

刀具涂层技术的新进展

Latest Development of Coating Technology for Cutting Tool

武汉大学加速器实验室 付德君 杨慧娟 吴大维 范湘军



付德君

教授,1985年毕业于武汉大学物理系金属物理专业,1988年获硕士学位,1999年获博士学位,1999年在韩国东国大学做博士后,2001年晋升研究教授,2004年晋升武汉大学教授,加速器实验室主任,兼武大弘毅新材料有限公司总工程师。任中国电工技术学会电子束离子束专业委员会副主任委员,粒子加速器学会理事,湖北省刀具协会副理事长。长期从事离子束、等离子体技术及其应用基础研究,1985年以来,先后从事类金刚石、氮化碳、氮化铬等涂层材料的制备和物理及力学性能研究,组织完成国家发改委高新技术产业化示范工程项目“氮化碳涂层技术产业化”;主持完成国家自然科学基金重点项目“加速器-电镜联机装置及其在材料科学中的应用”,建成我国第一台加速器-电镜联机装置,使我国成为欧美日之后拥有此类大型研究设备的国家。

涂层刀具的出现,使刀具切削性能有了重大突破,它将刀具基体与硬质薄膜表层相结合,由于基体保持了良好的韧性和较高的强度,而硬质薄膜表层又具有高耐磨性和低摩擦系数,从而使刀具的性能得到大大提高。

先进制造业 对切削刀具的要求

现代化的金属切削加工,要求刀具具有高切削速度、高进给速度、高可靠性、长寿命、高精度和良好的切削控制性等性能。涂层刀具的出现,使刀具切削性能有了重大突破,它将刀具基体与硬质薄膜表层相结合,由于基体保持了良好的韧性和较高的强度,而硬质薄膜表层又具有高耐磨性和低摩擦系数的特点,使刀具的性能得到大大提高。

自20世纪70年代初硬质涂层刀具问世以来,化学气相沉积(CVD)技术和物理气相沉积(PVD)技术也相继得到发展,为刀具性能的提高开创了历史的新篇章。涂层刀具与未涂层刀具相比,具有显著的优越性:它可以提高加工效率和加工精度,延长刀具使用寿命,从而保证加工件的质量,降低加工成本。

涂层对刀具性能的改善和加工技术的进步起到了非常重要的作用。高性能涂层刀具已成为现代刀具的标志,其应用范围覆盖了切削加工的大多数领域,可以满足铸铁、合金钢、有色金属、不锈钢、铝合金、非金属材料以及合成材料等各种材料的高速切削、干式切削和硬切削加工的要求,在刀具中所占比例已超过50%,并不断上升。

目前国际上刀具涂层技术正在一个重要的更新换代时期。涂层结构已从单元和多元单层涂层向多元多层涂层和纳米晶复合涂层方向发展,这些新型涂层显著提高了刀具的硬度、结合力和抗氧化性等重要性能。同时,基于加工材料和不同加工工况的专用涂层的研究也在深入开展。与国外涂层技术相比,我国在基础理论研究和应用技术及设备的开发方面仍然相对薄弱,航空、汽车制造业等高端机械加工仍然以引进设

备、引进技术为主。一些刀具生产厂家虽然引进了涂层设备,但不具备开发能力,国产高性能涂层刀具的发展依然任重道远。

刀具硬质涂层新材料

1 多元涂层和复合涂层

刀具表面的硬质涂层对材料有如下要求:

- (1) 硬度高、耐磨性能好;
- (2) 化学性能稳定,不与工件材料发生化学反应;
- (3) 耐高温氧化,摩擦系数低,与基体附着牢固。

硬质涂层材料中,工艺最成熟、应用最广泛的是 TiN。目前,工业发达国家 TiN 涂层高速钢刀具的使用率已占高速钢刀具的 50% ~ 70%,一些不可重磨的复杂刀具涂层使用率已超过 90%。由于现代金属切削对刀具提出了很高的技术要求, TiN 等传统涂层已经不能与高速、高精度加工相适应。TiN 涂层的耐高温氧化性能较差,当使用温度达 500℃ 时,膜层会发生明显氧化而被烧蚀,而且其硬度也满足不了加工需要。

TiCN 和 TiAlN 的开发,使涂层刀具的性能上了一个新台阶。TiCN 具有降低涂层内应力,提高涂层韧性,增加涂层厚度,阻止裂纹扩散,减少刀具崩刃等特性。将 TiCN 设置为涂层刀具的主耐磨层,可显著提高刀具的寿命。TiAlN 具有化学稳定性好,抗氧化磨损的特性,在加工高合金钢、不锈钢、钛合金、镍合金时,相比 TiN 涂层可以将刀具寿命提高

