(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 118202083 A
(43)申请公布日 2024.06.14

(21)申请号 202280074082.7
(22)申请日 2022.11.15
(30)优先权数据
21208554.2 2021.11.16 EP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2024.05.07
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2022/081899 2022.11.15
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2023/088866 EN 2023.05.25
(71)申请人 瓦尔特公开股份有限公司
地址 德国
申请人 弗劳恩霍夫应用研究促进协会
(72)发明人 曼迪·赫恩 德克·施廷斯 亚历山德拉·加德卡 维贝克·詹森 托斯滕·曼斯
(74)专利代理机构 中原信达知识产权代理有限责任公司 11219
专利代理师 杨海荣 曲盛
(51)Int.Cl.
C23C 16/02(2006.01)
C23C 16/40(2006.01)
C23C 28/04(2006.01)

权利要求书2页 说明书16页

(54)发明名称

中温CVD α氧化铝涂层

(57)摘要

本发明涉及一种制造切屑形成金属加工用的经涂覆的切削工具的方法,所述经涂覆的切削工具由硬质合金、金属陶瓷或立方氮化硼系陶瓷材料的基体以及单层或多层的耐磨硬质涂层组成,所述硬质涂层的层包含通过化学气相沉积(CVD)沉积的平均厚度在1μm至20μm范围内的至少一个α相Al_2O_3涂层,其中所述α相Al_2O_3涂层的所述沉积通过在600至900℃的温度范围内的温度下使用引入CVD反应器中的工艺气体组合物进行,所述工艺气体组合物包含$AlCl_3$、H_2O、H_2以及任选的MCI和/或硫源,或者由$AlCl_3$、H_2O、H_2以及任选的MCI和/或硫源组成,所述硫源选自H_2S、SF_6、SO_2和SO_3,其中在引入所述CVD反应器中的所述工艺气体组合物中,$H_2O/AlCl_3$的体积比在0.5至2.5的范围内,并且$H_2/AlCl_3$的体积比在200至3000的范围内。

CN 118202083 A

1.一种制造切屑形成金属加工用的经涂覆的切削工具的方法,所述经涂覆的切削工具由硬质合金、金属陶瓷或立方氮化硼系陶瓷材料的基体以及单层或多层的耐磨硬质涂层组成,所述硬质涂层的层包含通过化学气相沉积(CVD)而沉积的平均厚度在1μm至20μm范围内的至少一个α相Al_2O_3涂层,其中所述α相Al_2O_3涂层的所述沉积通过以下进行:

-在600至900℃的温度范围内的温度下,

-使用引入CVD反应器中的工艺气体组合物,所述工艺气体组合物包含$AlCl_3$、H_2O、H_2以及任选的HCl和/或硫源,或者由$AlCl_3$、H_2O、H_2以及任选的HCl和/或硫源组成,所述硫源选自H_2S、SF_6、SO_2和SO_3,

其中在引入所述CVD反应器中的所述工艺气体组合物中,

-$H_2O/AlCl_3$的体积比在0.5至2.5的范围内,并且

-$H_2/AlCl_3$的体积比在200至3000的范围内。

2.根据权利要求1所述的方法,其中,所述α相Al_2O_3涂层的所述沉积在3至50mbar、或3至30mbar、或3至20mbar、或3至15mbar范围内的总压力下进行。

3.根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中在所述α相Al_2O_3涂层的所述沉积中,在引入所述CVD反应器中的所述工艺气体组合物中,$H_2O/AlCl_3$之比在0.7至2.0的范围内,或在0.8至1.5的范围内。

4.根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中在所述α相Al_2O_3涂层的所述沉积中,在引入所述CVD反应器中的所述工艺气体组合物中,$H_2/AlCl_3$之比为>500、或>800、或>1200、或>1400、或>1600。

5.根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中在所述α相Al_2O_3涂层的所述沉积中,引入所述CVD反应器中的所述工艺气体组合物由$AlCl_3$、H_2O和H_2组成,或者所述工艺气体组合物以所述工艺气体的至多2体积%的量另外含有硫源、优选H_2S。

6.根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中在所述α相Al_2O_3涂层的所述沉积中,引入所述CVD反应器中的所述工艺气体组合物以不大于所述工艺气体中$AlCl_3$的体积量的10倍的量另外含有HCl。

7.根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中所述沉积工艺包括在所述α相Al_2O_3涂层下方沉积一个或多个Ti化合物层,所述Ti化合物层和/或Ti+Al化合物层选自碳化物、氮化物、氧化物、碳氮化物和氧碳氮化物。

8.根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中所述沉积工艺包括在所述α相Al_2O_3涂层的所述沉积之前的氧化步骤。

9.根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中所述α相Al_2O_3涂层的所述沉积在600至850℃的温度范围内的温度下或者在650至800℃的温度范围内的温度下进行。

10.一种切屑形成金属加工用的经表面涂覆的切削工具,由硬质合金、金属陶瓷或立方氮化硼系陶瓷材料的基体以及单层或多层的耐磨硬质涂层组成,其中所述硬质涂层的层包含通过前述权利要求中任一项所述的化学气相沉积(CVD)工艺沉积的至少一个α相Al_2O_3涂层。

11.根据权利要求10所述的经表面涂覆的切削工具,其中所述至少一个α相Al_2O_3涂层具有>2000HV或>2300HV的维氏硬度HV0.01。

12.根据权利要求10或11所述的经表面涂覆的切削工具,其中所述耐磨硬质涂层还包

含在所述α相Al_2O_3涂层下方的一个或多个Ti化合物层,所述Ti化合物层和/或Ti+Al化合物层选自碳化物、氮化物、氧化物、碳氮化物和氧碳氮化物。

中温CVD α氧化铝涂层

技术领域

[0001] 本发明涉及一种经表面涂覆的切削工具,由基体主体和通过CVD工艺沉积在所述基体上的硬质涂层组成,所述硬质涂层包含通过在约600-900℃范围内的“中温”CVD(MT-CVD)工艺沉积的、至少一个致密且坚硬的纯α相(α-相)或大体上纯α相(α-相)的Al_2O_3层。本发明还涉及一种通过CVD在中温下沉积此类α-Al_2O_3层的方法。

