

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

B32B 27/14

C23C 28/04



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 99125923.8

[45] 授权公告日 2003 年 11 月 5 日

[11] 授权公告号 CN 1126659C

[22] 申请日 1999.12.9 [21] 申请号 99125923.8

[30] 优先权

[32] 1998.12.9 [33] US [31] 09/207,687

[71] 专利权人 塞科机床公司

地址 瑞典法格什塔

[72] 发明人 萨卡里·鲁皮

审查员 周勇毅

[74] 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

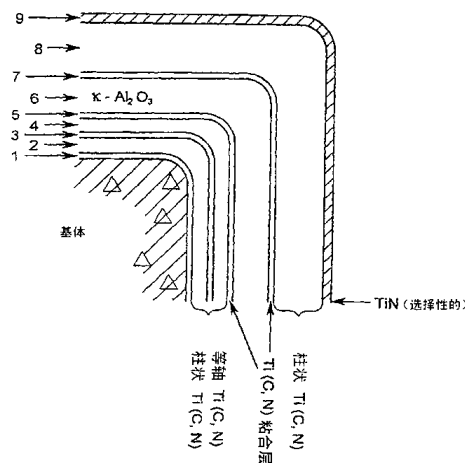
代理人 于辉

权利要求书 2 页 说明书 9 页 附图 4 页

[54] 发明名称 用于加工钢材的改进的硬质合金体

[57] 摘要

本发明提供了一种经改进的、用于切削钢材的、带涂层的硬质合金镶嵌件。该镶嵌件在基体和 $\kappa - \text{Al}_2\text{O}_3$ 涂层之间有多层 TiCN 层。最内部的 TiCN 层由大的柱状晶粒组成，而最外部的由小的等轴晶粒组成。在 $\kappa - \text{Al}_2\text{O}_3$ 之上加有另一层柱状 Ti(C, N) 层。



ISSN 1008-4274

1、一种带涂层的硬质合金体，包括硬质合金基体；多层的Ti(C,N)中间层，其中Ti(C,N)中间层包括第一柱状晶粒Ti(C,N)内层和第二等轴晶粒Ti(C,N)外层，所述的内层比所述的外层更靠近所述的硬质合金基体；Al₂O₃层和在Al₂O₃上面的另一层柱状晶粒Ti(C,N)层。

2、权利要求1的带涂层硬质合金体，其中在第一和第二Ti(C,N)层之间有一TiN层。

3、权利要求1的带涂层硬质合金体，其中Ti(C,N)中间层的总厚度为2-4μm。

4、权利要求3的带涂层硬质合金体，其中柱状层的厚度为1μm到Ti(C,N)中间层总厚度的90%。

5、权利要求1的带涂层硬质合金体，其中在Ti(C,N)层和Al₂O₃层之间有一(TiAl)(CO)层。

6、权利要求5的带涂层硬质合金体，其中(TiAl)(CO)层的厚度为0.5-3μm。

7、权利要求1的带涂层硬质合金体，其中的Al₂O₃层厚度为2-4μm。

8、权利要求2的带涂层硬质合金体，其中在TiCN层和Al₂O₃层之间有一(TiAl)(CO)层。

9、权利要求1的带涂层硬质合金体，其中的Al₂O₃是κ-Al₂O₃。

10、权利要求9的带涂层硬质合金体，其中介于Ti(C,N)和κ-Al₂O₃之间的(TiAl)(CO)层的厚度是0.5-3μm，介于κ-Al₂O₃和Ti(C,N)之间的(TiAl)(CO)层的厚度为2-8μm。

11、权利要求2的带涂层硬质合金体，其中在最外的TiCN层上有一TiN层。

12、权利要求12的带涂层硬质合金体，其中TiN层厚度为约1μm

或更薄。

13、权利要求 1 的带涂层硬质合金体，其中每一柱状晶粒 TiCN 层的晶粒宽度为涂层厚度的 0.1-0.5 倍，长度是涂层厚度的 0.5-0.8 倍。

14、权利要求 13 的带涂层硬质合金体，其中涂层厚度为 2-8 μm 。

15、权利要求 13 的带涂层硬质合金体，其中等轴晶粒 TiCN 的晶粒粒径为 0.2-1.0 μm 。

16、一种带涂层的硬质合金体，包括其上顺序排列有一系列涂层的硬质合金基体，所述涂层的顺序从基体开始为：

(a) 选自 TiC、TiN 和 Ti(C,N)的、厚度不大于 1 μm 的粘合层；

(b) 多层 TiCN 层，包括第一柱状晶粒 Ti(C,N)内层，晶粒的大小为：所述晶粒的宽度为涂层厚度的 0.1-0.15 倍，所述晶粒的长度为涂层厚度的 0.5-0.8 倍，和第二等轴晶粒外层，晶粒大小为 0.2-1.0 μm ，Ti(C,N)层的总厚度为 5-10 μm ；

