[19]中华人民共和国专利局

[51]Int.Cl[6]
C23C 16/40

[12]发明专利说明书

[21] ZL 专利号 94119184.2

[45]授权公告日 1998 年 9 月 9 日

[11] 授权公告号 CN 1039727C

[22]申请日 94.12.22 [24]颁证日 98.6.13
[21]申请号 94119184.2
[30]优先权
[32]93.12.23[33]SE[31]9304283-6
[73]专利权人 桑德维克公司
地址 瑞典桑德维肯
[72]发明人 B·扬伯格
[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所
代理人 徐汝巽
[56]参考文献

US5123934	1992. 6. 1	B24B1/00
WO9217623	1992.10. 1	C23C16/40

审查员 00 00

权利要求书 2 页 说明书 9 页 附图页数 2 页

[54]发明名称 氧化铝涂层刀具

[57]摘要

本发明公开了一种带涂层的刀体，涂层包括一层或多种耐熔层，其中至少一层是在（110）方向有织构的 α-Al_2O_3 层。上述氧化铝层基本上没有冷却裂纹，包含长度为 2—8μm，长/宽比为 1—10，较好的是 3—7 的片状晶粒用来加工钢或铸铁材料时，本发明的涂层刀具与用现有技术生产的刀具相比具有更长的使用寿命。

权 利 要 求 书

1.具有<20μm 厚涂层的刀体，所述涂层包括至少一层厚度为 1 - 10μm 的氧化铝层，该氧化铝层基本上无冷却裂纹，所述刀体的热膨胀系数为 4 - 7 × $10^{-6}K^{-1}$，其特征在于上述氧化铝层由在（ 110 ）方向有织构的单相α - Al_2O_3 组成，其织构系数大于 1.5，织构系数定义如下

$$TC(hkl) = \frac{I(hkl)}{I_o(hkl)} \left\{ \frac{1}{n} \sum \frac{I(hkl)}{I_o(hkl)} \right\}^{-1}$$

其中

I(hkl) = 测得的(hkl)衍射峰强度

I_0(hkl) = ASTM 标准粉末样品衍射数据中的标准强度

n = 用于计算的衍射峰的数目，使用的(hkl)衍射峰有：（ 012 ）、（ 104 ）、（ 110 ）、（ 113 ）、（ 024 ）、（ 116 ），

所述氧化铝层包括长度为 2 - 8μm，长/宽比为 1 - 10 的片状晶粒。

2.根据权利要求 1 的刀体，其特征在于上述的氧化铝层为最外层。

3.根据权利要求 1 或 2 的刀体，其特征在于上述的氧化铝层与 $TiC_xN_yO_z$ 层接触。

4.根据权利要求 3 的刀体，其特征在于所说的 $TiC_xN_yO_z$ 层是涂层的最里层。

5.根据前述权利要求的任一项的刀体，其特征在于所说的刀体

是硬质合金、钛基碳氮化物或陶瓷的可转位刀具。

6.制备根据权利要求1的有织构的α－氧化铝涂层刀体的方法，是通过在高温下将刀体与含有一种或多种铝的卤化物、水解和/或氧化剂的氢气载运气体接触来涂覆的，其特征在于，在Al_2O_3成核之前，所用的H_2O或其它氧化性物质的总浓度低于5ppm，使CVD反应气氛的氧化势保持低的水平；控制反应气体以下面的顺序：CO_2、CO和$AlCl_3$进入反应器，使Al_2O_3的成核开始，在成核过程中，温度为约850－1100℃，在Al_2O_3涂层的生长过程中，向反应混合物加入含硫和氟的混合气。

