

硬质材料与工具

Hard Materials and Tools

周书助 编著



冶金工业出版社
Metallurgical Industry Press

要點客內

硬质材料与工具

周书助 编著

冶金工业出版社

2015

内 容 提 要

本书共分九章, 主要内容包括: 硬质合金化学涂层原理与工艺; 物理涂层技术与设备; 超细晶硬质合金; 地矿工具与超粗晶硬质合金; Ti(C, N) 基金属陶瓷刀具材料; 钢结硬质合金; 先进陶瓷刀具材料; 数控刀具设计与应用; 超硬材料与工具。

本书可供从事金属材料工程、无机非金属材料工程、粉末冶金、机械制造、采矿工程和地质工程等相关专业的师生和工程技术人员参考使用。

图书在版编目(CIP)数据

硬质材料与工具/周书助编著. —北京: 冶金工业出版社, 2015. 8

ISBN 978-7-5024-6955-9

I. ①硬… II. ①周… III. ①硬质合金 IV. ①TG135

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2015)第 191389 号

出 版 人 谭学余

地 址 北京市东城区嵩祝院北巷 39 号 邮编 100009 电话 (010)64027926

网 址 www.cnmp.com.cn 电子信箱 yjcbbs@cnmp.com.cn

责任编辑 郭冬艳 美术编辑 吕欣童 版式设计 孙跃红

责任校对 王永欣 责任印制 牛晓波

ISBN 978-7-5024-6955-9

冶金工业出版社出版发行; 各地新华书店经销; 固安华明印业有限公司印刷

2015 年 8 月第 1 版, 2015 年 8 月第 1 次印刷

787mm × 1092mm 1/16; 24.5 印张; 590 千字; 376 页

79.00 元

冶金工业出版社 投稿电话 (010)64027932 投稿信箱 tougao@cnmp.com.cn

冶金工业出版社营销中心 电话 (010)64044283 传真 (010)64027893

冶金书店 地址 北京市东四西大街 46 号(100010) 电话 (010)65289081(兼传真)

冶金工业出版社天猫旗舰店 yjgycbs.tmall.com

(本书如有印装质量问题, 本社营销中心负责退换)

序

18 世纪后期,人类发明了碳素工具钢,那时允许的切削速度仅为 $3 \sim 8\text{m/min}$,只适合做手动工具,切削效率很低;1865 年,英国罗伯特·墨希尔 (Robert Musher) 发明了合金工具钢,允许的切削速度仅为 $8 \sim 12\text{m/min}$;1898 年,美国机械工程师泰勒 (W. Taylor) 和冶金工程师怀特 (M. White) 发明的高速工具钢 (HSS),切削普通钢材的切削速度也仅 $25 \sim 30\text{m/min}$;而现代高性能硬质材料切削工具的切削速度已达 1000m/min ,高速切削甚至可达 $5000 \sim 10000\text{m/min}$,这就促进了加工效率和加工质量的极大提高。高性能工具对加快我国经济建设,提高经济效益和产品质量,促进制造业产品升级换代,推动我国由制造大国向制造强国迈进有着非常重要的作用。

周书助博士二十多年来一直耕耘在我国硬质材料及工具的科研、生产和教学一线,先后承担和参与国家“863”计划、国家科技重大专项、国家科技支撑计划、国家火炬计划、湖南省重点科技攻关等项目;发表学术论文四十多篇,获得发明专利 9 项,获得株洲市科技进步一等奖和湖南省技术发明二等奖各一项,并发明一个国家重点新产品。先后在株洲硬质合金厂技术中心、株洲钻石刀具股份有限公司(硬质合金国家重点实验室)从事相关的科研和生产工作、承担多项企业和军品科研课题;多次出国考察学习和参加国际学术交流,对世界硬质材料与工具先进技术有相当的了解和掌握。

