



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104053815 A

(43) 申请公布日 2014. 09. 17

(21) 申请号 201280061862. 4

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2012. 12. 14

G23C 16/36 (2006. 01)

(30) 优先权数据

11009859. 7 2011. 12. 14 EP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2014. 06. 13

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2012/075569 2012. 12. 14

(87) PCT国际申请的公布数据

W02013/087848 EN 2013. 06. 20

(71) 申请人 山特维克知识产权股份有限公司

地址 瑞典桑德维肯

(72) 发明人 卡尔·比约恩曼德

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限

责任公司 11219

代理人 郭国清 穆德骏

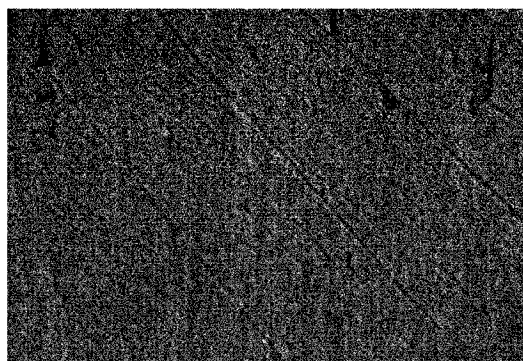
权利要求书2页 说明书11页 附图3页

(54) 发明名称

涂层切削工具和其制造方法

(57) 摘要

本发明提供包括基底和表面涂层的涂层切削工具,其中所述涂层包括Ti(C,N,O)层,所述Ti(C,N,O)层包括至少一个柱状细粒MTCVD Ti(C,N)层,所述MTCVD Ti(C,N)层具有0.05~0.4 μm的平均晶粒宽度,且在所述MTCVD Ti(C,N)层中包含的碳与碳和氮之和的原子比(C/(C+N))平均为0.50~0.65。还提供了包括沉积所述MTCVD Ti(C,N)层的制造所述涂层切削工具的方法。



1 μm

1. 一种包括基底和表面涂层的涂层切削工具,其中所述涂层包括 Ti(C,N,O) 层,所述 Ti(C,N,O) 层包括至少一个柱状 MTCVD Ti(C,N) 层,所述 MTCVD Ti(C,N) 层具有 $0.05 \sim 0.4 \mu\text{m}$ 的平均晶粒宽度,所述平均晶粒宽度是通过如下方式测量的:在其表面法线与所述基底的表面法线垂直的横截面上,在所述涂层切削工具的前刀面上,沿与所述基底的表面平行的方向上的直线,在所述柱状 MTCVD Ti(C,N) 层的最低界面和最高界面之间的中间位置处,实施测量,

其特征在于

在所述 MTCVD Ti(C,N) 层中包含的碳与碳和氮之和的原子比 ($C/(C+N)$) 平均为 $0.50 \sim 0.65$,其是用电子探针微量分析在沿所述直线间隔 $50 \mu\text{m}$ 的 10 个位置处测量的。

2. 根据权利要求 1 所述的涂层切削工具,其中所述平均晶粒宽度为 $0.1 \sim 0.2 \mu\text{m}$ 。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的涂层切削工具,其中所述 $C/(C+N)$ 比率为 $0.56 \sim 0.60$ 。

4. 根据前述权利要求中的任一项所述的涂层切削工具,其中所述 MTCVD Ti(C,N) 层具有如使用 $\text{CuK}\alpha$ 辐射测量的 X-射线衍射图,其中织构系数 $TC(hkl)$ 被定义为

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

其中 $I(hkl)$ = (hkl) 反射的测量强度,

$I_0(hkl)$ = 根据 ICDD 的 PDF 卡 42-1489 号的标准强度,

n = 在计算中使用的反射数,

所使用的 (hkl) 反射为:(111)、(200)、(220)、(311)、(331)、(420)、(422) 和 (511),

且

$TC(422)$ 和 $TC(311)$ 之和大于 5.5。

5. 根据前述权利要求中的任一项所述的涂层切削工具,其中所述柱状 MTCVD Ti(C,N) 层的平均厚度为 $5 \sim 15 \mu\text{m}$ 。

6. 根据前述权利要求中的任一项所述的涂层切削工具,还包括 Al_2O_3 层。

7. 根据权利要求 6 所述的涂层切削工具,其中所述 Al_2O_3 层为具有 $2 \sim 6 \mu\text{m}$ 的平均厚度的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 层。

8. 根据权利要求 6 或 7 所述的涂层切削工具,其中所述 Ti(C,N,O) 层还包括邻近于所述 Al_2O_3 层的 Ti(C,O) 层。

9. 包括 CVD 工艺的制造涂层切削工具的方法,其中所述方法包括以下步骤:

- 在真空室中提供基底,
- 提供前体到所述真空室中,
- 将包括至少一个柱状 MTCVD Ti(C,N) 层的 Ti(C,N,O) 层沉积在所述基底上,

其中在 $800 \sim 850^\circ\text{C}$ 的温度下,使用至少包含 TiCl_4 、 CH_3CN 或其它腈和 H_2 的前体,且以 $4 \sim 10$ 的 Ti/CN 比率,沉积所述柱状 MTCVD Ti(C,N) 层,其中所述 Ti/CN 比率基于提供到所述真空室的 TiCl_4 和 CH_3CN 或其它腈的体积百分比。

10. 根据权利要求 9 所述的方法,其中所述 Ti/CN 比率为 $6 \sim 7$ 。

11. 根据权利要求 9 或 10 所述的方法,其中所述前体由 TiCl_4 、 CH_3CN 和 H_2 组成。

12. 根据权利要求 9 ~ 11 中的任一项所述的方法, 其中 TiCl_4 的气流为在所述 MTCVD Ti (C, N) 层沉积期间总前体气流的约 2-4 体积%。

13. 根据权利要求 9 ~ 12 中的任一项所述的方法, 其中所述一种或多种前体的气流为在所述 MTCVD Ti (C, N) 层沉积期间总前体气流的 0.2 体积%至最高达 0.5 体积%。

14. 根据权利要求 9 ~ 13 中的任一项所述的方法, 包括沉积如下的 Ti (C, N, O) 层, 其从所述基底起包括 TiN、MTCVD Ti (C, N)、HTCVD Ti (C, N) 和 Ti (C, O)。

15. 根据权利要求 9 ~ 14 中的任一项所述的方法, 还包括沉积 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 层。

涂层切削工具和其制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及用于切屑成形机械加工金属的涂层切削工具和其制造方法,所述涂层切削工具包括表面涂有化学气相沉积 (CVD) 涂层的基底。特别地,本发明涉及具有包括至少一个细粒碳氮化钛层的 CVD 涂层的涂层切削工具。

背景技术

[0002] 由耐用材料例如硬质合金、金属陶瓷、立方氮化硼或高速钢制成的用于切屑成形机械加工金属的切削工具,例如圆化工具,即立铣刀、钻头,和刀片,通常具有耐磨涂层以延长切削工具的使用寿命。常使用 CVD 涂布耐磨涂层,因为该技术具有数种优点。其能够实现切削工具生产的高生产率、在复杂几何形状上保形涂布且可以容易地用于沉积绝缘涂层的层,例如氧化铝。

