



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 110234797 B

(45) 授权公告日 2021.07.23

(21) 申请号 201880009410.9

(22) 申请日 2018.01.23

(65) 同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 110234797 A

(43) 申请公布日 2019.09.13

(30) 优先权数据  
GM25/2017 2017.01.31 AT

(85) PCT国际申请进入国家阶段日  
2019.07.31

(86) PCT国际申请的申请数据  
PCT/AT2018/000002 2018.01.23

(87) PCT国际申请的公布数据  
WO2018/140990 DE 2018.08.09

(73) 专利权人 森拉天时奥地利有限公司  
地址 奥地利洛特市

(72) 发明人 克里斯托夫·切特尔  
约瑟夫·瑟纳

马库斯·莱赫利特纳

克里斯汀·耶格尔

(74) 专利代理机构 北京市万慧达律师事务所  
11111

代理人 王蕊 段晓玲

(51) Int.Cl.  
G23C 28/04 (2006.01)  
G23C 30/00 (2006.01)  
G23C 16/34 (2006.01)  
G23C 16/38 (2006.01)

(56) 对比文件  
DE 10222347 A1, 2002.10.24  
EP 2959994 A1, 2015.12.30  
AT 15143 U1, 2016.11.15  
CN 101889104 A, 2010.11.17  
WO 2004101455 A1, 2004.11.25

审查员 钱国庆

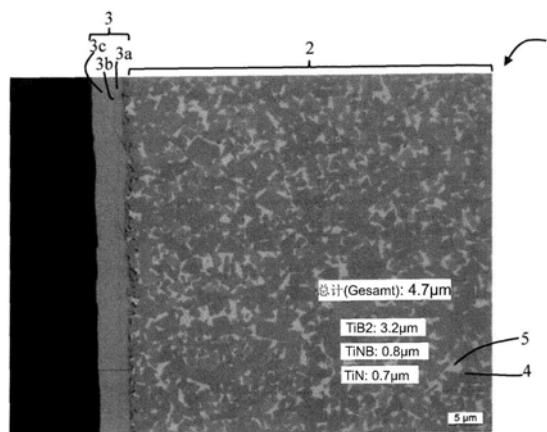
权利要求书2页 说明书7页 附图3页

(54) 发明名称

涂覆的工具

(57) 摘要

提供一种涂覆的工具(1),其包括基底(2)和沉积在基底(2)上的硬材料涂层(3)。硬材料涂层(3)具有从基底(2)开始的包括下面次序的层结构:氮化钛层(3a)、硼氮化钛过渡层(3b)和二硼化钛层(3c)。硼氮化钛过渡层(3b)的硼含量是在从氮化钛层(3a)到二硼化钛层(3c)的方向上增加的,并且不超过15原子%。



Gesamt = 总计  
TiB = 硼化钛  
TiNB = 硼氮化钛  
TiN = 氮化钛

1. 一种涂覆的工具 (1), 其包括:  
基底 (2), 以及  
沉积在所述基底 (2) 上的硬材料涂层 (3),  
其中, 所述硬材料涂层 (3) 具有从所述基底 (2) 开始的包括下面次序的层结构:  
氮化钛层 (3a),  
硼氮化钛过渡层 (3b), 以及  
二硼化钛层 (3c);  
其中, 所述硼氮化钛过渡层 (3b) 的硼含量是在从所述氮化钛层 (3a) 到所述二硼化钛层 (3c) 的方向上增加的, 并且不超过15原子%。
2. 根据权利要求1所述的涂覆的工具, 其中, 所述硼氮化钛过渡层 (3b) 的层厚是0.1-4.0 $\mu\text{m}$ 。
3. 根据权利要求2所述的涂覆的工具, 其中, 所述硼氮化钛过渡层 (3b) 的层厚是0.2-2.0 $\mu\text{m}$ 。
4. 根据权利要求1或者2所述的涂覆的工具, 其中, 所述硼氮化钛过渡层 (3b) 的硼含量是逐步增加的。
5. 根据权利要求1或者2所述的涂覆的工具, 其中, 所述氮化钛层 (3a) 的层厚是0.1-2.0 $\mu\text{m}$ 。
6. 根据权利要求4所述的涂覆的工具, 其中, 所述氮化钛层 (3a) 的层厚是0.3-1.5 $\mu\text{m}$ 。
7. 根据权利要求1或者2所述的涂覆的工具, 其中, 所述二硼化钛层 (3c) 的层厚是0.2-15.0 $\mu\text{m}$ 。
8. 根据权利要求7所述的涂覆的工具, 其中, 所述二硼化钛层 (3c) 的层厚是1.0-10.0 $\mu\text{m}$ 。
9. 根据权利要求1或者2所述的涂覆的工具 (1), 其中, 所述二硼化钛层 (3c) 的压缩残留应力在-2.5 $\pm$ 2GPa范围内。
10. 根据权利要求1或者2所述的涂覆的工具, 其中, 所述二硼化钛层 (3c) 的硬度是至少40GPa。
11. 根据权利要求1或者2所述的涂覆的工具, 其中, 所述涂覆的工具 (1) 是用于钛合金和/或其他非铁合金的切削加工工具。
12. 根据权利要求1或者2所述的涂覆的工具, 其中, 所述基底 (2) 是胶结硬材料, 其包括: 主要由碳化钨组成的硬材料相 (4), 和主成分是钴的粘结相 (5)。
13. 根据权利要求12所述的涂覆的工具, 其中, 所述粘结相 (5) 占所述胶结硬材料的5-17重量%。
14. 根据权利要求12所述的涂覆的工具, 其中, 所述粘结相 (5) 包括钉, 其比例是所述粘结相的6-16重量%。
15. 根据权利要求1或者2所述的涂覆的工具, 其中, 在所述基底 (2) 到所述硬材料涂层 (3) 的界面上没有 $\eta$ -相和基本上没有硼。
16. 根据权利要求1或者2所述的涂覆的工具, 其中, 在所述二硼化钛层 (3c) 上形成有覆盖层。
17. 根据权利要求1或者2所述的涂覆的工具, 其中, 所述硼氮化钛过渡层 (3b) 整个中具

