

## (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  
2017 年 8 月 17 日 (17.08.2017)



(10) 国际公布号  
WO 2017/136969 A1

- (51) 国际专利分类号:  
B23B 27/14 (2006.01) C23C 16/34 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2016/075342
- (22) 国际申请日: 2016 年 3 月 2 日 (02.03.2016)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:  
201610083497.7 2016 年 2 月 11 日 (11.02.2016) CN
- (71) 申请人: 广东工业大学 (GUANGDONG UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) [CN/CN]; 中国广东省广州市番禺区大学城外环西路 100 号伍尚华, Guangdong 510006 (CN)。
- (72) 发明人: 伍尚华 (WU, Shanghua); 中国广东省广州市番禺区大学城外环西路 100 号, Guangdong 510006 (CN)。 陈健 (CHEN, Jian); 中国广东省广州市番禺区大学城外环西路 100 号, Guangdong 510006 (CN)。 邓欣 (DENG, Xin); 中国广东省广州市番禺区大学城外环西路 100 号, Guangdong 510006 (CN)。 刘伟 (LIU, Wei); 中国广东省广州市番禺区大学城外环西路 100 号, Guangdong 510006 (CN)。 何福坡 (HE, Fupo); 中国广东省广州市番禺区大学城外环

西路 100 号, Guangdong 510006 (CN)。 陈少华 (CHEN, Shaohua); 中国广东省广州市番禺区大学城外环西路 100 号, Guangdong 510006 (CN)。 刘汝德 (LIU, Rude); 中国广东省广州市番禺区大学城外环西路 100 号, Guangdong 510006 (CN)。

(74) 代理人: 北京科亿知识产权代理事务所 (普通合伙) (BEIJING KEYI INTELLECTUAL PROPERTY FIRM); 中国北京市海淀区蓟门里和景园 1-2-502 号赵蕊红, Beijing 100088 (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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, 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,

[见续页]

(54) Title: BORON NITRIDE COMPOSITE COATING, GRADED STRUCTURE ULTRAFINE HARD ALLOY CUTTING TOOL WITH THE COMPOSITE COATING, AND METHOD FOR MANUFACTURING SAME

(54) 发明名称: 氮化硼系复合涂层、具有该复合涂层的梯度超细硬质合金刀具及其制备方法

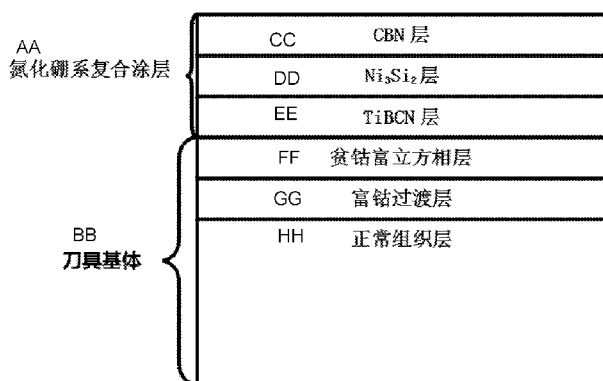


图 2

- AA Boron nitride composite coating  
BB Cutting tool base  
CC CBN layer  
DD Ni<sub>3</sub>Si<sub>2</sub> layer  
EE TiBCN layer  
FF Cobalt-poor cube-rich phase layer  
GG Cobalt-rich transition layer  
HH Normal organization layer

(57) Abstract: A boron nitride composite coating comprising of a TiBCN layer, a Ni<sub>3</sub>Si<sub>2</sub> layer, and a CBN layer, and a graded structure ultrafine hard alloy cutting tool with the coating. The cutting tool comprises a cutting tool base body and the boron nitride composite coating. The cutting tool base body is provided with a normal organization layer, a cobalt-rich transition layer, and a cobalt-poor cube-rich phase layer. The composite coating is deposited by an arc ion plating device. The boron nitride composite coating has good adhesion to the cutting tool base body, good layer-to-layer adhesion within the composite coating, and good resistance against high temperatures, corrosion, and abrasion. The graded structure ultrafine hard alloy cutting tool with the coating has excellent abrasion resistance and heat resistance.

(57) 摘要: 一种由 TiBCN 层、Ni<sub>3</sub>Si<sub>2</sub> 层和 CBN 层构成的氮化硼系复合涂层, 以及一种具有该涂层的梯度超细硬质合金刀具。该刀具由刀具基体和氮化硼系复合涂层构成, 刀具基体设置有正常组织层、富钴过渡层和贫钴富立方相层。复合涂层通过电话离子镀设备沉积而成。这种氮化硼系复合涂层, 其与刀具基体结合性好, 复合涂层的涂层之间附着力好, 耐高温性、耐腐蚀性和耐磨性良好。具有该涂层的梯度超细硬质合金刀具具有良

好的耐磨耐温性能。



WO 2017/136969 A1



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)。

- 关于申请人有权申请并被授予专利(细则 4.17(ii))
- 发明人资格(细则 4.17(iv))

**本国际公布:**

- 包括国际检索报告(条约第 21 条(3))。

**根据细则 4.17 的声明:**

- 关于发明人身份(细则 4.17(i))