[0003] 特别地,车削用硬质合金切削工具通常涂有包括不同材料的层状结构的 CVD 涂层以提供足够的耐磨性,其中选择单独层的组成、微观结构、织构等以对于具体应用改善涂层的特定性质。现今使用的主导涂层包括沉积在基底表面上的 Ti 基层,下文将其称为 Ti (C, N, O) 层,其包括选自碳化钛、氮化钛、碳氮化钛、氧碳化钛和氧碳氮化钛的一层或多层,下文将其称为 (TiC、TiN、Ti (C, N)、Ti (C, O)、Ti (C, N, O) 层;和沉积在 Ti (C, N, O) 层上的氧化铝层,下文将其称为 Al₂O₃ 层。已经证明,与高温 CVD (HTCVD) 工艺相比较,中等温度 CVD (MTCVD) 工艺对于沉积 Ti (C, N) 层有利。

[0004] Larsson 和 Ruppi, Thin Solid Films (固体薄膜) 402 (2002) 203 ~ 210 公开了对于与使用 HTCVD 沉积的 Ti (C, N) 涂层相比较,使用 MTCVD 在切削工具基底上沉积的 Ti (C, N) 涂层的微观结构和性质的研究。HTCVD Ti (C, N) 涂层展示出没有优选生长方向且平均晶粒度小于 0.2 μm 的等轴晶粒。相比之下, MTCVD Ti (C, N) 涂层在 X-射线衍射测量中具有相对较大的 TC(422) 值,下文将其称为 (422) 织构,和具有约 0.5 μm 的宽度的柱状晶粒。将微观结构的不同归属于较低温度和侵蚀性前体例如乙腈 (CH₃CN)。与 HTCVD Ti (C, N) 涂层相比较, MTCVD Ti (C, N) 涂层具有较好的抗崩刃性,但抗凹坑磨损性较差。然而,抗片状剥落性对于 MTCVD Ti (C, N) 涂层仍然是关键性的,特别是在例如包括间歇切削操作的球墨铸铁中车削的高要求应用中。

[0005] EP1 187 970A1 公开了使用 MTCVD 工艺,如上述 MTCVD 工艺的,用包括乙腈、四氯化钛、氮气和氢气的前体且另外用烃例如 C₂H₄ 或 C₃H₆ 沉积的具有 (422) 织构的柱状 Ti (C, N) 层,据公开产生在柱状 Ti (C, N) 层中包含的碳与碳和氮之和的高原子比 (C/(C+N)),即至少 0.70,且因此产生高硬度和与标准乙腈工艺相比改善的耐磨性。使用这些前体形成的柱状 Ti (C, N) 层为具有 0.05 至 0.5 μm 的平均晶粒宽度的细粒层且具有高抗断裂性。虽然硬度改善,但该柱状 Ti (C, N) 层的抗氧化性可能不足,特别是对于在涂层中产生大量热的切削操作而言。

发明内容

[0006] 本发明的一个目的在于提供在切削操作中具有改善的性质的涂层切削工具。本发明的另一个目的在于提供具有改善的耐磨性例如较高的抗片状剥落性的涂层切削工具。本发明的另一目的在于提供在球墨铸铁车削中和在高速切削中具有高性能的切削工具。

[0007] 通过根据权利要求 1 所述的切削工具和根据权利要求 9 所述的方法实现这些目的。在从属权利要求中公开优选的实施方式。

[0008] 本发明涉及包括基底和涂层的涂层切削工具,其中所述涂层包括 Ti(C,N,O) 层,所述 Ti(C,N,O) 层包括至少一个柱状 MTCVD Ti(C,N) 层,所述 MTCVD Ti(C,N) 层具有 $0.05 \sim 0.4 \mu\text{m}$ 、优选 $0.05 \sim 0.25 \mu\text{m}$ 、更优选 $0.1 \sim 0.2 \mu\text{m}$ 的平均晶粒宽度,所述平均晶粒宽度是通过如下方式测量的:在其表面法线与所述基底的表面法线垂直的横截面上,在所述涂层切削工具的前刀面上,沿与所述基底的表面平行的方向上的直线,在所述 MTCVD Ti(C,N) 层的最低界面和最高界面之间的中间位置处,实施测量。在所述 MTCVD Ti(C,N) 层中包含的碳与碳和氮之和的原子比 ($C/(C+N)$) 为 $0.50 \sim 0.65$,优选为 $0.55 \sim 0.62$,更优选为 $0.56 \sim 0.60$,最优选为 $0.57 \sim 0.59$,其是通过电子探针微量分析使用电子微探在沿所述线间隔 $50 \mu\text{m}$ 的 10 个位置处测量的。

[0009] 在本发明的一个实施方式中,所述柱状 MTCVD Ti(C,N) 层的平均厚度为 $5 \sim 15 \mu\text{m}$ 。

[0010] 本发明的细粒 MTCVD Ti(C,N) 层的一个优点在于,与常规 MTCVD 相比,其能够实现光滑的表面。优选本发明的 MTCVD Ti(C,N) 层可以具有平滑效果,即所述 MTCVD Ti(C,N) 层的外表面具有比基底表面低的表面粗糙度 R_z 。

[0011] 在本发明的一个实施方式中,所述涂层还包括沉积在所述 Ti(C,N,O) 层上的外层,例如 Al_2O_3 层或适合在切削操作中获得高耐磨性的其它层,任选在其间和/或在其上具有一个或多个另外的层,例如作为最外层沉积的着色层。

[0012] 在本发明的一个实施方式中,所述 Ti(C,N,O) 层还包括另外的层,例如在所述 MTCVD Ti(C,N) 层之前沉积在所述基底上充当扩散屏障的 TiN 层。另外的层的另一实例为在沉积外层例如所述 Al_2O_3 层之前沉积在所述 MTCVD Ti(C,N) 层上的一层或多层。这些层例如可以通过机械锚定而提供所述外层的改善的粘着。

[0013] 在本发明的一个实施方式中,所述 Ti(C,N,O) 层包括最里面的 TiN 层,其具有足以提供扩散屏障的厚度、优选 0.3 至 $0.6 \mu\text{m}$ 的厚度。

[0014] 在本发明的一个实施方式中,所述 Ti(C,N,O) 层包括最外面的 Ti(C,O) 层,以提供大表面积以便生长 Al_2O_3 层。

[0015] 在本发明的一个实施方式中,所述 Ti(C,N,O) 层包括沉积在所述 MTCVD Ti(C,N) 层上的 HTCVD Ti(C,N) 层。

[0016] 在本发明的一个实施方式中,所述涂层包括沉积在所述基底上由根据 TiN/MTCVD Ti(C,N)/Ti(C,O) 的层序列组成的 Ti(C,N,O) 层。任选存在沉积在所述 MTCVD Ti(C,N) 层和所述 Ti(C,O) 层之间的 HTCVD Ti(C,N) 层。优选所述 TiN 层的厚度为 $0.3 \mu\text{m}$ 至 $0.6 \mu\text{m}$ 。优选所述 MTCVD Ti(C,N) 层的厚度为 $5 \sim 15 \mu\text{m}$,更优选为 $8 \mu\text{m}$ 至 $12 \mu\text{m}$,以提供给磨耗的后刀面足够的耐磨性。优选所述 HTCVD Ti(C,N) 层的厚度为 $0.2 \mu\text{m}$ 至 $0.4 \mu\text{m}$ 。优选所述 Ti(C,O) 层的厚度为 $0.3 \mu\text{m}$ 至 $0.8 \mu\text{m}$ 。优选所述涂层还包括沉积在所述 Ti(C,O) 层上的 Al_2O_3 层。取决于应用,所述 Al_2O_3 层可以为 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 或 $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$ 或其混合物。例如,为了在

球墨铸铁中的车削中使用,所述 Al_2O_3 层优选为 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。