(c) 厚度为 0.5-3 μm 的(TiAl)(CO)层；

(d) 厚度为 2-4 μm 的 κ -Al₂O₃ 层；

(e) 厚度为 2-4 μm 的(TiAl)(CO)层；

(f) 柱状晶粒 Ti(C,N)层，晶粒大小为：所述晶粒的宽度是涂层厚度的 0.1-0.5 倍，长度是涂层厚度的 0.5-0.8 倍，该涂层的厚度为 2-8 μm ；
和

(g) 厚度为约 1 μm 或更薄的 TiN 外层。

17、用带涂层的硬质合金镶嵌件切削钢材的方法，其改进之处包括用权利要求 1 的带涂层的硬质合金体作为镶嵌件。

用于加工钢材的改进的硬质合金体

当用带涂层的硬质合金镶嵌件车削多种低碳钢、中碳钢或低合金钢时, Al_2O_3 不是最好的涂层材料。本文作者研究了不同涂层材料的性能, 例如在切削铁素体珠光体钢(S. Rупpi, Internal Report)和经 Ca 处理和不经 Ca 处理的马氏体淬火和回火钢时的性能, (S. Rупpi 等人, “TiC, TiCN, TiN 和 Al_2O_3 涂层在普通和 Ca 处理钢的车削加工中的耐磨特性”, International Journal of Refractory Metals & Hard Materials, 即将出版)。在用带有不同涂层的硬质合金镶嵌件切削这些工件原料时, Al_2O_3 层的性能可以说是最差的涂层材料。还注意到尽管 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 在铸铁中要好一些, 但它在钢中的耐磨性能并不比 $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$ 好。但应指出对于缺口磨损来说 Al_2O_3 与 TiN 一起被用于最好的涂层材料中。使用中 $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$ 在侧面上要硬一些(在此它不转变为 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$)。在斜面上, 它会较快地转变为 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, 于是在斜面上表现出与 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相同的性能。而且 $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的传导率低于 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。事实上, $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的热传导率是 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的 1/3(D.G. Gahill 等人, “ $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 耐磨涂层的热传导率”, Journal of Applied Physics, vol. 83, no.11, 1998 年 6 月 1 日)。这意味着 $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相可以用作有效的隔热层。在这方面它比 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 要优选。这对高温下的钢材切削是很重要的, 通常在这些应用中降低进入基体中的温度是很重要的。随之而来的是基体的塑性变形降低。在钢材中 Al_2O_3 层必须被保护起来以免磨损, 即在其上面沉积一层较厚的涂层例如 TiCN 层, 它被发现是钢材中最好的涂层材料。此外, $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$ 上的涂层必须在比普通 CVD 的温度低的温度下沉积, 以便避免亚稳态 $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相变化为 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。已知从 κ 到 α 的变化对温度是非常敏感的。参见, 例如 S. Vuorinen 等

人,“化学蒸汽沉积的 κ - Al_2O_3 的相变化”,“固体薄膜”,214(1992),132-143 页中的图 5。

在 US 5137774 中揭示了用 α - Al_2O_3 作为硬质合金镶嵌件上的涂层,在车削铸铁时与 κ - Al_2O_3 相比性能有所改进。此外,在 US 5635247 和 5700569 和 US 申请序号 08/962683(代理人案卷号: 024444-370) 中,描述了多种涂覆 Al_2O_3 的硬质合金镶嵌件,其中 Al_2O_3 沉积在 Ti(C,N)层或多层上。但是在本发明人所做的试验中,当用硬质合金镶嵌件车削铸铁时, α - Al_2O_3 层与下面的 TiCN 层的粘附以及 TiCN 层与硬质合金基体的粘附经常不能令人满意。由于刃口碎屑导致磨损加速,因而该涂层是失败的。