## 氮化硼系复合涂层、具有该复合涂层的梯度超细硬质合金刀具及其制备方法技术领域

本发明涉及硬质合金刀具技术领域，特别是涉及一种氮化硼系复合涂层、具有该复合涂层的梯度超细硬质合金刀具及其制备方法。

### 背景技术

涂层硬质合金刀具的出现是刀具发展史上的一个重要里程碑。它是在强度和韧性较好的硬质合金基体上，利用气相沉积方法涂覆一薄层耐磨性好的难熔金属或非金属化合物而形成。

涂层作为一个化学屏障和热屏障，减少了刀具与工件间的扩散和化学反应，从而减少了月牙洼磨损。涂层具有很高的硬度和耐热性，并降低了刀具与工件间的摩擦系数，因此涂层刀具比未涂层刀具可显著地提高使用寿命，通常涂层刀具的寿命可比未涂层刀具高 2-5 倍。

为提高硬质合金刀具的耐磨性，人们通过气相沉积方法制备不同的涂层，从而在其表面涂覆具有更高耐磨性能硬质材料涂层，如 TiC, TiN, TiCN 和  $Al_2O_3$  等，这些涂层的硬度通常为 15GPa 至 40GPa。

立方氮化硼(cubic boron nitride, CBN)是仅次于金刚石的第二种超硬材料，有着优异的物理与化学性能，在硬度与热导率方面仅次于金刚石，而热稳定性则显著优于金刚石，在大气中加热至 1200℃才发生氧化，而金刚石在大气中的氧化温度为 600℃，CBN 对于黑色金属具有极为稳定的化学性能，可广泛应用于钢铁制品的切削加工，完全能胜任淬硬钢、轴承钢、高速钢、工具钢、冷硬铸铁、高温合金、热喷涂材料等难加工材料的切削加工，是目前实现“以切代磨”的最佳刀具之一，被认为是 21 世纪最具有发展前景的刀具材料之一。但是由于薄膜应力和膜基结合力等关键问题得不到解决，CBN 薄膜在硬质合金刀具方面的应用受到限制。

因此，针对现有技术不足，提供一种适用于硬质合金刀具表面性能增强的氮化硼系复合涂层、具有该复合涂层的梯度超细硬质合金刀具及其制备方法以克服现有技术不足甚为必要。

### 发明内容

本发明的目的之一在于避免现有技术的不足之处而提供一种氮化硼系复合涂层及其制备方法，氮化硼系复合涂层与刀具基体结合性良好，复合涂层的涂层之间附着力良好，其耐高温性、耐腐蚀性、耐磨性良好。

本发明的另一目的在于提供一种具有氮化硼系复合涂层的梯度超细硬质合金刀具，具有良好的耐磨耐温性能。

本发明的上述目的通过如下技术手段实现。

提供一种氮化硼系复合涂层，包括用于沉积至刀具基体表面作为过渡层的 TiBCN 层、沉积于过渡层上作为结合层的  $Ni_3Si_2$  层和沉积于结合层上作为耐磨层的 CBN 层。

上述过渡层厚度为 0.1-15 微米；所述结合层的厚度为 1.6-3 微米；所述

耐磨层的厚度为 0.1-3 微米。

进一步的，上述过渡层厚度为 2-8 微米；所述结合层的厚度为 1.6-2 微米；所述耐磨层的厚度为 1.0-2.0 微米。

上述 TiBCN 层中硼的含量为 10at%至 15at%；所述 TiBCN 层的晶粒是小于 2 微米的粒状至柱状构型，所述 TiBCN 层显微维氏硬度达到 30Gpa 以上。

优选的，上述 TiBCN 层的晶粒是小于 500nm 的柱状构型。

提供上述氮化硼系复合涂层的制备方法，包括如下步骤，

- (1) 采用 CVD 法沉积作为过渡层的 TiBCN 层；
- (2) 采用 CVD 法将作为结合层的  $\text{Ni}_3\text{Si}_2$  层沉积于所述过渡层上；
- (3) 采用 CVD 法将作为耐磨层的 CBN 层沉积于所述结合层上。

进一步的，所述步骤 (1) 具体是采用 MT-CVD 法制备 TiBCN 层，其制备温度为 800-950℃，并且采用  $\text{BCl}_3$  作为硼源， $\text{BCl}_3$  占总气流的 0.5%-10%，乙腈用作碳源和氮源；

所述步骤 (2) 具体是采用高纯  $\text{Ni}_3\text{Si}_2$  合金靶，用高纯氮气作为溅射气体，在基体温度 500℃、压力 0.2Pa、溅射功率 300W、溅射时间为 2.5-4 小时的溅射条件下制备所述结合层；

将沉积好的  $\text{Ni}_3\text{Si}_2$  层衬底放入直流等离子体的喷射化学气相沉积设备中，先通入  $\text{BF}_3$ 、 $\text{N}_2$  和 Ar 三种气体，在正偏压 30-40V 条件下刻蚀 25-35 分钟，对衬底进行清洁处理，刻蚀完后通入  $\text{H}_2$ ，然后再沉积 CBN 层；

所述步骤 (3) 制备 CBN 层所采用的工艺参数为： $\text{BF}_3$ 、 $\text{N}_2$ 、Ar 和  $\text{H}_2$  的流量分别为 20sccm、2slm、4slm、5sccm，总反应气压为 4Kpa，衬底负偏压为 65V，衬底温度为 860℃，沉积时间为 60min。

