉通道将粘结相汇聚于等离子弧热源，粘结相熔化后沉积在刀具基材上形成熔池；

增强相添加：通过侧轴送粉通道将增强相送入等离子束移走后的熔池中，并在超声振动的条件下对粘结相和增强相进行熔覆，在刀具表面形成涂层。

2. 如权利要求 1 所述的刀具涂层的加工方法，其特征在于，所述粘结相为自熔性合金粉末，粘结相密度为 $6-9\text{g/cm}^3$ ，粘结相粉末粒径为 $48-250\ \mu\text{m}$ ；

优选地，所述自熔性合金粉末选自：不锈钢、镍基合金、钴基合金中的一种或几种；

优选地，所述不锈钢选自：1Cr13、3Cr13、304、316、420、440、RWL34、PMC27、5Cr15MoV、8Cr13MoV、9Cr18MoV 中的一种或几种；

优选地，所述镍基合金选自 Ni60、Ni60A、Ni60W、Ni55、Ni62、Deloro60 中的一种或几种；

优选地，所述钴基合金选自 Co190、CoCrMo、Co800、Tribaloy 800、Stellite 20 中的一种或几种；

优选地，所述自熔性合金粉末选自 3Cr13、Ni60A、CoCrMo、8Cr13MoV 中的一种或几种。

3. 如上述任一权利要求所述的刀具涂层的加工方法，其特征在于，所述增强相包括碳化锆、碳化铌、氮化铌、氮化锆和硼化铌中的至少一种；所述增强相为球形颗粒，粒径为 $5-25\ \mu\text{m}$ ，霍尔流速小于 $25\ \text{s}/50\text{g}$ ，优选霍尔流速小于 $18\ \text{s}/50\text{g}$ ，增强相密度为 $6.1-9.2\text{g/cm}^3$ 。

4. 如上述任一权利要求所述的刀具涂层的加工方法，其特征在于，所述增强相熔覆步骤中，超声振动的功率为 $50-300\text{W}$ 。

5. 如上述任一权利要求所述的刀具涂层的加工方法，其特征在于，所述粘结相和增强相的质量之比为 $20:(1-50)$ ；优选为 $12:(3-28)$ ；更优选为 $35:(15-35)$ 。

6. 如上述任一权利要求所述的刀具涂层的加工方法，其特征在于，所述同轴送粉通道中轴线和侧轴送粉通道的夹角为 $15-75$ 度。

7. 如上述任一权利要求所述的刀具涂层的加工方法，其特征在于，所述同轴送粉通道的出料嘴与刀具基材的距离为 5-15mm，粘结相的送入速度为 10-25g/min。

8. 如上述任一权利要求所述的刀具涂层的加工方法，其特征在于，所述侧轴送粉通道的出料嘴与同轴送粉通道的出料嘴之间的水平距离为 1-5cm，增强相的送入速度为 5-14g/min。

9. 如上述任一权利要求所述的刀具涂层的加工方法，其特征在于，所述等离子束电弧为联合型等离子弧；

所述熔覆条件为：离子气流 0.6-6L/min，保护气流 5-25L/min，送粉气流量 0.6-6L/min，熔覆电流 3-180A，基值/引弧电流为 0-29A，维弧电流为 0-20A，熔覆时间 50-300ms，间隔时间 50-300ms，保护气延时 0-5s，电流上升时间及下降时间均为 0.1-0.5s，保护气提前 0-3s，熔覆速度 120-480mm/min。

