



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0110730
(43) 공개일자 2015년10월02일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C23C 14/08 (2006.01) *C23C 14/32* (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C23C 14/08 (2013.01)
C23C 14/081 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2015-7022869
- (22) 출원일자(국제) 2014년02월10일
심사청구일자 2015년08월24일
- (85) 번역문제출일자 2015년08월24일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2014/053104
- (87) 국제공개번호 WO 2014/132790
국제공개일자 2014년09월04일
- (30) 우선권주장
JP-P-2013-037449 2013년02월27일 일본(JP)
- (71) 출원인
가부시키가이샤 고베 세이코쇼
일본 효고켄 고베시 쥬오쿠 와키노하마 가이간도
오리 2초메 2방 4고
- (72) 발명자
아베 마이코
일본 6512271 효고켄 고베시 니시쿠 다카즈카다이
1초메 5방 5고 가부시키가이샤 고베 세이코쇼 고
베 소고 기쥬츠 겐큐죠 내
야마모토 겐지
일본 6512271 효고켄 고베시 니시쿠 다카즈카다이
1초메 5방 5고 가부시키가이샤 고베 세이코쇼 고
베 소고 기쥬츠 겐큐죠 내
- (74) 대리인
장수길, 성재동

전체 청구항 수 : 총 5 항

(54) 발명의 명칭 경질 피막 및 그 제조 방법, 및 경질 피막 피복 부재

(57) 요 약

본 발명의 경질 피막은, 조성식이 $(\text{Ti}_{a} \text{Al}_{b} \text{Si}_{c} \text{R}_{d})_{0x}$ 이며(단, R은 희토류 원소를 나타낸다. 또한 a, b, c, d는 각각 Ti, Al, Si, R의 원자비를 나타내고, x는 0의 원자비를 나타냄), 또한, $0.30 \leq a \leq 0.7$, $0.30 \leq b \leq 0.70$, $0 \leq c \leq 0.2$, $0.005 \leq d \leq 0.05$, $a+b+c+d=1$, $0.5 \leq a/b < 1$ 및 R이 Ce을 포함하지 않는 경우에는 하기 식 1을 만족시키고, R이 Ce을 포함하는 경우에는 하기 식 2를 만족시키고, 종래의 질화물막이나 산화물막보다도 내마모성이 우수하다.

[수학식 1]

$$0.8 \leq [x / (2a + 1, 5b + 2c + 1, 5d)] \leq 1, 2$$

[수학식 2]

$$0.8 \leq [x / (2a + 1, 5b + 2c + 2d)] \leq 1, 2$$

(52) CPC특허분류

C23C 14/083 (2013.01)

C23C 14/325 (2013.01)

B23B 2228/10 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

기재 상에 형성되는 경질 희토류 피막이며,

조성식이 $(\text{Ti}_a\text{Al}_b\text{Si}_c\text{R}_d)\text{O}_x$ 이며(단, R은 희토류 원소를 나타낸다. 또한 a, b, c, d는 각각 Ti, Al, Si, R의 원자비를 나타내고, x는 0의 원자비를 나타냄), 또한,

$$0.30 \leq a \leq 0.7,$$

$$0.30 \leq b \leq 0.70,$$

$$0 \leq c \leq 0.2,$$

$$0.005 \leq d \leq 0.05,$$

$$a + b + c + d = 1,$$

$$0.5 \leq a/b < 1$$
 및,

R이 Ce을 포함하지 않는 경우에는 하기 식 1을 만족시키고, R이 Ce을 포함하는 경우에는 하기 식 2를 만족시키는 것을 특징으로 하는, 경질 희토류 피막.

[수학식 1]

$$0.8 \leq [x / (2a + 1, 5b + 2c + 1, 5d)] \leq 1, 2$$

[수학식 2]

$$0.8 \leq [x / (2a + 1, 5b + 2c + 2d)] \leq 1, 2$$

청구항 2

기재 상에 형성되는 경질 희토류 피막이며,

조성식이 $(\text{Ti}_a\text{Cr}_e\text{Al}_b\text{Si}_c\text{R}_d)\text{O}_x$ 이며(단, R은 희토류 원소를 나타낸다. 또한 a, e, b, c, d는 각각 Ti, Cr, Al, Si, R의 원자비를 나타내고, x는 0의 원자비를 나타냄), 또한,

$$0.05 \leq a \leq 0.4,$$

$$0.10 \leq e \leq 0.85,$$

$$0 \leq b \leq 0.70,$$

$$0 \leq c \leq 0.2,$$

$$0.005 \leq d \leq 0.05,$$

$$a + b + c + d + e = 1,$$

$b=0$ 의 경우에는 $a/e < 1.0$ 및,

R이 Ce을 포함하지 않는 경우에는 하기 식 3을 만족시키고, R이 Ce을 포함하는 경우에는 하기 식 4를 만족시키는 것을 특징으로 하는, 경질 희토류 피막.

[수학식 3]

$$0.8 \leq [x / (2a + 1, 5e + 1, 5b + 2c + 1, 5d)] \leq 1, 2$$

[수학식 4]

$$0.8 \leq [x / (2a + 1, 5e + 1, 5b + 2c + 2d)] \leq 1, 2$$

청구항 3

기재와, 상기 기재를 피복하는 제1항 및 제2항에 기재된 경질 희박 중 적어도 한쪽을 구비하고 있는 것을 특징으로 하는, 경질 희박 피복 부재.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 기재와 상기 경질 희박의 사이에, Ti 및 Cr 중 적어도 한쪽을 포함하는 질화물로 이루어지는 중간층을 갖는, 경질 희박 피복 부재.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 기재된 경질 희박의 제조 방법이며, 산소 분압이 0.5Pa 이상 4Pa 이하의 분위기 중에서 캐소드 방전형 아크 이온 플레이팅법에 의해 형성하는 것을 특징으로 하는, 경질 희박의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 경질 희박 및 그 제조 방법, 및 경질 희박 피복 부재에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 종래부터 초경합금, 서랫 또는 고속도 공구강을 기재로 하는 질삭 공구의 내마모성 향상을 목적으로, TiN, TiCN, TiAlN 등의 경질 희박을 상기 기재 표면에 코팅하는 것이 행해지고 있다. 그러나, 최근의 희석재의 고경도화나 절삭 속도의 고속도화에 수반하여, 더욱 내마모성이 높아진 희박이 요구되고 있다.

[0003] 그런데, 내마모성이 우수한 경질 희박으로서, 산화물로 이루어지는 경질 희박을 들 수 있다. 본 출원인은, 예를 들어 특허문현 1에서, 상기 TiAlN이나 종래의 산화물 희박보다도 내마모성이 우수한 희박으로서, 소정의 조성비를 만족시킨 (Ti, Al, Si)O₂를 제안하고 있다. 그러나, 고온 상황하에서의 화학적 안정성이 보다 높고, 내마모성이 보다 우수한 경질 희박이 요구되고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0004] (특허문헌 0001) 일본 특허 공개 제2009-249664호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본 발명은 상기한 바와 같은 사정에 착안하여 이루어진 것이며, 그 목적은, 종래보다 경질 희박으로서 사용되고 있는 질화물 희박이나 산화물 희박보다도, 더욱 화학적 안정성이 높고 우수한 내마모성을 발휘하는, 산화물로 이루어지는 경질 희박과 그 제조 방법 및 경질 희박 피복 부재를 제공하는 것에 있다.