提供一种具有氮化硼系复合涂层的梯度超细硬质合金刀具，由刀具基体和设置于刀具基体上的氮化硼系复合涂层构成；

所述刀具基体包括正常组织层、富钴过渡层和贫钴富立方相层，所述正常组织层、富钴过渡层和贫钴富立方相层按照从内而外的顺序依次排列；

所述氮化硼系复合涂层包括用于沉积于贫钴富立方相层表面作为过渡层的 TiBCN 层、沉积于过渡层上作为结合层的  $\text{Ni}_3\text{Si}_2$  层和沉积于结合层上作为耐磨层的 CBN 层。

上所述刀具基体中钴的含量为 5-15wt. %；

所述正常组织层为超细硬质合金，WC 晶粒尺寸为 1-10000nm；

所述正常组织层的厚度大于 2mm，所述富钴过渡层的厚度为 20-100 微米；所述贫钴富立方相层的厚度为 20-50 微米；

所述过渡层厚度为 0.1-15 微米；所述结合层的厚度为 1.6-3 微米；所述耐磨层的厚度为 0.1-3 微米；

所述 TiBCN 层中硼的含量为 10at%至 15at%；所述 TiBCN 层的晶粒是小于 2 微米的粒状至柱状构型，所述 TiBCN 层显微维氏硬度达到 30Gpa 以上。

上述刀具基体中钴的含量为 8-12wt.%；所述正常组织层的 WC 晶粒尺寸为 1nm-400nm；通过权利要求 6 或 7 的方法制备所述氮化硼系复合涂层。

本发明的氮化硼系复合涂层，其与刀具基体结合性良好，复合涂层的涂层之间附着力良好，耐高温性、耐腐蚀性、耐磨性良好。具有该氮化硼系复合涂层的梯度超细硬质合金刀具，具有良好的耐磨耐温性能。

#### 附图说明

利用附图对本发明作进一步的说明，但附图中的内容不构成对本发明的任何限制。

图 1 是本发明一种氮化硼系复合涂层的层间结构示意图。

图 2 是本发明一种具有氮化硼系复合涂层的梯度超细硬质合金刀具的层间结构示意图。

图 3 是本发明一种具有氮化硼系复合涂层的梯度超细硬质合金刀具的示意图。

#### 具体实施方式

结合以下实施例对本发明作进一步描述。

##### 实施例 1。

一种氮化硼系复合涂层，如图 1 所示，包括用于沉积至刀具基体表面作为过渡层的 TiBCN 层、沉积于过渡层上作为结合层的  $\text{Ni}_3\text{Si}_2$  层和沉积于结合层上作为耐磨层的 CBN 层。

过渡层厚度为 0.1-15 微米，结合层的厚度为 1.6-3 微米，耐磨层的厚度为 0.1-3 微米。

优选，过渡层厚度为 2-8 微米，结合层的厚度为 1.6-2 微米，耐磨层的厚度为 1.0-2.0 微米。

TiBCN 层的设置，可以在沉积于硬质合金刀具基体表面时，能够防止基体中的钨、钴等元素渗透到涂层的现象，改善涂层的晶体生长方向、显微结构和结合力，从而改善涂层与基体之间的结合力以及相邻涂层间的粘附力。TiBCN 层中硼的含量为 10at%至 15at%，TiBCN 层的晶粒是小于 2 微米的粒状至柱状构型，优选 TiBCN 层的晶粒是小于 500nm 的柱状构型，TiBCN 层显微维氏硬度达到 30Gpa 以上。

$\text{Ni}_3\text{Si}_2$  层的设置，是为了有效沉积耐磨层，因为 Ni 与 C-BN 晶格常数很接近，且具有面心立方结构，易于 C-BN 的成核生长，且有利于改善 C-BN 沉积的内应力，通过设置  $\text{Ni}_3\text{Si}_2$  层作为结合层以使其与耐磨层之间结合性好。

作为耐磨层的 CBN 层具有很高的硬度，其耐磨性好、耐温性能好。

该氮化硼系复合涂层的制备方法，包括如下步骤，

(1) 采用 CVD 法沉积作为过渡层的 TiBCN 层；沉积时可以沉积于具体的刀具基体表面，也可以根据需要沉积于衬底上；

(2) 采用 CVD 法将作为结合层的  $\text{Ni}_3\text{Si}_2$  层沉积于所述过渡层上;

(3) 采用 CVD 法将作为耐磨层的 CBN 层沉积于所述结合层上。

进一步的, 步骤(1)具体是采用 MT-CVD 法制备 TiBCN 层, 其制备温度为 800-950°C, 并且采用  $\text{BCl}_3$  作为硼源,  $\text{BCl}_3$  占总气流的 0.5%-10%, 乙腈用作碳源和氮源。

步骤(2)具体是采用高纯  $\text{Ni}_3\text{Si}_2$  合金靶, 用高纯氮气作为溅射气体, 在基体温度 500°C、压力 0.2Pa、溅射功率 300W、溅射时间为 2.5-4 小时的溅射条件下制备所述结合层。

将沉积好的  $\text{Ni}_3\text{Si}_2$  层衬底放入直流等离子体的喷射化学气相沉积设备中, 先通入  $\text{BF}_3$ 、 $\text{N}_2$  和 Ar 三种气体, 在正偏压 30-40V 条件下刻蚀 25-35 分钟, 对衬底进行清洁处理, 刻蚀完后通入  $\text{H}_2$ , 然后再沉积 CBN 层。