10. 如上述任一权利要求所述的刀具涂层的加工方法，其特征在于，所述刀具的基材选自碳钢、不锈钢中的一种或几种；

优选地，所述刀具基材选自 45 号碳钢、碳钢 Q235、2Cr13 不锈钢、3Cr13 不锈钢、5Cr15 不锈钢、304 不锈钢中的一种或几种。

11. 如上述任一权利要求所述的刀具涂层的加工方法，其特征在于，还进一步包含对刀具涂层进行退火、淬火以及回火热处理。

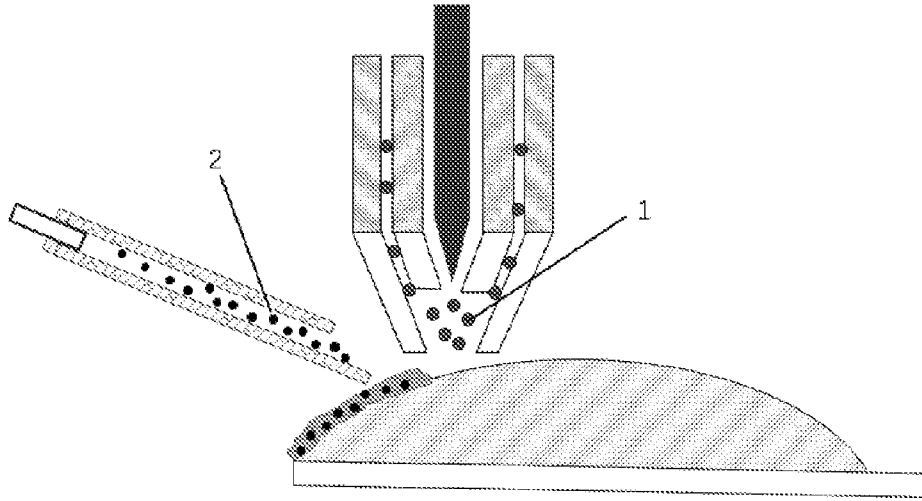


图 1

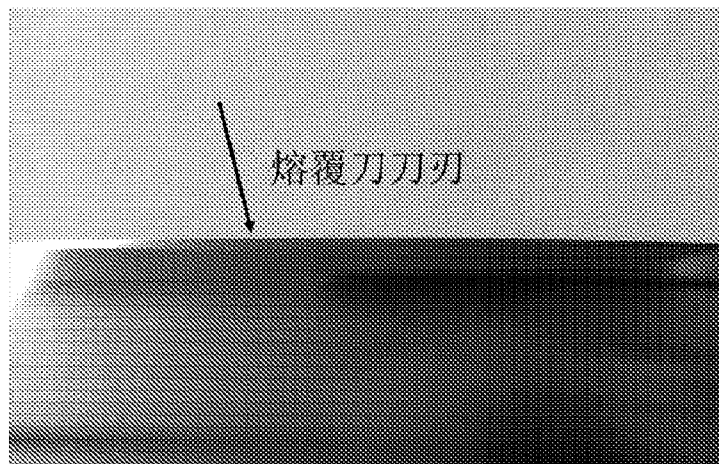


图 2

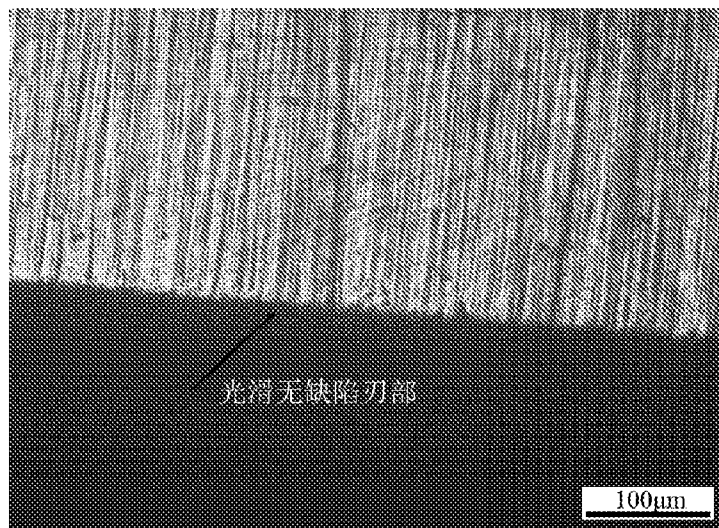


图 3

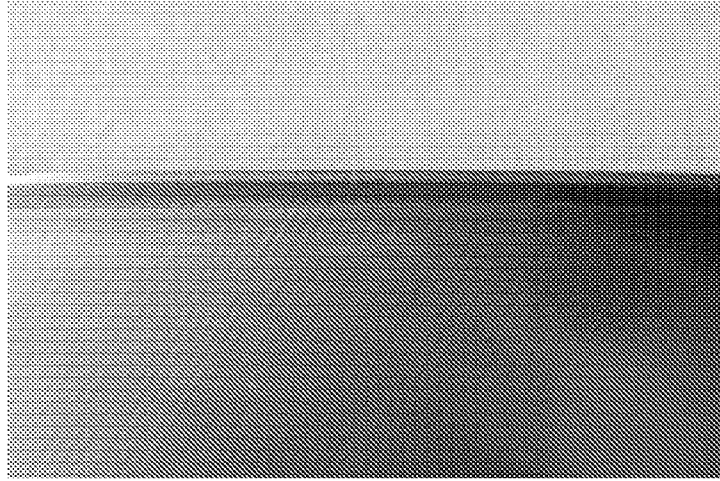


图 4

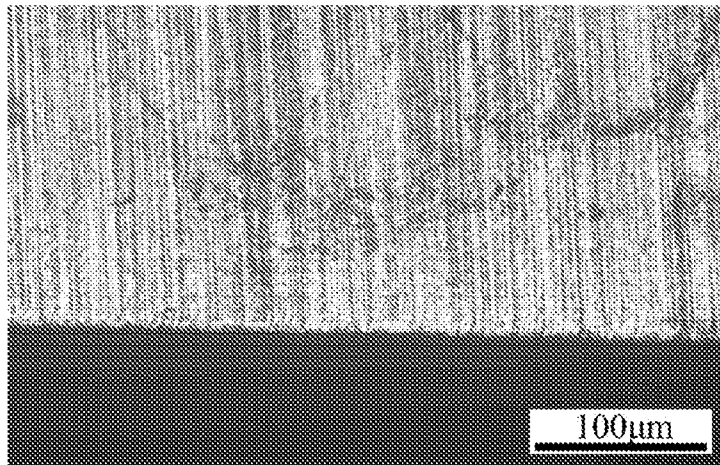


图 5

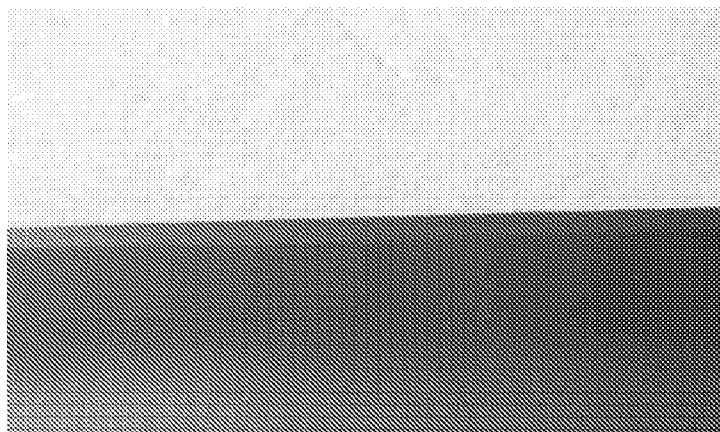


图 6

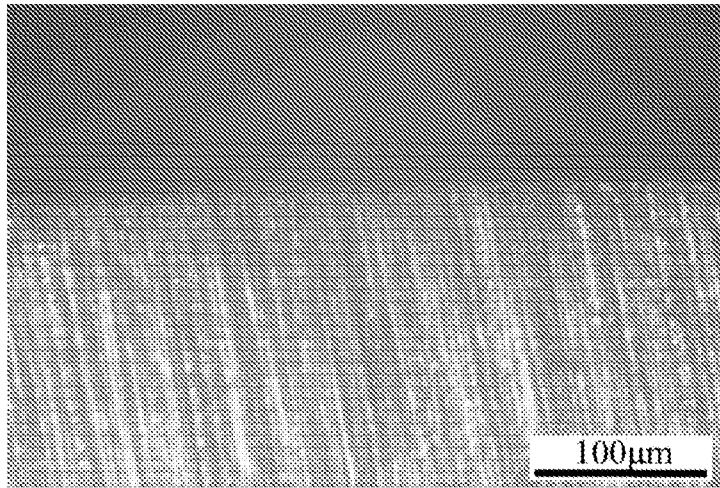


图 7

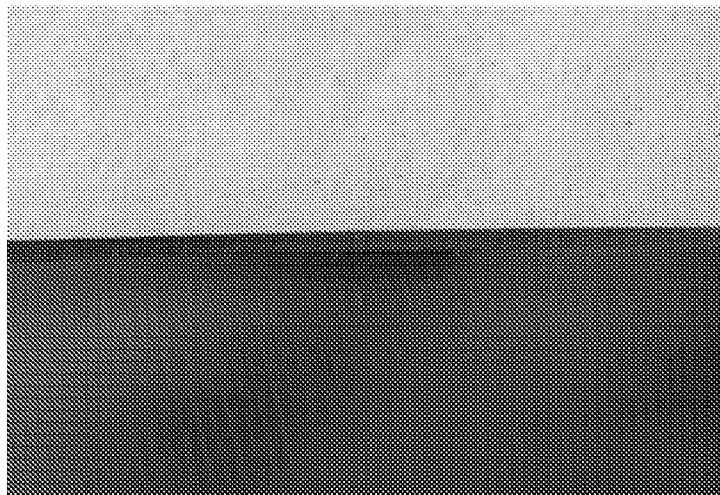


图 8

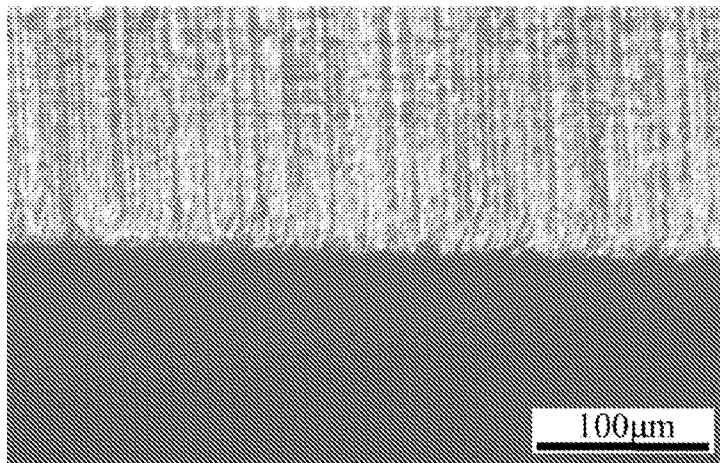


图 9