[0002] 本发明的切削工具的涂层在连续和间歇高速金属切削中具有优异的耐磨性和耐剥离性。

背景技术

[0003] 涂覆有各种类型的硬质层(诸如TiC、TiN、TiCN、TiAlN和Al_2O_3)的各种基体主体材料(诸如硬质合金、金属陶瓷、立方氮化硼等)的切削工具已经商业化几十年。此类工具涂层通常由呈多层结构的数个硬质层构成。各个层的顺序和厚度都经过仔细选择,以适应不同的切削应用和工件材料。

[0004] 工具涂层最通常通过化学气相沉积(CVD)或物理气相沉积(PVD)技术来沉积。CVD和PVD两者相对于彼此具有优点和缺点,它们导致不同的微观结构、物理性质和机械涂层性质,因此,这两种技术都提供了有价值的涂层。这两种技术之间的一个本质区别是基于不同的沉积温度。PVD沉积在大约450-700℃的温度下进行,并在离子轰击下进行,导致涂层中的高压缩应力且无冷却裂纹。相比之下,用于沉积硬质工具涂层的CVD在大约880-1100℃的更高温度下进行。由于这种高沉积温度、以及在所沉积的涂层材料与基体材料(诸如硬质合金)之间的热膨胀系数不匹配,CVD产生具有冷却裂纹和拉伸应力的涂层。由于这些工艺差异,经CVD涂覆的工具更脆,因此与经PVD涂覆的工具相比具有较差的韧性行为。

[0005] 然而,CVD技术适合并有利于沉积许多优异的硬质且耐磨的涂层材料,诸如Al_2O_3、ZrO_2以及各种Ti化合物和TiAl化合物(诸如Ti(C,N)、TiAl(C,N))等。这些涂层的微观结构和由此的性质可以通过改变沉积条件来变化。如果可以显著降低标准CVD沉积温度,则将会预期涂层的韧性增加和其它性质的改善。

[0006] 随着MT-CVD(“中温”CVD)技术在工具行业中的应用,经CVD涂覆的工具的韧性行为和性能得到了显著改善。MT-CVD技术在约700-900℃范围内的沉积温度下工作,并且已被很好地认可为适用于从含有$TiCl_4$、CH_3CN和H_2的气体混合物沉积Ti(C,N)层。

[0007] 现代工具涂层应包含至少一个Al_2O_3多晶层,从而实现高耐磨性、硬度等。众所周知,Al_2O_3结晶成一些不同的相:α、κ、γ、δ、θ等。Al_2O_3的最常见的CVD沉积温度在980-1050℃范围内。在这些温度下,可以产生亚稳的κ-Al_2O_3和稳定的α-Al_2O_3两者或其混合物。有时,也可以以较小的量存在θ相。

[0008] 然而,通常用于沉积Al_2O_3的高温可能导致基体的脆化和/或在Al_2O_3沉积下方的层中的热力学亚稳材料如TiAlN等的分解。因此,为了避免伴随高温CVD沉积的对所沉积的Al_2O_3层本身以及对下方的层和基体的不利影响,如果也可以通过CVD工艺在类似于MT-CVD工艺的温度范围内的较低温度下沉积高品质Al_2O_3层,尤其是单相稳定的α-Al_2O_3层,则将是

期望的。

[0009] 已经对在低温下通过CVD沉积Al_2O_3进行了各种尝试。然而,目前,还没有合适的、经济可行的方法用于在切削工具上在低温下进行单相稳定的α-Al_2O_3层的CVD沉积。

[0010] EP 1 947 213 B1描述了一种在约625-800℃的范围内的温度下沉积α-Al_2O_3的方法。Al_2O_3沉积需要预沉积下面的富氧TiCNO层,该富氧TiCNO层还必须用含氧气体混合物进行处理,然后可以进行随后的Al_2O_3沉积。Al_2O_3沉积工艺需要高浓度的CO_2,以及硫掺杂剂如H_2S。如果排除了氧处理步骤,则主要形成Al_2O_3的非晶相或亚稳相。

[0011] 所述下面的TiCNO层的沉积可以使用PVD技术在450-600℃下沉积,或使用CVD技术在1000-1050℃下沉积。如果使用CVD,在Al_2O_3沉积开始之前,所述TiCNO层所需的氧处理步骤也在约1000℃以上的高温下进行。因此,必须应用PVD和CVD这两种不同的沉积技术之一,同时需要提供两倍的设备并在完全不同的涂覆装置之间转移样品。并且,如果在TiCNO层下方沉积一个或多个另外的CVD层,如EP 1 947213的一些实施方式所述,则需要甚至不止一次将样品从CVD转移到PVD并返回到CVD设备。或者,必须应用高温CVD来沉积TiCNO层并进行氧化步骤,伴随有对基体和/或多层涂层的任何其它下面的层进行高温处理的所有缺点。

[0012] 随后的Al_2O_3沉积工艺通过CVD使用$AlCl_3$、CO_2、H_2、H_2S和优选的HCl的反应气体组合物在40-300mbar的工艺压力和625-800℃的温度下进行,由此CO_2浓度非常高,大约为反应气体组合物的16-40体积%。

[0013] EP 3 505 282 A1描述了一种具有多层硬质CVD涂层的切削工具,所述多层硬质CVD涂层包含Ti和Al的复合氮化物或复合碳氮化物(Ti,Al)(C,N)的下层、粘附层、以及α-Al_2O_3上层。作者发现,在其中在约1000℃的典型CVD条件下将α-Al_2O_3层直接沉积在(Ti,Al)(C,N)下层上的情况下,在(Ti,Al)(C,N)层中发生AlN的相分离,并且无法获得(Ti,Al)(C,N)层的足够硬度。另一方面,在其中在低至700℃至900℃的温度范围下在(Ti,Al)(C,N)层的表面上形成α-Al_2O_3层的情况下,在(Ti,Al)(C,N)层的最外表面上形成非晶Al_2O_3,并且(Ti,Al)(C,N)层与α-Al_2O_3层之间的粘附强度不足。