有立方晶体结构。

18. 根据权利要求1或者2所述的涂覆的工具,其中,所述二硼化钛层(3c)具有细粒微观结构,其平均晶粒尺寸小于50nm。

19. 根据权利要求1或者2所述的涂覆的工具,其中,所述硬材料涂层(3)是通过热解CVD方法来沉积的。

20. 一种根据权利要求1-19中任一项所述的涂覆的工具(1)的用途,其用于切削加工钛合金和/或其他非铁合金。

## 涂覆的工具

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种涂覆的工具,其包括基底和硬材料涂层,所述硬材料涂层已经沉积在基底上,并且尤其包括细粒二硼化钛层等。

### 背景技术

[0002] 特别是在金属材料的切削加工中,不仅由例如胶结硬材料或者金属陶瓷制成的未涂覆的工具,而且涂覆的工具(在此情况中硬材料涂层已经沉积在形成基底的工具主体上来进一步改进工具的耐磨性和切削性)已经使用多年。工具可以例如是由基底材料一体形成,其具有用于连接到切削机上的轴,例如作为实心胶结硬材料工具,而且其还特别优选配置为可更换的切削嵌件,其可以以可更换方式紧固到工具主要元件上。

[0003] 胶结硬材料和金属陶瓷每个是复合材料,在其中硬材料粒子(其形成了复合材料的主要成分)嵌入延性金属粘合剂中(其在复合材料中占有的明显较小的比例)。至少在高比例的硬材料粒子的情况中,复合材料具有骨架或者框架结构,其是通过硬材料粒子形成的,并且其的间隙是用延性金属粘合剂填充的。硬材料粒子可以特别是至少主要由碳化钨,碳化钛和/或碳氮化钛形成,并且例如其他硬材料粒子,特别是元素周期表第IV-VI族元素的碳化物此外能够以少量存在。延性金属粘合剂通常至少主要由钴,镍,铁或者基于至少一种的这些元素的合金形成。但是,其他元素也可以以较少量溶解在金属粘合剂中。就目前而言,当合金是基于一种元素时,这意味着这种元素形成了合金的主要成分。最常用的是这样的胶结硬材料,其中硬材料粒子是至少主要通过碳化钨形成的,并且金属粘合剂是钴基或者钴-镍基合金。

[0004] EP2209929B1描述了一种用于切削加工的工具,其包括基底材料和硬材料涂层,所述硬材料涂层已经沉积到基底材料上和包括具有非常细的晶粒微观结构的二硼化钛层(其通过热解CVD方法沉积)。

[0005] 在“Investigation of the origin of compressive residual stress in CVD TiB<sub>2</sub> hard coatings using synchrotron X-ray nanodiffraction”,N.Schalk等人, Surface and Coatings Technology,第258卷,2014,第121-126页中,已经在“实验方法”下提出了如何可以通过同步加速器研究来确定尤其硬材料涂层中的应力状态。

[0006] 本发明的一个目标是进一步改进工具中的细粒二硼化钛层的层附着力以及对涂覆的工具进行可能的进一步操作改进。

### 发明内容

[0007] 这个目标是通过权利要求1所述的涂覆的工具实现的。有利地进一步的发展显示在从属权利要求中。

[0008] 所述涂覆的工具具有基底和沉积在基底上的硬材料涂层。硬材料涂层具有从基底开始的下面次序的层结构:氮化钛层,硼氮化钛过渡层和二硼化钛层。硼氮化钛过渡层的硼含量在从氮化钛层到二硼化钛层的方向上增加。硼氮化钛层的硼含量不超过15原子%。

[0009] 硼含量在二硼化钛层的方向上增加的硼氮化钛过渡层导致了硬材料涂层的层附着力的明显改进。具体地,避免了在二硼化钛层边界处硬材料涂层中残留应力的不利的大幅变化。因为硼氮化钛过渡层的硼含量不超过15原子%的值,因此,甚至在接近于二硼化钛层时,可靠地避免了在硼氮化钛过渡层中形成具有六方晶体结构的相,其将对于硬材料涂层的性能产生不利影响。应当注意的是,虽然氮化钛层可以具有精确的化学计量组成,但是这并非绝对必需的。氮化钛层中钛和氮的比也可以偏离化学计量比;具体地,氮化钛层可以具有组成 $TiN_x$ ,以使得 $0.95 \leq x \leq 1.05$ 。二硼化钛层中也可以存与精确的化学计量比的小的偏离。在硼氮化钛过渡层中,氮含量随着硼含量增加(即随着到氮化钛层的距离而增加)而下降。在这个层中,钛和氮/硼之间的比同样不需要是精确化学计量的,而是还可以是稍微超化学计量的或者亚化学计量的。硼氮化钛过渡层不同区域中的硼含量可以通过例如GDOES(辉光放电光发射光谱法)来可靠地测定。硼氮化钛层的硼含量在二硼化钛层的方向上优选增加到至少2原子%,优选至少5原子%。应当注意的是,虽然二硼化钛层可以形成硬材料涂层的最外层,但是还可以将一个或多个另外的层沉积到二硼化钛层上,例如特别是氮化钛覆盖层。