本书全面和系统地介绍了最新的超细晶和超粗晶硬质合金、硬质涂层材料、金属陶瓷材料、钢结合金、先进陶瓷、超硬材料等的制备技术和生产装备;地矿工具和精密切削刀具的设计、制造与应用。本书具有以下突出特点:(1) 全面介绍了最新化学涂层和物理涂层技术、涂层材料,特别是基于制造与应用领域、世界技术领先企业的涂层装备技术;(2) 金属陶瓷是作者二十年的主要科研方向,相关内容代表着金属陶瓷方面的世界先进水平;(3) 地矿工具

和数控切削刀具的设计和运用反映了当前世界相关技术的发展与应用实践。本书理论密切联系生产实际应用，硬质材料制备和工具设计与运用有机结合，内容系统丰富，是硬质材料和工具设计和运用方面难得的一本专业参考书。

本书对我国从事硬质材料和工具科研和生产的相关人员有着较重要的参考价值，将有助于促进我国硬质材料和工具的科研和制造水平的提高。

中国工程院院士

董伯云

2015年6月25日

前 言

材料是人类发展的基础，工具是人类发展的标志；工具的发展可促进生产力的提高并推动人类文明的进步。中国早在公元前 28 ~ 前 20 世纪，就已出现黄铜锥和紫铜的锥、钻、刀等铜质刀具；战国后期（公元前 3 世纪），由于掌握了渗碳技术，制成了铜质刀具；然而，刀具的快速发展是在 18 世纪后期，伴随蒸汽机等机器的发明而开始的。1783 年法国的勒内首先制出铣刀。1792 年英国的莫兹利制出丝锥和板牙。切削刀具早期是用碳素工具钢制造的；随后是 1865 年英国人发明了合金工具钢，1898 年美国发明了高速钢。现代工具材料除仍有部分高性能粉末冶金高速钢外，硬质工具材料主要包括硬质合金、硬质涂层材料、金属陶瓷、先进陶瓷、超硬材料等。硬质材料主要应用于地质、采矿工具和机械切削加工刀具，部分应用于模具和耐磨、耐腐蚀结构零件。硬质材料工具的出现既满足了现代生产范围的扩大、难加工对象增加的要求，又使得生产加工速度、加工处理质量和生产效率都有了极大的提高。

材料依据用途分为结构材料和功能材料，硬质材料是结构材料的重要组成部分；而硬质合金在硬质工具材料中占有很大的比例。目前，世界硬质材料与工具生产技术的发展具有以下突出特点：

(1) 材料表面技术不断进步，特别是物理涂层和化学涂层技术、涂层材料与涂层装备技术高速发展；高性能、低成本金属陶瓷、超细晶和超粗晶硬质合金、超硬材料的快速发展。

(2) 应用领域不断扩大，如高速切削、难加工材料切削、数控集成精密加工、深海石油钻探、大功率机械化采掘和盾构掘进等。

本书全面和系统地介绍了目前最新硬质合金技术的发展，应用于工具和耐磨零件的其他硬质材料的制备技术，主要的工具设计、制备及应用实践。本书的主要内容有硬质合金涂层专用基体的制备，化学涂层和物理涂层原理、工艺

和设备以及涂层的检测方法,超细晶和超粗晶原料粉末和硬质合金制备, $\text{Ti}(\text{C}, \text{N})$ 基金属陶瓷,钢结合金,氧化铝、氮化硅和氧化锆等先进陶瓷,金刚石和立方氮化硼超硬材料,地质采矿工具、盾构刀具和数控切削刀具的设计、制备与应用等,有丰富的产品图片和应用实例。

本书既可供从事金属材料工程、无机非金属材料工程、粉末冶金工程、机械制造工程、采矿工程和地质工程等相关专业的师生参考使用,还可作为相关企业员工的培训教材、专业技术人员的参考书。

