

溶胶-凝胶法陶瓷涂层的界面结合机制和性能

陈元春 艾 兴 黄传真

(山东工业大学机械工程学院, 济南 250061, Email: Yuanchun_Chen@263.net)

摘要 将溶胶-凝胶工艺应用于硬质合金刀片涂层, 研制成功一种新型的陶瓷涂层刀片. 涂层完整, 无宏观缺陷, 并且在初步的切削实验中显示出一定效果, 从而为涂层刀具制造展示了一种全新的涂层方法. 重点研究了涂层的微观结构和界面结合机制, 并分析了烧结温度对涂层形态的影响. 利用扫描电子显微镜(SEM)观察了涂层的表面形貌, 用 X 射线衍射(XRD)和电子探针(EPMA)分析了涂层的表面和界面的成分及微观结构.

关键词 涂层刀具 溶胶-凝胶法 硬质合金 陶瓷涂层

当今世界切削加工的发展趋势是自动化、高速度和高精度, 这对刀具材料提出了更高的要求. 陶瓷涂层刀具结合了陶瓷材料和硬质合金材料的优点, 在拥有与硬质合金材料相近的强韧性能的同时, 耐磨性大大提高, 能达到未涂层刀具的几倍到十几倍, 并且使加工效率显著提高^[1], 所以陶瓷涂层刀具在现代制造业尤其是在自动化加工中得到了广泛的应用和迅速的发展. 目前刀具涂层方法的主流仍然是化学气相沉积(CVD)法和物理气相沉积(PVD)法, 近年来有关涂层工具方面的研究主要集中在这两种方法的工艺改进上, 因此在它们的基础上发展起来一些新工艺, 但总的来说, CVD 和 PVD 方法都存在着设备复杂、昂贵, 工艺繁琐, 工艺水平要求高, 难于控制的缺点^[2], 因此刀具的生产成本和售价过高. 在不断改进现有的 CVD 和 PVD 工艺的同时, 国内外的研究人员都在积极地探索新的、更为简便、经济的刀具涂层方法, 以期降低生产成本.

溶胶-凝胶法作为一种湿化学合成方法, 具有设备简单, 工艺易于控制, 制品纯度和均匀度高的优点, 在制备涂层方面有很大的优越性^[3], 目前在功能涂层方面已经得到了广泛的应用, 但在结构材料方面用得比较少, 主要是用于提高金属材料的耐腐蚀性能^[4]. 尽管尚未见有用溶胶-凝胶法在硬质合金表面制备耐磨涂层方面的报道, 但由于溶胶中胶粒尺寸很小(纳米级), 具有很大的比表面能和强烈的吸附趋势, 有可能在较低的烧结温度下形成结构致密、与基体结合牢固的陶瓷涂层, 因此具备一定的可行性. 本文对溶胶-凝胶法制备氧化铝涂层硬质合金刀具进行了研究.

1 实验

选取异丙醇铝 $[\text{Al}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_3]$ (分析纯, 北京化学试剂总公司)为前驱物, 以去离子水(自制)作为溶剂, 用硝酸(化学纯, 山东化工研究院)作为胶溶剂, 将上述原料按 $\text{Al}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_3 : \text{H}_2\text{O} : \text{HNO}_3 = 1 : 60 \sim 200 : 0.07 \sim 0.68$ 的比例混合均匀, 水浴恒温 85°C , 并施以强力搅拌, 48 h 后即获得勃姆石溶胶. 所得溶胶澄澈透明, 均一稳定, 流变性质适宜.

基体材料选用 YT15 硬质合金(株洲硬质合金厂), 成分为(质量分数): WC 79%, TiC 15%, Co 6%. 在进行涂层前, 基体表面要进行磨削、碱洗、酸洗和超声波清洗, 以去除粘附物和氧化层, 获得新鲜洁净的表面. 然后用浸渍提拉法涂层: 将基体全部浸入溶胶, 片刻后缓缓提出, 使之在基体表面形成一薄层溶胶膜. 溶胶膜经 80°C 真空干燥就得到了与基体结合牢固的凝胶

膜. 这一过程可以重复多次, 以得到较厚的涂层. 涂层后的刀片在 $1\ 150 \sim 1\ 300^{\circ}\text{C}$ 下烧结 1 h, 得到 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 陶瓷涂层刀片.

用 Hitachi S-570 型扫描电子显微镜(SEM)观察了涂层的表面形貌并测量涂层的厚度; 采用 D/max-2400 型 X 射线衍射仪(XRD)对涂层进行了物相分析, 扫描速度为 $4^{\circ}/\text{min}$, 电压 44 kV, 电流 150 mA; 用 JCSA-733 型电子探针(EPMA)分析了界面附近元素的扩散.