[0010] 在另一发展中,硼氮化钛过渡层的层厚是 $0.1-4.0\mu m$ 。在这种情况下,首先使得硬材料涂层的不同层中的应力态的非常良好的过渡成为可能,其将是以相对薄的层厚度无法实现的,以及其次,归因于可靠避免了过大的厚度,硼氮化钛过渡层对于硬材料涂层的损害来说仍然是足够薄的。硼氮化钛过渡层可以优选层厚是 $0.2-2.0\mu m$ 。

[0011] 在另一发展中,硼氮化钛过渡层的硼含量是逐步增加的。在这种情况下,从工艺工程的角度来说,可以特别简单和可靠地设定从氮化钛层到二硼化钛层方向上的硼含量的增加,并且可以可靠地避免在硼氮化钛过渡层中形成六方相。

[0012] 在另一发展中,氮化钛层的层厚是 $0.1-2.0\mu m$ 。在这种情况下,实现了硬材料涂层到基底的特别良好的结合,以及特别是还可以可靠地防止在基底表面处形成含硼的扩散区。氮化钛层可以优选层厚是 $0.3-1.5\mu m$ 。

[0013] 在另一发展中,二硼化钛层的层厚是 $0.2-15.0\mu m$ 。二硼化钛层的层厚可以根据要加工的材料和期望的加工条件来在这个范围内有利地优化。二硼化钛层可以优选层厚是 $1.0-10.0\mu m$ 。

[0014] 在另一发展中,二硼化钛层的残留应力在 $-2.5 \pm 2GPa$ 范围内,优选在 $-2.5 \pm 1GPa$ 范围内。二硼化钛层中的残留应力可以以公知的方式,通过X射线衍射使用 $\sin^2\psi$ 测量方法来测定,如N.Schalk等人在Surface and Coatings Technology,第258卷,2014,第121-126页中所述,上述引用在此进一步参考。以下值用于计算残留应力:弹性模量 $565GPa$ ,泊松比 $0.108$ (参见Journal of research of NIST第105卷第5期2000(vol 105 n°5 2000))。当二硼化钛层的残留应力处于这个范围时,实现了硬材料涂层特别良好的稳定性,其具体是特别好地适于切削加工钛合金和其他非铁合金。

[0015] 在另一发展中,二硼化钛层的硬度 $>40GPa$ 。二硼化钛层的硬度可以特别优选在 $40-50GPa$ 范围内。硬度可以通过特别是纳米压痕,使用金刚石制成的伯克维奇(Berkovich)压痕仪来可靠地测定。

[0016] 在另一发展中,涂覆的工具是用于钛合金和/或其他非铁合金的切削工具。在这种情况下,本发明的硬材料涂层表现出与常规涂层相比特别明显的优点。涂覆的工具可以优

选配置为钛合金的切削工具。

[0017] 在另一发展中,基底是胶结硬材料,其包括硬材料相(其主要由碳化钨组成)和粘结相(它的主成分基于重量百分比是钴)。在这种情况下,基底和硬材料涂层的组合特别适用于切削工具。基底可以不仅包括碳化钨,而且进一步包括少量的其他硬材料粒子,特别是例如元素周期表第IV-VI族的立方体碳化物。粘结相可以不仅包括钴,而且进一步包括另外的成分,其因此可以具体是钴基合金。还可能的是除了来自于硬材料相的钨之外,特别是铬,钼,钒和另外的金属例如存在于粘结相中。

[0018] 在另一发展中,粘结相占胶结硬材料的5-17重量%。粘结相的量可以有利地在每种情况中与要通过所述工具和加工参数来加工的材料相匹配。

[0019] 在另一发展中,粘结相包括钒,其比例是粘结相的6-16重量%。具体已经发现,具有这样的组成的胶结硬材料作为基底和所示硬材料涂层的组合特别适于切削加工特别是钛合金。

[0020] 在另一发展中,基底到硬材料涂层的界面没有 $\eta$ -相和基本上没有硼。在胶结硬材料(硬质合金)领域, $\eta$ -相特别是钴和钨的复杂碳化物,其具体在高度贫碳条件下形成,并且导致了胶结硬材料不期望的脆化。在基底外部区域中的含硼扩散区将同样对于层附着力和因此对于涂覆的工具的工作寿命具有不利影响。

[0021] 在另一发展中,在二硼化钛层上形成覆盖层。这样的覆盖层的形成会特别有利地允许简化识别工具的磨损状态。覆盖层可以优选是元素Ti,Zr,Hf中的至少一种的碳化物,氮化物,氧化物,碳氮化物,氮氧化物或者碳氮氧化物,以便不对涂覆的工具性能产生不利影响。

[0022] 在另一发展中,硼氮化钛过渡层整个中具有立方晶体结构。在这种情况下,可靠地防止了硼氮化钛过渡层中六方相的比例产生的层附着力劣化。整个中的立方晶体结构可以例如通过TEM(透射电镜)研究来可靠地证实,并且特别精细解析的检查能够通过例如同步加速器测量来进行。如何合适地进行这样的同步加速器测量描述在例如“X-ray nanodiffraction reveals strain and microstructure evolution in nanocrystalline thin films”,J.Keckes等人,Scripta Materialia 67(2012)748-751中。