说　明　书

氧化铝涂层刀具

本发明涉及用于成削加工（*chipforming machining*）的氧化铝涂层刀具。

在刀具上形成的化学气相沉积（*CVD*）氧化铝已经在工业中应用了15年以上。文献中对Al_2O_3和其它的耐熔材料的耐磨性能进行了广泛的研究。

人们已经使用了*CVD*技术来制备其它的金属氧化物、碳化物和氮化物涂层，其中金属是从元素周期表中第*IVB*、*VB*和*VIB*族的过渡金属中选择。已经发现许多这种化合物作为耐磨或保护涂层的应用，但是很少有象*TiC*、*TiN*和Al_2O_3那样引入注目。

许多年前就可从市场上买到涂覆不同类型的Al_2O_3涂层（如纯$K-Al_2O_3$、$K-Al_2O_3$和$\alpha-Al_2O_3$的混合物、以及粗晶粒的$\alpha-Al_2O_3$）的硬质合金刀具。Al_2O_3以几种不同的相（α、K、ν、β、θ等）结晶。两种经常出现在耐磨*CVD* Al_2O_3涂层中的相是热力学稳定的六方晶系的α相和亚稳的K相。通常，K相是晶粒尺寸在0.5—2.0μm范围内的细颗粒，并且经常表现柱状的涂层颗粒结构。此外，K

—Al_2O_3 涂层没有结晶缺陷，也没有微气孔或孔隙。

α—Al_2O_3 晶粒根据沉积条件通常具有较粗的晶粒尺寸(1—6μm)，在这种情况下气孔和结晶缺陷更加常见。

沉积在刀具上的 *CVD* 氧化铝涂层经常含有 α 相和 *K* 相。在工业用的刀具中，经常在涂覆 *TiC* 的硬质合金或陶瓷基体上再涂覆 Al_2O_3(参见美国专利 *No.* 3837896，现在重新授权美国专利 *No.* 29420)，因此在 *TiC* 表面 和 Al_2O_3 涂层之间的界面化学反应很重要。在本文中，应该将 *TiC* 层理解成含有化学式 $TiC_xN_yO_z$ 的层，其中 *TiC* 中的碳完全或部分地被氧和/或氮所取代。

在实践中，用氧化物涂覆硬质合金刀具以进一步提高他们的耐磨性是众所周知的，如在美国专利重新授权 *No.* 29420 和美国专利 4399168、4018631 和 4490191 中公开的。这些专利公开了氧化物涂层的刀体以及不同预处理(如 *TiC* 涂覆的硬质合金)是如何增强后续沉积的氧化物层的粘附力的。氧化铝涂覆的刀体进一步公开在美国专利 *No.* 3736107、5071696 和 5137774 中，其中 Al_2O_3 层包含 α、*K* 相。

美国专利 4619866 公开了一种利用金属卤化物的水解反应(在掺杂剂的作用下，掺杂剂选自由硫、硒、碲、磷、砷、锑、铋以及它们的混合物组成的一组)来制备快速生长的 Al_2O_3 层的方法。一些硫基的掺杂剂的实例是 H_2S、COS、CS_2、SF_6、SF_4、SO_2Cl 和 SO_2。在这些条件下，制备了基本上两相的 Al_2O_3(*α* 和 *K* 相)。得到的涂层由较小

的 K 相晶粒和较大的 α 相晶粒组成。这种方法可在涂层刀体上获得厚度分布更加均匀的涂层。

瑞典专利申请 9101953—9 公开了一种生长细晶粒 K 相氧化铝涂层的方法。

在瑞典专利申请 9203852—0 公开了一种获得细粒的、沿(012)方向织构的 $\alpha—Al_2O_3$ 涂层的方法。已经发现这种涂覆在硬质合金刀具上的特殊的 Al_2O_3 涂层对加工铸铁特别有用。

由于氧化铝和硬质合金基体之间的热膨胀系数不同，在氧化铝涂层上 经常出现冷却裂纹、这些裂纹形成一个相互连接的网络。(参见 *US*5123934 和图 4)。在用氧化铝涂层的刀具进行切削加工时，冷却裂纹扩展进入硬质合金基体引起刀具过早失效。冷却裂纹还引起整个涂层结构的点式剥落。