本书在编写过程中得到了各方面领导和专家的大力支持和无私的帮助。广州有色金属研究院周克崧院士,中南大学金展鹏院士和黄伯云院士,清华大学潘伟教授,中南大学杜勇教授和王零森教授,厦门钨业吴冲浒教授级高工,华南理工大学匡同春教授,中国矿业大学邓福铭教授,株洲硬质合金集团公司的张仲健教授级高工、张荆门教授级高工、胡茂中教授级高工、萧玉麟教授级高工、张俊熙教授级高工、王社权教授级高工等,特别是来自相关领域的一线生产和研发高级技术专家陈响明、陈利、颜练武、欧阳亚非、彭卫珍、刘玉海、聂洪波、郑阳东、沈明、张学哲、江爱胜、吴川、彭凌洲、彭英彪,河南四方达公司张海江,株洲欧科艺公司袁美, Ionbond 公司的赵伟雄, Balzers 公司的陈裕, CemeCon 公司的张建明等;他们为本书提供了很多宝贵资料、意见和建议,在此深表感谢。我的研究生谭景颢、伍小波、兰登飞等为本书的文字输入和图片整理付出了辛勤劳动。

本书在编写过程中参考了大量的文献资料,参考文献中没有一一列出,在此对文献作者深表感谢。

由于作者水平所限,加之时间仓促,书中不妥之处,恳请广大读者批评指正。

周书助

2015年5月

目 录

1 硬质合金化学涂层原理与工艺	1
1.1 化学涂层技术的发展	1
1.2 涂层硬质合金梯度基体的制备	3
1.2.1 硬质合金基体表层梯度结构的形成原理	3
1.2.2 烧结体氮势对硬质合金基体梯度结构形成的影响	5
1.2.3 碳势对硬质合金基体梯度结构形成的影响	6
1.3 化学涂层原理	8
1.3.1 化学气相沉积机理	8
1.3.2 涂层化学反应热力学	9
1.3.3 涂层化学反应动力学	11
1.3.4 表面化学涂层材料选择	13
1.3.5 硬质合金表面涂层结构设计	15
1.4 化学涂层设备	17
1.4.1 化学涂层设备原理	17
1.4.2 瑞士 IHI Ionbond AG 公司典型的 CVD 涂层设备与技术	19
1.4.3 PACVD 涂层设备	22
1.5 化学涂层工艺	23
1.5.1 涂层制备工艺流程	23
1.5.2 涂层反应物的技术要求	24
1.5.3 CVD 涂层工艺	26
1.5.4 涂层工艺与质量控制	27
1.6 化学涂层的结构和性能	29
1.6.1 基体梯度结构对涂层结构的影响	29
1.6.2 涂层的结构和性能	30
1.6.3 多层复合涂层与基体的结合强度	32
1.6.4 多层复合涂层残余应力和破损机理分析	35
1.7 化学涂层抗氧化性与切削性能	35
1.7.1 多层复合涂层的氧化行为与机理	35
1.7.2 硬质合金化学涂层的切削性能	37
2 物理涂层技术与设备	41
2.1 物理涂层概述	41

2.1.1 物理涂层及其特点	41
2.1.2 物理气相沉积技术的发展	42
2.2 物理涂层原理	44
2.2.1 物理气相沉积基础知识	44
2.2.2 薄膜生长	47
2.2.3 真空蒸镀	49
2.2.4 磁控溅射镀	51
2.2.5 阴极电弧离子镀	54
2.2.6 物理气相沉积涂层材料	56
2.3 物理涂层设备与技术	59
2.3.1 Balzers 物理涂层设备与技术	59
2.3.2 CemeCon 涂层设备和技术	63
2.3.3 欧洲其他公司涂层设备与技术	67
2.3.4 涂层系统外围设备	69
2.3.5 物理涂层工艺	69
2.4 物理涂层的组织和性能	70
2.4.1 TiAlN 涂层和性能	70
2.4.2 TiN/TiAlN 涂层及应用	74
2.4.3 TiAlSiN 纳米复合涂层及应用	76
2.5 涂层材料的表征方法	81
2.5.1 涂层材料的表面形貌、成分和结构的表征方法	81
2.5.2 涂层与基体的结合强度	82
2.5.3 涂层硬质合金的弹性模量和硬度	84
2.5.4 涂层残余应力分析	85
2.5.5 涂层的热稳定性	86
3 超细晶硬质合金	88
3.1 超细/纳米 WC 及 WC-Co 复合粉的制备方法	88
3.1.1 紫钨还原法制备超细 WC 粉	88
3.1.2 细黄钨还原法制备纳米 WC 粉	89
3.1.3 共沉淀法制备混合料	92
3.1.4 直接还原碳化法	93
3.1.5 原位还原碳化法	93
3.1.6 化学气相反应合成法	95
3.1.7 高能球磨与机械合金化法	96
3.2 喷雾转换工艺法	96
3.2.1 喷雾转换法工艺原理	97
3.2.2 喷雾转换工艺主要设备	97
3.2.3 钨钴复合氧化物前驱体粉末制备	99