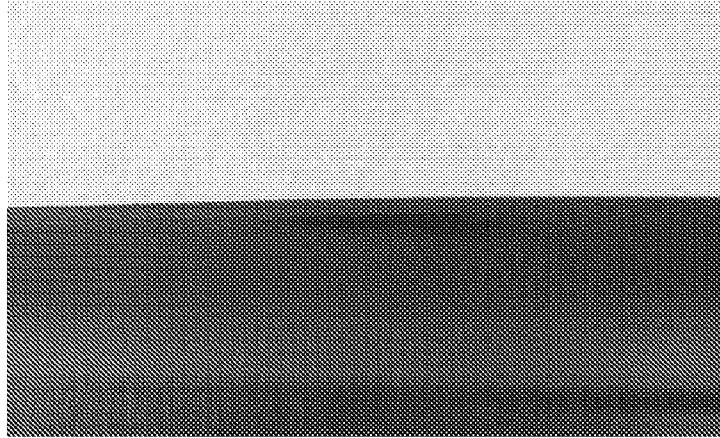


图 10

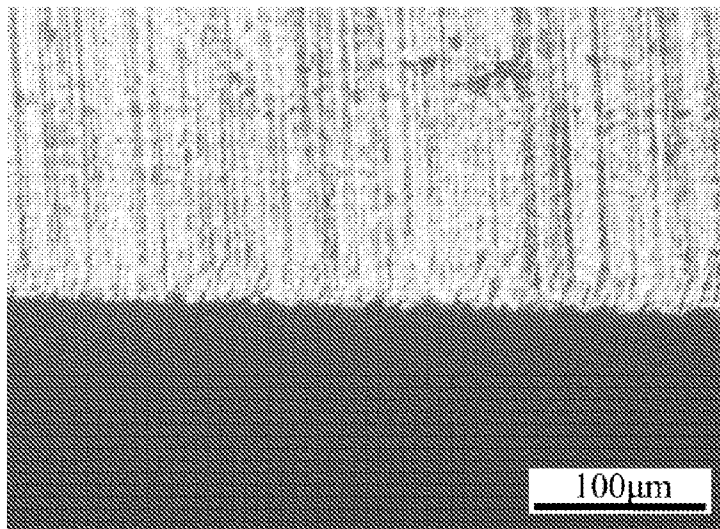


图 11

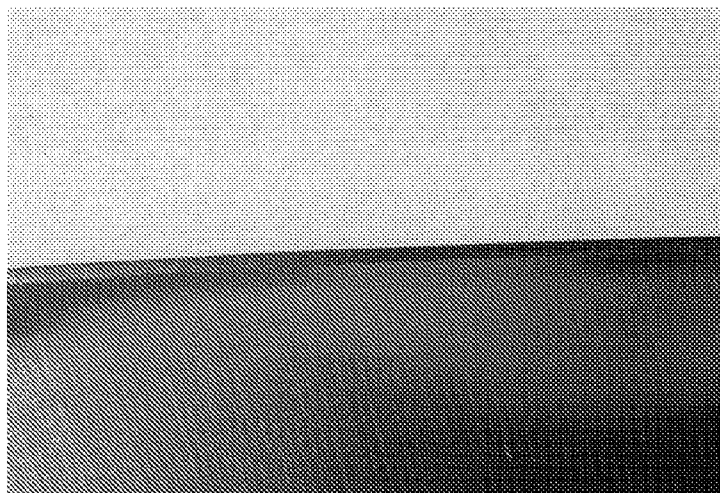


图 12

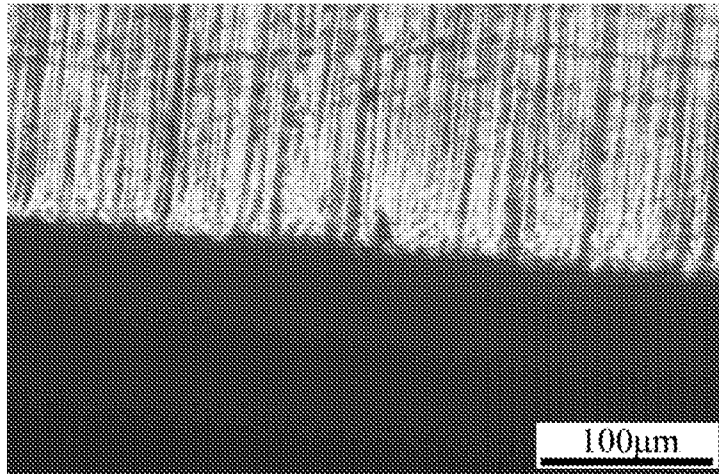


图 13

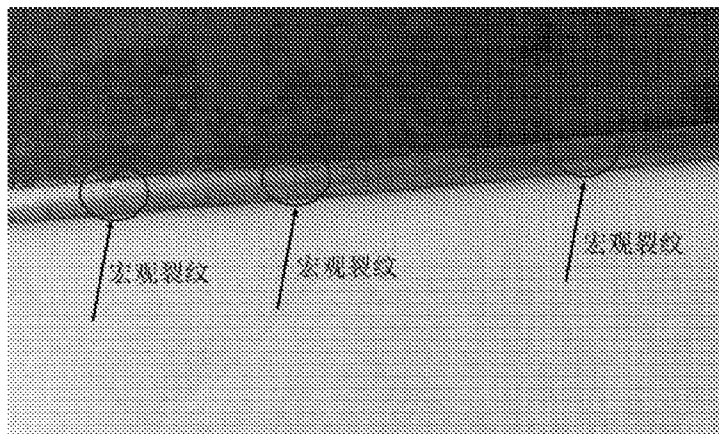


图 14

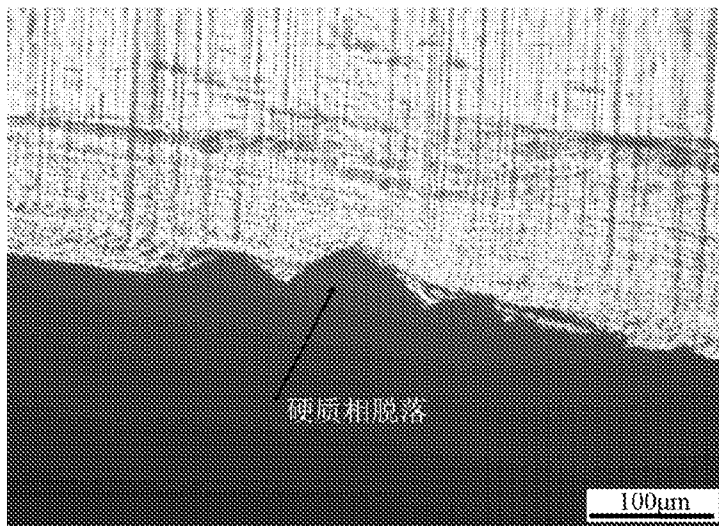


图 15

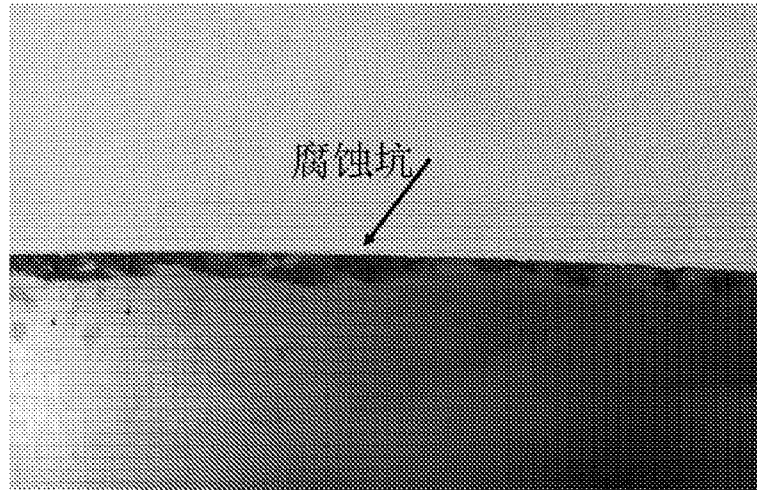


图 16

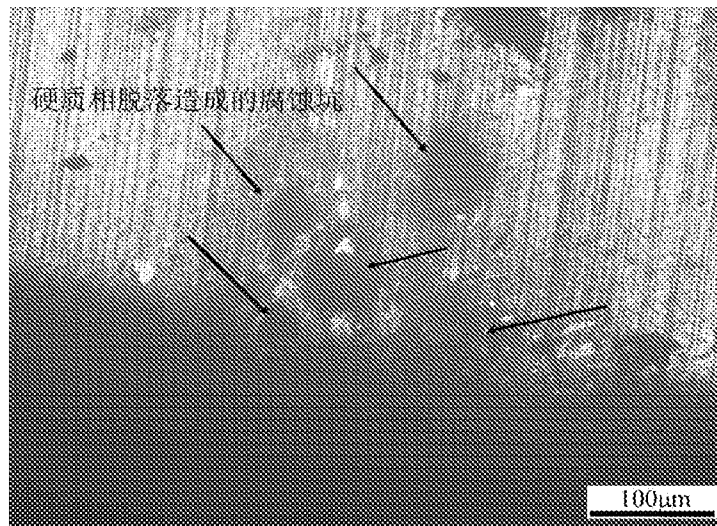


图 17

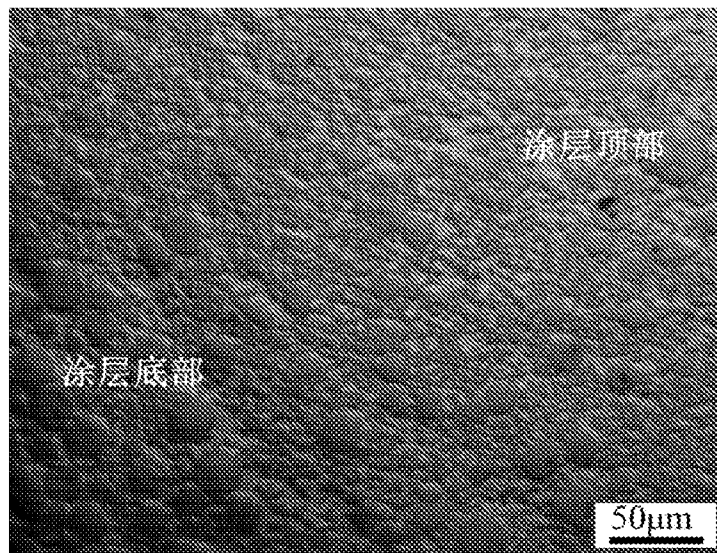


图 18

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2019/109401

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C23C 24/10(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 