从这些试验中,本发明人已经确定出刃口碎屑的主要原因为基体-涂层间的粘附以及 TiCN 和 α - Al_2O_3 之间的粘附脆弱。

Vuorinen 等人在“TiC/硬质合金界面的微观结构和结晶的 TEM 研究”(硬质材料科学,1983,433-447 页)中,对有 $6\mu\text{m}$ 厚 CVD 沉积的 TiC 层的 TiC-硬质合金界面作了研究。用透射式电子显微镜(TEM)发现 TiC 层由两个区域组成。靠近基体、延伸厚度为 $1.5\text{-}2\mu\text{m}$ 的是一层微细的等轴 TiC 晶粒层。其上是一层较大晶粒(典型地为 $2\text{-}4\mu\text{m}$)的 TiC 层。

在“固体薄膜”,232(1993),73-82 页登载的 Vuorinen 等人的另一项研究,题目为“硬质合金上化学蒸汽沉积的碳化钛的界面特征”中,TiC 涂层在渗碳条件下 CVD-沉积在硬质合金基体上。在没有 η -碳化物的情况下,发现 TiC 成核并在 $\{0001\}$ -和 $\{1010\}$ -WC 面上外延生长。

该研究在继续进行,以便改进用以切削钢材的硬质合金的涂层。

本发明的目的是避免或减轻现有技术的缺陷。

本发明进一步的目的是提供一种改进的、用来切削钢材的、带涂层的硬质合金镶嵌件。

本发明的一个方面是一种带涂层的硬质合金体,包括硬质合金基体、多层 Ti(C,N)中间层,其中 Ti(C,N)中间层包括第一柱状晶粒 Ti(C,N)内层和第二 Ti(C,N)外层, Al₂O₃ 层和在 Al₂O₃ 层上面的另一层柱状晶粒 Ti(C,N)层。

本发明的另一方面是一种带涂层的硬质合金体,包括其上顺序排列有一系列涂层的硬质合金基体,所述涂层从基体开始顺序为:

- (a) 选自 TiC、TiN 和 Ti(C,N)的、厚度不大于 1 μ m 的粘合层;
- (b) 多层 TiCN 层,包括第一柱状晶粒 Ti(C,N)内层,晶粒的大小为所述晶粒的宽度为涂层厚度的 0.1-0.15 倍,所述晶粒的长度为涂层厚度的 0.5-0.8 倍,和第二等轴晶粒外层,晶粒大小为 0.2-1.0 μ m, Ti(C,N)层的总厚度为 5-10 μ m;
- (c) 厚度为约 0.5-3 μ m 的(TiAl)(CO)层;
- (d) 厚度为约 2-4 μ m 的 κ -Al₂O₃ 层;
- (e) 厚度为约 2-4 μ m 的(TiAl)(CO)层;
- (f) 柱状晶粒 Ti(C,N)层,晶粒大小为所述晶粒的宽度是涂层厚度的 0.1-0.5 倍,长度是涂层厚度的 0.5-0.8 倍,该层厚度为 2-8 μ m; 和
- (g) 厚度为约 1 μ m 或更薄的 TiN 外层。

图 1 是本发明带涂层的硬质合金镶嵌件的一个角的截面示意图。

图 2、3、4 和 5 分别是两个对比镶嵌件在切削 2 和 9 分钟后的 SEM 照片。

图 6 和 7 分别是本发明镶嵌件和对比镶嵌件在车削 12 和 6 分钟之后的 SEM 照片。

硬质合金中主要的相是 WC 和富 Co 的粘合剂相。可以选择性地加入第三相—立方体过渡金属碳化物相(Ti, Ta, Nb, W, C), 通常称之

为 γ 相，以便改进直接 WC-Co 合金的耐磨性。在许多工业用硬质合金中 WC 是主要的成分。WC 具有简单的六角晶体结构，每个单元两个原子：W 在(0,0,0)，C 在(2/3,1/3,1/2)。

作为液相烧结的结果，WC 的基本平衡形式为由三个{1010}和两个{1000}面限制的三角形晶粒。于是基体-涂层的界面由以下界面组成：

涂层-WC

涂层-Co

涂层- γ (当有的时候)

涂层- η (当形成的时候)

内部 TEM 观察显示出 TiCN 和 TiN 涂层在 WC 晶粒界面上外延生长，正如也可以使用的 TiC 一样。如此形成的外延生长的涂层-WC 之间的界面成为主要的，对第一涂层与硬质合金基体的良好粘附起作用。当涂覆操作之前对基体进行了化学清洗时尤其是这样。但由于 η 相反应可逆，如下所述，这一情形较为复杂。