步骤(3)制备 CBN 层所采用的工艺参数为:  $\text{BF}_3$ 、 $\text{N}_2$ 、Ar 和  $\text{H}_2$  的流量分别为 20sccm、2slm、4slm、5sccm, 总反应气压为 4Kpa, 衬底负偏压为 65V, 衬底温度为 860°C, 沉积时间为 60min。

本发明的氮化硼系复合涂层, 能够与刀具基体良好结合, 复合涂层的涂层之间附着力良好, 其耐高温性、耐腐蚀性、耐磨性良好。具有该氮化硼系复合涂层的梯度超细硬质合金刀具, 具有良好的耐磨耐温性能。

## 实施例 2。

一种具有氮化硼系复合涂层的梯度超细硬质合金刀具, 由刀具基体和设置于刀具基体上的氮化硼系复合涂层构成, 如图 2、图 3 所示。

刀具基体包括正常组织层、富钴过渡层和贫钴富立方相层, 正常组织层、富钴过渡层和贫钴富立方相层按照从内而外的顺序依次排列。刀具基体中钴的含量为 5-15wt.%, 优选钴的含量为 8-12wt.%. 正常组织层为超细硬质合金, WC 晶粒尺寸为 1-10000nm, 优选 WC 晶粒尺寸为 1-500nm。

贫钴富立方相层中富含立方相氮化物或碳氮化物, 硬质合金中的立方相氮化物和碳氮化物具有比密排六方相的 WC 更高的硬度。因此, 贫钴富立方相的表层具有更高的硬度。富钴过渡层中富含的粘结相, 当涂层中形成的裂纹扩散到该区域时, 由于其良好的韧性, 可以吸收裂纹扩散时的能量, 因此, 能够有效地阻止裂纹向合金内部扩散, 并且能较好地吸收刀具切削时的冲击能量, 因而有高的抗冲击韧性特性, 进而有利于提高刀具材料的使用寿命。芯部为刚性组织区域, 即正常组织层, WC 晶粒分布均匀且细小, 平均 WC 晶粒尺寸  $\leq 500\text{nm}$ , 具有超细硬质合金优异的力学性能。

氮化硼系复合涂层包括用于沉积于贫钴富立方相层表面作为过渡层的 TiBCN 层、沉积于过渡层上作为结合层的  $\text{Ni}_3\text{Si}_2$  层和沉积于结合层上作为耐磨层的 CBN 层。

过渡层厚度为 0.1-15 微米, 结合层的厚度为 1.6-3 微米, 耐磨层的厚度为 0.1-3 微米。优选, 过渡层厚度为 2-8 微米, 结合层的厚度为 1.6-2 微米, 耐磨层的厚度为 1.0-2.0 微米。

TiBCN 层的设置,可以在沉积于硬质合金刀具基体表面时,能够防止基体中的钨、钴等元素渗透到涂层的现象,改善涂层的晶体生长方向、显微结构和结合力,从而改善涂层与基体之间的结合力以及相邻涂层间的粘附力。TiBCN 层中硼的含量为 10at%至 15at%,TiBCN 层的晶粒是小于 2 微米的粒状至柱状构型,优选 TiBCN 层的晶粒是小于 500nm 的柱状构型, TiBCN 层显微维氏硬度达到 30Gpa 以上。

Ni<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>层的设置,是为了有效沉积耐磨层,因为 Ni 与 C-BN 晶格常数很接近,且具有面心立方结构,易于 C-BN 的成核生长,且有利于改善 C-BN 沉积的内应力,通过设置 Ni<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>层作为结合层以使其与耐磨层之间结合性好。

作为耐磨层的 CBN 层具有很高的硬度,其耐磨性好、耐温性能好。

本发明具有氮化硼系复合涂层的梯度超细硬质合金刀具,采用在表面贫钴富立方相层梯度超细硬质合金刀具基体上进行纳米多层复合涂层,可有效控制基体梯度和涂层的结构与成分,氮化硼系复合涂层与刀具基体具有良好的结合力,所形成的刀具具有良好的耐磨耐温性能。

### 实施例 3。

一种具有氮化硼系复合涂层的梯度超细硬质合金刀具,其制备过程包括刀具基体的制备及在刀具基体表面沉积氮化硼系复合涂层。

刀具基体的具体制备过程如下:

S1、以难熔金属碳化物、粘结金属和 TiCN 和其他粉末如 TiC, TaC, 或其他强氮化物形成元素的碳化物、碳氮化物为原料,通过球磨混合、干燥过筛、压制成型和烧结四个步骤制备得到硬质合金基体前驱体;

S2、对硬质合金基体前驱体进行精磨加工处理;

S3、对精磨加工处理后的硬质合金基体前驱体进行梯度烧结,制备得到表层贫钴和富立方相梯度结构硬质合金刀具基体。

对刀具基体进行化学清洗后,然后在其表面沉积氮化硼系复合涂层,具体包括:

(1)采用 CVD 法沉积 TiBCN 层至刀具基体表面。具体可以采用 MT-CVD 法制备 TiBCN 层,其制备温度为 800-950℃,并且采用 BCl<sub>3</sub>作为硼源,BCl<sub>3</sub>占总气流的 0.5%-10%,乙腈用作碳源和氮源。