[0014] 作者发现,通过在与α-Al_2O_3上层接触的表面附近提供具有增加的氧含量的TiCN粘附层,可以改善(Ti,Al)(C,N)层与α-Al_2O_3层之间的粘附强度,然后所述α-Al_2O_3层可以如下形成:在5-15kPa的工艺压力下在800-900℃的范围内的相对低的温度条件下,在成核步骤中使用$AlCl_3$、CO_2、H_2和HCl的反应气体组合物,在层生长期间使用另外的量的H_2S。

[0015] Connelly,R.等人,“Development of moderate temperature CVD Al_2O_3 coating”,International Journal of Refractory Metals&Hard Materials 23(2005)317-321描述了如下进一步的尝试:出于经济原因,将Al_2O_3的CVD沉积温度降低到约700-900℃的中温范围,以使得在相同温度范围内进行中间Ti(C,N)涂层和Al_2O_3的MT-CVD沉积。

[0016] 从$AlCl_3$进行Al_2O_3沉积需要H_2O作为氧供体,它在标准的现有技术CVD工艺中是在H_2+CO_2-->H_2O+CO的水气变换反应中原位产生的。Connelly,R.等人已经研究了该反应的进一步的水的源,诸如NO+H_2、NO_2+H_2、CHOOH和H_2O_2,以及这些体系在700-950℃的各种温度下的热力学和动力学。热力学计算已经将NO+H_2和HCOOH体系确认为在700-950℃的中温范围内形成氧化铝的最具潜力的氧供体的源。作者描述了在870℃下,使用$AlCl_3$+CHOOH+H_2体系,可以在经TiC和TiCN涂覆的硬质合金切削工具上沉积致密、均匀和粘附的氧化铝涂层。XRD分析示出,所沉积的Al_2O_3涂层含有α相和κ相。

[0017] Funk,R.等人,“Coating of Cemented Carbide Cutting Tools with Alumina by Chemical Vapor Deposition”,J,Electrochem.Soc.,第123卷,第2期,第285-289页,比较了(除了提供$AlCl_3$还)通过H_2+CO_2的水气变换反应提供H_2O的标准现有技术工艺(“H_2-CO_2工艺”)与其中在宽温度范围内以及在未涂覆和经TiC、TiN或Cr预涂覆的硬质合金基体上方直接引入H_2O的工艺(“H_2O工艺”)。作者可以示出,在H_2O工艺中,在5托下氧化铝沉积速率随着沉积温度升高(600-1000℃)而降低,而在H_2-CO_2工艺中,在50托下沉积速率随着沉积温度升高(750-1100℃)而增加。已经发现,经TiC和TiN预涂覆的基体的粘附性比未经涂覆的硬质合金更好,并且在经Cr预涂覆的基体上形成了未粘附的沉积物。对于标准的H_2-CO_2工艺,涂层在850-1100℃的温度范围内含有α-Al_2O_3,而对于通过H_2O工艺产生的沉积的改造、品质、相纯度或任何微观结构、物理或机械性质并未提及。

[0018] Mäntylä等人,Proc.5th EuroCVD,June 17-20,1985也研究了在如下条件下Al_2O_3的沉积行为:在250-1000℃的温度范围内,在与$AlCl_3$的反应中直接引入H_2O气体(“H_2O工艺”)以提高沉积速率,从而利用CVD层对多孔等离子喷涂的Al_2O_3的表面进行致密化。然而,在250-500℃下沉积的涂层主要是非晶的,非晶相的量随着温度的升高而减少,并且只有在高于750-800℃的温度下才能获得结晶Al_2O_3,由此只有在1000℃下才能获得稳定的α-Al_2O_3。

[0019] Schachner等人,Ber.Dt.Keram.Ges.49/3(1972),76-80进行了相似的研究,他们在200-500℃的温度范围内进行的CVD反应中直接引入H_2O以水解$AlCl_3$。然而,如Mäntylä等人的后来的研究所证实的那样,仅获得了非晶Al_2O_3。

[0020] 发明目的

[0021] 本发明的基础目的是提供一种用于低温CVD沉积具有良好结晶度、高的硬度和密度的α相Al_2O_3涂层的改善且经济的方法。

发明内容

[0022] 本发明提供了一种制造切屑形成金属加工用的经涂覆的切削工具的方法,所述经涂覆的切削工具由硬质合金、金属陶瓷或立方氮化硼系或其它陶瓷材料基体以及单层或多层的耐磨硬质涂层组成,所述硬质涂层的层包含通过化学气相沉积(CVD)而沉积的平均厚度在1μm至20μm范围内的至少一个α相Al_2O_3涂层,其中所述α相Al_2O_3涂层的所述沉积通过以下进行:

[0023] -在600至900℃的温度范围内的温度下,

[0024] -使用引入CVD反应器中的工艺气体组合物,所述工艺气体组合物包含$AlCl_3$、H_2O、H_2以及任选的HCl和/或硫源,或者由$AlCl_3$、H_2O、H_2以及任选的HCl和/或硫源组成,所述硫源选自H_2S、SF_6、SO_2和SO_3,

[0025] 其中在引入所述CVD反应器中的所述工艺气体组合物中,

[0026] -$H_2O/AlCl_3$的体积比在0.5至2.5的范围内,并且

[0027] -$H_2/AlCl_3$的体积比在200至3000的范围内。

[0028] 本发明的方法克服了现有技术的一些缺陷,使得具有良好结晶度、高的硬度和密度的纯α相或几乎纯α相的Al_2O_3涂层在相对低的温度下沉积和受控生长。

[0029] 用于沉积α-Al_2O_3的标准H_2-CO_2工艺需要大约1000℃以上的高温,这可能导致基体

脆化并且在Al_2O_3沉积层下方的层中的热力学亚稳材料的分解。本发明的方法克服了这种高温沉积的缺陷。也已知H_2O工艺可以在低至250℃的温度下沉积Al_2O_3，然而，现有技术的H_2O工艺都不适合沉积通过本发明的方法获得的品质的纯α相或几乎纯α相Al_2O_3。在现有技术的H_2O工艺中，根本没有获得α相Al_2O_3，或者只有一定量的α-Al_2O_3与显著量的其它不利相(诸如γ相或θ相)和/或非晶Al_2O_3的混合物。本发明的方法使得沉积纯的或几乎纯的高品质α-Al_2O_3，而不会因沉积温度太高而对下方的材料产生劣化影响。