相对于合金的 C 含量来说，WC-Co 硬质合金的两相区(或 WC-Co- γ 的三相区)非常窄，C-含量的微小变化会导致形成三相区合金(或 WC-Co- γ 四相区合金)，C 含量降低时形成 η -碳化物。参见，例如，上述“固体薄膜”文献第 74 页图 1。当用常规 CVD 技术涂覆 Ti(C 和/或 N)涂层时，形成 TiC、TiCN 或 TiN(低压下)的碳部分得自于基体，从而使基体脱碳。于是基体的外部转变成 η -相的 $M_{12}C$ 型。至少是在带涂层镶嵌件的刃口经常形成此 η -相(即使是非常薄的)(在脱碳程度最高时表面-体积比最高)。

要强调的是此 η -相反应是可逆的，特别在比较薄和涂覆在碳含量较高的基体上的时候。在退火过程中，此 η -相将转变回富 Co 合金和 WC。由上可知，这一情况在切削的刃口非常显著。

根据现有技术，对于钢材来说优选使用厚度为 4-8 μm 的 Al_2O_3 涂

层。 Al_2O_3 涂层施加于 TiCN 层之上。在 Al_2O_3 层沉积的过程中，基体-TiCN 界面经受长达 6 小时的热处理。在 Al_2O_3 层沉积的过程中，在基体-涂层界面上将发生可逆的 η -碳化物反应，使 TiCN 层和硬质合金基体之间形成一层富 Co 层。当 η -相的形成被限于靠近基体表面的区域时尤其是这样，如同采用现代 CVD 法的情况。结果，外延的 TiCN-WC 界面将被涂层-Co 界面代替，使得粘附程度下降。

为了避免这一情况，第一 TiCN 层必须在基体不脱碳的情况下沉积。这一涂层是用 CH_3CN 和 CH_4 气作为前体沉积的。结果形成具有柱状结构的涂层。柱状晶粒的宽度为涂层厚度的 0.1-0.5 倍(就是说，一般宽度为 0.1-0.5 μm)，长度为涂层厚度的 0.5-0.8 倍(就是说，一般长度为 0.5-2.9 μm)。为了使外延界面量最佳并确保在界面处有良好的粘附，操作应开始于不用 CH_3CN 沉积第一层 TiCN、TiC 或 TiN 层，过程要非常短，形成厚度不大于 1 μm ，优选不大于 0.5 μm 的层。钨将扩散到此界面层。这一内部扩散降低了涂层-WC 界面的不适合，对良好粘附来说是重要的。

但即使在加粘合层的情况下，所得的柱状 TiCN 层与 Al_2O_3 层的粘附也不理想。为了改进粘附状况，在柱状 TiCN 晶粒涂层的上面加上一层由等轴晶粒组成的 CVD TiCN 层。等轴晶粒的粒径为 0.2-1.0 μm 。在此等轴晶粒层上面可以成功地加上一层粘合层使粘结情况明显改进。整个 TiCN 层由柱状和等轴晶粒的 TiCN 层组成，厚度为 5-10 μm ，优选 2-4 μm 。

粘合层是含有 Al 的 Ti(CO)立方体层。重要的是控制该粘合层，使粘合层- Al_2O_3 界面处获得晶须状的形态。此层的正确化学和微观构造是通过调节前体的 TiCl_4 和 AlCl_3 的量来控制的。在正确的比例下，晶须生长，粘合层中可发现多达 10% 的 Al。

在粘合层上面， κ - Al_2O_3 层的厚度为约 2-4 μm ，优选约 3 μm 。 κ - Al_2O_3 层被用作隔热层以免热量进入基体。 κ - Al_2O_3 由在其上沉积

的 TiCN 层保护。 κ -Al₂O₃ 是用诸如 US 5635247 中公开的常规技术沉积的。

另一层如上所述的立方体(TiAl)(CO)粘合层可以加在 κ -Al₂O₃ 层上面。

然后，加上一层柱状晶粒 TiCN 层，柱状晶粒的长度和宽度如上所述。

选择性地，可以加上一厚层 TiN 作为最外层。

可以如下(图 1)制备一个最佳的钢材涂层：

1、由直接沉积在化学清洗过的、突出的 WC 晶粒占优势的基体上的 TiC、TiCN 或 TiN 组成的 CVD 粘合层 1。此种基体也可以通过改性烧结法获得。该层的特征是 W 在该层中发生扩散和外延涂层-WC 的界面。外延的方向关系如下：