[0023] 在另一发展中,二硼化钛层具有细粒微观结构,其的平均晶粒尺寸小于50nm。这样的细粒态的测定可以具体使用Bruker D8先进(Bruker D8 Advance)X射线衍射仪以锁定-耦合模式,在 $\theta$ - $2\theta$ 扫描中使用铜K $\alpha$ 辐射以平行束几何形状和 $0.02^\circ$ 步幅宽度和1.2秒计数时间在 $20^\circ$ - $80^\circ$ 的角度范围上进行。如本领域技术人员公知的,明确可测量的反射的半高宽是与平均晶粒尺寸相关的。为了测定具有平均晶粒尺寸小于50nm的二硼化钛层的颗粒细度,在仪器加宽校正后使用二硼化钛(101)反射的半高宽(FWHM),其必须是至少 $0.5^\circ$ ,优选 $0.5^\circ$ - $2^\circ$ 。通过半高宽测定平均晶粒尺寸在“The“state of the art”of the diffraction analysis of crystallite size and lattice strain”,E.Mittemeijer等人,Z.Kristallogr.223(2008)552-560中进行了综述。为此目的,可以使用商业软件包,例如实施例所述的来自于Bruker的Topas 4.2软件。这种极细粒性质产生了二硼化钛层特别光滑的表面,因此几乎不发生细屑附着到表面上,甚至在难以加工的材料,特别是钛合金,加工中也是如此。

[0024] 在另一发展中,硬材料涂层已经通过热解CVD方法来沉积。所述涂层可以特别是典型地在大约850°C-大约1050°C的温度范围内沉积。与例如在较低温度工作的PA-CVD(等离子体辅助CVD)沉积相比,热解CVD方法(化学气相沉积)所用的较高温度的优点是明显更好地形成层附着力。

[0025] 所述目标还通过使用权利要求17所述的用于切削加工钛合金和/或其他非铁合金的涂覆的工具来实现。

### 附图说明

[0026] 本发明另外的优点和有用的方面将借助于下面的工作实施例的说明以及参考附图来显示。

[0027] 附图显示了:

[0028] 图1:根据对比例的具有沉积在基底上的硬材料涂层的涂覆的工具的金相学抛光部分;

[0029] 图2:图1的涂覆的工具的金相学半球形抛光部分;

[0030] 图3:根据一种实施方式的涂覆的工具的金相学抛光部分;

[0031] 图4:根据实施方式的涂覆的工具的金相学半球形抛光部分;以及

[0032] 图5:根据实施方式的涂覆的工具的XRD衍射谱图。

### 具体实施方式

[0033] 下面将参考附图来详细描述一种实施方式。

[0034] 根据实施方式的涂覆的工具1设计为用于切削加工材料,特别是钛合金和/或其他非铁合金的切削工具。在下面的具体实施例中,涂覆的工具配置为可更换的切削嵌件的形式,其可以可更换地紧固到工具主要元件上。但是,还可能的是例如一体形成涂覆的工具,具有用于连接到工具夹头的夹紧部分,特别是例如形成为实心胶结硬材料工具。

[0035] 涂覆的工具1包括基底2和沉积在基底2上的多层硬材料涂层3。在所示的具体实施例中,基底2是胶结硬材料,其具有主要由碳化钨形成的硬材料相4和其中主成分是钴的粘结相5。粘结相5在具体实施例中是钴基合金,其在基底2中所占比例是5-17重量%。在一种特别优选的变化中,粘结相5是钴基合金,其不仅包括钴,而且至少包括比例是粘结相的6-16重量%的钨。

[0036] 硬材料涂层3具有多层结构,其中氮化钛层3a(它的层厚是0.1-2.0 $\mu\text{m}$ )是直接基底2上形成的,并且层厚0.3-1.5 $\mu\text{m}$ 是优选的。氮化钛层3a在已知的方式中具有立方晶体结构。基底2到硬材料涂层3的界面没有 $\eta$ 相和基本上没有硼。

[0037] 硼氮化钛过渡层3b(它的硼含量随着到氮化钛层3a的距离的增加而增加和它的氮含量相应地随着到氮化钛层3a的距离的增加而减少)是在氮化钛层3a上形成的。硼氮化钛过渡层3b的层厚是0.1-4.0 $\mu\text{m}$ ,并且层厚优选能够是0.2-2.0 $\mu\text{m}$ 。在具体工作实施例中,硼氮化钛过渡层3b的硼含量在多步骤中随着到氮化钛层3a距离的增加而逐步增加。硼氮化钛过渡层3b硼含量的这种逐步增加可以通过改变热解CVD方法中的工艺气体氛围而以简单的方式在硼氮化钛过渡层3b沉积过程中实现,这将会更加详细描述。硼氮化钛过渡层3b具有非常低的硼含量,其在实施方式中在与氮化钛层3a直接相邻的区域中明显小于5原子%。如上

所述,硼氮化钛过渡层3b的硼含量随着到氮化钛层3a的距离的增加而增加,但是在离氮化钛层3a最远的区域中硼含量不超过15原子%。除了硼含量特别优选的逐步增加(其可以在多个步骤中进行,例如2-16个步骤)之外,还可能的是例如提供硼氮化钛过渡层3b中的硼含量基本上连续增加。在这种情况下,硼氮化钛过渡层3b离氮化钛层3a最远的区域中的硼含量同样必须不超过15原子%来可靠地避免在硼氮化钛过渡层3b中形成六方相。硼氮化钛过渡层3b(即多晶硼氮化钛过渡层3b的微晶)因此整个中具有立方晶体结构,并且没有六方相,这可以通过TEM测量和同步加速器测量来证实。硼氮化钛过渡层3b的硬度范围是20-35GPa,其是通过纳米压痕使用金刚石制成的Berkovich测试仪在它的整个厚度上测量的。硬度测量是使用纳米压痕仪进行的,其具有金刚石制成的Berkovich测试仪。使用5mN的最大负荷来测量。Hysitron Triboindenter TI950在所示实施方式中用作测量仪器。