(2)采用 CVD 法将作为结合层的 Ni<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>层沉积于所述过渡层上。具体是采用高纯 Ni<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>合金靶,用高纯氮气作为溅射气体,在基体温度 500℃、压力 0.2Pa、溅射功率 300W、溅射时间为 2.5-4 小时的溅射条件下制备所述结合层。

将沉积好的 Ni<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>层衬底放入直流等离子体的喷射化学气相沉积设备中,先通入 BF<sub>3</sub>、N<sub>2</sub> 和 Ar 三种气体,在正偏压 30-40V 条件下刻蚀 25-35 分钟,对衬底进行清洁处理,刻蚀完后通入 H<sub>2</sub>,然后再沉积 CBN 层。

(3)采用 CVD 法将作为耐磨层的 CBN 层沉积于所述结合层上。制备 CBN 层所采用的工艺参数为:BF<sub>3</sub>、N<sub>2</sub>、Ar 和 H<sub>2</sub> 的流量分别为 20sccm、2slm、4slm、

5sccm, 总反应气压为 4Kpa, 衬底负偏压为 65V, 衬底温度为 860℃, 沉积时间为 60min。

本发明具有氮化硼系复合涂层的梯度超细硬质合金刀具, 采用在表面贫钴富立方相层梯度超细硬质合金刀具基体上进行纳米多层复合涂层, 可有效控制基体梯度和涂层的结构与成分, 氮化硼系复合涂层与刀具基体具有良好的结合力, 所形成的刀具具有良好的耐磨耐温性能。

#### 实施例 4。

一种具有氮化硼系复合涂层的梯度超细硬质合金刀具, 其制备过程包括刀具基体的制备及在刀具基体表面沉积氮化硼系复合涂层。

刀具基体由以下质量百分比的各组分烧结而成: 5-15%的 TiC, 2-5%的 TaC, 10-15%合金粘结相, 余量为 WC。合金粘结相由以下质量百分比的粉体组成: 0.5-5.5%的 Cr, 0.5-5.5%的 Mo, 0.5-5.5%的 B, 0.5-5.5%的 Al, 0.5-5.5%的 V, 0.5-5.5%的 Y, 0.5-5.5%的 Si, 余量为 Co, 且合金粘结相中 Cr、Mo、B、Al、V、Y 和 Si 的质量之和为合金粘结相质量的 7-20%。

刀具基体的制备方法, 包括以下步骤:

S1、制备合金粘结相: 按质量百分比分别称取 Cr、Mo、B、Al、V、Y、Si、Co 八种粉体, 将八种粉体混合均匀, 得合金粘结相。优选将八种粉体置于球磨机中, 用硬质合金研磨球球磨 72 小时, 且每球磨 1h 就暂停球磨 10min, 得到合金粘结相。

S2、制备坯料: 按质量百分比分别称取合金粘结相、TiC、TaC、WC 四种组分, 四种组分组成原料粉体; 按原料粉体总质量的 1.5-2.5%称取石蜡, 并将石蜡与原料粉体混合均匀, 得到坯料。

S3、压制坯体: 将坯料压制成型, 得坯体。

可先用压模机将坯料压制成型, 得初坯体; 再用冷等静压机进一步压制初坯体, 得坯体。

S4、烧结: 将坯体置于烧结炉中, 以 5-8℃/min 的速度升温至 1200-1250℃, 保温 18-22min, 并保持  $10^{-3}$ Pa 以下的真空度; 然后向烧结炉中充入氮气并以 1-3℃/min 的速度升温至 1420-1450℃, 保温 55-65min 且保持 0.2MPa 以上的压强; 接着再以 2-6℃/min 的速度降温至 1000-1200℃, 保温 110-130min, 并保持 0.2MPa 以上的压强; 再接着坯体随炉冷却, 并保持 0.2MPa 以上的压强, 制得表面硬化的梯度硬质合金。

可在步骤 S4 前, 进行预烧结步骤, 所述预烧结步骤是将坯体置于烧结炉中, 在惰性气体气氛下, 以 1400℃烧结 10min; 坯体随炉冷却后精修坯体外形。

该方法所制备的硬质合金基体具有优异的力学性能, 改善了硬质合金的红硬性。硬质合金基体内的晶粒细小, 硬质合金的表层富立方相而贫粘结相, 并且表层下还有一富合金化粘结相的过度层, 从而使硬质合金具有优异的硬度、耐磨性和韧性。

合金基体制备完成后，对其进行化学清洗，然后在其表面沉积氮化硼系复合涂层。

对刀具基体进行化学清洗后，然后在其表面沉积氮化硼系复合涂层，具体包括：

(1) 采用 CVD 法沉积 TiBCN 层至刀具基体表面。具体可以采用 MT-CVD 法制备 TiBCN 层，其制备温度为 800–950℃，并且采用  $\text{BCl}_3$  作为硼源， $\text{BCl}_3$  占总气流的 0.5%–10%，乙腈用作碳源和氮源。

(2) 采用 CVD 法将作为结合层的  $\text{Ni}_3\text{Si}_2$  层沉积于所述过渡层上。具体是采用高纯  $\text{Ni}_3\text{Si}_2$  合金靶，用高纯氮气作为溅射气体，在基体温度 500℃、压力 0.2Pa、溅射功率 300W、溅射时间为 2.5–4 小时的溅射条件下制备所述结合层。