과제의 해결 수단

[0006] 상기 과제를 해결할 수 있었던 본 발명의 경질 희박은, 기재 상에 형성되는 것이며, 조성식이 (Ti_aAl_bSi_cR_d)O_x이며(단, R은 희토류 원소를 나타낸다. 또한 a, b, c, d는 각각 Ti, Al, Si, R의 원자비를 나타내고, x는 0의 원자비를 나타냄), 또한, 0.30≤a≤0.7, 0.30≤b≤0.70, 0≤c≤0.2, 0.005≤d≤0.05, a+b+c+d=1, 0.5≤a/b<1 및 R이 Ce을 포함하지 않는 경우에는 하기 식 1을 만족시키고, R이 Ce을 포함하는 경우에는 하기 식 2를 만족시키는 것에 특징을 갖는다.

수학식 1

[0007] $0.8 \leq [x / (2a+1, 5b+2c+1, 5d)] \leq 1, 2$

수학식 2

[0008] $0.8 \leq [x / (2a+1, 5b+2c+2d)] \leq 1, 2$

[0009] 또한 상기 과제를 해결할 수 있는 본 발명의 다른 경질 희토류 원소를 나타낸다. 또한 a, e, b, c, d는 각각 Ti, Cr, Al, Si, R의 원자비를 나타내고, x는 0의 원자비를 나타냄, 또한, $0.05 \leq a \leq 0.4$, $0.10 \leq e \leq 0.85$, $0 \leq b \leq 0.70$, $0 \leq c \leq 0.2$, $0.005 \leq d \leq 0.05$, $a+b+c+d+e=1$, b=0의 경우에는 $a/e < 1.0$ 및 R이 Ce을 포함하지 않는 경우에는 하기 식 3을 만족시키고, R이 Ce을 포함하는 경우에는 하기 식 4를 만족시키는 것에 특징을 갖는다.

수학식 3

[0010] $0.8 \leq [x / (2a+1, 5e+1, 5b+2c+1, 5d)] \leq 1, 2$

수학식 4

[0011] $0.8 \leq [x / (2a+1, 5e+1, 5b+2c+2d)] \leq 1, 2$

[0012] 본 발명에는, 기재와, 상기 기재를 회복하는 상기 경질 희토류 원소를 구비한 점에 특징을 갖는 경질 희토류 원소 회복 부재도 포함된다.

[0013] 바람직한 실시 형태에 있어서, 상기 경질 희토류 원소 회복 부재는, 상기 기재와 상기 경질 희토류 원소 사이에, Ti 및/또는 Cr을 포함하는 질화물로 이루어지는 중간층을 갖는다.

[0014] 본 발명에는, 상기 경질 희토류 원소의 제조 방법도 포함된다. 상기 제조 방법은, 산소 분압이 0.5Pa 이상 4Pa 이하의 분위기 중에서 캐소드 방전형 아크 이온 플레이팅법에 의해 형성하는 것에 특징을 갖는다.

발명의 효과

[0015] 본 발명에 따르면, 종래의 질화물 희토류 원소이나 산화물 희토류 원소보다도 더욱 내마모성이 우수한, 산화물로 이루어지는 경질 희토류 원소를 실현할 수 있다. 상기 경질 희토류 원소는, 예를 들어 칩, 드릴, 엔드밀 등의 절삭 공구나, 단조 가공, 프레스 성형, 압출 성형 등에 사용되는 금형이나 편침 편침 등의 소성 가공용 치공구의 표면에 형성되어, 이를 내마모성을 향상시킬 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0016] 본 발명자들은 상기 과제를 해결하기 위해, 질화물 희토류 원소보다도 고온 상황하에서의 화학적 안정성이 우수한, 산화물로 이루어지는 경질 희토류 원소에 착안하고, 또한 종래의 산화물 희토류 원소보다도 더욱 내마모성이 우수한 희토류 원소를 실현하기 위해 예의 연구를 거듭하였다. 그 결과, 고경도를 용이하게 달성할 수 있어 내마모성의 향상에 유효한 Ti 과, 내산화성의 향상 및 결정립의 미세화에 의한 고경도화에 기여하는 희토류 원소를 아울러 포함하는 산화물 희토류 원소로 하고, 또한 고경도를 용이하게 달성할 수 있어 내마모성의 향상에 유효한 Al이나, 희토류 원소의 안정성에 유효한 Si, 고경도를 용이하게 달성할 수 있어 내마모성의 향상에 유효한 Cr을 함유시키면, 종래의 경질 희토류 원소보다도 내마모성을 더욱 향상시킬 수 있는 것을 발견하고, 본 발명을 완성하였다. 이하, 본 발명의 경질 희토류 원소에 있어서, 각 원소를 선정한 이유와 각 원소의 조성 범위의 한정 이유에 대해 설명한다.

[0017] 본 발명에서는, 먼저 제1 경질 펴막으로서, 조성식이 $(\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_b\text{Si}_c\text{R}_d)\text{O}_x$ 이며(단, R은 희토류 원소를 나타낸다. 또한 a, b, c, d는 각각 Ti, Al, Si, R의 원자비를 나타내고, x는 0의 원자비를 나타낸다. 이하 동일함), 또한, $0.30 \leq a \leq 0.7$, $0.30 \leq b \leq 0.70$, $0 \leq c \leq 0.2$, $0.005 \leq d \leq 0.05$, $a+b+c+d=1$, $0.5 \leq a/b < 1$ 및 R이 Ce을 포함하지 않는 경우에는 하기 식 1을 만족시키고, R이 Ce을 포함하는 경우에는 하기 식 2를 만족시키는 것을 특징으로 하는 경질 펴막을 규정한다.

[0018] [수학식 1]

$$0.8 \leq [x / (2a + 1.5b + 2c + 1.5d)] \leq 1.2$$

[0019] [수학식 2]

$$0.8 \leq [x / (2a + 1.5b + 2c + 2d)] \leq 1.2$$

[0020] 산화물 펴막으로서 알루미늄 산화물만으로 이루어지는 층을 저온에서 형성한 경우, 비정질로 되어 고경도를 달성하는 것이 어렵지만, Ti를 함유시킴으로써, 산화물 펴막 중에 결정상이 형성되고, 경도를 높일 수 있다. 이와 같은 효과를 얻기 위해 Ti량 (a)를 0.30 이상으로 한다. 바람직하게는 0.40 이상이다. 단, Ti량이 0.7을 초과하면, 결정 구조가 Ti 산화물(루틸)로 전이되고, 경도가 저하되기 쉬워진다. 따라서 Ti량의 상한을 0.7로 한다. 바람직하게는 0.60 이하이다.