[0038] 极细粒二硼化钛层3c(其的平均晶体尺寸小于50nm)是在硼氮化钛过渡层3b远离氮化钛层3a的侧面上形成的。二硼化钛层3c的层厚在0.2-15.0 $\mu\text{m}$ 范围内。二硼化钛层3c优选的层厚可以在1.0-10.0 $\mu\text{m}$ 范围内。如氮化钛层3a和硼氮化钛过渡层3b的情况那样,二硼化钛层3c的层厚可以在热解CVD方法沉积过程中控制,特别是经由各自的涂覆时间来控制,并且所述层在它们的厚度方面能够以本身已知的方式稍微变化,例如这取决于用于涂覆的CVD反应器的位置等。由于它的非常细的晶粒结构和在热解CVD方法中850 $^{\circ}\text{C}$ -1050 $^{\circ}\text{C}$ 的温度的沉积条件,二硼化钛层3c具有在-2.5 $\pm$ 2GPa,优选-2.5 $\pm$ 1GPa范围内的残留应力,其可以以已知的方式通过X射线衍射使用 $\sin^2\psi$ 测量方法来测定。二硼化钛层3c的硬度大于40GPa,特别是40-50GPa的范围,其同样是通过纳米压痕使用金刚石制成的Berkovich测试仪如上所述测量的。二硼化钛层3c的硬度因此特别明显大于块状二硼化钛材料的大约38GPa的硬度。

[0039] 归因于硼氮化钛过渡层3b硼含量的限制,其防止在硼氮化钛过渡层3b中形成具有六方晶体结构的微晶,硬材料涂层3在从硼氮化钛过渡层3b到二硼化钛层3c的过渡中硼含量具有步幅变化(从硼氮化钛过渡层3b中的硼含量不大于15原子%到二硼化钛层3c中硼含量是大约66原子%)。归因于过渡处的这种步幅增加,从硼氮化钛过渡层3b到二硼化钛层3c的过渡也可以被认为是金相学半球形抛光部分中的界面,在其中硬材料涂层3是倾斜研磨的。

[0040] 在实施方式中,硬材料涂层3在基底2上的沉积是在商业热CVD反应器中在生产规模上在温度窗860 $^{\circ}\text{C}$ -920 $^{\circ}\text{C}$ 的沉积温度进行的。

[0041] 氮化钛层3a首先以0.3-1.5 $\mu\text{m}$ 的期望层厚以本身已知的方式在热解CVD方法中沉积到基底2上,并且层厚是经由涂覆时间来控制的。在下表中可以找到涂覆参数,其在下面的实施例中用于示例性的四级硼氮化钛过渡层3b,具有级3b.1,3b.2,3b.3和3b.4:所报告的数字对应于气态中的前体的量(体积%)。所用的温度和工艺压力同样报告在表1中。总气体流量和涂覆时间必须以已知的方式与涂覆设备的结构相匹配,来实现期望的层厚。

	H <sub>2</sub> [%]	Ar[%]	N <sub>2</sub> [%]	BCl <sub>3</sub> [%]	TiCl <sub>4</sub> [%]	T[°C]	P[mbar]
TiN(3a)	平衡	-	44	0	2	920	900
TiNB_1(3b.1)	平衡	-	44	0.08	1.27	880	900
[0042] TiNB_2(3b.2)	平衡	-	44	0.13	1.27	880	900
TiNB_3(3b.3)	平衡	-	44	0.17	1.27	880	900
TiNB_4(3b.4)	平衡	-	44	0.21	1.27	880	900
TiB <sub>2</sub> (3c)	平衡	80	-	1.62	0.80	860	900

[0043] 表1

[0044] 硼氮化钛过渡层3b是以逐步增加硼含量来沉积到前面沉积的氮化钛层3a上的。为了实现硼氮化钛过渡层3b的硼含量的逐步增加,流过反应器的BCl<sub>3</sub>的流量逐步增加,在具体的变例中,BCl<sub>3</sub>的流量以从初始的0.08体积%,经由0.13体积%的BCl<sub>3</sub>和0.17体积%的BCl<sub>3</sub>增加到最大值0.21体积%通过这种方式实现了硼氮化钛过渡层3b的最远区域的硼含量是大约14原子%。

[0045] 为了确定硼氮化钛过渡层3b中所需的硼含量此时可以实现良好的应力过渡,但是在硼氮化钛过渡层3b中仍然不产生六方相,进行了如下初步测试:逐步增加BCl<sub>3</sub>向反应器中的引入,在其中BCl<sub>3</sub>的量增加到明显较高的值,和随后通过GDOES深度剖面测量来测定在以此方式生产的硼氮化钛层各自区域中所达到的硼含量原子%。此外,通过TEM研究和SAED(选择区域电子衍射)检查了以此方式生产的硼氮化钛层各自区域的六方相的存在。在这些研究中,确定了六方相发生在硼含量高于15原子%的硼氮化钛层中,并且该六方相对于硬材料涂层的硬度和层附着力具有不利影响。

[0046] 实施例

[0047] 为了生产涂覆的工具1,将一种用于切削加工钛合金的可更换的切削嵌件用根据本发明的硬材料涂层3涂覆,如借助于图3和图4更详细描述。充当基底2的切削嵌件由市售胶结硬材料组成,其由本申请人生产,并且组成为10重量%的钴,1.5重量%的钨,平衡量的碳化钨,并且碳化钨晶粒的平均颗粒尺寸在1.3-2.5μm范围内。