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) DWPI, SIPOABS, CNABS, CNTXT, 中国期刊网全文数据库, CJFD, ISI Web of Knowledge, 阳江市五金刀剪产业技术研究院, 阳江市高功率激光应用实验室有限公司, 阳江市普瑞德增材制造研究院有限公司, 张瑞华, 路超, 屈岳波, 涂层, 熔池, 熔覆, 送粉, 同轴, 侧轴, 侧向, 粘结, 增强, 硬质, 异步, 异质, 超声, 振动, coating, cladding, coaxial, feeding, asynchronous, binding, hard alloy, ultrasonic, reinforce+		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 110218997 A (YANGJIANG METAL SCISSORS INDUSTRY TECHNOLOGY RESEARCH INSTITUTE et al.) 10 September 2019 (2019-09-10) claims 1-9, and description, paragraphs 34-52	1-11
Y	CN 105002492 A (XI'AN JIAOTONG UNIVERSITY) 28 October 2015 (2015-10-28) description, paragraphs 3-19, and figure 1	1-11
Y	CN 108914113 A (SUZHOU UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) 30 November 2018 (2018-11-30) description, paragraphs 3-7	1-11
A	CN 108746959 A (WUHAN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) 06 November 2018 (2018-11-06) entire document	1-11
A	WO 2015017077 A1 (SIEMENS ENERGY INC.) 05 February 2015 (2015-02-05) entire document	1-11
A	US 7651658 B2 (STARCK H.C.INC.) 26 January 2010 (2010-01-26) entire document	1-11
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 17 February 2020		Date of mailing of the international search report 26 February 2020