[0021] [0022] Al량 (b)가 0.30 미만이면 고경도를 확보할 수 없기 때문에, Al량의 하한을 0.30으로 한다. 바람직하게는 0.40 이상, 보다 바람직하게는 0.45 이상이다. 한편, Al량이 0.70을 초과하면, 비정질로 되어 고경도를 달성하는 것이 어려워진다. 따라서, Al량의 상한은 0.70으로 한다. 바람직하게는 0.60 이하, 보다 바람직하게는 0.55 이하이다.

[0023] [0024] 또한 Al량에 대해 Ti량이 많으면, TiO_2 이 많이 포함되어 경도가 저하되기 쉬워진다. 따라서, Ti량 (a)와 Al량 (b)의 관계는 $a/b < 1$ 로 한다. a/b 는, 바람직하게는 0.95 이하, 보다 바람직하게는 0.90 이하이다. 한편, Al량이 Ti량의 2배를 초과하면, 비정질로 되기 쉬워 고경도를 달성하는 것이 어렵다. 따라서 a/b 는 0.5 이상으로 한다. a/b 는, 바람직하게는 0.60 이상, 보다 바람직하게는 0.70 이상, 더욱 바람직하게는 0.80 이상이다.

[0025] Si는, 그 산화물이 Ti 산화물과 비교하여 형성의 자유 에너지가 작아 안정되어 있다. 따라서, 보다 안정적인 산화물 펴막을 형성하기 위해서는 Si를 함유시키는 것이 바람직하다. 이와 같은 관점에서, Si량 (c)는 0.03 이상인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.05 이상이다. 그러나 Si가 과잉으로 포함되면, 펴막이 비정질화되기 쉬워 고경도를 달성하는 것이 곤란해진다. 따라서, Si량의 상한은 0.2로 한다. Si량은 바람직하게는 0.10 이하이다.

[0026] 또한 본 발명의 산화물 펴막은, R(희토류 원소를 나타낸다. 이하 「원소 R」이라고 하는 경우가 있다. 구체적으로는, Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, DyHo, Er, Tm, Yb 및 Lu으로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상의 원소임)을 포함함으로써, 내산화성이 향상되고, 또한 결정립의 미세화에 의해 고경도화를 도모할 수 있다. 또한, 희토류 원소를 함유시킴으로써, Al_2O_3 , R_2O_3 이라고 하는 상이한 격자 상수를 갖는 결정이 공존하고, 결정 내에 변형이 발생한다. 그 결과, 격자 결함이 발생하여 고경도화를 도모할 수 있다. 또한, Al_2O_3 결정 내의 일부의 Al 원자가 희토류 원소와 치환되는 것에 의해서도, 결정 내에 변형이 발생하여 결함이 발생하고, 고경도화를 도모할 수 있다. 상기 Al_2O_3 결정 내에 변형을 발생시키기 쉽게 하는 관점에서는, 희토류 원소로서, 이온 반경이 Al과 크게 상이한 원소가 바람직하다. 상기 원소로서 구체적으로는, R_2O_3 의 구조로 안정적이며 이온 반경이 1.0\AA 이상인 Y, La, Nd, Ho 등을 들 수 있다.

[0027] 상기 원소 R의 효과를 얻기 위해, 원소 R의 함유량 (d)(희토류 원소가 1종의 경우에는 단독량이며 복수의 경우에는 합계량을 말한다. 이하 동일함)를 0.005 이상으로 한다. 바람직하게는 0.010 이상이다. 그러나 원소 R의 함유량이 0.05를 초과해도, 그 효과가 포화될 뿐만 아니라, 펴막의 결정립이 지나치게 미세해져 비정질화되어, 펴막의 경도가 저하되기 쉬워진다. 따라서, 원소 R의 함유량은 0.05 이하로 한다. 바람직하게는 0.03 이하이다.

[0028] 금속 원소(Ti, Al, Si, R)와 산소의 비율은, 산화물 펴막을 구성하는 금속 원소의 종류와 비율에 의해 변화된다. 이론적으로, Ti은 TiO_2 , Al은 Al_2O_3 , Si는 SiO_2 , 원소 R은 일반적으로 R_2O_3 을 형성한다(또한, 원소 R

이 Ce인 경우에는 CeO_2 이 안정적이다). 따라서, 상기 $(\text{Ti}_a\text{Al}_b\text{Si}_c\text{R}_d)\text{O}_x$ 로 이루어지는 산화물 피막의 경우, 상기 양론 산화물을 형성한 경우이며 원소 R이 Ce을 포함하지 않는 경우에는, $x=2a+1.5b+2c+1.5d$ 로 나타내어진다. 또한, 상기 양론 산화물을 형성한 경우이며 원소 R이 Ce을 포함하는 경우(원소 R이 Ce뿐만인 경우 외에, 원소 R이 Ce 및 Ce 이외의 희토류 원소로 이루어지는 경우도 이 경우에 포함됨), $x=2a+1.5b+2c+2d$ 로 나타내어진다(이하, 상기 「 $2a+1.5b+2c+1.5d$ 」와 상기 「 $2a+1.5b+2c+2d$ 」를 양론 산화물의 구성 산소량이라고 하는 경우가 있다).

[0029] $x/(2a+1.5b+2c+1.5d)$ 또는 $x/(2a+1.5b+2c+2d)$ (이하, 이들을 「비율 Q」라고 총칭하는 경우가 있음)의 값은, 이론적으로는 1이지만, 실제로는 성막 조건 등에 의해 변동한다. 성막 조건에 의해 산화물 피막 중의 산소량이 적어지고, 금속 리치로 되면, 경도가 저하되는 경향이 있다. 따라서 본 발명에서는, x의 값이, 양론 산화물의 구성 산소량의 0.8배 이상, 즉, 비율 Q가 0.8 이상으로 되도록 한다. 상기 비율 Q는, 바람직하게는 0.90 이상, 보다 바람직하게는 0.95 이상이다. 한편, x의 값은, 기본적으로 양론 산화물의 구성 산소량을 초과하는 경우는 없지만, 측정 오차 등을 감안하여, 상기 비율 Q는 1.2를 상한으로 한다. 상기 비율 Q는, 바람직하게는 1.10 이하, 보다 바람직하게는 1.05 이하이다.

[0030] 본 발명에서는 또한, 제2 경질 피막으로서, 조성식이 $(\text{Ti}_a\text{Cr}_b\text{Al}_c\text{Si}_d\text{R}_e)\text{O}_x$ 이며(단, R은 희토류 원소를 나타낸다. 또한 a, e, b, c, d는 각각 Ti, Cr, Al, Si, R의 원자비를 나타내고, x는 0의 원자비를 나타낸다. 이하 동일함), 또한, $0.05 \leq a \leq 0.4$, $0.10 \leq e \leq 0.85$, $0 \leq b \leq 0.70$, $0 \leq c \leq 0.2$, $0.005 \leq d \leq 0.05$, $a+b+c+d+e=1$, $b=0$ 의 경우에는 $a/e < 1.0$ 및 R이 Ce을 포함하지 않는 경우에는 하기 식 3을 만족시키고, R이 Ce을 포함하는 경우에는 하기 식 4를 만족시키는 것을 특징으로 하는 경질 피막을 규정한다.