[0017] 在本发明的一个实施方式中,所述涂层包括具有 $2 \sim 6 \mu\text{m}$ 、优选 $3 \sim 5 \mu\text{m}$ 的厚度的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 层。

[0018] 在本发明的一个实施方式中,所述涂层包括 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 层,所述 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 层具有在 X-射线衍射测量中相对较大的 TC(012) 值,下文将其称为 (012) 织构,例如根据 US7,163,735B2 沉积的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $2 \sim 6 \mu\text{m}$ 、优选 $3 \sim 5 \mu\text{m}$ 的厚度以便适合在球墨铸铁中的车削中使用。在本申请中,所述 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 层主要作为热屏障使用,且耐磨性基本上由所述 MTCVD Ti(C,N) 层提供。如果所述 Al_2O_3 层厚度进一步增加,则抗片状剥落性减小,且其还可能给出较粗糙的顶部表面,这在切削期间在涂层上产生更大的粘着力,可能因片状剥落而增加磨损。

[0019] 在本发明的另一实施方式中,所述 Al_2O_3 层为 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 层,所述 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 层具有在 X-射线衍射测量中相对较大的 TC(006) 值,下文将其称为 (001) 织构,因为所述 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 层的晶体的 (0001) 面的法线 (C-轴) 与基底表面的法线对齐,例如根据 US7,993,742B2 沉积的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $2 \sim 6 \mu\text{m}$ 、优选 $3 \sim 5 \mu\text{m}$ 的厚度。所述 (001) $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 层的耐磨性通过增加厚度而改善,但太厚的 Al_2O_3 层减小抗片状剥落性。

[0020] 所述 MTCVD Ti(C,N) 层的柱状晶粒在长度和宽度上及在沿所述 MTCVD Ti(C,N) 层的垂直于基底表面的生长方向的纵轴上是细长的。该晶粒宽度不是单轴的,而是可以在不同方向上不同。另外,所述晶粒通常并不与所述生长方向完全对齐。因此,所述晶粒宽度不易于测量。为了本申请的目的,所述柱状晶粒的宽度被视为在平行于所述基底的表面的方向上延伸,其在垂直于所述 MTCVD Ti(C,N) 层的生长方向的方向上,且在所述 MTCVD Ti(C,N) 层的抛光横截面的以 15000X 放大倍率的扫描电子显微镜 (SEM) 显微照片中测量。通过在邻近晶粒之间的对比度不同来确定晶界,且晶粒宽度被测量为沿如下文所进一步解释的直线在相邻晶界之间的距离。

[0021] 在根据本发明的切削工具的一个实施方式中,所述 MTCVD Ti(C,N) 层具有如下的 X-射线衍射图,其中织构系数 $TC(hkl)$ 被定义为

$$[0022] \quad TC(hkl) = \frac{I(hkl)}{I_0(hkl)} \left[\frac{1}{n} \sum_{n=1}^n \frac{I(hkl)}{I_0(hkl)} \right]^{-1}$$

[0023] 其中 $I(hkl)$ = (hkl) 反射的测量强度, $I_0(hkl)$ = 根据 ICDD 的 PDF 卡 42-1489 号的标准强度, n = 在计算中使用的反射数,所使用的 (hkl) 反射为 (111)、(200)、(220)、(311)、(331)、(420)、(422) 和 (511),且其中 $TC(422)$ 和 $TC(311)$ 之和大于 5.5,即 $TC(422) + TC(311) > 5.5$ 。 $TC(422)$ 和 $TC(311)$ 之和优选大于 6。优选 $TC(422) > TC(311)$ 。

[0024] 在本发明的一个实施方式中,所述 MTCVD Ti(C,N) 层具有如下的 X-射线衍射图,其具有在 $123.15 \sim 123.25$ 的 2θ 位置处的 (422) 反射。所述 (422) 反射的 2θ 位置与在涂层中的碳含量有关,较高碳含量与所述 (422) 反射的较低 2θ 位置相关联。

[0025] 在本发明的一个实施方式中,归属为所述 MTCVD Ti(C,N) 层的 (422) 反射的峰的半峰全宽 (FWHM) 的值为 $0.4 \sim 0.5$,优选为 $0.42 \sim 0.46$ 。所述 FWHM 与晶粒度有关,较高的 FWHM 值与较小的晶粒相关联。

[0026] 在本发明的一个实施方式中,对于车削刀片,所述 MTCVD Ti (C, N) 层的平均厚度为 $5 \sim 15 \mu\text{m}$,优选为 $7\text{--}12 \mu\text{m}$ 。

[0027] 在本发明的一个实施方式中,对于研磨和钻孔,所述 MTCVD Ti (C, N) 层的平均厚度为 $3 \sim 7 \mu\text{m}$ 。

[0028] 由于所述 MTCVD Ti (C, N) 层的改善的耐磨性,因此所述基底的韧性可以在牺牲硬度的情况下增加。在本发明的一个实施方式中,所述基底由在包含 Co 的粘结相中包含 WC 晶粒的硬质合金制成。优选 Co 含量为 5.6 重量%至最高达 6.4 重量%。

[0029] 虽然本发明的实施方式已经将 Ti 描述为在所述 Ti (C, N, O) 层中的唯一金属元素,但是除了 Ti 之外, Ti (C, N, O) 层或其单独层还可以以如下量包含选自 Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W 和 Al 的一种或多种元素,其量不显著改变所述 MTCVD Ti (C, N) 层的晶粒宽度或 C/(C+N) 比率。此外,除了 C、O 和 N 中的一种或多种之外,所述 Ti (C, N, O) 层或一个或多个单独层还可以包含 B。此外,所述 MTCVD Ti (C, N) 层可以在不显著影响所述 MTCVD Ti (C, N) 层的性质的情况下包含少量的氧。在本发明的一个实施方式中,所述 Ti (C, N, O) 层包含这些另外的元素中的一种或多种。

[0030] 在本发明的一个实施方式中,沉积在所述 Ti (C, N, O) 层上适合在切削操作中的高耐磨性的所述其它层包含如下的化合物,其选自属于周期表第 4a 族的元素 (Ti、Zr、Hf)、第 5a 族的元素 (V、Nb、Ta) 或第 6a 族的元素 (Cr、Mo、W) 或 Al 的碳化物、氮化物和氧化物及硼化物,或其相互的固溶体。

[0031] 虽然上文将所述 Al_2O_3 层描述为二元层,但应该理解,在本发明的可选实施方式中,所述 Al_2O_3 层可以包含一种或多种元素例如 Zr,以形成三元或多元化合物,例如 (Al, Zr) O。所述 Al_2O_3 层也可以由组成和微观结构不同的两个或更多个相组成。

[0032] 本发明还涉及包括 CVD 工艺的制造涂层切削工具的方法,其中所述方法包括以下步骤:

[0033] 在真空室中提供基底,

[0034] 提供前体到所述真空室中,

[0035] 将包括至少一个柱状 MTCVD Ti (C, N) 层的 Ti (C, N, O) 层沉积在所述基底上,

[0036] 其中在 $700 \sim 910^\circ\text{C}$ 、优选 $800 \sim 850^\circ\text{C}$ 、更优选 $820 \sim 840^\circ\text{C}$ 的温度下,使用至少包含 TiCl_4 、 CH_3CN 或其它腈及 H_2 的前体,且以 $4 \sim 10$ 、优选 $5 \sim 8$ 、更优选 $6 \sim 7$ 的 Ti/CN 比率,沉积所述柱状 MTCVD Ti (C, N) 层,所述 Ti/CN 比率基于提供到所述真空室的 TiCl_4 和 CH_3CN 或其它腈的体积百分比。