[0030] 在本发明的方法中，所述α相Al_2O_3涂层的所述沉积在600至900℃的温度范围内的温度下进行。如果所述温度小于600℃，则观察到没有α相Al_2O_3或α相与显著量的其它不利相的混合物，并且获得结晶度差和粘附性不良的层。如果所述温度高于900℃，则对下方的不稳定或亚稳材料的劣化作用太高。在本发明的一个实施方式中，所述α相Al_2O_3涂层的所述沉积在600至850℃的温度范围内的温度下进行。850℃以下的温度进一步降低了下面的材料相变的风险，以及由于气相反应而沉积多孔Al_2O_3层的风险。

[0031] 令人惊讶地发现，如果在引入所述CVD反应器中的所述工艺气体组合物中，H_2O/$AlCl_3$之比在0.5至2.5的范围内，并且同时H_2/$AlCl_3$之比在200至3000的范围内，则这在相对低的沉积温度下在H_2O工艺中得以实现。

[0032] 如果H_2O/$AlCl_3$之比太低，低于0.5，则不会获得纯α相或几乎纯α相，和/或沉积速率将极低，使得所述方法在经济上不再可行。

[0033] 如果H_2O/$AlCl_3$之比高于2.5，则即使H_2/$AlCl_3$之比在200至3000的范围内，也不会沉积α相，而仅会沉积γ相Al_2O_3。

[0034] 如果H_2/$AlCl_3$之比太低，低于200，则不会沉积α相Al_2O_3，而是仅会沉积γ相、或者γ相和θ相的混合物，并且在一些情况下，即使H_2O/$AlCl_3$之比在0.5至2.5的范围内，也只会获得粘附性差或没有粘附性的粉末状层。

[0035] 如果H_2/$AlCl_3$之比太高，高于3000，则不会获得纯α相或几乎纯α相，和/或由于极低的沉积速率或由于技术上需要处理极高体积流量的H_2，而使得所述方法在经济上将不再可行。

[0036] 因此，必须同时满足两种反应气体条件，即H_2O/$AlCl_3$之比为0.5至2.5并且H_2/$AlCl_3$之比为200至3000，以使得在本发明的具有良好结晶度、高的硬度和密度的α-Al_2O_3涂层在相对低的沉积温度下沉积和受控生长。

[0037] 本发明的方法使得即使在不稳定的或不太稳定的、或者在更高的温度下容易脆化或发生任何其它不利变化的基体的顶部和/或下方的其它层上也可沉积α-Al_2O_3涂层。同时，本发明的方法提供了足够高的沉积速率，从而使得生产几微米厚的耐磨层在经济上是可行的。

[0038] 本发明的方法适用于常用的工业CVD设备设计，并且所述α-Al_2O_3涂层的沉积能够在与多层涂层结构的其它涂层相同的沉积制程中进行，这在经涂覆切削工具的大规模生产中在成本和时间上是有效的。不需要单独的制造步骤，诸如中间PVD沉积。

[0039] 通过本发明的方法生产的所述α-Al_2O_3涂层提供了良好的耐磨性和机械性质，因为它们表现出高结晶度、高的硬度和密度。

[0040] 与在高温下沉积α-Al_2O_3涂层的常规工艺相比，本发明的方法在显著更低的温度下运行，从而导致更低的能耗和潜在的更低的生产成本。

[0041] 在本发明的一个优选的实施方式中,所述α相Al_2O_3涂层的所述沉积在3至50mbar、或3至30mbar、或3至20mbar或3至15mbar范围内的总压力下进行。

[0042] 如果所述总压力太低,沉积速率可能会降低。此外,在排空腐蚀性前体和副产物的同时产生工艺真空可能需要极高的技术和财政资源。

[0043] 如果所述总压力太高,则不会获得纯α相或几乎纯α相。此外,更高的反应性气体分压可能导致不期望的气相反应,并且可能不会产生致密层。

[0044] 在本发明的另一个优选的实施方式中,在所述α相Al_2O_3涂层的所述沉积中,在引入所述CVD反应器中的所述工艺气体组合物中,$H_2O/AlCl_3$之比在0.7至2.0的范围内,或在0.8至1.5的范围内。观察到,在该范围内的$H_2O/AlCl_3$比可以改善反应器内涂层厚度分布的均匀性。

[0045] 在本发明的另一个优选的实施方式中,在所述α相Al_2O_3涂层的所述沉积中,在引入所述CVD反应器中的所述工艺气体组合物中,$H_2/AlCl_3$之比为>500、或>800、或>1200、或>1400、或>1600。

[0046] 观察到,更高的$H_2/AlCl_3$比可以进一步改善所述α相Al_2O_3沉积的纯度和反应器内更均匀的涂层厚度分布。

[0047] 在本发明的另一个优选的实施方式中,在所述α相Al_2O_3涂层的所述沉积中,引入所述CVD反应器中的所述工艺气体组合物由$AlCl_3$、H_2O和H_2组成,或者所述工艺气体组合物以所述工艺气体的至多2体积%的量另外含有硫源(优选H_2S)。

[0048] 在本发明的一个优选的实施方式中,引入所述CVD反应器中的所述工艺气体组合物不含有另外的HCl。然而,本发明包含以下实施方式:其中在所述α相Al_2O_3涂层的所述沉积中,引入所述CVD反应器的所述工艺气体组合物以不大于所述工艺气体中$AlCl_3$的体积量的10倍的量另外含有HCl。

[0049] 在本发明的一个优选的实施方式中,所述沉积工艺包括在所述α相Al_2O_3涂层下方沉积另外的层,即沉积多层结构。所述另外的层优选包含一个或多个Ti化合物层和/或Ti+Al化合物层,所述一个或多个Ti和/或Ti+Al化合物层选自碳化物、氮化物、氧化物、碳氮化物和氧碳氮化物。包含另外的Ti化合物层和/或Ti+Al化合物层的另外的层可以适合于改善涂层的粘附性,和/或促进α-Al_2O_3涂层和/或另外的层的优选结晶取向或织构,和/或有助于并改善整个涂层结构的耐磨性。