[0031] [수학식 3]

$$0.8 \leq [x / (2a+1.5e+1.5b+2c+1.5d)] \leq 1.2$$

[0032] [수학식 4]

$$0.8 \leq [x / (2a+1.5e+1.5b+2c+2d)] \leq 1.2$$

[0035] 상기 제1 경질 피막에 Cr이 더 포함됨으로써, 피막 중에 Cr-O 결합이 형성되어 가일충의 고경도화를 도모할 수 있다. 이와 같은 효과를 충분히 발휘시키기 위해서는, Cr량 (e)를 0.10 이상으로 할 필요가 있다. Cr량은, 바람직하게는 0.15 이상, 보다 바람직하게는 0.20 이상, 더욱 바람직하게는 0.25 이상, 보다 더욱 바람직하게는 0.30 이상이다. Cr 산화물은 그 자체로 내마모성이 우수한 점에서, Cr의 비율을 많이 해도 되지만, Cr량이 과잉으로 되면, Al이나 Ti의 비율이 상대적으로 작아지고, 경도가 저하되기 쉬워진다. 따라서, Cr량의 상한은 0.85로 한다. 바람직하게는 0.70 이하, 보다 바람직하게는 0.65 이하이다.

[0036] 제2 경질 피막의 경우, Al량 (b)는 고경도를 유지하기 위해, 바람직하게는 0.1 이상 함유시켜도 된다. Al량은, 보다 바람직하게는 0.20 이상, 더욱 바람직하게는 0.30 이상이다. 한편, Al량이 0.70을 초과하면 비정질로 되어, 고경도를 달성하는 것이 어려워진다. 따라서, Al량의 상한은 0.70으로 한다. Al량은, 바람직하게는 0.60 이하, 보다 바람직하게는 0.50 이하이다.

[0037] 또한 Ti을 함유시킴으로써, Cr 단독의 산화물이나 Cr과 Al의 산화물보다도 고경도화를 도모할 수 있다. 따라서 Ti량 (a)를 0.05 이상으로 한다. 바람직하게는 0.10 이상, 보다 바람직하게는 0.15 이상이다. 그러나, Ti이 과잉으로 포함되면, 제1 경질 피막의 경우와 마찬가지로, 피막의 경도가 오히려 저하되는 점에서, Ti량의 상한을 0.4로 한다. Ti량은, 바람직하게는 0.30 이하, 보다 바람직하게는 0.20 이하이다.

[0038] 또한, Al이 포함되지 않는 경우, Cr량에 대해 Ti량이 많으면 경도가 저하되기 쉬워진다. 따라서 Al이 포함되지 않는 경우($b=0$ 의 경우), Ti량 (a)와 Cr량 (e)의 관계는 $a/e < 1.0$ 으로 한다. a/e 는, 바람직하게는 0.8 이하, 보다 바람직하게는 0.6 이하이다. 또한, 제2 경질 피막에서는, Ti량 (a)와 Al량 (b)의 관계 (a/b)는 규정하지 않는다.

[0039] Si는, 그 산화물이 Ti 산화물과 비교하여 형성의 자유 에너지가 작아 안정되어 있다. 따라서, 보다 안정적인 산화물 피막을 형성하기 위해서는 Si를 함유시키는 것이 바람직하다. 이와 같은 관점에서, Si량 (c)는 0.03 이상인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.05 이상이다. 그러나 Si가 과잉으로 포함되면, 피막이 비정질화되기 쉬워 고경도를 달성하는 것이 곤란해지기 때문에, Si량의 상한은 0.2로 한다. 바람직하게는 0.10 이하이다.

[0040] 또한 제2 경질 피막도, 원소 R(희토류 원소, 구체적으로는, Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy,

Ho, Er, Tm, Yb 및 Lu으로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상의 원소임)을 포함함으로써, 내산화성이 향상되고, 또한 결정립의 미세화에 의해 고경도화를 도모할 수 있다. 또한, 희토류 원소를 함유시킴으로써, Al_2O_3 , R_2O_3 , Cr_2O_3 이라고 하는 상이한 격자 상수를 갖는 결정이 공존하고, 결정 내에 변형이 발생한다. 그 결과, 격자 결함이 발생하여 고경도화를 도모할 수 있다. 또한, Al_2O_3 결정 내의 일부의 Al 원자가 희토류 원소와 치환되는 것에 의해서도, 결정 내에 변형이 발생하여 결함이 발생하고, 고경도화를 도모할 수 있다. 상기 Al_2O_3 결정 내에 변형을 발생시키기 쉽게 하는 관점에서는, 희토류 원소로서, 이온 반경이 Al과 크게 상이한 원소가 바람직하다. 상기 원소로서 구체적으로는, R_2O_3 의 구조에서 안정적이고 이온 반경이 1.0Å 이상인 Y, La, Nd, Ho 등을 들 수 있다.

[0041] 상기 원소 R의 효과를 얻기 위해, 원소 R의 함유량 (d)(희토류 원소가 1종의 경우에는 단독량이며 복수의 경우에는 합계량을 말한다. 이하 동일함)를 0.005 이상으로 한다. 바람직하게는 0.010 이상이다. 그러나 원소 R의 함유량이 0.05를 초과해도, 그 효과가 포화될 뿐만 아니라, 피막의 결정립이 지나치게 미세해져 비정질화되어, 피막의 경도가 저하되기 쉬워진다. 따라서, 원소 R의 함유량은 0.05 이하로 한다. 바람직하게는 0.03 이하이다.

[0042] 제2 경질 피막에 있어서도, 금속 원소(Ti, Cr, Al, Si, R)와 산소의 비율은, 피막을 구성하는 금속 원소의 종류와 비율에 의해 변화한다. 이론적으로, Ti은 TiO_2 , Cr은 Cr_2O_3 , Al은 Al_2O_3 , Si는 SiO_2 , 원소 R은 일반적으로 R_2O_3 을 형성한다(또한, 원소 R이 Ce의 경우에는 CeO_2 이 안정적이다). 따라서, 상기 $(Ti_{1-x}Ce_xAl_bSi_cR_d)O_x$ 로 이루어지는 산화물 피막의 경우, 상기 양론 산화물을 형성한 경우이며 원소 R이 Ce을 포함하지 않는 경우, $x=2a+1.5e+1.5b+2c+1.5d$ 로 나타내어진다. 또한, 상기 양론 산화물을 형성한 경우이며 원소 R이 Ce을 포함하는 경우(원소 R이 Ce뿐만인 경우 외에, 원소 R이 Ce 및 Ce 이외의 희토류 원소로 이루어지는 경우도 이 경우에 포함됨), $x=2a+1.5e+1.5b+2c+2d$ 로 나타내어진다(이하, 상기 「 $2a+1.5e+1.5b+2c+1.5d$ 」와 상기 「 $2a+1.5e+1.5b+2c+2d$ 」를 양론 산화물의 구성 산소량이라고 하는 경우가 있다).