2 结果与讨论

2.1 涂层的形态

用浓度较低的溶胶($R = 1:100$, R 为 Al^{3+} 与 H_2O 的摩尔比)进行涂层时, 待涂层干燥后, 表面可观察到明显的光干涉现象, 表明凝胶膜的厚度在可见光的波长范围内, 也就是几百纳米. 当提高溶胶浓度并增加涂层次数时, 可以显著增加涂层的厚度. 使用这种方法可以得到厚度为 $0.3 \sim 6\ \mu\text{m}$ 的涂层, 并能对涂层的厚度进行较为细致的调整. 图 1 是用 $R = 1:20$ 的溶胶涂层 3 次后得到的凝胶涂层表面的形貌. 可以看到, 凝胶膜完整无缺陷, 表面有轻微起伏, 散布于表面的白色颗粒是溶胶中少量未完全胶溶的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 颗粒.

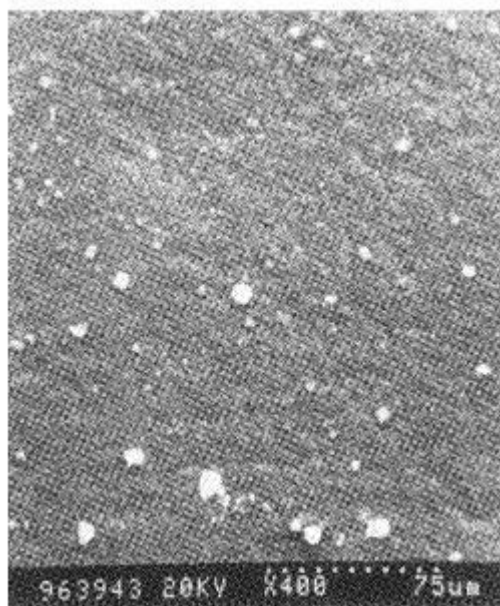


图 1 凝胶涂层表面的 SEM 照片

在烧结涂层时使用了 4 种烧结温度: 1 150, 1 200, 1 250 和 $1\ 300^{\circ}\text{C}$, 样品分别标记为 S1, S2, S3 和 S4, 在这几种烧结温度下, 只要降温控制得当, 都可得到完整的陶瓷涂层, 均表面光滑, 微有光泽. 试样 S4 由于烧结温度过高, 刀片的棱部已经出现明显的钴渗漏, 刀片质量变差, 故不采用.

通过扫描电子显微镜观察(图 2), S1 和 S2 的微观形貌差别不大, 基本上都是图 2(a)所示的情形, 涂层相当完整, 在较高的放大倍数下能看到细小的气孔组织, 是涂层在烧结过程中释放有机物和水蒸气形成的. 气孔均垂直于涂层表面, 孔径尺寸为纳米级, 除此之外没有微裂纹和大气孔等缺陷. 试样 S3 的表面则发生了根本性的变化(图 2(b)), 涂层分块收缩, 呈现出“岛屿”形的分布, 不再是整块完整的涂层, 而涂层结构更为致密, 气孔已经完全愈合. 这主要是由于随着烧结温度的升高, 涂层处于高温区的时间延长, 涂层物质的烧结行为更为明显, 涂层的收缩进一步加剧, 从而形成了这种形式的结构. 由此也可以看出, 胶体颗粒具有很强的烧结活性, 在较低的温度下即能发生强烈的烧结反应.

2.2 涂层和界面的物相分析

涂层与基体之间的界面层的性能从根本上决定了涂层的结合强度和使用性能. 良好的涂层对界面层的要求是没有气孔或微裂纹缺陷, 结合紧密, 而且涂层与基体未反应生成弱化相.

在热处理过程中, 凝胶膜经历了从勃姆石(或拜耳石) $\rightarrow g \rightarrow d \rightarrow q \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的相转变过程^[5], 各相中只有 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 具有良好的机械性能, 相转变的完全与否直接影响着涂层的性能.