因此，本发明的目的是提供一种带有基本上没有冷却裂纹的氧化铝涂层的可转位刀具，它在加工钢，不锈钢和铸铁时有改进的切削性能。

本发明的另一个目的是在硬的基体或更好的是在上述的 $TiC_xN_yO_z$ 涂层上形成至少一层多晶物的单相 $\alpha—Al_2O_3$ 层，所述的单相 $\alpha—Al_2O_3$ 层是使用合适的成核和生长条件得到的，它有需要的显微结构和沿结晶(110)方向的织构，因而使 Al_2O_3 层的上述性质稳定化。

本发明提供了一种刀具，它包括一个硬质合金的刀体，在刀体上

沉积了一层耐磨涂层。该涂层包含一层或几层耐熔层，其中至少一层是基本没有冷却裂纹的(110)方向织构的多晶物α相 Al_2O_3 层。

图 1 和 图 3 是典型 Al_2O_3 涂层的放大 3000 倍的扫描电子显微(*SEM*) 俯视照片，其中图 1 是本发明的氧化铝涂层，图 3 是根据现有技术的氧化铝涂层。

图 2 和图 4 是 Al_2O_3 涂层放大 200 倍的扫描电子显微(*SEM*) 俯视照片。其中图 2 是根据本发明制得的 Al_2O_3 涂层，图 4 是根据现有技术制得的氧化铝涂层。

令人惊奇地，已知找到了一种生长具有特定显微结构和结晶织构的 $\alpha-Al_2O_3$ 涂层的方法，该方法不仅明显降低了冷却裂纹的数量，而且每个冷却裂纹的长度和宽度也明显减小。其中的冷却裂纹是彼此隔开的，并没有形成一个相互连接的网络(对比图 2 和图 4)。涂有这样 的 Al_2O_3 层的硬质合金刀具与现有技术的刀具相比在加工钢或铸铁时表现出更长的使用寿命，特别是当表面进一步用湿法喷砂抛光以后更是如此。

更具体地说，本发明涉及一种热膨胀系数在 $4-7\times10^{-6}K^{-1}$ 之间的涂层刀体，在刀体上形成$<20\mu m$ 厚的涂层，该涂层包括至少一层 $1-10\mu m$ 厚的基本没有冷却裂纹的氧化铝层。

优选地，上述刀体是一种硬质合金，钛基碳氮化物或陶瓷的可转位刀具。

优选地，本发明的 Al_2O_3 层具有在(110)方向上的择优晶体生

长取向，这是通过 X 射线射(XRD)测量来测定的。织构系数，TC 可以如下定义：

$$TC(hkl) = \frac{I(hkl)}{I_0(hkl)} \left\{ \frac{1}{n} \sum \frac{I(hkl)}{I_0(hkl)} \right\}^{-1}$$

其中

$I(hkl)$＝测得的(hkl)衍射峰强度

$I_0(hkl)$＝$ASTM$ 标准粉末样品衍射数据中的标准强度。

n＝用于计算的衍射峰的数目，使用的(hkl) 衍射峰有：(012)、(104)、(110)、(113)、(024)、(116)。

根据本发明，对(110)晶面的 TC 大于 1.5，较好地是大于 2.5，最好是大于 3.5。

Al_2O_3 晶粒的尺寸取决于所用的成核和生长条件。平均晶粒尺寸是从放大 5000 倍的 SEM 俯视照片来计算的。至少随机选取 10 个 Al_2O_3 晶粒并在俯视照片上测量它们的长度(L)和宽度(W)。它们的平 均长度 L 和平均宽度 W 代表实际的晶粒尺寸。对本发明的涂层，L/W 比为 1—10、较好的是 3—7，其中 $L=2-8\mu m$。

除了氧化铝层以外，涂层结构还包括 TiC 或相关的金属碳化物、氮化物、碳氮化物、氧碳化物和氧碳氮化物，其中的金属选自由元素周期表的第 IVB、VB 和 VIB 族的过渡金属组成的一组，B、Al 和 Si，和/或它们的混合物，$TiC_xN_yO_z$ 是优选的。