[0050] 在一个优选的示例中,沉积在α相Al_2O_3涂层下方的层包含以下层序列:钛氮化物(TiN)下层;随后是一个或多个后续层,所述一个或多个后续层选自钛碳氮化物(TiCN)、钛铝碳氮化物(TiAlCN)和钛铝氮化物(TiAlN);任选地随后是紧邻根据本发明的α相Al_2O_3涂层下方的结合层,所述结合层优选包含钛碳氮化物(TiCN)或钛铝碳氮化物(TiAlCN)。在本发明的一个实施方式中,所述结合层包含氧化态的TiCN或TiAlCN,所述氧化态的TiCN或TiAlCN在所述α相Al_2O_3涂层的过渡区域附近或紧邻所述α相Al_2O_3涂层下方,通过沉积TiCNO或TiAlCNO子层或者是通过在沉积所述α相Al_2O_3涂层之前对结合层的TiCN或TiAlCN进行氧化步骤而实现。提供氧化态可以进一步改善α相Al_2O_3涂层的粘附性。

[0051] 在本发明的一个实施方式中,沉积工艺包括在所述α相Al_2O_3涂层的所述沉积之前的氧化步骤。优选地,将所述氧化步骤应用于在所述Al_2O_3涂层下方沉积的Ti化合物层和/或Ti+Al化合物层。发现,所述氧化步骤的应用可以适合于改善随后沉积的α相Al_2O_3涂层的粘

附性。

[0052] 优选地,所述氧化步骤在作为氧化剂的H_2O的存在下进行约2至20分钟,优选约3至15分钟的时间。在一个实施方式中,所述氧化步骤的温度与用于沉积所述α相Al_2O_3涂层的温度大约相同或者为用于沉积所述α相Al_2O_3涂层的温度加/减50℃。

[0053] 本发明还包括切屑形成金属加工用的经表面涂覆的切削工具,由硬质合金、金属陶瓷或立方氮化硼系陶瓷材料的基体以及单层或多层的耐磨硬质涂层组成,其中所述硬质涂层的层包含通过本文中限定的化学气相沉积(CVD)工艺沉积的至少一个α相Al_2O_3涂层。

[0054] 本发明的发明切削工具与具有至少一个在高温下常规制造的α相Al_2O_3涂层的切削工具的区别在于,基体和/或所述Al_2O_3涂层下方的其它层没有经历由于高温沉积或处理步骤而引起的结构变化和劣化。因此,由于本发明的沉积工艺,本发明的切削工具可以表现出改善的机械性质和耐磨性。此外,由于本发明的方法是在显著更低的温度下进行的,因此与具有至少一个在高温下常规制造的α-Al_2O_3涂层的可比的切削工具相比,本发明的切削工具可以以更低的成本和更少的资源消耗来制造。

[0055] 在本发明的经表面涂覆的切削工具的一个实施方式中,通过本发明的方法沉积的所述至少一个α相Al_2O_3涂层具有>2000HV或>2300HV的维氏硬度HV0.01。

[0056] 在本发明的另一个实施方式中,所述经表面涂覆的切削工具的所述耐磨硬质涂层还包含在所述α相Al_2O_3涂层下方的一个或多个Ti和/或Ti+Al化合物层,所述Ti和/或Ti+Al化合层选自碳化物、氮化物、氧化物、碳氮化物和氧碳氮化物。

具体实施方式

[0057] 材料和方法

[0058] X射线衍射(XRD)测量

[0059] X射线衍射测量是在GE传感和检测科技公司(GE Sensing and Inspection Technologies)的XRD3003 PTS衍射仪中使用CuKα辐射进行的。X射线管在40kV和40mA下点聚焦运行。在初级侧使用的是使用具有固定尺寸的测量孔径的多毛细管准直透镜的平行光束光学器件,由此以避免X射线束溢出样品的经涂覆的面的方式定义样品的照射区域。在次级侧,使用发散度为0.4°的平行板准直器和25μm厚的NiKβ滤波器。根据层厚度,用于Al_2O_3相识别的衍射测量通过以ω=1°的恒定入射角的2θ扫描,或者通过以0.04°的增量在15°≤2θ≤90°的角度范围内的对称θ-2θ扫描进行。

[0060] 显微硬度测量

[0061] 显微硬度用维氏硬度测试来测量。为此目的,利用规定的测试载荷将金刚石棱锥(界面角为136°,维氏棱锥)压入层中。根据DIN EN ISO4516,使用光滑的帽罩磨削(Calotte Grinding)进行测试。光滑的表面是必要的,以使对测量的表面影响最小化。将压头放置在涂层的外部区域中,以确保压入深度低于层厚度的1/10。在光学上测量压头的剩余压痕的对角线。使用安装在光学显微镜上的MHT-10(安东帕(Anton Paar))进行压入和测量,使用两个对角线长度的平均值通过软件根据以下公式(F为测试载荷,d为对角线长度的平均值)来计算硬度:

[0062] $$HV = 0.1891 * \frac{F}{d^2}$$

[0063] 帽罩磨削

[0064] 使用帽罩磨削来评估涂层厚度和粘附性。将刀片放置在球坑裂装置的倾斜磁性支架上。通过旋转的30mm钢球在涂层和基体材料中研磨球形帽罩,所述钢球用3μm水系金刚石悬浮液(Struers,DP-Lubricant Green)润湿并由驱动轴以>500rpm驱动。当基体材料中的帽罩直径达到约600-1100μm时,停止磨削过程。考虑帽罩的几何形状进行的厚度测量使用光学显微镜(LOM)通过专用软件完成。

[0065] "A"粘附性

[0066] "A"粘附性定义了α-Al_2O_3层对下面的层的粘附性。"A"粘附性通过在抛光的经帽罩磨削的表面上进行LOM观察来评估,并按照等级从1.0(=完全粘附)至3.0(=无粘附)进行目视分类。层/子层界面处的"A"粘附性标准如下:

[0067] A=1:在界面处未观察到破裂或观察到可忽略的断裂,界面线完好无损。

[0068] A=2:在界面处可以观察到轻微的断裂,总界面线的约51%-80%没有劣化。

[0069] A=3:在界面处可观察到严重的断裂或连续分层,帽罩中界面线的50%-100%劣化。

[0070] 切削测试(铣削)