[0037] 所述基底可以包括在沉积所述 Ti (C, N, O) 层之前作为中间层沉积的表面涂层。

[0038] 所述 Ti/CN 比率在上述区间内使用以有效控制所述柱状 MTCVD Ti (C, N) 层的晶粒度。

[0039] 在本发明的一个实施方式中,用 TiCl_4 、腈和 H_2 作为在沉积期间仅有的气体沉积所述 MTCVD Ti (C, N) 层。优选所述腈为 CH_3CN 。

[0040] 在本发明的一个实施方式中,当沉积所述 MTCVD Ti (C, N) 层时,所述 TiCl_4 流为总前体气流的 $2 \sim 4$ 体积%。

[0041] 在本发明的一个实施方式中,所述 CH_3CN 或其它腈的气流小于 0.5 体积%,优选为 0.2 体积%至最高达 0.5 体积%,更优选为 0.4 体积%至最高达 0.5 体积%。

[0042] 通过具有比较高的 Ti/CN 比率且没有另外的烃,可以避免在沉积过程中的烟灰。在通过在所述前体气体中使用例如 C_2H_4 和 C_3H_6 的烃而提供高碳含量的情况下,烟灰可能成为一个问题。

[0043] 在本发明的一个实施方式中,所述方法还包含 N_2 作为前体。这由于可以改善粘着性并且保持小晶粒宽度和低碳含量而是有利的。另外,用含有 N_2 的前体沉积的涂层显示如下的倾向:减小在所述腔室中的厚度变化。不使用 N_2 作为前体而仅使用 CH_3CN 或其它腈的一个优点在于,沉积速率可能更高。

[0044] 在本发明的一个实施方式中, N_2 气流小于总前体气流的 40 体积%。

[0045] 在本发明的一个实施方式中,所述 N_2 气流小于总前体气流的 10 体积%,优选小于 5 体积%。

[0046] 可以与先前论述的一起使用的另一可能前体为 HCl 。 HCl 由于其减小在所述腔室中的厚度变化的能力而是有利的。 HCl 的缺点在于沉积速率减小且倾向于增加 Ti (C, N) 晶粒的晶粒宽度。通过在 $800 \sim 850^\circ C$ 、优选 $820 \sim 840^\circ C$ 的较低的温度下实施根据本发明的 MTCVD Ti (C, N) 的沉积,厚度变化较低且可以避免 HCl ,且由此避免在加入 HCl 之后的晶粒度增加。

[0047] 在本发明的一个实施方式中,在 $800 \sim 850^\circ C$ 、优选 $820 \sim 840^\circ C$ 的温度下,使用如下的前体气流,以 6 ~ 7 的 Ti/CN 比率,沉积所述柱状 MTCVD Ti (C, N) 层,其中所述 Ti/CN 比率基于提供到所述真空室的 $TiCl_4$ 和腈的体积百分比,所述前体气流由如下组分组成:2 体积%至最高达 4 体积%的 $TiCl_4$;0.2 体积%至最高达 0.5 体积%、优选 0.4 体积%至最高达 0.5 体积%的腈、优选 CH_3CN ;和余量的 H_2 。

[0048] 在本发明的一个实施方式中,在 $800 \sim 850^\circ C$ 、优选 $820 \sim 840^\circ C$ 的温度下,使用如下的前体气流,以 6 ~ 7 的 Ti/CN 比率下,沉积所述柱状 MTCVD Ti (C, N) 层,其中所述 Ti/CN 比率基于提供到所述真空室的 $TiCl_4$ 和腈的体积百分比,所述前体气流由如下组分组成:2 体积%至最高达 4 体积%的 $TiCl_4$;0.2 体积%至最高达 0.5 体积%、优选 0.4 体积%至最高达 0.5 体积%的腈、优选 CH_3CN ;小于 10 体积%的 N_2 和余量的 H_2 。

[0049] 本发明的一个优点在于,在所述 MTCVD Ti (C, N) 层中的小晶粒宽度可以在所述方法中或在所形成的涂层的层中没有过量碳的情况下提供。

[0050] 在结合附图和权利要求书考虑时,将从以下发明详述清楚地得出本发明的其它目的、优点和新颖性特征。

附图说明

[0051] 现将参照附图描述本发明的实施方式,其中:

[0052] 图 1a 为根据本发明的一个实施方式的涂层的横截面图,

[0053] 图 1b 为图 1a 的示意性图示在涂层 MTCVD Ti (C, N) 层中晶粒宽度的测量的放大部分,

[0054] 图 2 为表示在图 1a 涂层的 MTCVD Ti (C, N) 层中的晶粒宽度分布的柱状图,

[0055] 图 3 为根据本发明的一个实施方式的涂层的横截面图,其中涂层切削工具已经经受加热处理以将基底的重元素扩散到涂层中,及

[0056] 图 4 为根据现有技术的涂层的横截面图。

具体实施方式

[0057] 实施例 1

[0058] 制造根据本发明的一个实施方式的涂层切削工具。首先,通过压制粉末并烧结压制体来制造如下的硬质合金 CNMG120412-KM 基底,其具有 6.0 重量% Co 和余量 WC 的组成, 17.52kA/m 的 Hc 值(使用 Foerster Koerzimat CS1.096,根据 DIN IEC60404-7)和 HV3 = 1.6GPa 的硬度。在涂层沉积之前,将所述基底通过湿喷砂倒角至约 35 μm 。将如下的涂层通过 CVD 沉积在该基底上,该涂层由总厚度约 10.3 μm 的 Ti(C, N, O) 层和具有 (012) 织构和约 3.8 μm 厚度的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 层及 0.7 μm 的 TiC/TiN 着色层组成,该 Ti(C, N, O) 层由如下层序列组成:0.4 μm 的 TiN、9.1 μm 的 MTCVD Ti(C, N)、0.2 μm 的 HTCVD Ti(C, N) 和 0.6 μm 的 Ti(C, O)。在具有径向气流的 CVD 反应器中,使用用于生长如在表 1 中所述的 MTCVD Ti(C, N) 层和 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 层的沉积条件,沉积该涂层。在该 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 层生长之前实施氧化和成核步骤。在沉积之后,使涂层切削工具经受湿喷砂以除去在前刀面上的着色层。

[0059] 图 1a 显示在涂层切削工具之一的前刀面上的涂层和最外面部分的基底的横截面 SEM 图像,放大倍率是 15000X。该 MTCVD Ti(C, N) 层具有如下的柱状结构,其具有细柱状晶粒。为了评价该 MTCVD Ti(C, N) 层的晶粒度,在如在图 1b 中所示意性显示且在下文进一步解释的 SEM 图像中测量晶粒宽度。最小晶粒宽度为 26nm,最大晶粒宽度为 474nm,平均晶粒宽度为 140nm 且中值晶粒宽度为 118nm。参照图 2,基于该测量制作代表 MTCVD Ti(C, N) 层的晶粒宽度分布的柱状图。测得晶粒宽度分布成 30 至 470nm 的具有 40nm 宽度的离散区间(段)和 470 至 570nm 的具有 20nm 宽度的离散区间。测得晶粒宽度的最大频率在区间 70 至 110nm 内。