3.2.4 碳化钨钴复合粉末的流态化制备	100
3.2.5 钨钴复合氧化物在流态化床中还原机理	100
3.2.6 钨钴复合粉在流态化床中碳化反应机理	103
3.2.7 钨钴复合粉性能	105
3.3 超细/纳米晶 WC-Co 硬质合金制备	106
3.3.1 超细/纳米粉末原料的选择	106
3.3.2 超细/纳米粉末的球磨与成型	108
3.3.3 超细/纳米硬质合金的烧结	110
3.3.4 晶粒生长抑制剂和新型金属黏结剂	114
3.3.5 超细钨钴硬质合金的组织与性能	115
3.3.6 超细钨钴硬质合金的牌号与应用	117
4 地矿工具与超粗晶硬质合金	120
4.1 概述	120
4.2 钎焊固齿工艺	120
4.2.1 钎焊原理	121
4.2.2 钎焊固齿工艺	122
4.2.3 钎焊质量控制	124
4.3 热嵌固齿工艺	126
4.3.1 冷、热压固齿方法	126
4.3.2 钎头体材料的选择	128
4.3.3 热处理工艺	129
4.3.4 齿孔加工	130
4.3.5 固紧力与过盈量的选择	130
4.4 矿用合金和地矿工具	134
4.4.1 粗颗粒碳化钨	135
4.4.2 矿用合金结构	136
4.4.3 凿岩钻头合金成分与性能	139
4.5 盾构刀具	141
4.5.1 盾构掘进	141
4.5.2 盾构刀具介绍	142
4.5.3 刀圈钢材材质的选择及热处理工艺	144
4.5.4 硬质合金刀片材质的选择及高性能硬质合金应用	146
4.5.5 盾构刀具结构的整体优化	146
4.6 超粗晶硬质合金与应用	148
4.6.1 传统超粗晶硬质合金制备方法	149
4.6.2 化学包裹钴粉工艺	150
4.6.3 添加细粉助长粗晶工艺	151
4.6.4 超粗晶硬质合金力学性能与结构的关系	155

4.6.5 超粗晶硬质合金的应用	157
5 Ti(C, N) 基金属陶瓷刀具材料	158
5.1 Ti(C, N) 基金属陶瓷概述	158
5.1.1 Ti(C, N) 基金属陶瓷发展	158
5.1.2 Ti(C, N) 基金属陶瓷应用	161
5.2 烧结过程演变	163
5.2.1 压坯脱胶后的成分变化	164
5.2.2 真空烧结过程中的收缩行为	164
5.2.3 真空烧结过程中的脱气反应	166
5.2.4 真空烧结过程中的固相反应和相成分变化	167
5.2.5 烧结过程中的组织结构演变	170
5.2.6 物理和力学性能	173
5.3 烧结气氛对 Ti(C, N) 基金属陶瓷组织结构和性能的影响	174
5.3.1 对金属陶瓷合金成分的影响	174
5.3.2 对金属陶瓷组织结构的影响	175
5.3.3 对金属陶瓷物理和力学性能的影响	178
5.4 Ti(C, N) 基金属陶瓷成分、组织结构与性能	178
5.4.1 环形结构形成机理	179
5.4.2 N 的添加方式及 $N/(C+N)$ 比	179
5.4.3 $Co/(Co+Ni)$ 比	181
5.4.4 $Mo/(W+Mo)$ 比	183
5.4.5 添加剂对组织和性能的影响	187
6 钢结硬质合金	189
6.1 合金组元及其作用	189
6.1.1 铁碳相图基本知识	189
6.1.2 硬质相组元	191
6.1.3 钢基体合金元素	192
6.1.4 提高钢结硬质合金性能的措施	195
6.2 钢结硬质合金成分、结构和性能	196
6.2.1 碳化钛系钢结硬质合金的成分、性能与应用	196
6.2.2 碳化钨系钢结硬质合金的成分、性能与应用	197
6.2.3 合金工具钢钢结硬质合金	198
6.2.4 高锰钢钢结硬质合金	202
6.2.5 不锈钢钢结硬质合金	205
6.2.6 高速钢钢结硬质合金	207
6.3 钢结硬质合金热处理、加工与应用	209
6.3.1 钢结硬质合金的热处理	209