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
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2019/109401

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)		
CN	110218997	A	10 September 2019	None			
CN	105002492	A	28 October 2015	CN	105002492	B	20 October 2017
CN	108914113	A	30 November 2018	CN	108914113	B	05 November 2019
CN	108746959	A	06 November 2018	None			
WO	2015017077	A1	05 February 2015	US	2015033561	A1	05 February 2015
US	7651658	B2	26 January 2010	WO	03062491	A2	31 July 2003
				TW	I337205	B	11 February 2011
				US	2005142021	A1	30 June 2005
				EP	1470265	A2	27 October 2004
				TW	200706676	A	16 February 2007
				RU	2004125882	A	10 June 2005
				ZA	200405765	B	20 July 2005
				CA	2473830	A1	31 July 2003
				ZA	200405765	A	20 July 2005
				PL	370455	A1	30 May 2005
				MX	PA04007103	A	29 October 2004
				NO	20043487	L	20 August 2004
				KR	20040103920	A	09 December 2004
				JP	2005516117	A	02 June 2005
				EP	2278045	A1	26 January 2011
				NO	20043487	A	20 August 2004
				RS	65004	A	27 October 2006
				NZ	534237	A	27 January 2006
				TW	I314591	B	11 September 2009
				RU	2333086	C2	10 September 2008
				IL	162837	D0	20 November 2005
				TW	200401845	A	01 February 2004
				WO	03062491	A3	24 December 2003
				BR	0307105	A	28 December 2004