[0060] 参照图 3,使用于晶粒宽度测定的涂层切削工具在 H_2 气流中在 55 毫巴和 1100 $^{\circ}\text{C}$ 下经受热处理 1.5 小时,以将基底的重元素,即 W 和 / 或 Co,扩散到 MTCVD Ti(C, N) 层的晶界中,以在 SEM 图像中给出对比度。在 30000X 的放大倍率下,可以观察到作为在晶粒之间的亮线的内扩散,且晶粒宽度被测定为在这些亮线之间的距离,参见图 3。沿与基底平行的 10 μm 线在距基底表面约 4 ~ 5 μm 的位置处测量晶粒宽度。最小晶粒宽度为 73nm,最大晶粒宽度为 390nm,平均晶粒宽度为 162nm 且中值晶粒宽度为 146nm。测得晶粒宽度的最大频率在区间 110 至 150nm 内。

[0061] 示出 MTCVD Ti(C, N) 层(参见表 2)和 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 层的柱状晶粒的择优生长方向的织构系数 TC(hkl),通过 X-射线衍射如在下文中所解释的在根据实施例 1 制造的涂层切削工具上进行测定。所述 MTCVD Ti(C, N) 层具有强 (422) 织构,对于 (311) 也具有大的值。该 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 层具有 (012) 织构。

[0062] 该 MTCVD Ti(C, N) 层具有如下的 X-射线衍射图,其具有在 $2\theta = 123.22^{\circ}$ 下的 (422) 反射峰,其已经如在下文中所解释的进行测定。该峰位置对应于在该 MTCVD Ti(C, N) 层中 0.57 的 C/(C+N) 比率。用以通过 X-射线衍射测定碳含量的第二方法,是通过使用 Rietveld 拟合。得自该方法的结果与由峰位置得到的结果相同。(422) 反射峰的 FWHM 为 0.44° 。还通过如在下文中所解释的电子探针微量分析,对用于晶粒宽度测定的涂层切削工具实施元素分析,这证实在 MTCVD Ti(C, N) 层中的 C/(C+N) 比率为 0.58。

[0063] 实施例 2

[0064] 制造根据现有技术的涂层切削工具以在测试实施例 1 的涂层切削工具时充当参照物。首先,通过压制粉末并烧结压制体来制造如下的硬质合金 CNMG120412-KM 基底,其具有 5.2 重量% Co、0.23 重量%碳化铬和余量 WC 的组成,22.91kA/m 的 Hc 值(使用 Foerster Koerzimat CS1.096,根据 DIN IEC60404-7)和 $HV3 = 1.8\text{GPa}$ 的硬度。在涂层沉积之前,将所述基底通过湿喷砂倒角至约 $35\mu\text{m}$ 。将如下的涂层通过 CVD 沉积在该基底上,该涂层由总厚度约 $10.3\mu\text{m}$ 的 Ti(C,N,O) 层和具有 (012) 织构和约 $4.0\mu\text{m}$ 厚度的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 层及 $1.2\mu\text{m}$ 的 TiC/TiN 着色层组成,该 Ti(C,N,O) 层由如下的层序列组成: $0.4\mu\text{m}$ 的 TiN、 $9.8\mu\text{m}$ 的 MTCVD Ti(C,N)、 $0.2\mu\text{m}$ 的 HTCVD Ti(C,N) 和 $0.6\mu\text{m}$ 的 Ti(C,O)。用于生长该 MTCVD Ti(C,N) 层的沉积条件描述在表 1 中。在沉积之后,使该涂层切削工具经受湿喷砂以除去在前刀面上的着色层。

[0065] 如在下文中所解释的,测定示出该 MTCVD Ti(C,N) 层(参见表 2)和 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 层的柱状晶粒的择优生长方向的织构系数 TC(hkl)。该 MTCVD Ti(C,N) 层具有强 (422) 织构,对于 (311) 也具有大的值。该 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 层具有 (012) 织构。

[0066] 该 MTCVD Ti(C,N) 层具有如下的 X-射线衍射图,其具有在 $2\theta = 123.47^\circ$ 处的 (422) 反射峰,其已经如在下文中解释的来测定。该峰位置对应于在该 MTCVD Ti(C,N) 层中 0.52 的 C/(C+N) 比率。(422) 反射峰的 FWHM 为 0.27° 。还通过如在下文中所解释的电子探针微量分析进行元素分析,这证实该 MTCVD Ti(C,N) 层中的 C/(C+N) 比率为 0.56。

[0067] 图 4 显示在涂层切削工具前刀面上的参照涂层和基底最外面部分的横截面 SEM 图像。该 MTCVD Ti(C,N) 层具有延伸过该 MTCVD Ti(C,N) 层的具有粗糙柱状晶粒的柱状结构。

[0068] 实施例 3

[0069] 根据实施例 1 制造涂层切削工具,其具有相同的 Ti(C,N,O) 层,但具有不同的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 层,其层厚度为 $4.2\mu\text{m}$,且使用不同 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 方法给出如通过 X-射线衍射所测量的比实施例 1 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 层的高的 TC(006)。

[0070] 实施例 4

[0071] 根据实施例 1 制造涂层切削工具,其具有与实施例 3 相同的 Ti(C,N,O) 层和 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 层,但其中该 MTCVD Ti(C,N) 层在 870°C 下沉积,而不是在 830°C 下沉积。如在横截面 SEM 图像中所观察的,较高的沉积温度产生比实施例 1 和实施例 3 更加细粒得多的 MTCVD Ti(C,N) 层。

[0072] 表 1

[0073]

前体	TiN	MTCVD Ti(C,N) 实施例 1	MTCVD Ti(C,N) 实施例 2	HTCVD Ti(C,N)	Ti(C,O)	α -Al ₂ O ₃	TiN/TiC/TiN/ TiC/TiN	
	体积 %	体积%	体积%	体积%	体积%	体积%	TiN 体积 %	TiC 体积 %
H ₂	60.2	96.6	82.25	76.9	90.9	83.0	49.1	93.3
N ₂	38.3	-	7.83	15.4	-	-	49.1	-
CH ₄	-	-	-	5.1	-	-	-	-
HCl	-	-	7.83	-	-	5.5	-	-
CO	-	-	-	-	6.1	-	-	-
TiCl ₄	1.5	2.95	1.44	2.6	3.0	-	1.7	2.5
CH ₃ CN	-	0.45	0.65	-	-	-	-	-
CO ₂	-	-	-	-	-	8.8	-	-
H ₂ S	-	-	-	-	-	0.55	-	-
AlCl ₃	-	-	-	-	-	2.2	-	-
总 气 流 (l/h)	3655	5600	7660	1950	3300	9100	7020	4770
温 度 (°C)	930	830	885	1010	1010	1010	1010	1010
压力 (毫 巴)	160	80	55	55	55	55	标 准 大 气 压 (atm)	标 准 大 气 压 强
Ti/CN 比 率	-	6.6	2.2	-	-	-	-	-
层 厚 度 (μ m)							0.3	0.15
	0.4	9.1	9.8	0.2	0.6	3.8		1.2

[0074] 表 2

[0075]

MTCVD	TC(111)	TC(200)	TC(220)	TC(311)	TC(331)	TC(420)	TC(422)	TC(511)
Ti(C,N)								
实施例 1	0.22	0.42	0.18	1.47	0.41	0.10	4.62	0.58
实施例 2	0.37	1.07	0.35	2.61	1.10	0.24	1.94	0.32

[0076] 实施例 5

[0077] 在以下条件下,在没有冷却剂的情况下,在包括间歇外部轴向和端面切削操作的球墨铸铁 09. 2GGG60 车削中测试实施例 1 和实施例 2 的涂层切削工具。

[0078]