将沉积好的  $\text{Ni}_3\text{Si}_2$  层衬底放入直流等离子体的喷射化学气相沉积设备中，先通入  $\text{BF}_3$ 、 $\text{N}_2$  和 Ar 三种气体，在正偏压 30–40V 条件下刻蚀 25–35 分钟，对衬底进行清洁处理，刻蚀完后通入  $\text{H}_2$ ，然后再沉积 CBN 层。

(3) 采用 CVD 法将作为耐磨层的 CBN 层沉积于所述结合层上。制备 CBN 层所采用的工艺参数为： $\text{BF}_3$ 、 $\text{N}_2$ 、Ar 和  $\text{H}_2$  的流量分别为 20sccm、2slm、4slm、5sccm，总反应气压为 4Kpa，衬底负偏压为 65V，衬底温度为 860℃，沉积时间为 60min。

本发明具有氮化硼系复合涂层的梯度超细硬质合金刀具，采用在表面贫钴富立方相层梯度超细硬质合金刀具基体上进行纳米多层复合涂层，可有效控制基体梯度和涂层的结构与成分，氮化硼系复合涂层与刀具基体具有良好的结合力，所形成的刀具具有良好的耐磨耐温性能。

最后应当说明的是，以上实施例仅用以说明本发明的技术方案而非对本发明保护范围的限制，尽管参照较佳实施例对本发明作了详细说明，本领域的普通技术人员应当理解，可以对本发明的技术方案进行修改或者等同替换，而不脱离本发明技术方案的实质和范围。

# 权 利 要 求 书

1. 一种氮化硼系复合涂层，其特征在于：包括用于沉积至刀具基体表面作为过渡层的 TiBCN 层、沉积于过渡层上作为结合层的  $\text{Ni}_3\text{Si}_2$  层和沉积于结合层上作为耐磨层的 CBN 层。

2. 根据权利要求 1 所述的氮化硼系复合涂层，其特征在于：所述过渡层厚度为 0.1-15 微米；所述结合层的厚度为 1.6-3 微米；所述耐磨层的厚度为 0.1-3 微米。

3. 根据权利要求 2 所述的氮化硼系复合涂层，其特征在于：所述过渡层厚度为 2-8 微米；所述结合层的厚度为 1.6-2 微米；所述耐磨层的厚度为 1.0-2.0 微米。

4. 根据权利要求 1-3 任意一项所述的氮化硼系复合涂层，其特征在于：所述 TiBCN 层中硼的含量为 10at%至 15at%；所述 TiBCN 层的晶粒是小于 2 微米的粒状至柱状构型，所述 TiBCN 层显微维氏硬度为 30Gpa 以上。

5. 根据权利要求 4 所述的氮化硼系复合涂层，其特征在于：所述 TiBCN 层的晶粒是小于 500nm 的柱状构型。

6. 一种制备如权利要求 1 至 5 任意一项所述的氮化硼系复合涂层的制备方法，其特征在于：包括如下步骤，

(1) 采用 CVD 法沉积作为过渡层的 TiBCN 层；

(2) 采用 CVD 法将作为结合层的  $\text{Ni}_3\text{Si}_2$  层沉积于所述过渡层上；

(3) 采用 CVD 法将作为耐磨层的 CBN 层沉积于所述结合层上。

7. 根据权利要求 6 所述的制备氮化硼系复合涂层的制备方法，其特征在于：

所述步骤 (1) 具体是采用 MT-CVD 法制备 TiBCN 层，其制备温度为 800-950℃，并且采用  $\text{BCl}_3$  作为硼源， $\text{BCl}_3$  占总气流的 0.5%-10%，乙腈用作碳源和氮源；

所述步骤 (2) 具体是采用高纯  $\text{Ni}_3\text{Si}_2$  合金靶，用高纯氮气作为溅射气体，在基体温度 500℃、压力 0.2Pa、溅射功率 300W、溅射时间为 2.5-4 小时的溅射条件下制备所述结合层；

将沉积好的  $\text{Ni}_3\text{Si}_2$  层衬底放入直流等离子体的喷射化学气相沉积设备中，先通入  $\text{BF}_3$ 、 $\text{N}_2$  和 Ar 三种气体，在正偏压 30-40V 条件下刻蚀 25-35 分钟，对衬底进行清洁处理，刻蚀完后通入  $\text{H}_2$ ，然后再沉积 CBN 层；

所述步骤 (3) 制备 CBN 层所采用的工艺参数为： $\text{BF}_3$ 、 $\text{N}_2$ 、Ar 和  $\text{H}_2$  的流量分别为 20sccm、2slm、4slm、5sccm，总反应气压为 4Kpa，衬底负偏压为 65V，衬底温度为 860℃，沉积时间为 60min。