6.3.2	钢结硬质合金毛坯锻造	211
6.3.3	钢结硬质合金的加工	214
6.3.4	钢结硬质合金的应用	214
7	先进陶瓷刀具材料	216
7.1	先进陶瓷刀具材料设计与制备	216
7.1.1	先进陶瓷刀具材料的特点和分类	216
7.1.2	先进陶瓷刀具材料的设计	217
7.1.3	陶瓷的强化机理与方法	220
7.1.4	先进陶瓷刀具制备	224
7.2	氧化铝系列陶瓷刀具材料	228
7.2.1	氧化铝系列陶瓷刀具材料的发展	228
7.2.2	氧化铝基系列陶瓷刀具的种类和应用	230
7.2.3	氧化铝基系列陶瓷刀片材料的制备和性能	232
7.3	氮化硅和赛隆陶瓷刀具材料	233
7.3.1	氮化硅陶瓷	233
7.3.2	赛隆陶瓷 (SiAlON)	237
7.3.3	氮化硅和赛隆陶瓷刀具种类和应用	242
7.4	氧化锆陶瓷工具材料	246
7.4.1	单晶 ZrO_2 的晶体结构、相变与稳定	246
7.4.2	氧化锆陶瓷的制造和显微结构控制	247
7.4.3	氧化锆陶瓷的性能和应用	251
8	数控刀具设计与应用	254
8.1	刀具的基本知识	254
8.1.1	刀具结构	254
8.1.2	刀具的分类	256
8.2	切削的基本知识	261
8.2.1	切削用量	261
8.2.2	切削力	262
8.2.3	切削热和切削温度	264
8.2.4	切屑的类型及控制	266
8.3	数控刀具的设计与举例	268
8.3.1	可转位数控刀片设计	269
8.3.2	可转位铣刀设计	277
8.3.3	可转位车刀设计	282
8.3.4	钻头设计	287
8.3.5	其他典型刀具设计	288
8.4	刀具材料选择与应用	289

8.4.1	刀具材料的分类与性能	290
8.4.2	刀具材料的选用	292
8.4.3	刀具磨损失效与对策	297
8.4.4	切削用量的合理选择	299
8.4.5	高速切削技术	299
9	超硬材料与工具	302
9.1	超硬材料的发展与现状	302
9.1.1	金刚石	302
9.1.2	立方氮化硼	303
9.1.3	聚晶金刚石	304
9.1.4	聚晶立方氮化硼	307
9.1.5	超硬材料薄膜	310
9.2	金刚石制造理论基础	311
9.2.1	金刚石的组成、结构和性质	311
9.2.2	石墨-金刚石平衡曲线	313
9.2.3	金刚石合成机理	315
9.3	高压高温触媒法合成金刚石	317
9.3.1	静态高压高温合成技术的发展	317
9.3.2	静态高压高温合成设备	319
9.3.3	合成原辅材料	321
9.3.4	静态高压高温触媒法合成工艺	324
9.3.5	动态高压合成金刚石	326
9.4	立方氮化硼制造技术	327
9.4.1	立方氮化硼的结构与性质	327
9.4.2	立方氮化硼合成方法和机理	328
9.4.3	静态高压高温触媒法合成立方氮化硼	330
9.5	聚晶金刚石制造技术	332
9.5.1	烧结型聚晶金刚石合成方法和机理	333
9.5.2	烧结型聚晶金刚石制造工艺	335
9.6	聚晶立方氮化硼制造技术	339
9.6.1	聚晶立方氮化硼的分类和特性	339
9.6.2	聚晶立方氮化硼合成方法和机理	339
9.6.3	聚晶立方氮化硼制造工艺	340
9.7	超硬薄膜材料	342
9.7.1	金刚石薄膜的制备	342
9.7.2	类金刚石薄膜的制备	345
9.8	超硬材料刀具	348
9.8.1	超硬刀具的分类和性能特点	348