[0048] 将层厚度0.7μm的氮化钛层3a首先沉积到这个基底2上。

[0049] 在这个氮化钛层3a顶部上,随后在大约880°C沉积大约0.8μm厚的硼氮化钛过渡层3b,其的硼含量随着到氮化钛层3a的距离的增加而逐步增加。硼氮化钛过渡层3b的硼含量是通过将到反应器的BCl<sub>3</sub>的流量以0.08体积%,经由0.13体积%和0.17体积%到0.21体积%来逐步改变而设定的,作为其结果,实现了硼氮化钛过渡层3b的硼含量的四级变化。选择各自的涂覆时间,以使得硼氮化钛过渡层3b的四级每个具有基本相同的厚度大约0.2μm。硼氮化钛过渡层3b的硬度是在它的厚度上从20GPa-35GPa稍微变化的。

[0050] 在硼氮化钛过渡层3b的顶部上,随后以大约3.2μm的层厚度沉积非常细的晶粒二硼化钛层3c。在图3中可以看到涂覆的工具1的抛光部分的1000×放大倍率的光学显微图像。硼氮化钛过渡层3b在各级中的硼含量是大约4原子%,大约8原子%,大约11原子%和最远级中是大约14原子%,其是通过GDOES测量来测定的。此外,基底2面朝硬材料涂层3的外区没有η-相和基本上没有硼。

[0051] 如同样在制造涂覆的工具1之后通过TEM测量和同步加速器测量详细检查那样,硼氮化钛过渡层3b没有六方相和仅仅能发现立方相。二硼化钛层3c中的残留应力是通过 $\sin^2\psi$ 测量方法测定的,并且在实施例中是 $-2026 \pm 130\text{MPa}$ 。二硼化钛层3c的硬度是44GPa。

[0052] 图4显示了根据实施例的涂覆的工具1的半球形抛光部分。可以看到层附着力是非常好的,并且硬材料涂层整体是非常均匀的。

[0053] 图5显示了根据实施例的涂覆的工具1的XRD(X射线衍射)谱图。测量是使用Bruker D8先进X射线衍射仪以锁定-耦合模式,在 $\theta-2\theta$ 扫描中使用铜 $K\alpha$ 辐射以平行束几何形状和 $0.02^\circ$ 步幅宽度和1.2秒计数时间在 $20^\circ-80^\circ$ 的角度范围上进行。硼化钛层3c具有非常细的颗粒的微观结构,平均晶粒尺寸明显低于50nm。在专门精制后,二硼化钛反射(101)的半高宽(FWHM)是 $0.8421^\circ$ 。

[0054] 对比例

[0055] 作为对比例,涂覆的工具101是通过用已知的硬材料涂层103涂覆对应于上述实施例的胶结硬材料基底102(碳化钨,10重量%的钴,1.5重量%的钨;碳化钨的平均颗粒尺寸1.3-2.5 $\mu\text{m}$ )来生产的。

[0056] 将层厚大约1.2 $\mu\text{m}$ 的氮化钛层103a首先以与上述实施例相同的方式在基底102上形成。随后在这个氮化钛层103上直接沉积层厚是大约3.3 $\mu\text{m}$ 的细粒二硼化钛层103c。

[0057] 在图1中可以看到根据这个实施例的涂覆的工具101的抛光部分的1000 $\times$ 放大倍率的光学显微图像。从图2的根据对比例的涂覆的工具101的半球形抛光部分可见,硬材料涂层103的层结构的均匀性明显低于对比例。如从半球形抛光部分生成过程中出现的分离的层裂可以看到,对比例的硬材料涂层103的层附着力也明显低于上述实施例的硬材料涂层3的层附着力。

[0058] 未来发展

[0059] 这应该是期望的,例如为了可以改进硬材料涂层3的磨损状态的识别,可以在二硼化钛层3c上形成另外的覆盖层。覆盖层可以具体是至少一种元素Ti,Zr,Hf的碳化物,氮化物,氧化物,碳氮化物,氮氧化物或者碳氮氧化物。