在 {0001}_{WC} 面：

(111)_{TiCN}//(0001)_{WC}； [110]_{TiCN}//[1120]_{WC}

在 {1010}_{WC} 面：

(001)_{TiCN}//(1010)_{WC}； [110]_{TiCN}//[0001]_{WC}

外延界面决定了基体—涂层界面间的良好粘附，这在车削/铣削钢材时特别重要。

厚度：最大 1 μ m，优选 0.5 μ m。

2、由柱状晶体组成的 CVD TiCN 涂层 2。这一层用 CH₃CN 和 CH₄ 作为前体来沉积。基体的脱碳被避免了，没有 η -碳化物形成，并且排除了可逆 η -碳化物反应的可能性。

3、选择性的 TiN 层 3。

4、由等轴结晶组成的 CVD TiCN 层 4，沉积在由柱状结晶组成的 MTCVD 层上面。

层 2 和 4 的总厚度为 2-4 μ m，优选 3 μ m。柱状 TiCN 层的厚度为 1 μ m 到 TiCN 层(层 2 和 4)总厚度的 90%，根据基体的碳含量而定。

5、由立方体(TiAl)(CO)组成的粘合层 5。厚度为 0.5-3.0 μm ，优选 1.5 μm 。

6、厚度为 2-4 μm ，优选 3 μm 的 $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$ 涂层 6。 $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$ 层在这里用作隔热层以免热量进入基体。 $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$ 由沉积在其上面的 TiCN 层保护。

7、类似于步骤 5 的(TiAl)(CO)粘合层 7。

8、由柱状结晶组成的 CVD TiCN 层 8，通过粘合层沉积在 $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$ 上。厚度 2-8 μm ，优选 4-6 μm 。

9、厚度 $\leq 1\mu\text{m}$ 的 TiN 层 9。

下面结合实施例进一步描述本发明。但应理解实施例仅是例子，本发明并不限于实施例的具体细节。

实施例 1(对比)

沉积两个试样。在此情况下，试样只有单一的 $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 MTCVD TiCN 层。沉积 $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$ 层时在 Al_2O_3 层和基体之间有一薄层 TiCN 中间层。此层小于 1 μm 。涂层的总厚度为 7 μm 。

涂层 No.1: MTCVD TiCN, 厚度 7 μm

涂层 No.2: $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$, 厚度 7 μm (+<1 μm TiCN)

操作: 车削

材料: SS1672 钢

切削速度: 200m/min

切削深度: 3.0 mm

进料速度: 0.3mm/转

镶嵌件几何形状: SNUN 120408

未使用冷却剂

在 2、5、7、10 和 15(Al_2O_3 13)分钟后用 SEM 观察镶嵌件的切削刃口。图 3、4、5 和 6 分别是镶嵌件 1 和 2 在切削 2 和 9 分钟后的

SEM 显微图。

侧面上的 Al_2O_3 在车削仅仅 2 分钟后就开始磨损, 见图 4。TiCN 层表现出非常好的侧面耐磨性能, 见图 3。从焊口磨损方面看 Al_2O_3 也是最差的涂层材料, 尽管它通常被认为是在这方面最好的涂层材料。 Al_2O_3 层在 9 分钟后表现出较大的焊口磨损, 见图 5。在相同的切削时间后 TiCN 涂层仅有非常有限的焊口磨损, 图 6。即 Al_2O_3 层仅能使用 13 分钟, 而涂 TiCN 的镶嵌件可以使用 15 分钟以上。

应注意在缺口磨损方面, Al_2O_3 优于 TiCN 层。

从上面说明必须清楚的是, 因其耐磨性能(焊口磨损/侧面磨损), 不应当将 Al_2O_3 层用于钢材。但 Al_2O_3 可用在多层涂层结构中, 因为其导热率低和耐缺口磨损性好。为了使用, 在钢中必须用较厚的, 例如优选 TiCN 层将 Al_2O_3 涂层保护起来, 下面的实施例有所例证。

实施例 2

沉积两个相同厚度的试样:

涂层 No.1:

1、TiCN 中间层, 厚度 $2\mu\text{m}$, 具有第一柱状晶粒层, 晶粒宽度 $0.25\mu\text{m}$, 长度 $1.1\mu\text{m}$, 及第二等轴晶粒层, 晶粒粒径 $0.5\mu\text{m}$, 柱状晶粒区的厚度为 $1.8\mu\text{m}$

2、粘合层

3、 $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$ 层, 厚度 $4\mu\text{m}$

4、粘合层

5、沉积在 $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$ 层上面、厚度为 $4\mu\text{m}$ 的 MTCVD 层, 由柱状晶粒组成, 晶粒长度为 $2.4\mu\text{m}$, 宽度为 $0.6\mu\text{m}$ 。沉积温度为 850°C , $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的相转化被避免了。