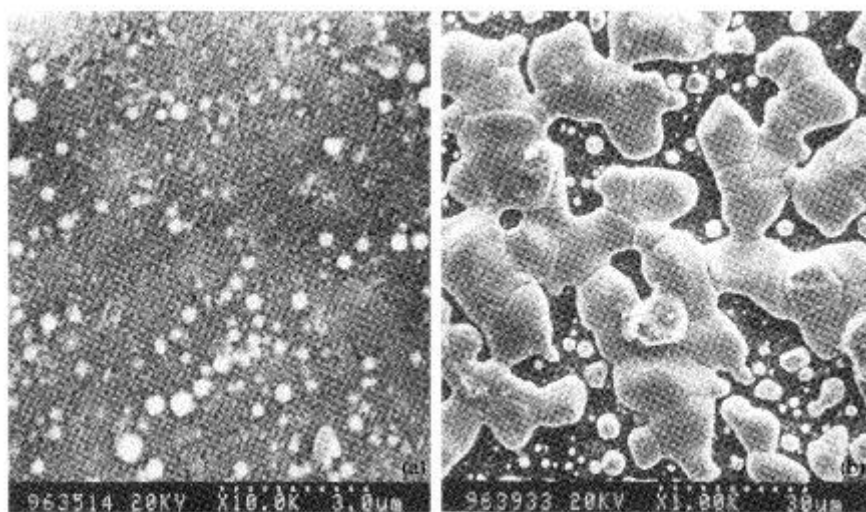


图2 烧结后涂层的表面形貌

(a) S2, 1200°C; (b) S3, 1250°C

涂层刀片的 X 射线衍射谱(图 3)表明涂层的成分基本上是 α - Al_2O_3 , 其相变完全, 结晶状况良好. WC, TiC 和 Co 是 YT15 硬质合金的主要成分, $\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$ 是硬质合金中一种常见的相, 是烧结过程中碳化物脱碳而形成的. 值得注意的是, 界面层中还生成了少量 TiN, 极可能是硬质合金中的 TiC 与作为保护气体的 N_2 反应形成的, 但是在实验中作为对比的未涂层 YT15 硬质合金表面在相同的热处理后却没有发现

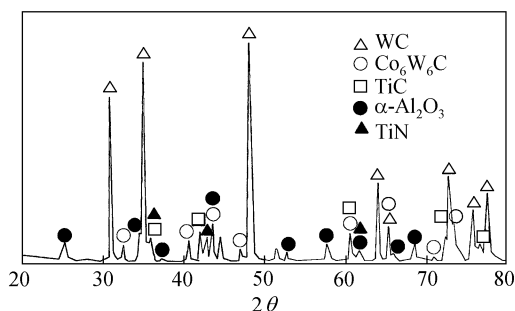


图3 涂层的 X 射线图谱

TiN 的存在. 因此有理由怀疑凝胶中的某种成分对 TiN 的形成起了催化剂的作用, 其作用机理尚有待进一步研究. 另外, 以 YG 类硬质合金(不含 TiC)为基的涂层刀片呈深灰色, 而以 YT 类硬质合金(含 TiC)为基的涂层刀片则呈金黄色或古铜色(TiN 即为金黄色), 也从另一方面显示了 TiN 的存在. TiN 虽然是在界面反应形成的新相, 但是它具有优良的机械性能. 因此 TiN 的存在不仅不会降低涂层的性能, 而且由于新相的形成缓和了界面上晶格的突变, 还有利于提高界面的结合强度.

在 CVD 法制作涂层刀具时, 反应气氛中的原子或离子只在基体表面形核, 涂层物质容易选择与其晶格结构相似的表面形核并沿某些晶面择优生长, 从而形成柱状晶体, 这种晶体结构的机械性能比普通的聚晶体差, 会导致涂层性能的下降. 在溶胶-凝胶法涂层工艺中, 凝胶涂层在结晶时不仅在涂层界面上形核, 而且在涂层表面及杂质(如晶种和未完全胶溶的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 颗粒)表面形核, 因此易于形成细小的聚晶体结构. 图 4 是 α - Al_2O_3 粉末、溶胶-凝胶法涂层和 CVD 涂层中的 α - Al_2O_3 的特征衍射峰, 可以看出, 溶胶-凝胶法涂层中 α - Al_2O_3 的衍射峰的相对强度与粉末试样的比较接近, 没有择优取向的倾向, 说明涂层基本是各向同性的聚晶体, 没有或很少有柱状晶体组织; 而 CVD 涂层中的特征衍射峰则不同, 尤其是沿着(024)和(1,

0, 10)呈现出明显的择优生长, 表明涂层中存在大量的柱状晶体组织.