[0043] $x/(2a+1.5e+1.5b+2c+1.5d)$ 또는 $x/(2a+1.5e+1.5b+2c+2d)$ (이하, 이들을 「비율 R」이라고 총칭하는 경우가 있음)의 값은, 이론적으로는 1이지만, 실제로는 성막 조건 등에 의해 변동한다. 성막 조건에 의해 산화물 피막 중의 산소량이 적어지고, 금속 리치로 되면, 경도가 저하되는 경향이 있다. 따라서 본 발명에서는, x의 값이, 양론 산화물의 구성 산소량의 0.8배 이상, 즉, 비율 R이 0.8 이상으로 되도록 한다. 상기 비율 R은, 바람직하게는 0.90 이상, 보다 바람직하게는 0.95 이상이다. 한편, x의 값은, 기본적으로 양론 산화물의 구성 산소량을 초과하는 경우는 없지만, 측정 오차 등을 감안하여, 상기 비율 R은 1.2를 상한으로 한다. 상기 비율 R은, 바람직하게는 1.10 이하, 보다 바람직하게는 1.05 이하이다.

[0044] 본 발명의 경질 피막으로서는, 제1 경질 피막 또는 제2 경질 피막을 단층으로서 형성하는 것 외에, 이들을 2 이상 적층시킨 것(이하, 이들을 「본 발명의 경질 피막」 또는 간단히 「경질 피막」이라고 하는 경우가 있음)을 들 수 있다.

[0045] 본 발명의 경질 피막은, 단층의 경우이어도 상기 복수층의 경우이어도 전체로서의 막 두께는, $0.05\mu m$ 이상인 것이 바람직하고, 또한 $20\mu m$ 이하인 것이 바람직하다. $0.05\mu m$ 미만이면 막 두께가 지나치게 얇아 우수한 내마모성이 충분히 발휘되기 어렵다. 막 두께는, 보다 바람직하게는 $0.10\mu m$ 이상, 더욱 바람직하게는 $1.0\mu m$ 이상, 보다 더욱 바람직하게는 $3.0\mu m$ 이상이다. 한편, 상기 막 두께가 $20\mu m$ 을 초과하면, 절삭 중에 막의 결손이나 박리가 발생하기 때문에 바람직하지 않다.

[0046] 본 발명은 기재와, 상기 기재를 피복하는 본 발명의 경질 피막을 적어도 구비한 점에 특징이 있는 경질 피막 피복 부재도 포함한다. 본 발명의 경질 피막은, 경질 피막 피복 부재의 최표면의 적어도 일부를 구성하는 것이다.

[0047] 상기 경질 피막 피복 부재로서는, 칩, 드릴, 엔드밀 등의 절삭 공구나, 단조 가공, 프레스 성형, 압출 성형, 전단 등의 각종 금형이나, 편침 편치 등의 소성 가공용 치공구 등을 들 수 있다. 또한 특히는, 연속 절삭에 사용되는 인서트나 단속 절삭에 사용되는 엔드밀, 밀링 커터 칩 또는 드릴 등의 절삭 공구에 사용한 경우에 그 효과가 충분히 발휘된다. 특히, 연속 절삭에 사용되는 인서트에 적합하다. 또한 본 발명은 다이캐스트 금형 등의 용융 금속과 접촉하는 부재에도 적용할 수 있고, 본 발명의 경질 피막은, 상기 부재의 표면에 형성되는 내마모성 피막이나 내용융성 피막으로서 유용하다.

[0048] 상기 경질 피막 피복 부재는, 상기 기재와 상기 경질 피막 사이에 배치된, Ti 및/또는 Cr을 포함하는 질화물로

이루어지는 중간층을 더 구비하고 있어도 된다. 상기 제1 경질 피막이나 제2 경질 피막은, 매우 안정적인 화합물이며, 기재와의 반응성이 낮은 점에서 밀착성이 뒤떨어지는 경향이 있다. 따라서, 상기한 바와 같이, 기재와 경질 피막의 사이에 상기 중간층을 형성하여, 경질 피막의 기재에 대한 밀착성을 향상시키고, 내마모성을 장기해 걸쳐 발휘시키는 것이 바람직하다. 상기 Ti 및/또는 Cr을 포함하는 질화물로서, TiN, CrN, TiCrN, TiAlN, TiCrAlN, CrAlN 등을 사용할 수 있다. 중간층으로서, 예를 들어 제1 경질 피막에는 TiAlN계, 제2 경질 피막에는 TiCr(Al)N계가 적합하다.

[0049] 상기 중간층은, 기재측으로부터 경질 피막측을 향해, 질소가 감소하고 산소가 증대하는 조성 경사층을 갖는 것이어야 된다. 이와 같은 조성 경사층을 형성함으로써, 중간층을 구성하는 질화물과 경질 피막의 계면의 급격한 조성의 변화를 억제하여, 밀착성을 보다 높일 수 있다. 조성 경사층에 있어서의 조성 변화는, 연속적이어야 되고 단계적이어야 된다. 또한 직선적이어야 되고 곡선적이어야 된다. 또한 단조롭게 변화해도 되고, 증가와 감소를 반복하면서 전체적으로 일정 방향으로 변화해도 된다.

[0050] 상기 중간층의 두께는, $0.01\mu\text{m}$ 이상인 것이 바람직하고, 또한 $5\mu\text{m}$ 이하인 것이 바람직하다. $0.01\mu\text{m}$ 미만이면 막 두께가 지나치게 얇아 우수한 밀착성이 충분히 발휘되기 어렵다. 보다 바람직하게는 $0.10\mu\text{m}$ 이상, 더욱 바람직하게는 $1.0\mu\text{m}$ 이상이다. 한편, 상기 막 두께가 $5\mu\text{m}$ 을 초과하면, 절삭 중에 막의 결손이나 박리가 발생하기 때문에 바람직하지 않다. 상기 중간층의 막 두께는, 보다 바람직하게는 $4\mu\text{m}$ 이하이다.

[0051] 본 발명의 경질 피막은, 타깃을 사용하고, 산소 분압이 0.5Pa 이상 4Pa 이하의 분위기 중에서 캐소드 방전형 아크 이온 플레이팅법에 의해 형성하는 것이 권장된다. 성막 장치로서, 예를 들어 특허문현 1의 도 1에 도시된 장치를 사용할 수 있다. 성막 조건으로서, 상술한 바와 같이 산소 분압이 0.5Pa 이상 4Pa 이하의 분위기로 하면, 고속 또한 안정적인 성막을 실현할 수 있다. 산소 분압이 0.5Pa 미만인 경우, 산소가 결핍된 산화물 피막(금속 리치의 산화물 피막), 즉 상기 비율 Q 또는 비율 R이 0.8을 하회하는 산화물 피막이 형성되고, 경도가 낮은 것으로 된다. 산소 분압은 바람직하게는 1Pa 이상이다. 한편, 산소 분압이 4Pa 을 초과하면, 성막 입자의 가스가 산란하여 성막 속도가 느려지기 때문에, 생산성이 관점에서 바람직하지 않다. 산소 분압은 바람직하게는 2Pa 이하로 한다.