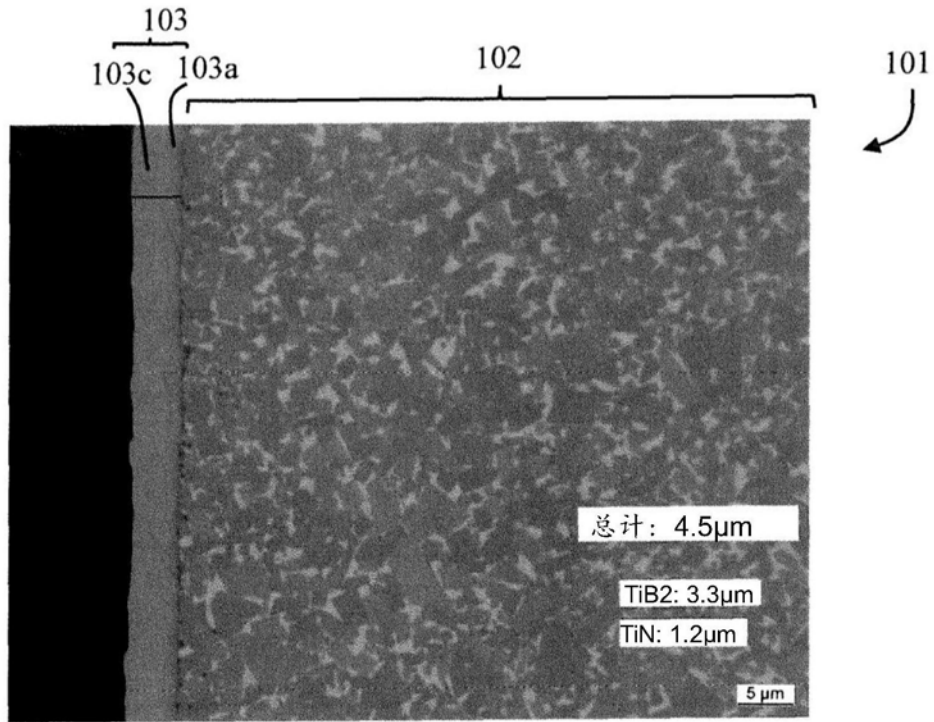


图1

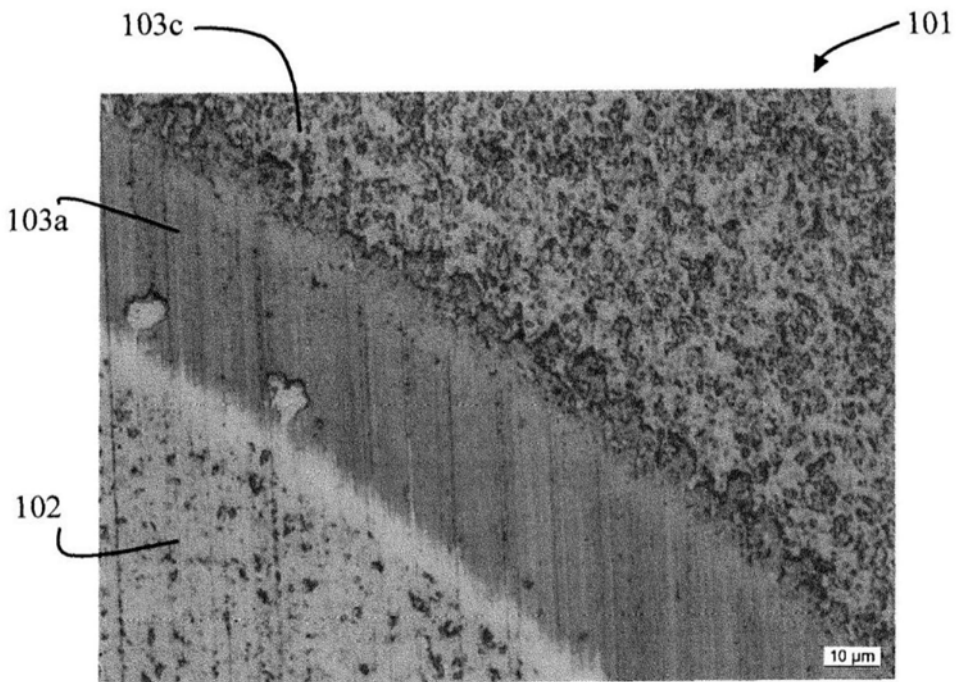


图2

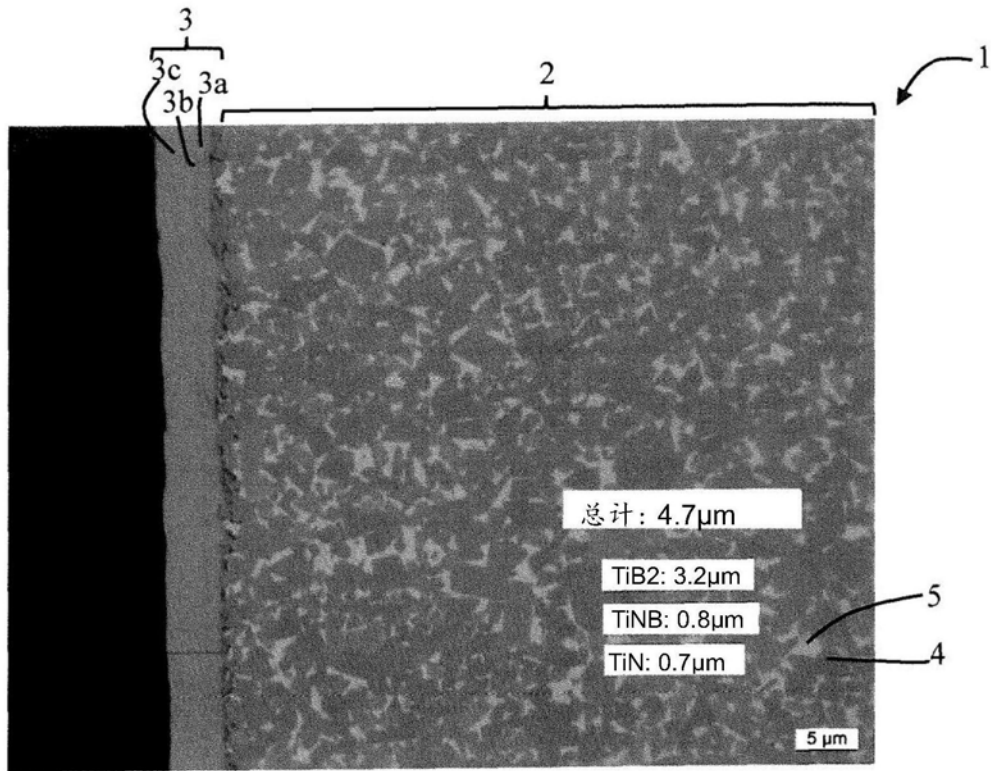