涂层 No.2 (对比)

1、TiCN 层, 厚度 $10\mu\text{m}$, 晶粒长度 $4.5\mu\text{m}$, 宽度 $0.9\mu\text{m}$, 柱状晶粒区的厚度为 $6\mu\text{m}$ 。

在马氏体淬火和回火钢上进行切削试验。

操作: 车削
 材料: 42 CrMo4
 切削速度: 260m/min
 切削深度: 3.0 mm
 进料速度: 0.3 mm/转
 镶嵌件几何形状: SNUN 120408
 未使用冷却剂

涂层	寿命	寿命标准
No. 1	15	焊口磨损/侧面磨损
No. 2	6	塑性变形

图 6 和图 7 分别是镶嵌件 1 和 2 在车削 12 和 6 分钟后的 SEM 照片。值得注意镶嵌件 No.2 几乎没有任何焊口磨损, 但因塑性变形, 导致侧面磨损严重, 见图 6。镶嵌件 No.1 在长得多的切削时间后有较小的塑性变形, 见图 7。12 分钟后, 焊口和侧面磨损穿透 TiCN 层, 其后, 它下面的氧化层非常迅速地磨损, 其寿命为约 15 分钟。

作为原则, 前文说明书已经描述了本发明的优选实施方案和模式。但本发明在这里试图被保护的并不限于所公开的具体形式, 因为这些应被看作是举例说明而不是限制。在不偏离本发明精神的情况下本领域技术人员可以进行改变。

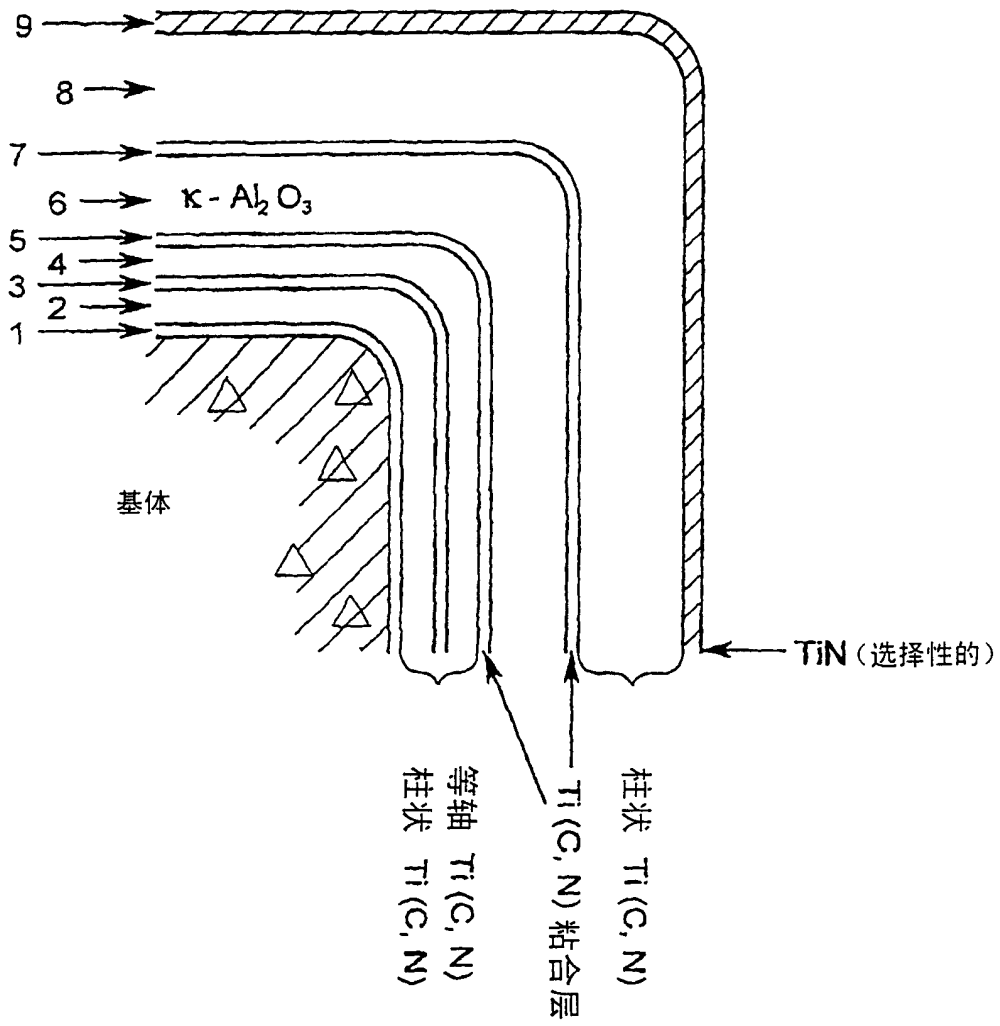


图1

涂层NO. 1, 车削2分钟后的Ti(C,N)