[0052] 경질 피막 형성 시의 기재 온도는, 500°C 이상으로 하면, 결정질의 산화막을 형성할 수 있으므로 바람직하다. 보다 바람직하게는 550°C 이상이다. 단, 기재 온도가 지나치게 높으면 기재가 열화되므로, 750°C 이하로 하는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 700°C 이하로 한다.

[0053] 중간층을 형성하는 경우의, 상기 중간층의 형성 방법은 특별히 한정되지 않고, 예를 들어 Ti 타깃이나 Cr 타깃, TiAl 타깃을 사용하고, 질소 분위기 중에서 AIP법이나 스퍼터링법으로, 예를 들어 TiN, CrN 또는 TiAlN 등을 형성할 수 있다.

[0054] 상기 중간층과 경질 피막의 밀착성을 보다 높이기 위해서는, 중간층의 표면을 기재 온도 500°C 이상, 산소 분압 1Pa 이상의 조건으로 산화 처리하고 나서, 상기 경질 피막을 형성하는 것이 보다 바람직하다.

[0055] 실시예

[0056] 이하, 실시예를 들어 본 발명을 보다 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 물론 하기 실시예에 의해 제한을 받는 것은 아니고, 전술·후술하는 취지에 적합할 수 있는 범위에서 적당히 변경을 가하여 실시하는 것도 물론 가능하며, 그들은 모두 본 발명의 기술적 범위에 포함된다.

[0057] [실시예 1]

[0058] 표 1에 나타내는 조성의 산화물 피막을, AIP 장치를 사용하여, AIP법(캐소드 방전형 아크 이온 플레이팅법)에 의해 형성하고, 내마모성의 평가를 행하였다.

[0059] 기재로서, 초경합금제의 절삭 시험용 칩(SNMA120408)을 에탄올 중에서 초음파 탈지 세정한 것을 준비하였다. 상기 기재를 장치에 도입하고, $5 \times 10^{-3}\text{Pa}$ 까지 배기 후, 기재를 550°C 까지 가열하고 나서, Ar 이온에 의한 에칭을 실시하였다.

[0060] 그로부터, 먼저 중간층으로서 약 $3\mu\text{m}$ 의 TiAlN막을 기재 상에 형성하였다. TiAlN막의 형성은, 질소 가스를 4Pa 로 뛸 때까지 도입하고, 아크 증발원에 장착한 TiAl 타깃(타깃 직경: 100mm)을 사용하고, AIP법(캐소드 방전형 아크 이온 플레이팅법)에 의해, 방전 전류: 150A , 기재에 인가하는 바이어스 전압: -30V 의 조건으로 행하였다.

[0061] 계속해서, 상기 중간층의 표면에, 표 1에 나타내는 성분 조성의 산화물 피막(두께: 약 $5\mu\text{m}$)을 상기 산화물 피막

의 금속 성분 조성을 갖는 타깃을 사용하고, AIP법(캐소드 방전형 아크 이온 플레이팅법)에 의해, 산소 분압이 1.3Pa로 되도록 산소를 도입하고, 150A의 전류값으로 아크 방전을 실시하여 형성하였다. 산화물 피막의 형성 시에는, 기재에 -100V의 바이어스 전압을 펄스상(주파수:30kHz, 뉴티비:75%)에 인가하였다. 비교예로서, 산화물 피막을 형성하지 않고, TiAlN막(두께:약 5μm)만을 형성한 샘플도 준비하였다(표 1의 No.1).

[0062] 상기한 바와 같이 하여 얻어진 샘플을 사용하여, 하기 조건으로 절삭 시험을 행하여 프랭크 마모량을 측정하고, 내마모성을 평가하였다. 프랭크 마모량이 200mm 미만인 경우를, 내마모성이 우수하다고 평가하였다(또한, 상기 프랭크 마모량은, 바람직하게는 180mm 이하, 보다 바람직하게는 160mm 이하이다). 이를 측정 결과를 표 1에 나타내었다.

[0063] [절삭 시험 조건]

[0064] 피삭재:FCD500(생재)

[0065] 속도:300m/분

[0066] 절삭 깊이:2mm

[0067] 이송:0.25mm/커터

[0068] 윤활:웨트(에멀전)