[0071] 在本文中使用以下切削数据在抗拉强度为785N/mm^2的42CrMo4钢中的铣削操作中测试经涂覆的切削工具:

[0072] 切削速度v_c:180m/min

[0073] 切削进给,f:0.2mm/转

[0074] 切口深度,a_p:3mm

[0075] 切口宽度,a_e:98mm

[0076] 径向悬伸,u_e:5mm

[0077] 齿数:1

[0078] 刀片几何形状:SPHW120408

[0079] (无切削液)

[0080] CVD涂层

[0081] 本文在下文中给出的实施例的CVD涂层是在WC-Co系硬质合金切削工具基体上进行的。在本文的实施例中,使用了两种不同类型的CVD设备,实验室规模的CVD设备和工业规模的CVD设备。

[0082] 供给到反应器中的气体的体积由质量流量控制单元控制,所述质量流量控制单元校准为以ml_n/min(标准毫升/分钟)、l_n/min(标准升/分钟)或sccm(标准立方厘米/分钟)为单位的流量,根据制造商(Bronkhorst)给出的技术数据,这些流量均指0℃和1.013bar(绝对压力)的条件。如下所述,对蒸发的H_2O的体积进行控制并将其转换成sccm单位。$AlCl_3$是原位生成的,并使用技术上和工业上常用的技术在升高的温度下用HCl气体氯化Al丸粒进行蒸发。如氧化铝的热CVD出版物中常见的那样,合理地假设氯化反应$Al+3HCl \rightarrow AlCl_3+1.5H_2$几乎瞬间且定量地进行,仅产生三氯化铝的单体分子。本文给出的工艺气体组合物和体积比相应地考虑了$AlCl_3$和H_2流量。

[0083] 在本文所述的设备和工作例中,所述工艺气体混合物通过两个单独的气体入口引入反应器中。$AlCl_3$、任选另外的HCl和/或含硫气体和H_2通过一个入口供给,H_2O和剩余的H_2

通过另一个入口供给。然而,本发明不限于反应器设计和气体供给系统的具体设置。

[0084] 设备“A”是实验室规模的水平流热壁CVD反应器,其由铬镍铁合金制成,内径为79mm,水平长度为800mm,内部体积为约6升。基体温度由K型热电偶控制。反应气体通过单独的气体入口引入反应区中。设备A用于制备下文中描述的一些本发明的工作例和比较例中的CVD Al_2O_3涂层。在该设备的H_2O蒸发器中,通过在受控压力和温度下使H_2载气通过液态水鼓泡来蒸发水。以sccm计的蒸发的H_2O气体流量计算如下:

[0085] $$v(H_2O) = \frac{p(H_2O) \times p}{p_v - p(H_2O)} \times \frac{1}{R \times T_0} \times V_m \times V(\text{载气})$$

[0086] 其中

[0087] $v(H_2O)$ =H_2O的气体流量[ml/min]=H_2O的气体流量[sccm]

[0088] $p(H_2O)$ =H_2O的蒸汽压[Torr]

[0089] p=常压760[Torr]

[0090] p_v=蒸发器中的压力[Torr]

[0091] R=通用摩尔气体常数62.32[1 Torr $mol^{-1}K^{-1}$]

[0092] T_0=参考温度273.15[K]

[0093] V_m=摩尔体积22.4[1 mol^{-1}]

[0094] V(载气)=引入蒸发器中的气流载体[ml/min]

[0095] 设备“B”是工业规模的径向流CVD涂布室,内部反应器高度为1580mm,内部反应器直径为500mm,内部体积为约300L。反应气体通过中心气体入口管供给到反应器中,并通过沿入口管分布的开口引入到反应区中,以在基体主体上提供基本上径向的气流。设备B用于制备下面描述的本发明的一些实施例和比较例中的CVD Al_2O_3涂层。在该设备的H_2O蒸发器中,通过在100℃在减压下将液态水喷射到H_2载气流中来蒸发水。蒸发的量由校准为g/h单位的液体质量流量控制器控制,使用在标准条件0℃和1.013bar(绝对压力)下的H_2O的摩尔质量和理想气体体积计算以sccm计的气体体积流量。

[0096] 引入反应器中的工艺气体组合物的体积比是指以sccm计的上述气流量。

[0097] 如果没有另外说明,在本文中的实施例中,用至多约为反应器的全部容量的刀片填装反应器,由此将要研究的样品刀片分布在反应器内的各个不同位置,并且用“碎片”刀片填充所述反应器内剩余的样品位置,以尽可能接近地模拟相应反应器内全尺寸沉积条件和体积使用。

[0098] 实施例

[0099] 沉积

[0100] 对于本文中制备的发明例I1至I16以及比较例C1至C13和CWG1,在沉积Al_2O_3之前,使用设备B用约0.6μm厚的TiN基础层和约5.4μm厚的TiCN层来预涂覆基体。用于该沉积的工艺参数和反应气体显示在表1中。在沉积Al_2O_3之前沉积TiN和TiCN是在相同的工艺条件下且在相同的设备中进行的,以使实施例关于Al_2O_3沉积条件的变化是可比的。

[0101] 在表2中显示发明例I1至I16以及比较例C1至C13和CWG1中用于沉积Al_2O_3层的工艺参数和反应气体。在一些发明例和比较例(如果显示的话)中,在沉积Al_2O_3之前将氧化步骤应用于TiCN层。分别地,针对在表2中所显示的时间和温度在“Ox-时间”和“Ox-温度”下,设备A中的氧化在12sccm的固定H_2O流量下进行,设备B中的氧化在1333sccm的固定H_2O流量下

进行。

[0102] 在比较例CWG1和CWG2中,应用$H_2+CO_2-->H_2O+CO$的水气变换反应来沉积Al_2O_3层。表1和表2中包括引入比较例CWG1的反应器中的层序列、工艺参数和反应气体,而对于比较例CWG2(在设备B中制备)的层序列、工艺参数和反应气体在表3中显示。