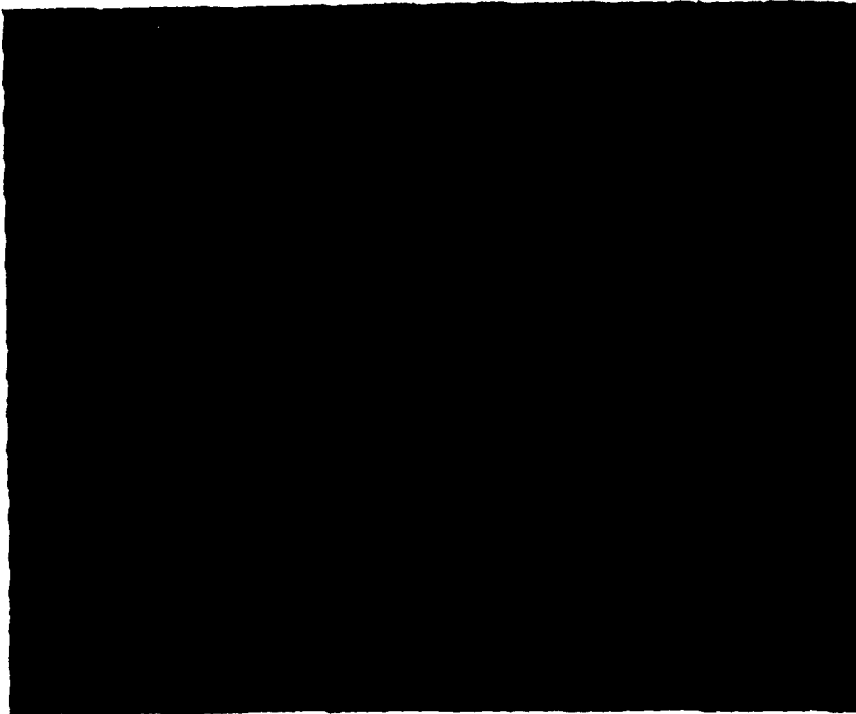


图2

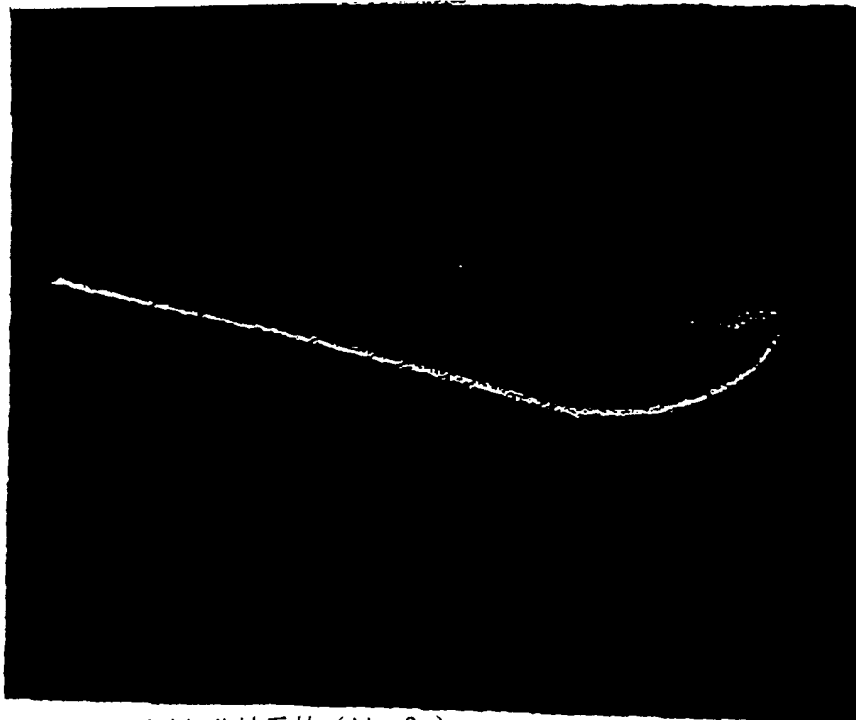


图3

涂层NO. 2, 车削2分钟后的(Al₂O₃)