8. 一种具有氮化硼系复合涂层的梯度超细硬质合金刀具，其特征在于：由刀具基体和设置于刀具基体上的氮化硼系复合涂层构成；

所述刀具基体包括正常组织层、富钴过渡层和贫钴富立方相层，所述正常组织层、富钴过渡层和贫钴富立方相层按照从内而外的顺序依次排列；

所述氮化硼系复合涂层包括用于沉积于贫钴富立方相层表面作为过渡层

的 TiBCN 层、沉积于过渡层上作为结合层的  $\text{Ni}_3\text{Si}_2$  层和沉积于结合层上作为耐磨层的 CBN 层。

9. 根据权利要求 8 所述的具有氮化硼系复合涂层的梯度超细硬质合金刀具，其特征在于：

所述刀具基体中钴的含量为 5-15wt. %；

所述正常组织层为超细硬质合金，WC 晶粒尺寸为 1-10000nm；

所述正常组织层的厚度大于 2mm，所述富钴过渡层的厚度为 20-100 微米；所述贫钴富立方相层的厚度为 20-50 微米；

所述过渡层厚度为 0.1-15 微米；所述结合层的厚度为 1.6-3 微米；所述耐磨层的厚度为 0.1-3 微米；

所述 TiBCN 层中硼的含量为 10at%至 15at%；所述 TiBCN 层的晶粒是小于 2 微米的粒状至柱状构型，所述 TiBCN 层显微维氏硬度达到 30Gpa 以上。

10. 根据权利要求 9 所述的具有氮化硼系复合涂层的梯度超细硬质合金刀具，其特征在于：所述刀具基体中钴的含量为 8-12wt. %；所述正常组织层的 WC 晶粒尺寸为 1nm-400nm；通过权利要求 6 或 7 的方法制备所述氮化硼系复合涂层。



图 1

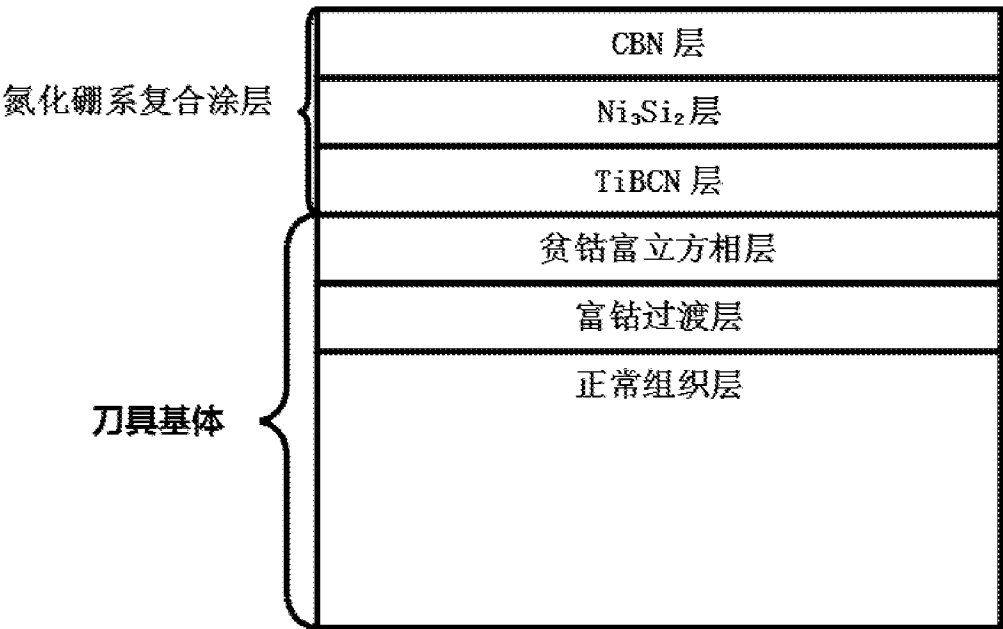


图 2

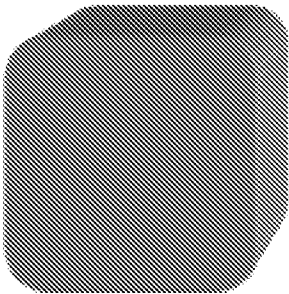


图 3

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/CN2016/075342

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B23B 27/14 (2006.01) i; C23C 16/34 (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)

B23B, B23P, B32B, 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)

CNABS, VEN, WPI, EPODOC, CNKI: titanium, nickel, complex coating, deposition, wear-resisting, BN, boron nitride, ni, ti, coating,  
cvd

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                           | Relevant to claim No. |
|-----------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| PX        | CN 105603387 A (GUANGDONG UNIV OF TECHNOLOGY) 25 May 2016 (25.05.2016) claims 1-10                           | 1-10                  |
| X         | CN 1514039 A (XIANGTAN UNIVERSITY) 21 July 2004 (21.07.2004) description, pages 7-13, and figures 1-4        | 1-10                  |
| A         | CN 101837478 A (FUTABA DENSHI KOGYO KK) 22 September 2010 (22.09.2010) the whole document                    | 1-10                  |
| A         | CN 103252939 A (YICHANG HOUHUANG VACUUM TECHNOLOGY CO., LTD.) 21 August 2013 (21.08.2013) the whole document | 1-10                  |
| A         | JP 4152055 B2 (MITSUBISHI MATERIALS CORP.) 17 September 2008 (17.09.2008) the whole document                 | 1-10                  |