切削速度, V_c 350 m/分钟
进给量, f_n 0.3 mm/rev
切削深度, a_p 4 mm
时间/部件, T_c 1.25 分钟/件

[0079] 所测试工具的工具寿命标准是与工件尺寸公差绝对偏差。代表现有技术水平的实施例 2 涂层切削工具实现切削 12 件。代表本发明的一个实施方式的一个实施例的实施例 1 涂层切削工具实现切削 18 件。球墨铸铁的间歇干式切削是高要求的切削操作, 且片状剥离及其它不连续的磨损机制以及不足的抗氧化性常限制工具寿命。在该测试中, 两种工具变体都展示出良好的抗氧化性, 但实施例 1 的工具由于优异的抗片状剥落性而优于实施例 2 的工具。基本上仅在 α - Al_2O_3 层的结构方面不同于所述涂层切削工具的实施例 3 涂层切削工具, 在该性能测试中展示出与实施例 1 涂层切削工具相同的有利性能。

[0080] 实施例 6

[0081] 在以下条件下, 在具有冷却剂的情况下, 在包括连续内部轴向粗切削操作的球墨铸铁 (09. 2GS500HB220) 车削中, 测试实施例 1 和实施例 2 的涂层切削工具:

[0082]

切削速度, V_c 160 m/分钟
进给量, f_n 0.35 mm/rev
切削深度, a_p 3 mm
时间部件, T_c 1.5 分钟/件

[0083] 所测试工具的工具寿命标准是与工件尺寸公差绝对偏差。代表现有技术水平的实施例 2 涂层切削工具实现切削 15 件。代表本发明的一个实施方式的一个实施例的实施例 1 涂层切削工具实现切削 22 件。与实施例 3 中的磨损机制成对比, 在该测试中的工具寿命仅受耐后刀面磨损性限制, 其优于实施例 1 的涂层切削工具。基本上仅在 α - Al_2O_3 层的结构方面不同于所述涂层切削工具的实施例 3 涂层切削工具, 在该性能测试中展示出与实施例 1 涂层切削工具相同的有利性能。

[0084] 实施例 7

[0085] 在以下条件下, 在具有冷却剂的情况下, 在包括间歇切削操作的球墨铸铁 SS0717 纵向车削中, 测试实施例 3 和实施例 4 的涂层切削工具。

[0086] 切削速度, V_c 250m/ 分钟

[0087] 进给量, f_n 0. 2mm/rev

[0088] 切削深度, a_p 2. 5-2mm

[0089] 实施例 3 的切削工具在抗片状剥落性方面优于实施例 4 的切削工具。

[0090] 为了本申请的目的, 且特别是对于上述实施例, 在下文中限定确定涂层的性质的方法。

[0091] 为了评价涂层的单独层的厚度和晶粒度, 将涂层切削工具切削、研磨和抛光, 以获得在涂层切削工具前刀面上如下的抛光横截面, 其具有垂直于基底表面法线的表面法线。

[0092] 使用光学显微镜测量层厚度。

[0093] 为了能够实现晶粒宽度测量,必须获得光滑表面,该光滑表面通过电子通道在 MTCVD Ti (C, N) 层中不同取向的晶粒之间给出足够的对比度。因此,为了晶粒宽度测量的目的,横截面的抛光包括以下步骤:

[0094] - 在纸上使用具有 $9\mu\text{m}$ 平均金刚石粒度和 0.7g 金刚石粒子 / 2dl 油 (Mobil Velocite3 号) 的油基金刚石悬浮液 (得自 Microdiamant AG) 进行粗抛光,

[0095] - 在纸上使用具有 $1\mu\text{m}$ 平均金刚石粒度和 0.7g 金刚石粒子 / 2dl 油 (Mobil Velocite3 号) 的油基金刚石悬浮液 (得自 Microdiamant AG) 进行细抛光,和

[0096] - 通过使用软布且滴流如下的悬浮液,在 150rev/分钟 和 35N 压力下氧化物抛光 220 秒,所述悬浮液包含具有 $0.06\mu\text{m}$ 平均粒度的 SiO_2 ($10\sim 30\%$) 和 Al_2O_3 粒子 ($1\sim 20\%$) 的混合物 (Masterpolish2, Buehler)。

[0097] 自如图 1b 中示意性显示的在 5.0kV 和 5mm 工作距离下获得的抛光横截面 SEM 显微照片测量晶粒宽度,所述 SEM 的放大倍率是 $15000\times$ 。通过在相邻晶粒之间的对比度不同确定晶界,且晶粒宽度被测量为如下的距离,即,沿在与基底表面平行的方向上的 $10\mu\text{m}$ 直线,在 MTCVD Ti (C, N) 层的最低界面表面与最高界面表面之间的中间位置处,在所确定的相邻晶界之间的距离。小于 20nm 的晶粒宽度在 SEM 图像中不易识别且并不考虑。

[0098] 该柱状 MTCVD Ti (C, N) 层包含孪生柱状晶粒且可能甚至包括其它晶粒间缺陷或位错,在该方法中并不希望将其当作品界。可以确定并排除孪晶界,因为孪生晶粒的对称性和取向在经过孪晶界时不可以产生任何显著的对比度差异。因此,当测定晶粒宽度时,旨在将孪生柱状晶粒作为一个晶粒处理。然而,有时可能难以核实这点,且将孪晶界当作品粒间边界将减小平均晶粒宽度值。为了克服晶粒宽度测量中的这种难题,可以使用包括将基底重元素扩散到晶界中的方法,例如根据在实施例 1 中使用的方法。由于重元素不能扩散到上述缺陷或位错,因此这是有利的。为了制备用于观察内扩散粘结剂的横截面,使横截面仅经受粗抛光步骤和细抛光步骤,而不经受氧化物抛光步骤。这给出比通过氧化物抛光获得的表面粗糙度更大的粗糙度,且因此对比度将完全不同,且使用复合模式背散射对比度来显现其中具有内扩散的较重元素的晶界。

[0099] 为了研究 MTCVD Ti (C, N) 层的织构,在后刀面上使用装备有 PIXcel 检测器的 PANalytical CubiX³ 衍射计进行 X-射线衍射。将涂层切削工具安装在样品夹上,保证样品的后刀面与样品夹的参照面平行并且后刀面处于适当高度。将 $\text{Cu-K}\alpha$ X 射线用于该测量,其中电压为 45kV 且电流为 40mA 。使用防散射仪和 $1/2^\circ$ 度的狭缝及 $1/4^\circ$ 度的发散狭缝。围绕出现 TiCN 峰的 2θ 角度测量涂层切削工具的衍射强度, 2θ 的范围为约 20° 至 140° ,即在 10 至 70° 范围的入射角 θ 。

[0100] 使用 PANalytical's X'Pert HighScore 软件,进行包括背景扣除和 $\text{Cu-K}\alpha$ 剥离的数据分析,使用源于此的积分峰面积,通过使用 X'Pert 工业软件,通过比较测得强度数据与标准强度数据的比率,根据下式计算 MTCVD Ti (C, N) 层的织构系数 $TC(hkl)$:

$$[0101] \quad TC(hkl) = \frac{I(hkl)}{I_0(hkl)} \left[\frac{1}{n} \sum_{n=1}^n \frac{I(hkl)}{I_0(hkl)} \right]^{-1}$$

[0102] 其中 $I(hkl) = (hkl)$ 反射的测量的面积强度, $I_0(hkl)$ = 根据 ICDD 的 PDF 卡 42-1489 号的标准强度, n = 在计算中使用的反射数, 所使用的 (hkl) 反射为: (111) 、 (200) 、 (220) 、 (311) 、 (331) 、 (420) 、 (422) 和 (511) 。