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2019/109401

<p>A. 主题的分类</p> <p>C23C 24/10 (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>C23C</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>DWPI, SIP0ABS, CNABS, CNTXT, 中国期刊网全文数据库, ISI Web of Knowledge, 阳江市五金刀剪产业技术研究院, 阳江市高功率激光应用实验室有限公司, 阳江市普瑞德增材制造研究院有限公司, 张瑞华, 路超, 屈岳波, 涂层, 熔池, 熔覆, 送粉, 同轴, 侧轴, 侧向, 粘结, 增强, 硬质, 异步, 异质, 超声, 振动, coating, cladding, coaxial, feeding, asynchronous, binding, hard alloy, ultrasonic, reinforce+</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>PX</td> <td>CN 110218997 A (阳江市五金刀剪产业技术研究院等) 2019年 9月 10日 (2019 - 09 - 10) 权利要求1-9, 说明书第34-52段</td> <td>1-11</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 105002492 A (西安交通大学) 2015年 10月 28日 (2015 - 10 - 28) 说明书第3-19段, 图1</td> <td>1-11</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 108914113 A (苏州科技大学) 2018年 11月 30日 (2018 - 11 - 30) 说明书第3-7段</td> <td>1-11</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 108746959 A (武汉理工大学) 2018年 11月 6日 (2018 - 11 - 06) 全文</td> <td>1-11</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WO 2015017077 A1 (SIEMENS ENERGY INC.) 2015年 2月 5日 (2015 - 02 - 05) 全文</td> <td>1-11</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>US 7651658 B2 (STARCK H. C. INC.) 2010年 1月 26日 (2010 - 01 - 26) 全文</td> <td>1-11</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	PX	CN 110218997 A (阳江市五金刀剪产业技术研究院等) 2019年 9月 10日 (2019 - 09 - 10) 权利要求1-9, 说明书第34-52段	1-11	Y	CN 105002492 A (西安交通大学) 2015年 10月 28日 (2015 - 10 - 28) 说明书第3-19段, 图1	1-11	Y	CN 108914113 A (苏州科技大学) 2018年 11月 30日 (2018 - 11 - 30) 说明书第3-7段	1-11	A	CN 108746959 A (武汉理工大学) 2018年 11月 6日 (2018 - 11 - 06) 全文	1-11	A	WO 2015017077 A1 (SIEMENS ENERGY INC.) 2015年 2月 5日 (2015 - 02 - 05) 全文	1-11	A	US 7651658 B2 (STARCK H. C. INC.) 2010年 1月 26日 (2010 - 01 - 26) 全文	1-11
类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求																					
PX	CN 110218997 A (阳江市五金刀剪产业技术研究院等) 2019年 9月 10日 (2019 - 09 - 10) 权利要求1-9, 说明书第34-52段	1-11																					
Y	CN 105002492 A (西安交通大学) 2015年 10月 28日 (2015 - 10 - 28) 说明书第3-19段, 图1	1-11																					
Y	CN 108914113 A (苏州科技大学) 2018年 11月 30日 (2018 - 11 - 30) 说明书第3-7段	1-11																					
A	CN 108746959 A (武汉理工大学) 2018年 11月 6日 (2018 - 11 - 06) 全文	1-11																					
A	WO 2015017077 A1 (SIEMENS ENERGY INC.) 2015年 2月 5日 (2015 - 02 - 05) 全文	1-11																					
A	US 7651658 B2 (STARCK H. C. INC.) 2010年 1月 26日 (2010 - 01 - 26) 全文	1-11																					
<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>2020年 2月 17日</p>		<p>国际检索报告邮寄日期</p> <p>2020年 2月 26日</p>																					
<p>ISA/CN的名称和邮寄地址</p> <p>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</p> <p>传真号 (86-10)62019451</p>		<p>授权官员</p> <p>孙玉静</p> <p>电话号码 86-(10)-53962796</p>																					

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2019/109401

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	110218997	A	2019年 9月 10日	无			
CN	105002492	A	2015年 10月 28日	CN	105002492	B	2017年 10月 20日
CN	108914113	A	2018年 11月 30日	CN	108914113	B	2019年 11月 5日
CN	108746959	A	2018年 11月 6日	无			
WO	2015017077	A1	2015年 2月 5日	US	2015033561	A1	2015年 2月 5日
US	7651658	B2	2010年 1月 26日	WO	03062491	A2	2003年 7月 31日
				TW	1337205	B	2011年 2月 11日
				US	2005142021	A1	2005年 6月 30日
				EP	1470265	A2	2004年 10月 27日
				TW	200706676	A	2007年 2月 16日
				RU	2004125882	A	2005年 6月 10日
				ZA	200405765	B	2005年 7月 20日
				CA	2473830	A1	2003年 7月 31日
				ZA	200405765	A	2005年 7月 20日
				PL	370455	A1	2005年 5月 30日
				MX	PA04007103	A	2004年 10月 29日
				NO	20043487	L	2004年 8月 20日
				KR	20040103920	A	2004年 12月 9日
				JP	2005516117	A	2005年 6月 2日
				EP	2278045	A1	2011年 1月 26日
				NO	20043487	A	2004年 8月 20日
				RS	65004	A	2006年 10月 27日
				NZ	534237	A	2006年 1月 27日
				TW	1314591	B	2009年 9月 11日
				RU	2333086	C2	2008年 9月 10日
				IL	162837	D0	2005年 11月 20日
				TW	200401845	A	2004年 2月 1日
				WO	03062491	A3	2003年 12月 24日
				BR	0307105	A	2004年 12月 28日