1 硬质合金化学涂层原理与工艺

1.1 化学涂层技术的发展

在硬质合金基体表面上涂覆一层或多层诸如碳化物、氮化物、氧化物等难熔硬质化合物,应用于拉伸模、整形模、冲模、压模、冲头、滑动件等模具领域和由车削刀片扩大到铣削、钻削等刀具领域,可大幅度地提高成型模具和切削工具的性能和使用寿命。硬质合金涂层方法主要有两类,一是化学气相沉积法,一是物理气相沉积法。

硬质合金涂层的出现为解决硬质合金耐磨性和韧性相互矛盾的问题提供了一条极为有效的途径,是硬质合金领域中具有划时代意义的重要技术突破。涂层刀具具有以下优点:

- (1) 有比基体更高的硬度、有高的耐磨性和抗月牙洼磨损能力;
- (2) 有低的摩擦系数和高的耐热性;
- (3) 有高的抗黏结和抗扩散磨损性能;
- (4) 切削力和切削温度均较未涂层刀片低,减少或不用切削液,减少环境污染;
- (5) 精加工时,避免积屑瘤,提高加工精度 0.5~1 级;
- (6) 提高切削速度 20%~70%,提高刀具寿命 3~5 倍以上,提高生产效益。

目前,国外可转位刀片中涂层硬质合金所占比例在 70% 以上,著名硬质合金生产厂家如 Sandvik、KennametaK、Iscar 等公司的涂层刀具生产已占可转位刀具的 85% 以上。涂层刀具种类有:车刀片、铣刀片、立铣刀、钻头、镗刀、铰刀、拉刀、丝锥、螺纹梳刀、滚压头、成型刀具、齿轮滚刀和插齿刀等。

硬质合金的涂层技术是 20 世纪 60 年代后期发展起来的一项先进技术。20 世纪 60 年代末期德国 Krupp 公司成功研制出涂层硬质合金,1969 年 Sandvik 公司获得用化学气相沉积法生产碳化钛涂层硬质合金刀具的专利。在硬质合金基体上涂覆一层碳化钛 (TiC) 后,把普通硬质合金的切削速度从 80m/min 提高到 180m/min。1976 年出现了碳化钛-氧化铝双涂层硬质合金,把切削速度提高到 250m/min。1981 年出现了碳化钛-氧化铝-氮化钛三层涂层硬质合金,使切削速度提高到 300m/min。硬质合金化学涂层技术主要发展成果有:

- (1) 涂层基体梯度化。涂层与硬质合金基体的结合强度及匹配效果是制约涂层刀具使用寿命的关键因素。初期的单层 TiC 涂层阶段由于沉积技术本身的原因,在硬质合金基体表面存在 3~5 μm 的脆性脱碳相层 (即 η 相),造成硬质合金基体韧性和抗弯强度大幅度的下降,使得涂层厚度不能超过 2~3 μm 。成功研制的涂层专用基体,在基体表面区域形成缺立方相碳化物和碳氮化物的韧性区域,此区域的黏结剂含量高于基体的名义黏结剂含量,使得基体和涂层硬质合金的韧性得到提高。

(2) 涂层成分多元化、多层化。20 世纪 70 年代初发现先在硬质合金基体表面涂一相当薄(约 $0.5\mu\text{m}$) 的 TiC 过渡层后, 不仅能消除脆性相的形成, 还可使涂层与基体保持相当好的结合。这一发现解决了硬质合金与涂层的结合问题, 并为硬质合金表面多层复合涂层的出现提供了思路, 逐步形成由各种功能不同的单一涂层组成的复合多层涂层。