涂层NO.1, 车削15分钟后的Ti(C,N)



图4

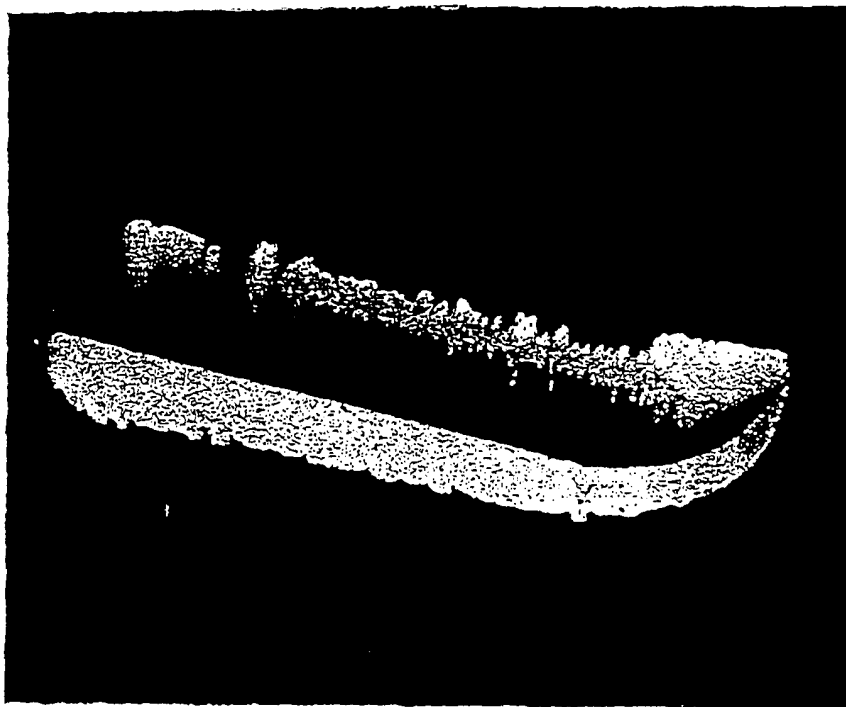


图5

涂层NO.2, 车削13分钟后的(Al₂O₃)

涂层NO. 1, 车削12分钟后

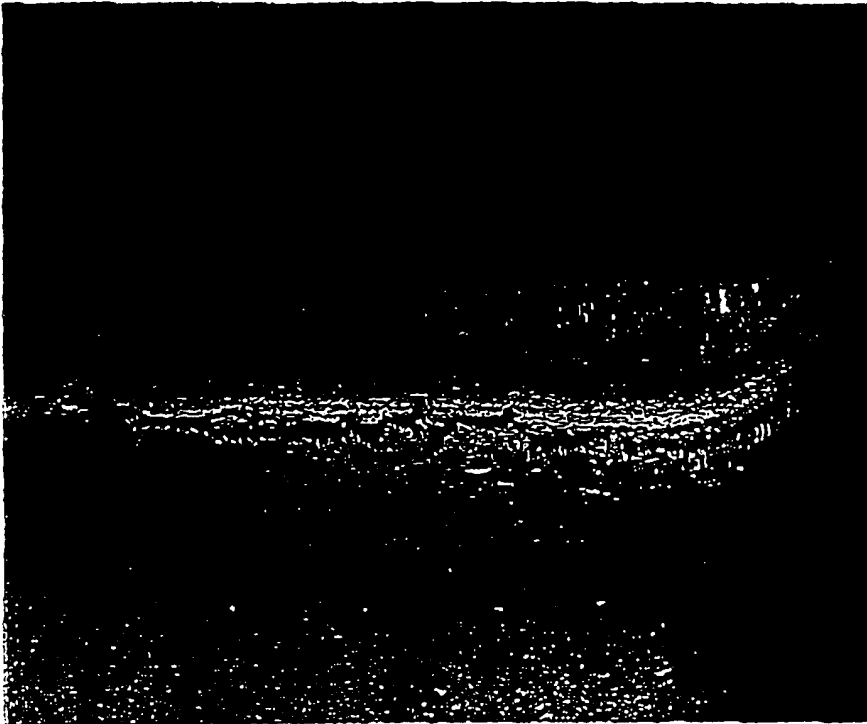


图6



图7

涂层NO. 2, 车削6分钟后