[0069] 절삭 시간:6분

[0070] 평가 지표:프랭크 마모량

표 1

| No. | 산화물 피막 중의 금속 원소(원자비) | | | | | a/b | a/e (Al=0인 경우) | 산소량 x | 양론 산화물의 구성 산소량 | 비율 Q 또는 비율 R | 마모량 (mm) |
|-----|----------------------|--------|--------|--------|---------|------|-------------------|----------|-------------------|-----------------|-------------|
| | Ti (a) | Cr (e) | Al (b) | Si (c) | R (d) | | | | | | |
| 1 | 0.40 | 0 | 0.60 | 0 | 0 | 0.67 | — | — | — | — | 230 |
| 2 | 0.25 | 0 | 0.74 | 0 | Y 0.01 | 0.34 | — | 1.74 | 1.63 | 1.07 | 230 |
| 3 | 0.30 | 0 | 0.69 | 0 | Y 0.01 | 0.43 | — | 1.69 | 1.65 | 1.02 | 200 |
| 4 | 0.40 | 0 | 0.59 | 0 | Y 0.01 | 0.68 | — | 1.7 | 1.70 | 1.00 | 165 |
| 5 | 0.49 | 0 | 0.50 | 0 | Y 0.01 | 0.98 | — | 1.65 | 1.75 | 0.95 | 185 |
| 6 | 0.70 | 0 | 0.29 | 0 | Y 0.01 | 2.41 | — | 1.78 | 1.85 | 0.96 | 210 |
| 7 | 0.45 | 0 | 0.50 | 0.03 | La 0.02 | 0.90 | — | 1.73 | 1.74 | 0.99 | 160 |
| 8 | 0.40 | 0 | 0.48 | 0.10 | La 0.02 | 0.83 | — | 1.74 | 1.75 | 0.99 | 165 |
| 9 | 0.38 | 0 | 0.40 | 0.20 | La 0.02 | 0.95 | — | 1.7 | 1.78 | 0.95 | 185 |
| 10 | 0.30 | 0 | 0.38 | 0.30 | Y 0.02 | 0.79 | — | 1.8 | 1.80 | 1.00 | 200 |
| 11 | 0.45 | 0 | 0.50 | 0.05 | 0 | 0.90 | — | 1.78 | 1.75 | 1.02 | 205 |
| 12 | 0.45 | 0 | 0.50 | 0.05 | Y 0.005 | 0.91 | — | 1.74 | 1.75 | 0.99 | 180 |
| 13 | 0.43 | 0 | 0.51 | 0.05 | Y 0.01 | 0.84 | — | 1.75 | 1.74 | 1.01 | 155 |
| 14 | 0.43 | 0 | 0.51 | 0.03 | Y 0.03 | 0.84 | — | 1.75 | 1.73 | 1.01 | 140 |
| 15 | 0.43 | 0 | 0.49 | 0.03 | Y 0.05 | 0.88 | — | 1.72 | 1.73 | 0.99 | 145 |
| 16 | 0.43 | 0 | 0.45 | 0.05 | Y 0.07 | 0.96 | — | 1.7 | 1.74 | 0.98 | 205 |
| 17 | 0.43 | 0 | 0.51 | 0.03 | Ho 0.03 | 0.84 | — | 1.68 | 1.73 | 0.97 | 165 |
| 18 | 0.43 | 0 | 0.51 | 0.03 | Nd 0.03 | 0.84 | — | 1.7 | 1.73 | 0.98 | 170 |
| 19 | 0.25 | 0.05 | 0.69 | 0 | Y 0.01 | — | — | 1.66 | 1.63 | 1.02 | 210 |
| 20 | 0.25 | 0.10 | 0.64 | 0 | Y 0.01 | — | — | 1.68 | 1.63 | 1.03 | 190 |
| 21 | 0.25 | 0.15 | 0.59 | 0 | Y 0.01 | — | — | 1.72 | 1.63 | 1.06 | 180 |
| 22 | 0.20 | 0.50 | 0.29 | 0 | Y 0.01 | — | — | 1.62 | 1.60 | 1.01 | 170 |
| 23 | 0.10 | 0.70 | 0.19 | 0 | Y 0.01 | — | — | 1.6 | 1.55 | 1.03 | 185 |
| 24 | 0.03 | 0.90 | 0.06 | 0 | Y 0.01 | — | — | 1.55 | 1.52 | 1.02 | 215 |
| 25 | 0.01 | 0.20 | 0.70 | 0.08 | Y 0.01 | — | — | 1.54 | 1.55 | 1.00 | 205 |
| 26 | 0.05 | 0.55 | 0.35 | 0 | Y 0.05 | — | — | 1.55 | 1.53 | 1.02 | 190 |
| 27 | 0.10 | 0.50 | 0.35 | 0 | Y 0.05 | — | — | 1.55 | 1.55 | 1.00 | 175 |
| 28 | 0.20 | 0.40 | 0.35 | 0 | Y 0.05 | — | — | 1.58 | 1.60 | 0.99 | 160 |
| 29 | 0.30 | 0.30 | 0.35 | 0 | Y 0.05 | — | — | 1.6 | 1.65 | 0.97 | 165 |
| 30 | 0.40 | 0.20 | 0.35 | 0 | Y 0.05 | — | — | 1.66 | 1.70 | 0.98 | 185 |
| 31 | 0.50 | 0.20 | 0.25 | 0 | Y 0.05 | — | — | 1.72 | 1.75 | 0.98 | 200 |
| 32 | 0.40 | 0.35 | 0 | 0.20 | Y 0.05 | — | 1.14 | 1.78 | 1.80 | 0.99 | 210 |
| 33 | 0.25 | 0.70 | 0 | 0 | Y 0.05 | — | 0.36 | 1.6 | 1.63 | 0.98 | 190 |
| 34 | 0.15 | 0.70 | 0.10 | 0 | Y 0.05 | — | — | 1.6 | 1.58 | 1.02 | 175 |
| 35 | 0.15 | 0.60 | 0.20 | 0 | Y 0.05 | — | — | 1.58 | 1.58 | 1.00 | 160 |
| 36 | 0.15 | 0.30 | 0.50 | 0 | Y 0.05 | — | — | 1.55 | 1.58 | 0.98 | 155 |
| 37 | 0.15 | 0.20 | 0.60 | 0 | Y 0.05 | — | — | 1.52 | 1.58 | 0.97 | 165 |
| 38 | 0.10 | 0.15 | 0.70 | 0 | Y 0.05 | — | — | 1.5 | 1.55 | 0.97 | 185 |
| 39 | 0.10 | 0.15 | 0.74 | 0 | Y 0.01 | — | — | 1.56 | 1.55 | 1.01 | 205 |
| 40 | 0.15 | 0.30 | 0.50 | 0.03 | Y 0.02 | — | — | 1.55 | 1.59 | 0.97 | 155 |
| 41 | 0.15 | 0.30 | 0.43 | 0.10 | Y 0.02 | — | — | 1.6 | 1.63 | 0.98 | 165 |
| 42 | 0.15 | 0.30 | 0.33 | 0.20 | Y 0.02 | — | — | 1.64 | 1.68 | 0.98 | 170 |
| 43 | 0.40 | 0.15 | 0.10 | 0.30 | Y 0.05 | — | — | 1.68 | 1.85 | 1.02 | 215 |
| 44 | 0.15 | 0.30 | 0.50 | 0.05 | 0 | — | — | 1.54 | 1.60 | 0.96 | 200 |
| 45 | 0.15 | 0.30 | 0.50 | 0.05 | Y 0.005 | — | — | 1.58 | 1.60 | 0.99 | 165 |
| 46 | 0.15 | 0.30 | 0.49 | 0.05 | Y 0.01 | — | — | 1.6 | 1.60 | 1.00 | 135 |
| 47 | 0.15 | 0.30 | 0.47 | 0.05 | Y 0.03 | — | — | 1.7 | 1.60 | 1.06 | 110 |
| 48 | 0.15 | 0.30 | 0.45 | 0.05 | Y 0.05 | — | — | 1.58 | 1.60 | 0.99 | 140 |
| 49 | 0.15 | 0.30 | 0.43 | 0.05 | Y 0.07 | — | — | 1.55 | 1.60 | 0.97 | 205 |
| 50 | 0.15 | 0.30 | 0.47 | 0.05 | Ho 0.03 | — | — | 1.62 | 1.60 | 1.01 | 155 |
| 51 | 0.15 | 0.30 | 0.47 | 0.05 | Nd 0.03 | — | — | 1.58 | 1.60 | 0.99 | 160 |

[0071]

표 1로부터 다음과 같이 고찰할 수 있다. No.4, 5, 7~9, 12~15, 17, 18, 20~23, 26~30, 33~38, 40~42, 45~48, 50 및 51은, 본 발명에서 규정하는 조성을 만족시키는 산화물 피막(경질 피막)을 형성한 예이며, TiAlN 막과 상이하고 내마모성이 우수하다. 이에 대해, 상기 No. 이외의 예는, 본 발명에서 규정하는 조성을 만족시키지 않는 산화물 피막을 형성한 예이며, 산화물 피막은 내마모성이 뒤떨어져 있다.

[0073]

상세하게는, No.1은 종래의 질화물 피막이며 마모량이 많다. 또한 No.2는, Ti이 부족하고 Al이 과잉하여, Ti량과 Al량의 비율(a/b)이 규정 범위를 하회하고 있기 때문에, 또한 No.3도, Ti량과 Al량의 비율(a/b)이 규정 범위를 하회하고 있기 때문에, 모두 마모량이 많아졌다.