[0103] 因为所述 MTCVD Ti(C, N) 层是有限厚度的膜, 所以相同化合物的一对峰的相对强度由于穿过 Ti(C, N) 层的路径长度不同而与对于本体样品的相对强度不同。因此, 对积分峰面积强度应用薄膜校正, 当计算 TC 值时, 还考虑 Ti(C, N) 的线性吸收系数。因为在该实施例中使用的基底为 WC, 所以应用另一校正以校正被 WC(111) 峰重叠的 TiCN(311)。这通过扣除另一 WC 峰的面积强度的 25%, 即来自 TiCN(311) 面积强度的 WC(101) 的面积强度来进行。因为在 MTCVD Ti(C, N) 层之上可能的其它层将影响进入 MTCVD Ti(C, N) 层并离开整体涂层的 X-射线强度, 所以考虑到对于在该层中相应化合物的线性吸收系数, 同样必须对这些进行校正。

[0104] 为了评估碳含量, 测定在使用 CuK α 辐射获得的 X-射线衍射图中 (422) 反射的衍射角 2θ 。 (422) 反射的位置与在涂层中的碳含量有关, 较高的碳含量与 (422) 反射的较低角度相关联。在 TiC_0N_1 至 TiC_1N_0 区间中的 C/N 比率显示与衍射角 2θ 的线性相关性, 使得可以通过测量 (422) 反射的位置提取关于 C/N 比率的信息。

[0105] 用于测定碳含量的第二方法是, 通过对如上所论述的收集的完整衍射图使用 Rietveld 拟合来进行。根据该拟合, 可以提取关于 TiCN 相的晶格参数的数据。晶格参数也随如上论述的 C/N 比率而线性改变。该方法的结果与其中衍射角为用于探测碳含量的参数的结果充分关联。

[0106] 还将 (422) 反射用于评估晶粒宽度。这通过测定在衍射图中峰的 FWHM 来实现。该 FWHM 与晶粒度有关, 较高的宽度值与较小的晶粒相关联。

[0107] 使用装备有波长色散谱仪 (WDS) 的 JEOL 电子微探针 JXA-8900R 通过电子探针微量分析实施元素分析, 以测定 MTCVD Ti(C, N) 层的 C/(C+N) 比率。在 MTCVD Ti(C, N) 层内, 在后刀面上的抛光横截面上, 沿在与基底表面平行的方向上的直线, 在间隔 $50\mu m$ 的 10 个点处, 在 MTCVD Ti(C, N) 层的最低界面表面和最高界面表面之间的中间位置处, 使用 10kV、29nA、TiCN 标准物, 且在对于原子序数、吸收和荧光校正的情况下, 进行 MTCVD Ti(C, N) 层平均组成的分析。在实施例 1 中, 这些点以从基底和 MTCVD Ti(C, N) 层之间的界面以 $4\sim 6\mu m$ 的距离位于 MTCVD Ti(C, N) 涂层内。

[0108] 虽然已经结合多种例示性实施方式描述了本发明, 但是应该理解, 本发明不限于所公开的例示性实施方式, 相反地, 旨在涵盖所附权利要求书内的各种改进和等效布置。

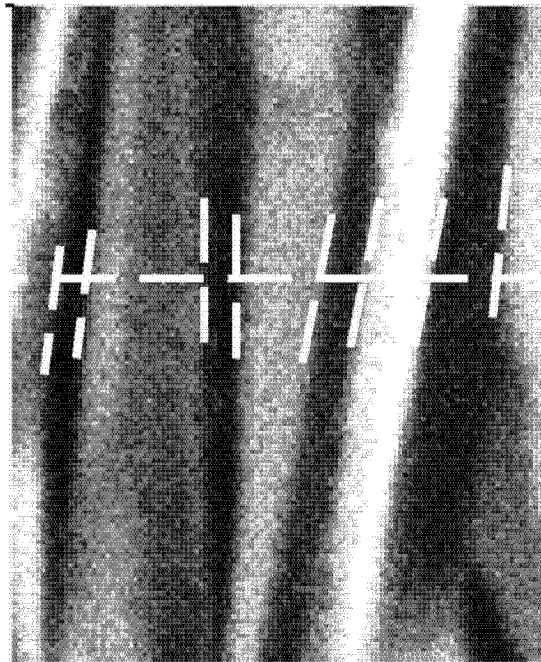
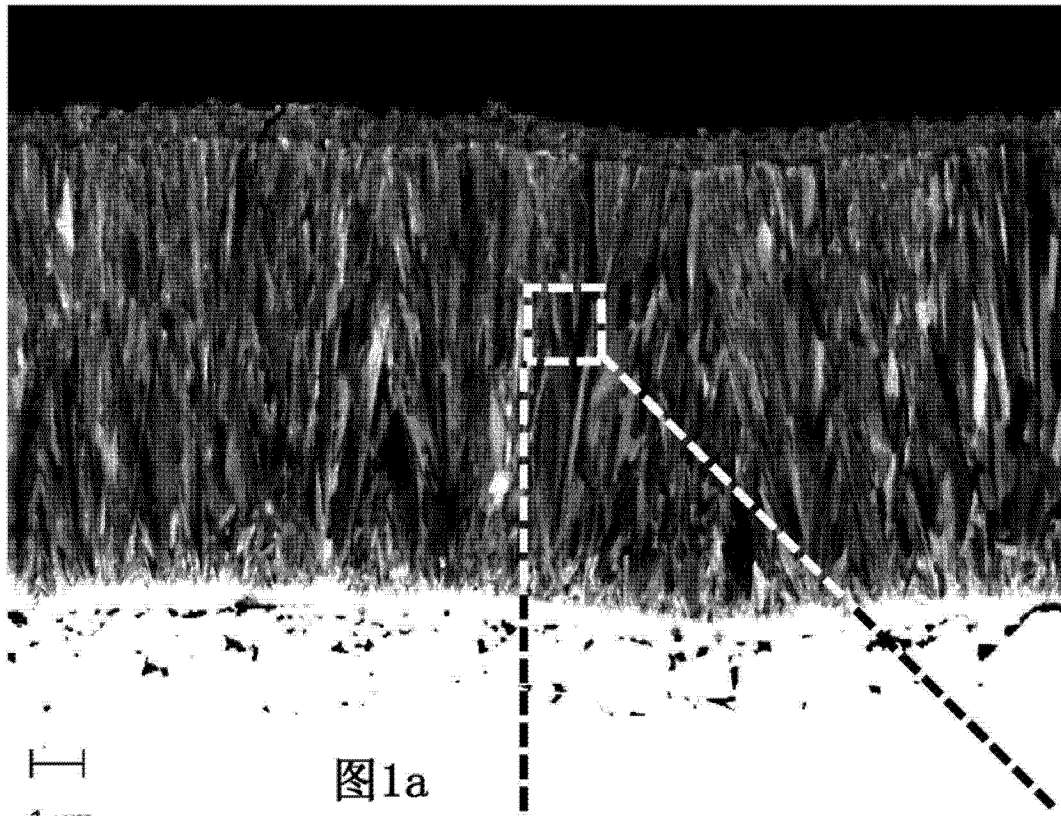