3 ~ 4 倍。在 TiAlN 涂层中如果的浓度较高 Al,在切削时涂层表面会生成一层很薄的非晶态 Al_2O_3 ,从而形成一层硬质惰性保护膜,使得该涂层刀具可更有效地用于高速切削加工。

2 低压气相合成金刚石涂层

在硬质薄膜材料中,显微硬度超过 50GPa 的只有 3 种: 金刚石薄膜、立方氮化硼 c-BN 和氮化碳 $\beta-C_3N_4$ 。这些为数不多的超高硬度薄膜材料的出现,为涂层刀具硬质薄膜的发展开辟了新的方向。

金刚石和石墨是同素异形体,金刚石晶体是立方晶系,属 $Fd\bar{3}m$ 空间群,而石墨是六角晶系,属 $R\bar{3}m$ 空间群。由于原子之间的键合方式不同,二者性能差异十分巨大。从热力学的理论来看,石墨比金刚石更稳定。低压气相生长金刚石,从碳的相图来看,是在石墨为稳态而金刚石为亚稳态的区域中进行的。然而,由于两相的化学势十分接近,两相都可能生成。低压气相合成金刚石的关键技术是抑制石墨相,促进金刚石相生长。常用的合成方法有热丝化学气相沉积(HFCVD)和等离子体增强化学气相沉积(PECVD),后者包括微波 PECVD、电子回旋共振(ECR)-PECVD、直流和射频 PCVD 等方法以及使用直流或高频电弧放电等离子体技术。反应过程中输入的能量(如射频功率、微波功率等)、反应气体的激活状态和最佳配比以及沉积过程的成核模式等,对于生成金刚石膜有决定性作用。衬底材料的晶型和点阵常数对金刚石膜成核生长影响很大,当金刚石相和石墨相在衬底上同时成核时,石墨相就会迅速生长。如果存在高浓度的原子氢就会对长出的石墨相起腐蚀作用从而将石墨相除去,虽然原子氢也能对金刚石相起腐蚀作用,但速度却慢得多,所以,原子氢可以起到抑制石墨相生长的作用。许多沉积金刚石薄膜工艺的温度要求为 600 ~ 900℃,

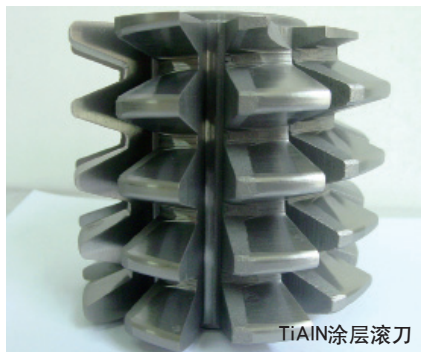
因此该技术常用于硬质合金刀具表面沉积金刚石薄膜。金刚石硬质合金刀具的商品化,是近几年涂层技术的重大成就。

3 立方氮化硼涂层

与人工合成金刚石薄膜相比,人工合成 c-BN 薄膜的研究工作开展得较晚。BN 有 3 种异构体: c-BN 立方晶系闪锌矿结构, $F\bar{4}3m$ 空间群; h-BN 六方晶系石墨结构, $P6_3/mmc$ 空间群; w-BN 六方晶系纤锌矿结构, $P6_3mc$ 空间群。3 种异构体的性能差别很大, h-BN 具有与石墨极为相似的结构,质地很软;而 w-BN 和 c-BN 中, B、N 原子都要彼此形成四配位结构,它们都是超硬材料。用高温高压方法得到的 c-BN 是颗粒状晶体,最高显微硬度可达 84.3GPa, c-BN 薄膜的最高显微硬度也可达到 61.8GPa,其综合性能并不亚于金刚石薄膜。

c-BN 在硬度和导热率方面仅次于金刚石,热稳定性极好,在大气中加热至 1000℃ 也不发生氧化。c-BN 对于铁族金属具有极为稳定的化学性能,与金刚石不宜加工钢材不同,它可以广泛用于钢铁制品的精加工、研磨。c-BN 涂层除具有优良的耐磨性能外,还可以在相当高的切削速度下加工耐热钢、钛合金和淬硬钢,能切削高硬度的冷硬轧辊、渗碳淬火材料和对刀具磨损非常严重的 Si-Al 合金等材料。

低压气相合成 c-BN 薄膜的方法主要有 CVD 和 PVD 法。CVD 以含硼的气体(如 BCl_3) 为工作物质,按激活方式不同,可将沉积方法分为化学输运 PECVD、热丝辅助加热 PECVD 和 ECR-CVD 等方法; PVD 则以固体材料(如六方 BN、 B_4C) 为工作物质,沉积方法包括反应离子束镀膜、活性反应蒸镀和激光蒸镀离子束辅助沉积法等方法。值得注意的是梯度层 PVD,它采用简单的磁控溅射方法,以 B_4C 为靶材,通过改变镀