[0103] 表4示出了发明例(I1至I16)和比较例(C1至C13、CWG1和CWG2)的Al_2O_3层的测量参数。

[0104] 表5示出了发明例和比较例的切削测试结果。对于各实施例,在铣削测试中使用四个切削刃。在800mm、1600mm、3200mm、4800mm和5600mm的铣削路径后中断铣削操作,以评价磨损标记,所述磨损标记是后刀面磨损宽度(Vb)、最大后刀面磨损宽度(V_{bmax})和梳状裂纹数(梳状裂纹)。使用各切削刃,直到达到>0.30mm的最大后刀面磨损宽度V_{bmax}。表5列出了每个变体的切削刃的磨损数据,所述磨损数据示出了最差的耐磨性,即达到$Vb_{,max}$>0.30mm具有最短铣削长度,并且在相同的测量间隔下,在多个刃超过0.3mm的情况下,具有最大的磨损宽度。

[0105]

表1：在样品I1至I16、C1至C13和CWG1上沉积TiN基础层和TiCN层期间的工艺参数和反应气体

层类型	温度[℃]	总压力 [mbar]	时间 [min]	厚度[μm]	H_2 [sccm]	N_2 [sccm]	$TiCl_4$ [sccm]	CH_3CN [sccm]	HCl [sccm]
TiN(基础层)	885	400	70	0.6	33333	33333	1670	---	---
TiCN	885	55	230	5.4	105000	10000	3070	833	10000

[0106] 在TiN基础层的顶部上沉积TiCN层时，$TiCl_4$和CH_3CN的气流各自以TiN基础层的速率($TiCl_4$＝1670sccm;CH_3CN＝0sccm)开始，并且各自以5000sccm/min的线性方式连续增加，直至表1中所指示的值。

[0107]

表 2：发明 Al_2O_3 层和比较 Al_2O_3 层的沉积期间的工艺参数和反应气体

样品	设备	温度 [℃]	总压力 [mbar]	时间 [min]	$AlCl_3$ [sccm]	H_2O [sccm]	H_2 [sccm]	H_2S [sccm]	CO_2 [sccm]	HCl [sccm]	Ox 时间 [min]	Ox 温度[℃]	$H_2O/AlCl_3$	$H_2/AlCl_3$	$H_2S/AlCl_3$
I1	A	800	10	180	1.20	1.20	2200	0.5	---	---	---	---	1.000	1833	0.417
I2	A	800	10	180	1.20	2.40	2200	1	---	---	---	---	2.000	1833	0.833
I3	A	800	10	180	1.20	1.20	2200	---	---	---	---	---	1.000	1833	---
I4	A	800	10	180	1.20	2.40	2200	1	---	---	5	800	2.000	1833	0.833
I5	A	800	10	180	1.20	1.20	2200	---	---	---	5	800	1.000	1833	---
I6	A	800	10	180	1.20	1.20	1800	---	---	---	5	800	1.000	1500	---
I7	A	750	10	180	1.20	1.20	2200	---	---	---	5	750	1.000	1833	---
I8	A	850	10	180	1.20	1.20	2200	---	---	---	5	850	1.000	1833	---
I9	A	900	10	180	1.20	1.20	2200	---	---	---	5	900	1.000	1833	---
I10	A	800	10	180	1.20	1.20	2200	10	---	---	---	---	1.000	1833	8.333
I11	B	850	10	360	167	167	335333	---			10	850	1.000	1341	---
I12	B	800	10	360	250	250	335333	---			10	800	1.000	1341	---
I13	B	775	10	360	250	250	335333	---			10	775	1.000	1341	---
I14	B	700	10	360	250	250	335333	---			10	700	1.000	1341	---
I15	B	700	10	360	250	250	335333	---			10	800	1.000	1341	---
I16	B	650	10	360	250	250	335333	---			10	650	1.000	1341	---

[0108]

表 2(续)：发明 Al_2O_3 层和比较 Al_2O_3 层的沉积期间的工艺参数和反应气体

样品	设备	温度 [℃]	总压力 [mbar]	时间 [min]	$AlCl_3$ [sccm]	H_2O [sccm]	H_2 [sccm]	H_2S [sccm]	CO_2 [sccm]	HCl [sccm]	Ox 时间 [min]	Ox 温度[℃]	$H_2O/AlCl_3$	$H_2/AlCl_3$	$H_2S/AlCl_3$
C1	A	800	10	120	26.70	27.70	1800	---	---	---	---	---	1.037	67	---
C2	A	800	10	120	6.70	6.90	850	---	---	---	---	---	1.030	127	---
C3	A	800	10	120	26.70	27.70	1700	10	---	---	---	---	1.037	64	0.375
C4	A	800	10	120	13.30	13.90	1700	10	---	---	---	---	1.045	128	0.752
C5	A	800	10	180	1.20	3.60	2200	1	---	---	---	---	3.000	1833	0.833
C6	A	800	10	180	1.20	3.60	2200	3.6	---	---	---	---	3.000	1833	3.000
C7	A	800	10	120	26.70	1.20	2200	---	---	---	8	900	0.045	82	---
C8	A	800	10	120	26.70	1.20	2200	3	---	---	8	900	0.045	82	0.112
C9	A	800	10	180	26.70	1.20	2200	10	---	---	---	---	0.045	82	0.375
C10	A	800	10	180	13.33	1.20	2200	10	---	---	---	---	0.090	165	0.750
C11	A	800	10	180	6.67	1.20	2200	10	---	---	---	---	0.180	330	1.499
C12	A	800	10	180	3.33	1.20	2200	10	---	---	---	---	0.360	661	3.003
C13	A	800	10	180	13.33	1.20	2200	4.98	---	---	---	---	0.090	165	0.374
CWG1	A	1000	65	180	80	---	5500	15	60	25	3	1000	0.000	68.8	0.188

[0109]