[0074]

No.6은, Al이 부족하고, Ti량과 Al량의 비율(a/b)이 규정 범위를 상회하고 있기 때문에, 마모량이 많아졌다.

[0075]

No.10 및 No.43은, Si량이 과잉하기 때문에, 마모량이 많아졌다.

[0076]

No.11은, 원소 R을 포함하고 있지 않고, 특허문헌 1에 개시된 (Ti, Al, Si)O 피막에 상당하는 예이다. 또한 No.44도 원소 R을 포함하고 있지 않고, 모두 마모량이 많아졌다. 한편, No.16 및 No.49는, 원소 R의 함유량이 과잉하기 때문에, 내마모성이 뒤떨어지는 결과로 되었다.

[0077]

No.19는 Cr이 부족하고, No.24는 Ti이 부족하고 또한 Cr이 과잉하고, No.25는 Ti이 부족하고, 또한 No.31은 Ti이 과잉하기 때문에, 모두 내마모성이 뒤떨어지는 결과로 되었다.

[0078]

No.32는 Al을 포함하지 않는 예이지만, 이 경우, Ti량과 Cr량의 비율(a/e)이 규정의 상한을 초과하고 있기 때문

에, 마모량이 많아졌다.

[0079] No.39는, Al량이 과잉하기 때문에, 내마모성이 뒤떨어지는 결과로 되었다.

[0080] [실시예 2]

[0081] 이어서, 중간층으로서 TiAlN을 형성하고, 계속해서 x값이 상이한 $(Ti_{0.45}Al_{0.49}Si_{0.03}Y_{0.03})_{0x}$ 괴막($a/b=0.92$)(원소명 우측 하단의 수치는 원자비를 나타낸다. 이하 동일함) 또는 $(Ti_{0.15}Cr_{0.3}Al_{0.47}Si_{0.05}Y_{0.03})_{0x}$ 괴막을 산화물 괴막으로서 형성하고, 비율 Q 또는 비율 R이 내마모성에 미치는 영향을 조사하였다.

[0082] 기재로서, 초경합금제의 절삭 시험용 칩(SNMA120408)을 에탄올 중에서 초음파 탈지 세정한 것을 준비하였다. 상기 기재를 장치에 도입하고, 5×10^{-3} Pa까지 배기 후, 기재를 550°C까지 가열하고 나서, Ar 이온에 의한 에칭을 실시하였다.

[0083] 그로부터, 먼저 실시예 1의 경우와 마찬가지로, 중간층으로서 약 3 μ m의 TiAlN막을 기재 상에 형성하였다. 계속해서 상기 중간층의 표면에, 산화물 괴막으로서, 약 5 μ m의 $(Ti_{0.45}Al_{0.49}Si_{0.03}Y_{0.03})_{0x}$ 괴막을, $Ti_{0.45}Al_{0.49}Si_{0.03}Y_{0.03}$ 의 조성을 갖는 타깃을 사용하여, 또는 약 5 μ m의 $(Ti_{0.15}Cr_{0.3}Al_{0.47}Si_{0.05}Y_{0.03})_{0x}$ 괴막을, $Ti_{0.15}Cr_{0.3}Al_{0.47}Si_{0.05}Y_{0.03}$ 의 조성을 갖는 타깃을 사용하여, 각각 AIP법에 의해, 산소 분압을 0.2~4Pa의 범위에서 변화시키고, 150A의 전류값으로 아크 방전을 실시하여 형성하였다. 또한, 산화물 괴막의 형성 시에는, 기재에 -100V의 바이어스 전압을 펄스상(주파수:30kHz, 듀티비:75%)에 인가하였다.

[0084] 상기 초경합금제의 절삭 시험용 칩 상에 성막한 샘플을 사용하여, 실시예 1과 마찬가지로 내마모성을 평가하였다. 이들 측정 결과를 표 2에 나타내었다.

표 2

| No. | 산화물 피막 중의 금속 원소(원자비) | | | | | 산소 분압 Pa | 산소량 x | 양론 산화물의 구성 산소량 | 비율 Q 또는 비율 R | 마모량 (mm) |
|-----|----------------------|-----|------|------|-------|-------------|----------|-------------------|-----------------|-------------|
| | Ti | Cr | Al | Si | R (d) | | | | | |
| 1 | 0.45 | 0 | 0.49 | 0.03 | Y | 0.03 | 0.2 | 0.5 | 1.74 | 0.29 |
| 2 | 0.45 | 0 | 0.49 | 0.03 | Y | 0.03 | 0.3 | 1 | 1.74 | 0.57 |
| 3 | 0.45 | 0 | 0.49 | 0.03 | Y | 0.03 | 0.5 | 1.39 | 1.74 | 0.80 |
| 4 | 0.45 | 0 | 0.49 | 0.03 | Y | 0.03 | 1 | 1.75 | 1.74 | 1.01 |
| 5 | 0.45 | 0 | 0.49 | 0.03 | Y | 0.03 | 4 | 1.72 | 1.74 | 0.99 |
| 6 | 0.15 | 0.3 | 0.47 | 0.05 | Y | 0.03 | 0.2 | 0.55 | 1.6 | 0.34 |
| 7 | 0.15 | 0.3 | 0.47 | 0.05 | Y | 0.03 | 0.3 | 0.96 | 1.6 | 0.60 |
| 8 | 0.15 | 0.3 | 0.47 | 0.05 | Y | 0.03 | 0.5 | 1.35 | 1.6 | 0.84 |
| 9 | 0.15 | 0.3 | 0.47 | 0.05 | Y | 0.03 | 1 | 1.6 | 1.6 | 1.00 |
| 10 | 0.15 | 0.3 | 0.47 | 0.05 | Y | 0.03 | 4 | 1.55 | 1.6 | 0.97 |

[0085]

표 2로부터 다음과 같이 고찰할 수 있다. 즉, No.3~5 및 No.8~10은 비율 Q 또는 비율 R이 본 발명에서 규정하는 범위 내에 있고, 마모량이 적어 내마모성이 우수하다. 이에 대해, No.1, 2, 6 및 7은 비율 Q 또는 비율 R이 본 발명에서 규정하는 하한값에 미치지 않는 것, 즉, 금속 리치의 산화물 피막으로 되어 있고, 내마모성이 뒤떨어져 있는 것을 알 수 있다.

[0086]

본 발명을 상세하게 또한 특정한 실시 형태를 참조하여 설명했지만, 본 발명의 정신과 범위를 일탈하는 일 없이 다양한 변형이나 수정을 가할 수 있는 것은 당업자에 있어서 명확하다.

[0087]

본 출원은, 2013년 2월 27일 출원의 일본 특허 출원(일본 특허 출원 제2013-037449)에 기초하는 것이고, 그 내용은 여기에 참조로서 원용된다.

산업상 이용가능성

[0088]

본 발명은 칩, 드릴, 엔드밀 등의 절삭 공구나, 단조 가공, 프레스 성형, 압출 성형 등에 사용되는 금형이나 편 청 편치 등의 소성 가공용 치공구의 내마모성을 향상시킬 수 있다.