TiAlN涂层滚刀

膜气氛,逐渐增大氮气流量,达到在膜层中逐步降低碳含量的目的,从而得到接近理想配比的c-BN。

4 超硬氮化碳涂层

20世纪80年代末,美国科学家Liu和Cohen设计了类似 β - Si_3N_4 的新型化合物 β - C_3N_4 ,他们采用固



氮化碳涂层麻花钻

体物理和量子化学理论,计算了氮化碳的体模量、能带和晶格常数,发现它的体模量达到金刚石的数值范围。由于物质的硬度与体模量成正比,这样 β - C_3N_4 的硬度就有可能达到金刚石的硬度,这引起了世界各国科学家的关注。1994年,Liu采用了可变晶格模型分子动力学(VCS-MD)从头计算法,扩展了低能量 C_3N_4 固体的理论研究,指出 C_3N_4 可能具有3种结构:六角晶系的 β 相、立方晶系的闪锌矿结构和三角晶系的类石

墨结构。1996年,美国的Teter和Hemley仍然采用第一性原理从头计算法,但改变了计算过程。具体过程为:使用初始条件时,采用共扼梯度法使电子自由度达到最小;使用边界条件时采用周期函数,将电子的波函数以平面波展开;使用了扩展标准守恒和强度守恒(ENHC)赝势。得到了5种结构的 C_3N_4 ,它们分别是 α 相、 β 相、立方相缺陷闪锌矿结构、立方相硅锌矿II型结构和类石墨相。除类石墨相以外,其它4种都是超硬材料。其中立方相硅锌矿II型结构 $\text{c-C}_3\text{N}_4$ 的体模量超过了金刚石。因此,氮化碳有可能具有达到或超过金刚石的硬度。

合成氮化碳的主要方法有直流和射频反应溅射法、激光蒸发和离子束辅助沉积法、ECR-CVD法和双离子束沉积法等。制备氮化碳超硬涂层的关键技术是避免石墨相的析出。因此,纳米复合、强迫晶化和提高热稳定性都是十分必要的。

纳米复合超硬涂层

1 纳米超晶格复合涂层

根据Hall-Patch关系可知,多晶材料的硬度随晶粒尺寸的减小而增大。然而当晶粒尺寸减小到一定

范围内,由于晶界滑移的产生,硬度与晶粒尺寸又呈负的Hall-Patch关系。因此,要进一步增大硬度,只有通过材料进行适当的设计(如纳米超晶格复合涂层或纳米晶复合涂层)以阻止晶界滑移。1970年,Koehler提出异质结构(超晶格)的设计概念:交替沉积2种不同金属的外延多层膜,2种材料的弹性模量不同,但热膨胀系数与化学键强度却相似。每层膜的厚度要尽可能小,以阻止层内位错源的作用。当外加应力时,较软的层中产生的位错会向界面移动,而在弹性模量较高的层中形成的弹性应力会引起一种排斥力,阻碍位错越过界面。因而这种多层膜的硬度远大于根据混合规则计算得到的值。Lehoczky进一步发展并证实了Koehler的设想,制备了Al-Cu与Al-Ag异质结构。后来人们根据这一理论制备了金属多层膜(如Cu/Ni)与氮化物超晶格涂层(如TiN/VN, TiN/NbN, TiN/VNbN等)。超晶格即2种不同成分按一定的周期以纳米级的薄层交替沉积的纳米层结构。当晶格周期下降到5~7nm时,超晶格复合涂层的硬度能够提高到单层涂层的2~4倍。

制备超晶格复合涂层主要采用PVD法,如磁控溅射、阴极多弧离子镀或非平衡磁控溅射与弧镀相结合的方法等。纳米超晶格复合涂层的机械性能受调制周期的影响很大。在工业生产中,尤其是在形状复杂的工具表面,沉积超晶格涂层不能保证所有超晶格各层的厚度有严格的周期性,这导致了超晶格复合涂层的硬度变化范围很大。另一方面,高温下相邻层间元素的相互扩散也会引起硬度的变化。对于过渡金属氮化物组成的超硬异质结构,当晶格周期 λ 减小到5~7nm以下时,其硬度会随着 λ 减小而下降,出现负的Hall-Patch效应。而纳米晶复合涂层的出现则可能解决这些问题。