在低于熔点的温度, 两种不同固体在界面上的反应在很大程度上是依赖于两者之间的相互扩散^[6]. 涂层界面的电子探针分析结果(图 5)表明: 涂层和基体结合紧密, 无气孔或间隙; 在界面层, 硬质合金一面有一段与涂层厚度相当的钴渗漏区域, Co 元素在涂层中有明显扩散; W, Ti 元素没有明显的扩散现象, 也没有与涂层物质发生反应的迹象; Al 元素没有扩散, 其波形阶跃明显, 幅度大, 顶部较平, 说明结晶

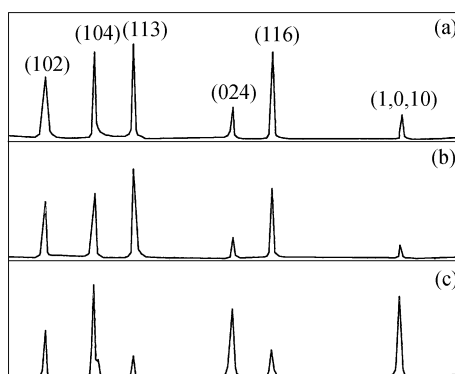


图4 氧化铝的特征衍射峰

(a) 粉末; (b) 溶胶-凝胶法涂层; (c) CVD 涂层

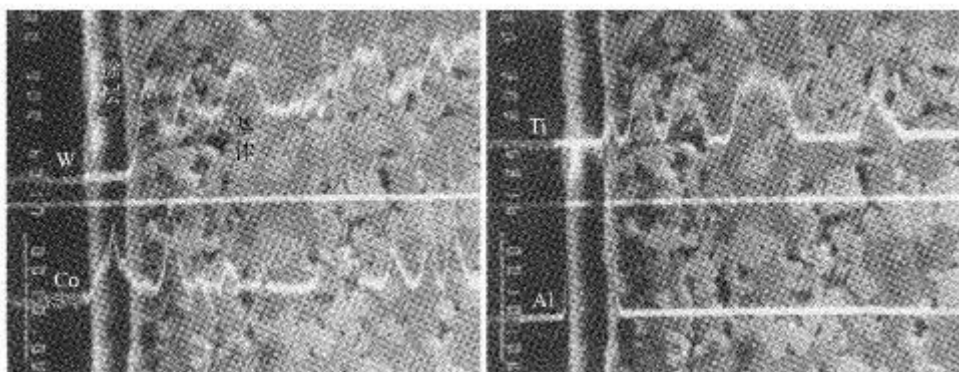


图5 涂层界面的电子探针分析

情况良好, 而且致密度比较高. W, Ti, Al 元素没有明显扩散, 表明涂层和基体物质之间未发生反应, 没有生成弱化相, 这些保证刀片硬度和强度的基本成分未发生变化, 说明已经达到了涂层的目的; 硬质合金中的粘结金属 Co 的扩散则有助于提高界面的结合强度, 这与金刚石-硬质合金复合片的结合机理有相似之处.

2.3 切削效果

切削实验使用 CA6140 车床; 工件为正火 45#钢, HB180-200, 直径 123 mm; 刀具材料为 YT15, YB01(以上均为株洲硬质合金厂产品, 其中 YB01 为 $\text{TiC-Al}_2\text{O}_3$ 复合涂层刀片, 基体为涂层刀具专用材料)和溶胶-凝胶法涂层刀片 YL01(1 200 °C 烧结); 刀具几何角度为 $g_0 = -5^\circ$, $a_0 = 5^\circ$, $l_s = -5^\circ$, $k_r = 45^\circ$; 切削条件为 $a_p = 0.5 \text{ mm}$, $f = 0.1 \text{ mm} \cdot \text{r}^{-1}$, $v = 180 \text{ m} \cdot \text{min}^{-1}$, 干式切削.

在较高的切削速度下, 两种涂层刀片 YB01 与 YL01 切削时的加工效果要明显优于 YT15, 涂层刀片切削时更加轻快, 振动比较小; 前刀面上没有粘结物, 刀尖没有或很少有积屑瘤产生; 刀具的磨损形式主要是磨粒磨损, 涂层没有崩裂或剥落的现象. 普通硬质合金刀片 YT15 在切削中的振动比较明显, 刀尖有较大的积屑瘤产生, 并能造成刀尖的微小崩刃; 前刀面在显微镜下能观察到有粘附的金属存在, 粘结磨损仍然是其主要的磨损形式. 另外 YL01 加工表面的粗糙度与 YB01 基本相同, 而明显小于 YT15. 实验结果表明, YL01 的磨损寿命比未涂层刀具提高一倍以上, 但与 YB01 相比尚有明显差距. 从刀具后刀面磨损曲线(图 6)可以看到,