图1b

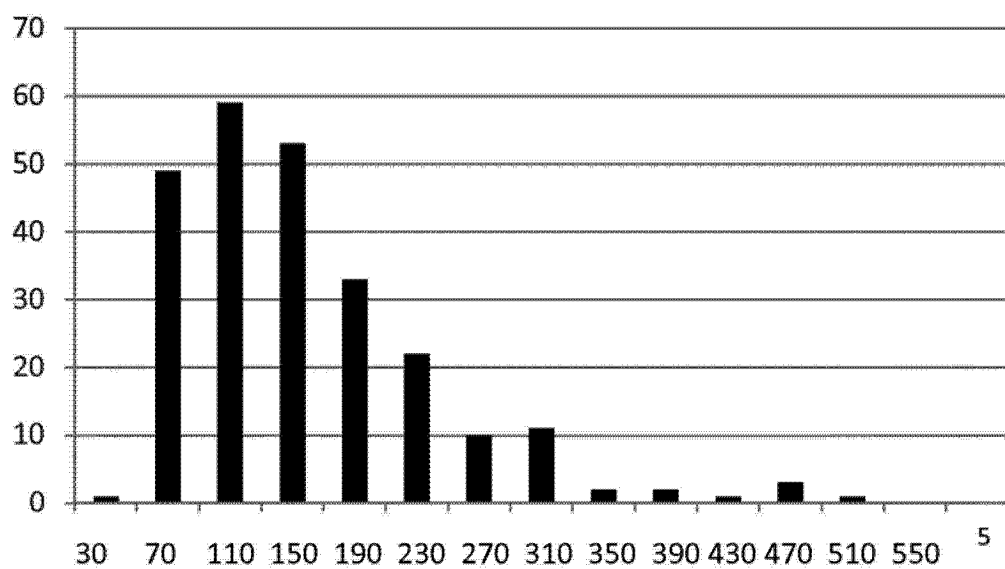


图 2

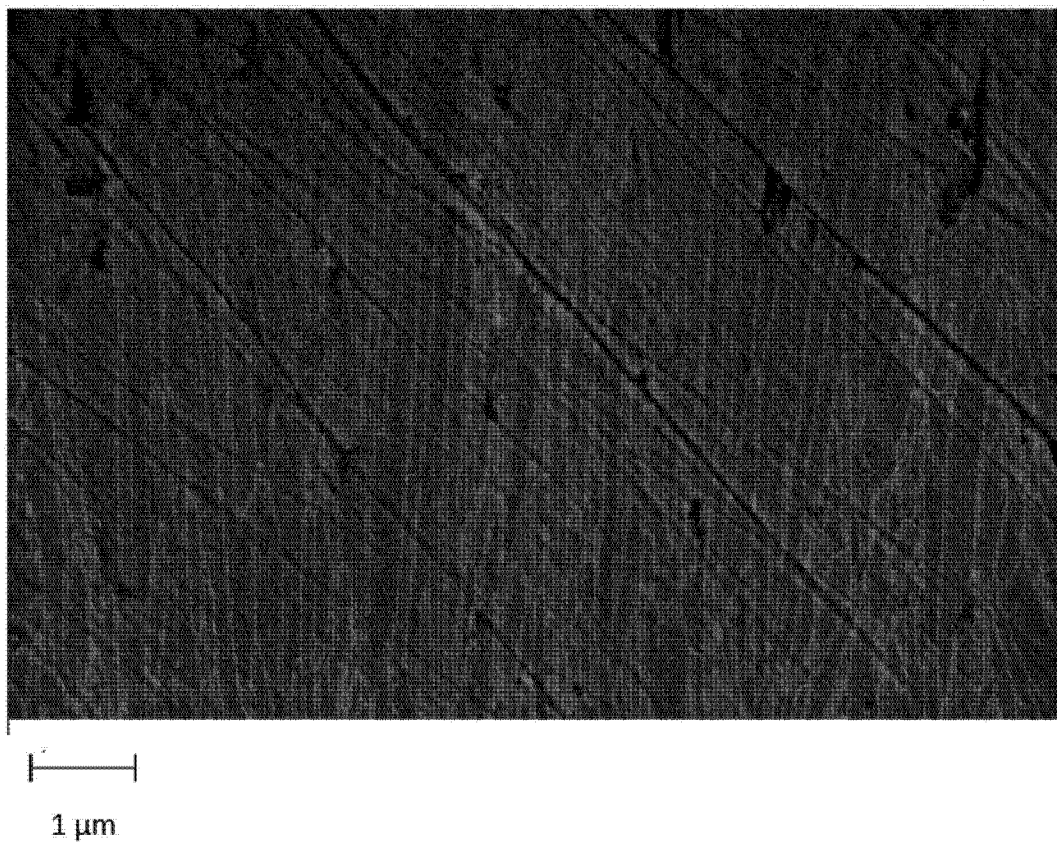


图 3

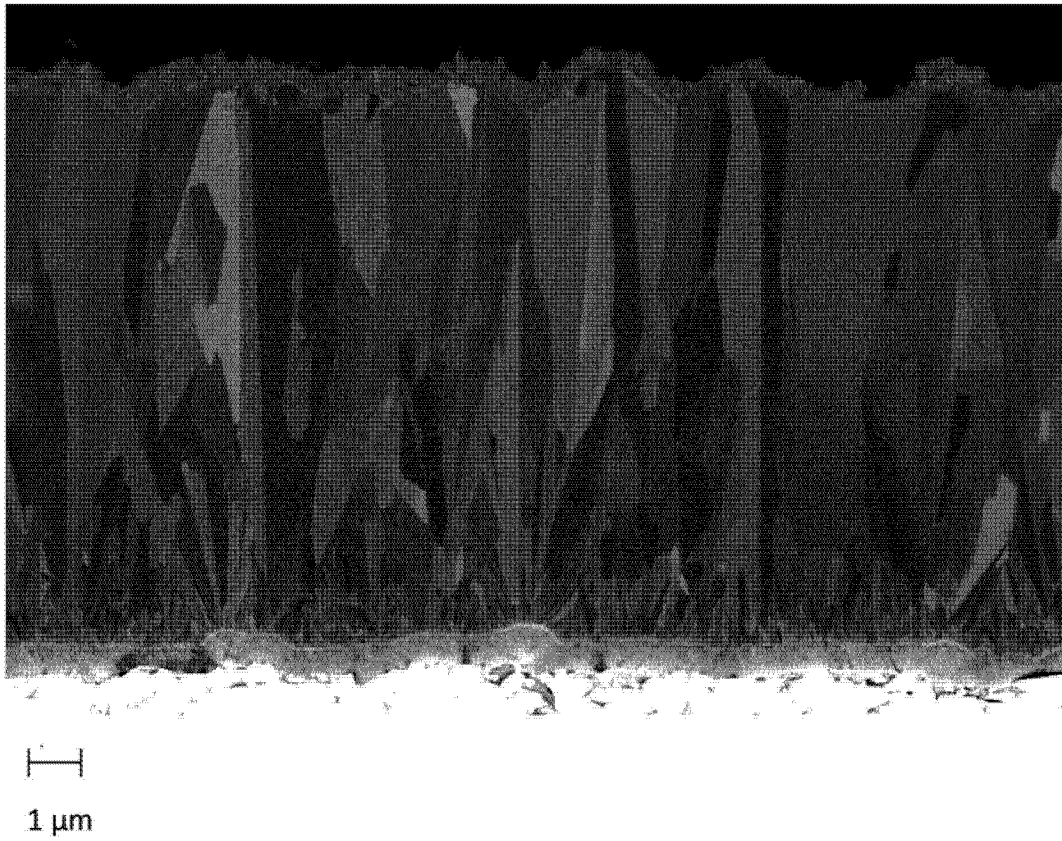


图 4