涂层材料由单一的 TiC 扩大到 TiN、Ti(C, N)、 Al_2O_3 、HfC、HfN 等各种碳化物、氮化物、氧化物、硼化物以及金刚石等超硬材料。TiC/TiN 双层涂层出现最早, 兼有 TiC 涂层的高硬度和强的耐磨性, 以及 TiN 涂层良好的化学稳定性和抗月牙洼磨损性能。由于 TiC 的热膨胀系数比 TiN 更接近基体, 涂层的残余应力较小, 与基体结合牢固, 并有较高的抗裂纹扩展能力, 所以常用作多层涂层的底层。TiC 与 TiN 两相之间能够形成连续的固溶体, 为了克服 TiC + TiN 涂层的两层界面处存在的应力, 在纯 TiC 和 TiN 之间设计了一层过渡层 Ti(C, N), 并形成了一种新的复合涂层技术。该复合涂层技术的设计原理是: 首先在硬质合金材料的表面涂覆一层很薄的 TiC, 然后通过逐渐增加 Ti(C, N) 涂层中的氮含量, 最终形成完全为 TiN 的外涂层。

在 TiC/Ti(C, N)/TiN 涂层组合中加入 Al_2O_3 层成为更现代化的涂层。 Al_2O_3 涂层在切削过程中抗氧化、抗腐蚀性能强, 耐磨性好。 Al_2O_3 涂层根据使用要求和工艺调整可获得 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。如瑞典 Sandvik Coromant 公司新的 GC2015 牌号刀具是具有 Ti(C, N) - TiN/ Al_2O_3 - TiN 结构的复合涂层, 其中底层的 Ti(C, N) 与基体的结合强度高, 并具有良好的耐磨性。TiN/ Al_2O_3 的多层结构既耐磨又能抑制裂缝的扩展, 表面的 TiN 还具有较好的化学稳定性, 易于观察刀具的磨损。

(3) 中温化学气相沉积 (MT - CVD)。MT - CVD 的出现是 20 世纪 90 年代涂层沉积技术的一项重大突破, 以含 C、N 的有机物作为主要反应气体, 在 $700\sim 900^\circ\text{C}$ 下发生分解并与 TiCl_4 、 H_2 、 N_2 进行化学反应生成 Ti(C, N) 的新工艺。该工艺生成的 Ti(C, N) 以柱状晶为主, 可以形成致密的纤维晶, 具有高的硬度和强的耐磨性, 更重要的是由于沉积温度较低, 减少了对基体碳含量的影响, 降低了合金的脆性。2003 年我国运用 HTCVD 与 MTCVD 相结合的复合化学气相沉积技术成功研发出 TiN/MT - Ti(C, N)/ Al_2O_3 /TiN 超级涂层, 涂层与基体结合强度高, 组织致密, 超级涂层硬质合金刀片的切削寿命比普通的 HTCVD 涂层硬质合金刀片提高近 1 倍。

(4) 超硬涂层。硬质合金刀具金刚石涂层是利用低压化学气相沉积技术在硬质合金基体上生长出一层由多晶组成的膜状金刚石, 因基体易于制成复杂形状, 故适用于几何形状复杂的刀具。瑞典和美国都相继推出了金刚石涂层的丝锥、钻头、立铣刀和带断屑槽的可转位刀片(如 Sandvik 公司的 CD1810 和 Kennametal 公司的 KCD25)等产品, 刀具寿命比未涂层的提高近十倍, 甚至几十倍。但是, 金刚石涂层在切削钢铁材料时, 在 $600\sim 700^\circ\text{C}$ 左右就会石墨化, 因此只能用于有色金属和非金属材料的高速精密加工。