3种刀片的后刀面磨损量大致是 $YT15 > YL01 > YB01$ 。从 $YT15$ 与 $YL01$ 磨损曲线的变化趋势来看, $YL01$ 在切削开始的一段时间里磨损量小, 但当磨损量达到一定程度(图中是 0.2 mm) 后, 其变化规律就与 $YT15$ 很接近了, 这一情况的发生要比 $YT15$ 迟滞一段时间, 因此可以认为在磨损量达到 0.2 mm 之前, 涂层的抗磨损效果更加明显。

涂层厚度对刀具的耐磨性有较大的影响。3种用溶胶-凝胶法制得的涂层刀片(1200°C 烧结)

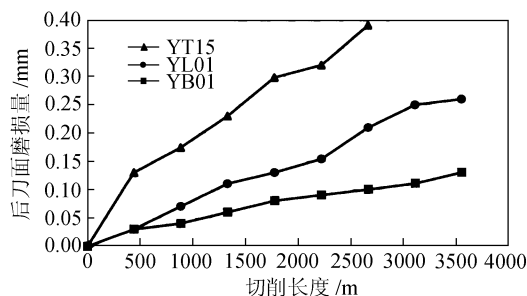


图6 加工正火 45#钢时刀具后刀面的磨损情况

$a_p = 0.5 \text{ mm}$, $f = 0.1 \text{ mm/r}$, $v = 180 \text{ m/min}$

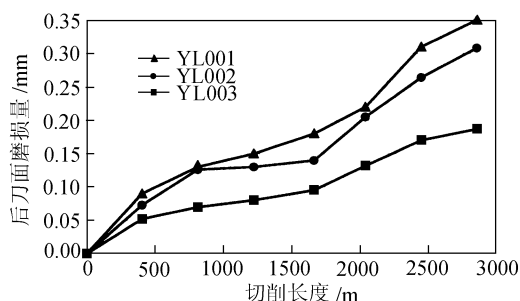


图7 加工正火 45#钢时刀具后刀面的磨损情况

$a_p = 0.5 \text{ mm}$, $f = 0.1 \text{ mm/r}$, $v = 180 \text{ m/min}$

$YL001$, $YL002$ 和 $YL003$ 的涂层厚度分别为 1 , 3 和 $6 \mu\text{m}$, 它们的后刀面磨损曲线如图7所示。3种刀片的后刀面磨损量大致是 $YL001 > YL002 > YL003$, 其中 $YL001$ 和 $YL002$ 的磨损情况比较接近, 它们的正常磨损阶段都比较短, 说明涂层很快失去效用, 刀刃迅速磨损。涂层厚度为 $6 \mu\text{m}$ 时, 涂层的效果明显地表现出来, 虽然磨损初期的磨损量与 $YL001$ 和 $YL002$ 接近, 但其正常磨损阶段明显延长, 而且磨损量增加的幅度也比较缓慢。

3 结论

使用溶胶-凝胶法可以在硬质合金刀片表面制得完整的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 涂层, 溶胶-凝胶法是一种值得进一步研究的有潜力的刀具涂层方法。凝胶涂层有很强的烧结活性, 在 1200°C 即可形成较致密的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 组织, 在更高温度时则倾向于进一步的收缩, 使涂层呈“岛屿”形态; 涂层中的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 结晶和相转变完全, 结晶无明显的择优取向, 没有一般 CVD 和 PVD 方法中存在的形成柱状晶体组织的问题; 涂层和界面无明显物理缺陷, 也没有生成弱化相; W, Ti, Al 元素均无明显扩散, 但 Co 元素有明显的扩散现象, 这将有助于提高界面的结合强度; 溶胶-凝胶法涂层刀具在切削正火钢时使用寿命比未涂层刀具提高一倍左右, 涂层厚度对刀具的切削寿命有直接影响。

致谢 本工作为国家自然科学基金资助项目(批准号: 59605016)。

参 考 文 献

- 1 王文光. 从 17 届日本国际机床展览会看切削工具的发展方向. 工具技术, 1995, 29(11): 39 ~ 41
- 2 Stanley B Jr. Carbide coatability. Cutting Tool Engineering, 1995, (3): 44 ~ 47
- 3 Brinker C J. Sol-Gel Science—The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing. New York: Academic Press, 1990
- 4 Lee J-W. Dip coating of alumina films by the sol-gel method. J Mater Res, 1993, 8(12): 3151 ~ 3156
- 5 Kilbride I P, Barker A J. Enhanced densification by seeding of extruded boehmite gels derived by hydrothermal decomposition of basic aluminium acetate. British Ceramic Transactions, 1994, 93(5): 187 ~ 190
- 6 日本化学会编. 无机固态反应. 董万堂译. 北京: 科学出版社, 1985

(1999-09-13 收稿, 2000-01-02 收修改稿)