内外靶多弧-磁控溅射装置

2 纳米晶复合涂层

20世纪90年代中期, Veprek 发展了 Koehler 的外延异质结构理论, 提出了纳米复合超硬涂层的概念。其主要思想是将孤立的纳米晶



Ti-Si-N涂层工件

粒(如 nc-TiN) 镶嵌在很薄的非晶基体(如 a-Si₃N₄) 中。该二相系统形成的条件是2种材料必须是难以混合的(如沉积过程中热力学上呈分离趋势), 且两相界面处有高的内聚能。此外, 非晶相应具有高的结构弹性, 使共格应变不会形成悬键、空位或其他缺陷。2种材料应当具有高熔点, 才能使纳米结构稳定, 并阻止晶界滑移。而 nc-MeN/a-Si₃N₄ 正满足以上条件。许多过渡金属所形成的稳定、高熔点以及高硬度的氮化物, 能够在较低的温度下结晶。另一方面, 氮化硅在1100℃下也呈非晶生长, 而且由于四配位的硅与三配位的氮的结合, 使氮化硅具有理想的结构弹性, nc-TiN/a-Si₃N₄ 在较高的温度(1000℃)下也不易混合。此外, 与其硼化物、碳化物相比, 过渡金属硅化物熔点更高。因此, nc-TiN/a-Si₃N₄ 界面足够坚固可以避免晶界滑移。Veprek 采用 PECVD 法制备的 nc-TiN/a-SiN_x 纳米晶复合涂层硬度达到了80GPa以上, 最高可达105GPa。Musil 用磁控溅射法制备出硬度为54GPa的 nc-ZrN/Cu 纳米复合涂层, 说明超硬纳米晶复合涂层中镶嵌硬质相纳米晶粒的第二相既可以是硬质相, 也可以是软质相。

纳米复合涂层制备主要有 PECVD 与 PVD 法。PECVD 法通常要求 10⁻³Pa 以下较低的工作气压, 而 PECVD 法在较高的气压下便可进行, 而且 PECVD 法灵活性更好, 所以, 最初人们多采用 PECVD 法制备超硬纳米复合涂层。然而 PECVD 法也存在不易工业化大规模生产、设备易被腐蚀等缺点。因此, 一般采用 PECVD 与 PVD 法相结合的技术或磁控溅射法制备纳米复合涂层。目前, 纳米复合涂层的应用还处在发展初期, 许多问题仍然没有解决, 需要作进一步系统的研究。

结束语

涂层刀具对刀具设计提出了新的要求, 一般认为, 刀具几何形状的改进(如前角、排屑空间等) 应集中在排屑能力上, 以适应更高进给量和更高速度下切削量的增加。涂层刀具具有较高的加工效率, 允许有较高的进给量和切削速度(可增至原切削速度的2~3倍)。对于难加工材料, 涂层对刀具性能改善较大。具有超硬涂层的刀具之所以磨损量小, 是由于膜层超硬化合物的硬度高、熔点高以及热化学稳定性优良。超硬化合物多为过渡金属的氮化物、碳化物和硼化物所组成。这些膜层较之硬质合金和高速钢等刀具材料显示出更高的耐机械磨损和耐热磨损能力。

稳定的设备和沉积工艺是制备高品质超硬涂层的基本条件, 到目前为止, 硬质合金刀具的表面处理主要采用 CVD 法镀膜, 但新兴的 PVD 镀膜技术几乎不造成刃口强度下降, 如 PVD 镀层硬质合金铣刀比 CVD 镀层更耐用。对于一般高速钢刀具的耐磨损性能, CVD 涂层要优于

PVD 涂层, 但精密的、形状复杂、价格昂贵和不可重磨的高速钢刀具多为 PVD 镀膜。

刀具表面预处理是镀膜流程中的重要一环, 刀具表面的状态对涂层的附着力至关重要, 被镀工件表面必须没有其他膜层、烧斑、锈斑、油污或其他沾污。工件要经过严格的喷砂和去油清洗, 在真空中生长硬质膜前还要进行离子轰击清洗。

不同涂层材料的刀具, 使用效果是不一样的。低速切削, TiC 涂层占有优势; 高速切削, TiN 较合适; HfN 的热化学稳定性比 TiN 更高, 适合于在更高的切削速度下工作。TiN 和 Al₂O₃ 涂层相比, 高速切削时 Al₂O₃ 涂层占有明显优势, 而低速切削时 TiN 涂层刀具的使用寿命更长。

除了涂层硬度和摩擦磨损, 涂层厚度是影响刀具寿命的另一重要因素, 一般在 3~5 μm 范围内, 刀具寿命随膜厚的增加而增加, 超过



AITiCrN涂层麻花钻

10 μm 的涂层在加工过程中因应力过大可造成剥离。提高涂层刀具的使用效果、充分发挥硬质涂层的作用是一相当复杂的技术, 它需要针对不同的被加工材料和工件特征选择适当的基体材料、涂层材料和优化设计的几何形状, 以实现刀具设计、基体材料和涂层材料的优化组合, 建立涂层刀具加工工艺数据库。以此为基础, 在机械制造过程中, 应针对不同的工件和加工要求, 通过计算机来管理和选择涂层刀具和加工工艺参数, 以实现高速高效高精度加工的目标。

(责编 玉龙)