美国一家涂层公司使用热阴极蒸发技术把碳蒸发沉积到高速钢刀具的表面上, 获得结合得很好的类金刚石碳涂层 (DLC)。类金刚石是非晶体, 但它具有与金刚石相似的性能, 如高的抗压强度与硬度、低的摩擦因数和强的耐蚀性等。类金刚石刀具的问世, 为涂层刀具的应用展现了一个新的前景。

(5) 等离子活化 CVD(PCVD)。PCVD 是指通过电极放电产生高能电子使气体电离成

等离子体, 或者将高频微波导入含碳化物气体产生高频高能的等离子, 由其中的活性碳原子或含碳基团在硬质合金的表面沉积涂层的一种方法。由于 PCVD 法利用等离子体促进化学反应, 可以把涂层温度降至 600°C 以下。由于涂层温度低, 在硬质合金基体与涂层材料之间不会发生扩散、相变或交换反应, 因而基体可以保持原有的强韧性。

按等离子体能量源方式划分, 有直流辉光放电、射频放电和微波等离子体放电等。随着频率的增加, 等离子体强化 CVD 过程的作用越明显, 形成化合物的温度越低。目前, PCVD 法的涂覆温度已可降至 160°C , 这样的低温工艺不影响焊接部位的性能。但是高性能、规模化 PCVD 涂层设备的制备技术仍有待突破。

从目前的发展来看, CVD 工艺 (包括 MT-CVD) 主要用于硬质合金车削类刀具的表面涂层, 其涂层刀具适合于中型、重型切削的高速粗加工及半精加工。但化学气相沉积也存在一定的缺点, 如涂层制备速度慢, 所排放的废气、废液会造成工业污染, 对环境影响较大, 与提倡的绿色工业相抵触。

1.2 涂层硬质合金梯度基体的制备

在硬质合金刀具上制备涂层时应考虑的主要问题有:

- (1) 涂层方法的选择;
- (2) 涂层与基体材料的匹配, 涂层与基体的相互作用和扩散等;
- (3) 涂层厚度的选择;
- (4) 涂层条件、工艺参数、涂层前基体预处理等。

因此, 基体的成分和力学性能决定刀具的断裂强度和抗塑性变形能力, 基体技术是涂层的核心技术之一。在硬质合金基体上沉积涂层是物理化学反应过程, 是涂层材料在硬质合金基体上重新形核并生长成薄膜的一个过程。由于不同材料的热膨胀系数不同, 涂层材料在冷却过程中可能会由于热应力而产生裂纹。因为涂层材料具有脆性, 通常裂纹更容易在涂层表面产生并向内部扩展。为了尽可能地防止由于裂纹产生和扩展而导致的材料失效, 获得高性能的涂层硬质合金切削工具, 硬质合金基体的性能应尽可能和涂层材料相近, 如相似的晶体结构、晶胞参数、热膨胀系数等, 并应具有足够的强度、硬度和韧性等。所以基体的性能和表面状态要满足涂层的条件, 处理好基体的强度和韧性之间的关系, 这样, 专用的硬质合金涂层基体就诞生了。

从脱氮控碳法制备梯度结构的硬质合金原理出发, 选择具有较高硬度和红硬性的基体 WC-(W, Ti)C-(Ta, Nb)C-Co-Ti(C, N) 硬质合金, 通过气氛烧结, 在表层形成贫 Co/富 Co/平均 Co 含量的 WC-Co 双梯度韧性区结构, 利用贫 Co 富 WC 层表面来提高涂层与基体的结合强度, 利用富 Co 韧性层来阻挡裂纹扩展, 提高硬质合金基体的断裂强度和抗弯强度。表面无立方相功能梯度结构硬质合金的问世, 有效解决了脆性涂层中形成的裂纹向基体扩展的问题, 梯度结构基体明显改进了涂层刀具的韧性和抗冲击性能, 能显著提高刀具的使用寿命。

1.2.1 硬质合金基体表层梯度结构的形成原理

硬质合金基体中 Co 含量的梯度分布主要由烧结体和烧结气氛之间的氮势差及碳势差决定。烧结体的氮势和碳势分别可以通过添加 Ti(C, N) 和配碳来调节; 烧结气氛的氮