在一个优选实施方案中，根据本发明的氧化铝层最好是最外面

的一层，但是也可以在这层 Al_2O_3 层上面再沉积另外的一层或几层。

在另一个优选实施方案中，上述氧化铝层与 $TiC_xN_yO_z$ 层接触，这些 $TiC_xN_yO_z$ 层最好是涂层的最里层。

根据本发明，在 Al_2O_3 成核之前通过仔细控制 *CVD* 反应器气氛中的氧化势(*oxidation potential*)可获得织构的 Al_2O_3 涂层。H_2O 或其它氧化性物质的总的浓度最好小于 5*ppm*。然而，Al_2O_3 的成核是通过控制反应气体的顺序而开始的，即气体按照下面的顺序进入反应器：CO_2、CO 和 Al_2Cl_3，并且温度在从大约 850°—1100℃之间范围内，优选约 1000—1050℃。使用的成核条件确定了氧化铝晶型、氧化铝的晶粒尺寸，并且在某种程度上也确定了所需要的织构。为了获得需要的涂层显微结构，在沉积过程中，向反应混合物中加入含硫和氟的混合气，优选为 SF_6。一些其它的可能的添加剂是：H_2S+F_2、H_2S+HF、SF_4、CF_4+H_2S 等。然而，确切的条件在某种程度上取决于所用的设备。本领域熟练技术人员能够确定是否已经获得了需要的织构和涂层结构，并根据本说明书改变成核和沉积条件从而影响织构的程度和涂层结构(如果需要的话)。

实施例 1

A)在热膨胀系数为 $6.3\times10^{-6}K^{-1}$ 的硬质合金可转位刀具上涂覆 5.5*μm* 厚的 *TiCN* 层，该硬质合金的组成为 6.5% 的 *Co*、8.5% 的立方碳化物(*cubic carbide*)和剩余部分的 *WC*。在同一涂覆过程

的后续步骤，沉积了一层6.5μm厚的α—Al_2O_3层。在Al_2O_3成核之前，氢气运载气体中的氧化势（即水蒸汽浓度）必须控制在很低水平，小于5ppm。（参见美国专利No. 5071696）。

按给定的顺序，依次将包含CO_2、CO和$AlCl_3$的反应混合气加入氢气运载气体中。

在沉积Al_2O_3的第1步和第2步中，混合气和其它的工艺条件包括：

步骤	第1步	第2步
CO_2	4%	4%
$AlCl_3$	4%	4%
CO	2%	—
SF_6	—	0.2%
HCl	1%	4%
H_2	剩余的	剩余的
压强	55mbar	100mbar
温度	1000℃	1030℃
耗费时间	1hr	5.5hr

XRD分析表明，在单一的α相Al_2O_3涂层的(110)晶面的织构系数TC(110)为4.5。

SEM研究表明，基本没有裂纹的α—Al_2O_3涂层由平均粒度$L=3.5\mu m$和$W=0.7\mu m$的片状晶粒组成。然而，也出现很少量的裂

纹，其裂纹宽度大约为 0.01μm，而平均长度大约为 20μm。

B)在 A)中的硬质合金基体上按 A)中的方法涂覆一层 TiCN (5.5μm)层和 Al_2O_3(6.5μm)层，只是 Al_2O_3 涂层是按照现有技术涂覆的，得到粗的 α 相晶粒和细的 $K-Al_2O_3$ 晶粒的混合物的涂层。这层涂层的典型裂纹的平均裂纹长度为 100μm 而裂纹宽度约 0.05μm。