图3

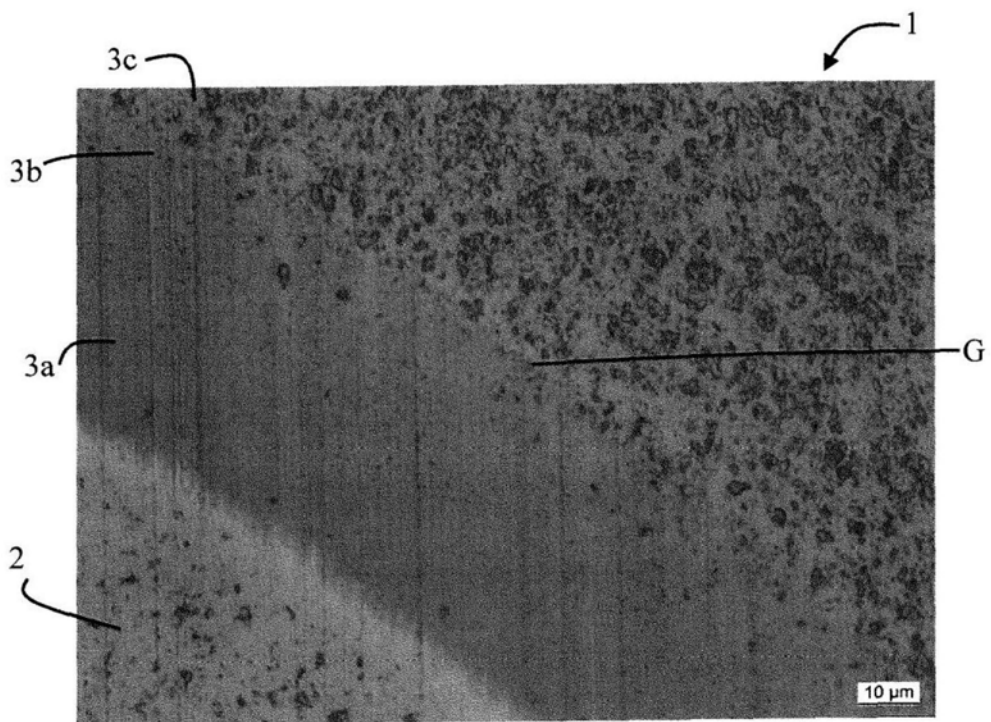


图4

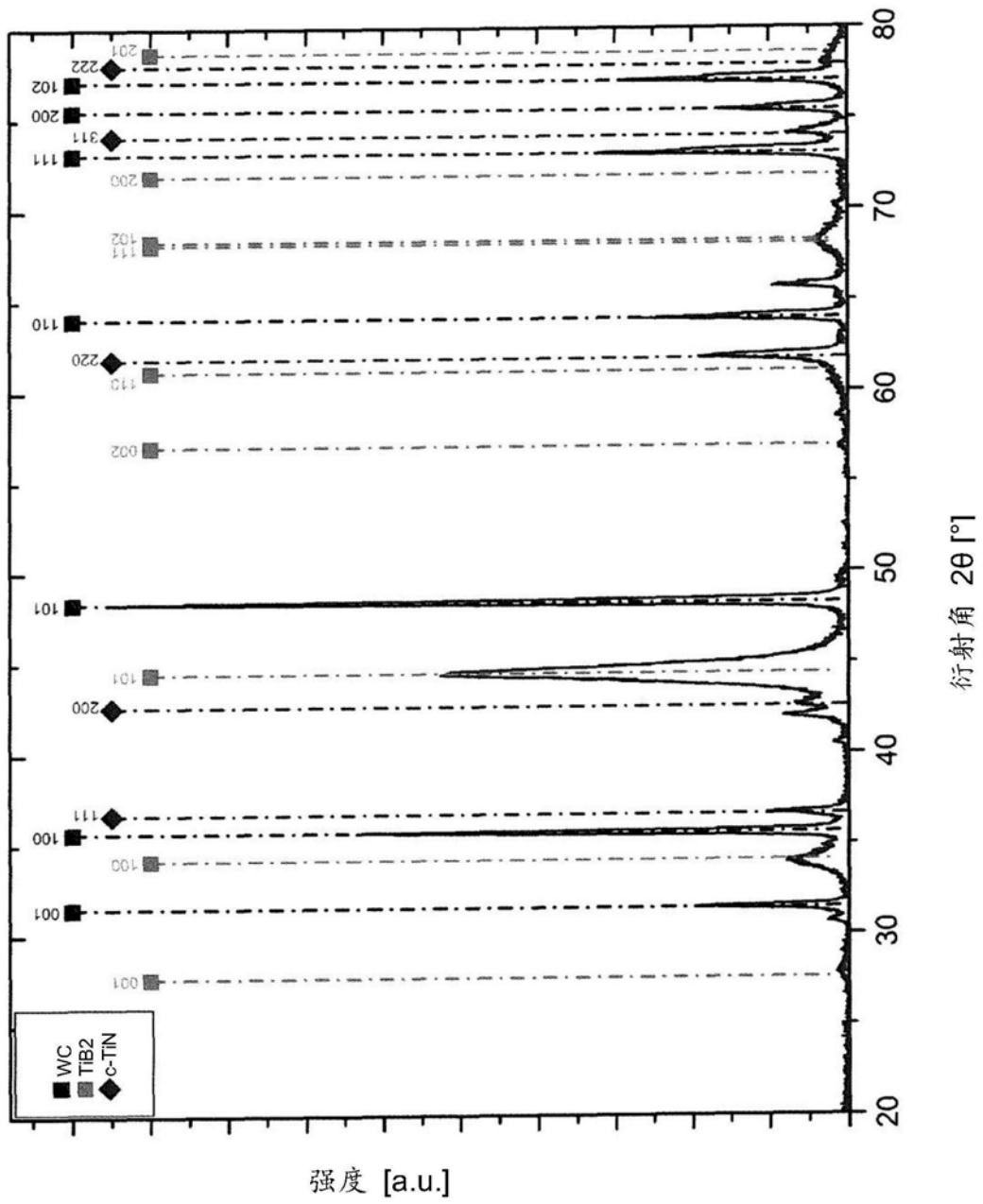


图5