表 3：用于沉积样品 CWG2 的工艺参数和反应气体

层类型	温度 [℃]	总压力 [mbar]	时间 [min]	厚度[μm]	H_2 [sccm]	N_2 [sccm]	$TiCl_4$ [sccm]	CH_3CN [sccm]	CH_4 [sccm]	$AlCl_3$ [sccm]	CO_2 [sccm]	CO [sccm]	H_2S [sccm]	HCl [sccm]
TiN (基础层)	900	160	51	0.5	52500	35000	880	---	---	---	---	---	---	---
TiCN (步骤 1)	900	75	90	9.0	50000	18000	1530	420	---	---	---	---	---	---
TiCN (步骤 2)	900	70	240		68000	6000	1530	530	---	---	---	---	---	---
BL-1	1000	400	20	1.5	40000	15000	1120	---	2000	---	---	---	---	1000
BL-2	1000	70	4		70000	10000	1250	---	---	---	---	1000	---	1000
BL-3	1000	70	14		70000	10000	1170	330	---	---	---	1000	---	1000
BL-4	1000	70	6		46500	20000	1930	430	---	360	---	2000	---	---
BL-5	1000	70	14		46500	20000	1930	---	---	300	---	3000	---	---
BL-6	1000	45	10		62500	---	---	---	---	300	---	---	---	---
氧化	1000	55	6	---	36000	20000	---	---	---	---	2000	5000	---	---
α-Al_2O_3 (步骤 1)	1000	55	30	6.0	66500	---	---	---	---	1000	2000	1000	---	1000
α-Al_2O_3 (步骤 2)	1000	75	320		125000	---	---	---	---	1000	3600	---	380	1200

“BL”=结合层(6 个子层的多层)

[0110]

表 4：Al_2O_3 层的测量参数

样品	层厚度 [µm]	沉积速率 [µm/h]	硬度 [HV0.01]	"A"粘附性 [1-3]	XRD 评述
I1	2.7	0.90	2695	1.5	α-Al_2O_3；极少 γ-Al_2O_3；小的硫化铝峰
I2	4.6	1.53	2439	2	α-Al_2O_3；没有其它 Al_2O_3 相；非常小的硫化铝峰
I3	2	0.67	2463	2	α-Al_2O_3；未检测到其它 Al_2O_3 相
I4	1.5	0.50	2472	1.5	α-Al_2O_3；未检测到其它 Al_2O_3 相
I5	1.1	0.38	2634	2	α-Al_2O_3；未检测到其它 Al_2O_3 相
I6	3.9	1.29	2574	1.5	α-Al_2O_3；未检测到其它 Al_2O_3 相
I7	1.1	0.36	2567	2	α-Al_2O_3；未检测到其它 Al_2O_3 相
I8	1.4	0.46	2637	1.5	α-Al_2O_3；未检测到其它 Al_2O_3 相
I9	1.2	0.40	2612	1.5	α-Al_2O_3；未检测到其它 Al_2O_3 相
I10	2.8	0.93	2645	2	α-Al_2O_3；未检测到其它 Al_2O_3 相
I11	4.9	0.82	n.m.	1	α-Al_2O_3；未检测到其它 Al_2O_3 相
I12	7.9	1.32	n.m.	1	α-Al_2O_3；未检测到其它 Al_2O_3 相
I13	7.7	1.28	n.m.	1.5	α-Al_2O_3；未检测到其它 Al_2O_3 相
I14	7.8	1.30	n.m.	1	α-Al_2O_3；未检测到其它 Al_2O_3 相
I15	9.1	1.52	n.m.	1.5	α-Al_2O_3；极少 γ-Al_2O_3
I16	8.5	1.42	n.m.	1.5	α-Al_2O_3；极少 γ-Al_2O_3

[0111]

表 4 (续)：Al_2O_3 层的测量参数

样品	层厚度 [μm]	沉积速率 [μm/h]	硬度 [HV0.01]	“A”粘附性 [1-3]	XRD 评述
C1	3.8	1.90	n.p.m.	2.5	γ-Al_2O_3；粉末状层
C2	0.6	0.30	n.p.m.	3	极少 γ-Al_2O_3
C3	14.8	7.40	n.p.m.	3	γ-Al_2O_3；粉末状层
C4	13.7	6.85	1893	2	γ-Al_2O_3
C5	2.8	0.93	2130	3	仅 γ-Al_2O_3
C6	2.8	0.93	2097	2	仅 γ-Al_2O_3
C7	3.9	1.90	2402	1.5	θ-Al_2O_3+γ-Al_2O_3 混合物
C8	5.5	2.70	681	2	α-Al_2O_3+Al_2S_3
C9	2.8	0.93	2510	2	θ-Al_2O_3+γ-Al_2O_3 混合物；强的硫化铝峰
C10	8.8	2.93	841	2.5	θ-Al_2O_3+γ-Al_2O_3 混合物；强的硫化铝峰
C11	5.6	1.87	948	2.5	α-Al_2O_3+γ-Al_2O_3 混合物；强的硫化铝峰
C12	1.6	0.53	2684	2.5	θ-Al_2O_3+α-Al_2O_3 混合物；小的硫化铝峰
C13	3.0	1.00	2236	2.5	θ-Al_2O_3+γ-Al_2O_3 混合物；非常强的硫化铝峰
CWG1	3.0	1.00	2542	1	α-Al_2O_3；未检测到其它 Al_2O_3 相
CWG2	6.0	1.20	n.m.	1	α-Al_2O_3；未检测到其它 Al_2O_3 相

“n.m.”=未测量到；“n.p.m”=无法测量

[0112]

表 5：切削测试数据

车削路径	800 mm			1600 mm			3200 mm			4800 mm			5600 mm		
样品	Vb	Vb_{max}	梳状裂纹	Vb	Vb_{max}	梳状裂纹	Vb	Vb_{max}	梳状裂纹	Vb	Vb_{max}	梳状裂纹	Vb	Vb_{max}	梳状裂纹
I1	0.08	0.15	0	0.12	0.16	1	0.16	0.27	4	0.21	0.66	6			
I2	0.11	0.14	0	0.12	0.21	1	0.15	0.30	2	0.24	0.90	6			
I3	0.06	0.10	1	0.08	0.15	1	0.12	0.24	1	0.15	0.30	1	0.15	0.32	1
I4	0.09	0.15	0	0.11	0.24	1	0.12	0.27	2	0.13	0.34	2			
I10	0.10	0.18	0	0.12	0.18	0	0.14	0.21	0	0.16	0.31	0			
C10	0.05	0.15	0	0.10	0.94	0									
C11	0.06	0.12	0	0.11	0.31	0									
C12	0.07	0.14	1	0.13	0.85	1									