为了抛光涂层表面，用 150 目 Al_2O_3 粉末对从 A)和 B)得到的可转位涂层刀具进行湿法喷砂。

根据在加工球墨铸铁(*AISI*60—40—18，*DIN GGG*40)时刀具的刀刃和前倾面的崩裂来测试可转位刀具。加工工件的形状使得在每转中切削刃中断两次。

切削参数：

速率＝150m/min

切深＝2.0mm

进给量＝0.1mm/转

可转位刀片沿整个工件表面切削一次。

测试结果列于下表，用切削过程中刀刃的崩裂比例，以及崩裂的前倾面占与工件接触的前倾面整个面积的比例来表示。

	崩裂	
	刀刃	前倾面
A)单相/织构的 $\alpha-Al_2O_3$	0	0(本发明刀具)
B)$\alpha+K$ Al_2O_3	45	8

实施例 2

根据加工合金钢(*AISI*1518,*W*—*no.* 10580)时刀具崩刃情况来测试由 *A*)和 *B*)制备的可转位刀具。被加工工件的形状使得在每转中切削刃中断三次。

切削参数

速率=130—220*m*/*min*

切深=2*mm*

进给量=0.2*mm*/转

可转位刀具沿整个加工工件的表面切削一次。

结果列于下面,是用切削时刀刃的崩裂百分数来表示的。

	崩裂(%)
	刀刃
D)单相/织构的 $\alpha-Al_2O_3$	0(本发明的刀具)
E)$\alpha+K$ Al_2O_3	35

说　明　书　附　图

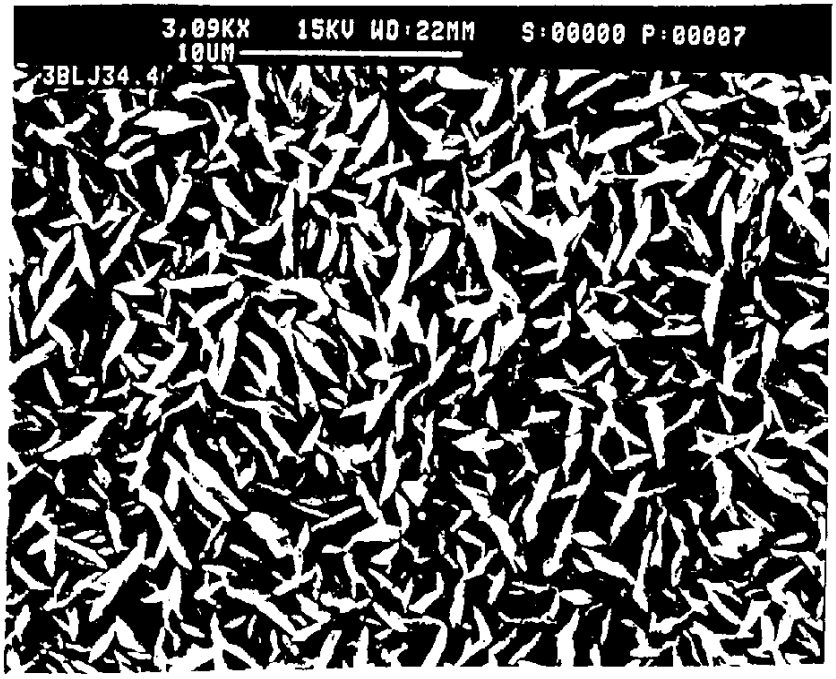

3,09KX 15KV WD:22MM S:00000 P:00007
10UM
3BLJ34.4

图　1

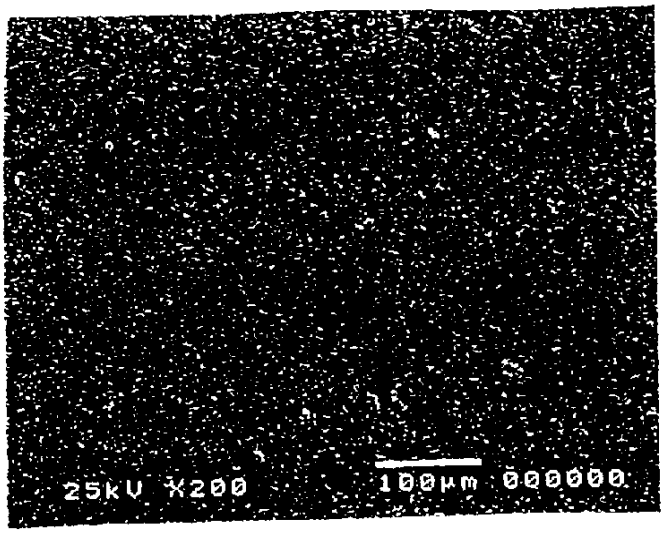

25kV X200
100μm 000000

图　2

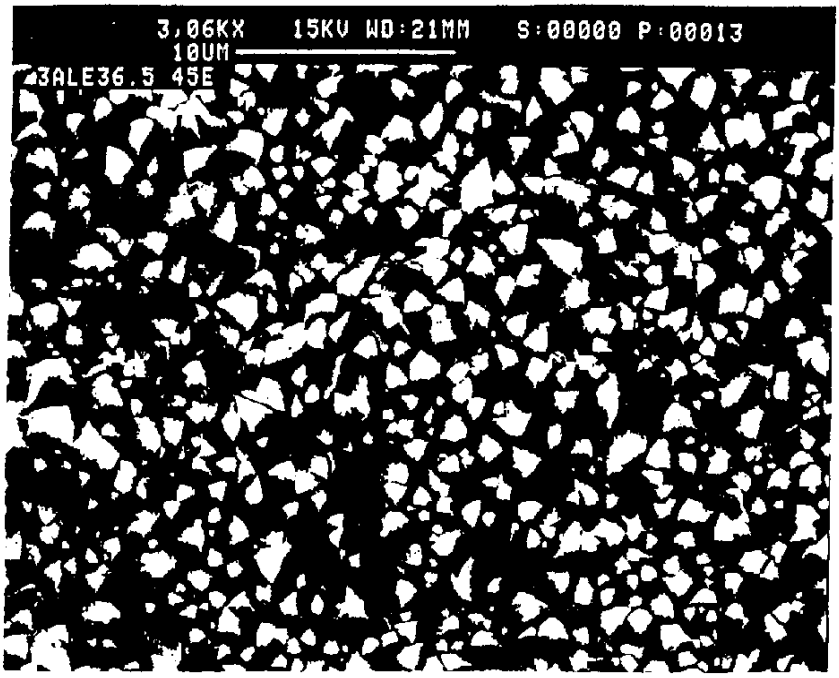

3,06KX 15KV WD:21MM S:00000 P:00013
10UM
3ALE36.5 45E

图 3

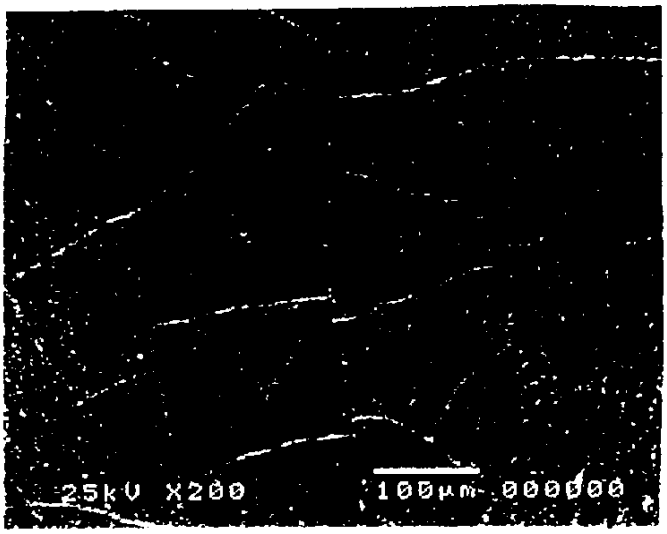

25kV X200
100μm 000000

图 4