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

|                                                                                                                                                                         |                                                                                                                                                                                                                                                  |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| * Special categories of cited documents:                                                                                                                                | "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                                              |
| "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance                                                                | "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                                                                     |
| "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date                                                                               | "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 |
| "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) | "&" document member of the same patent family                                                                                                                                                                                                    |
| "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                                                                  |                                                                                                                                                                                                                                                  |

|                                                                                                                                                                                                               |                                                                        |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------|
| Date of the actual completion of the international search<br>20 October 2016                                                                                                                                  | Date of mailing of the international search report<br>16 November 2016 |
| Name and mailing address of the ISA<br>State Intellectual Property Office of the P. R. China<br>No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao<br>Haidian District, Beijing 100088, China<br>Facsimile No. (86-10) 62019451 | Authorized officer<br>FANG, Hua<br>Telephone No. (86-10) 62084652      |

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/CN2016/075342

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages       | Relevant to claim No. |
|-----------|------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| A         | US 7081186 B2 (SHEFFIELD HALLAM UNIVERSITY) 25 July 2006 (25.07.2006) the whole document | 1-10                  |

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

International application No.  
PCT/CN2016/075342

| Patent Documents referred<br>in the Report | Publication Date  | Patent Family    | Publication Date  |
|--------------------------------------------|-------------------|------------------|-------------------|
| CN 105603387 A                             | 25 May 2016       | None             |                   |
| CN 1514039 A                               | 21 July 2004      | CN 1304632 C     | 14 March 2007     |
| CN 101837478 A                             | 22 September 2010 | KR 101154611 B1  | 08 June 2012      |
|                                            |                   | JP 2010214522 A  | 30 September 2010 |
|                                            |                   | CN 101837478 B   | 12 September 2012 |
|                                            |                   | KR 20100105423 A | 29 September 2010 |
| CN 103252939 A                             | 21 August 2013    | CN 103252939 B   | 24 December 2014  |
| JP 4152055 B2                              | 17 September 2008 | JP 2001269801 A  | 02 October 2001   |
| US 7081186 B2                              | 25 July 2006      | US 2005109607 A1 | 26 May 2005       |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |                                                                                   |                                            |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------|
| A. 主题的分类<br>B23B 27/14(2006.01)i; C23C 16/34(2006.01)i<br><br>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<br>检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)<br>B23B B23P B32B C23C<br><br>包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献<br><br>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))<br>CNABS;VEN; WPI; EPODOC; CNKI:氮化硼, 钛, 镍, 涂层, 复合涂层, 沉积, 耐磨, BN, boron nitride, ni, ti, coating, cvd                                                                                                                                                          |                                                                                   |                                            |
| 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 105603387 A (GUANGDONG UNIV OF TECH) 2016年 5月 25日 (2016 - 05 - 25)<br>权利要求1-10 | 1-10                                       |
| X                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | CN 1514039 A (湘潭大学) 2004年 7月 21日 (2004 - 07 - 21)<br>说明书第7-13页, 附图1-4             | 1-10                                       |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | CN 101837478 A (双叶电子工业株式会社) 2010年 9月 22日 (2010 - 09 - 22)<br>全文                   | 1-10                                       |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | CN 103252939 A (宜昌后皇真空科技有限公司) 2013年 8月 21日 (2013 - 08 - 21)<br>全文                 | 1-10                                       |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | JP 4152055 B2 (MITSUBISHI MATERIALS CORP) 2008年 9月 17日 (2008 - 09 - 17)<br>全文     | 1-10                                       |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | US 7081186 B2 (UNIV SHEFFIELD HALLAM) 2006年 7月 25日 (2006 - 07 - 25)<br>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:<br>“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件<br>“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利<br>“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)<br>“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件<br>“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<br>“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<br>“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<br>“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<br>“&” 同族专利的文件 |                                                                                   |                                            |
| 国际检索实际完成的日期<br><br>2016年 10月 20日                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |                                                                                   | 国际检索报告邮寄日期<br><br>2016年 11月 16日            |
| ISA/CN的名称和邮寄地址<br>中华人民共和国国家知识产权局(ISA/CN)<br>中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088<br>传真号 (86-10)62019451                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |                                                                                   | 受权官员<br><br>方华<br><br>电话号码 (86-10)62084652 |

国际检索报告  
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2016/075342

| 检索报告引用的专利文件 |           |    | 公布日<br>(年/月/日) | 同族专利 |             |    | 公布日<br>(年/月/日) |
|-------------|-----------|----|----------------|------|-------------|----|----------------|
| CN          | 105603387 | A  | 2016年 5月 25日   | 无    |             |    |                |
| CN          | 1514039   | A  | 2004年 7月 21日   | CN   | 1304632     | C  | 2007年 3月 14日   |
| CN          | 101837478 | A  | 2010年 9月 22日   | KR   | 101154611   | B1 | 2012年 6月 8日    |
|             |           |    |                | JP   | 2010214522  | A  | 2010年 9月 30日   |
|             |           |    |                | CN   | 101837478   | B  | 2012年 9月 12日   |
|             |           |    |                | KR   | 20100105423 | A  | 2010年 9月 29日   |
| CN          | 103252939 | A  | 2013年 8月 21日   | CN   | 103252939   | B  | 2014年 12月 24日  |
| JP          | 4152055   | B2 | 2008年 9月 17日   | JP   | 2001269801  | A  | 2001年 10月 2日   |
| US          | 7081186   | B2 | 2006年 7月 25日   | US   | 2005109607  | A1 | 2005年 5月 26日   |