



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년08월13일

(11) 등록번호 10-1430324

(24) 등록일자 2014년08월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C04B 35/583 (2006.01) **C04B 41/88** (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2012-7011896
 (22) 출원일자(국제) 2011년06월01일
 심사청구일자 2012년05월08일
 (85) 번역문제출일자 2012년05월08일
 (65) 공개번호 10-2012-0085801
 (43) 공개일자 2012년08월01일
 (86) 국제출원번호 PCT/JP2011/062595
 (87) 국제공개번호 WO 2012/056758
 국제공개일자 2012년05월03일
 (30) 우선권주장
 JP-P-2010-241940 2010년10월28일 일본(JP)
 (56) 선행기술조사문헌
 JP2002144110 A
 전체 청구항 수 : 총 10 항

(73) 특허권자
 스미토모 덴코오 하드메탈 가부시끼가이샤
 일본 효고켄 이타미시 고야키타 1조메 1방 1고
 (72) 발명자
 세토야마 마코토
 일본 효고켄 이타미시 고야키타 1-1-1 스미토모
 덴코오 하드메탈 가부시끼가이샤 나이
 오카무라 가즈미
 일본 효고켄 이타미시 고야키타 1-1-1 스미토모
 덴코오 하드메탈 가부시끼가이샤 나이
 츠키하라 노조미
 일본 효고켄 이타미시 고야키타 1-1-1 스미토모
 덴코오 하드메탈 가부시끼가이샤 나이
 (74) 대리인
 송승필, 김태홍

심사관 : 이상미

(54) 발명의 명칭 **표면 피복 소결체**

(57) 요약

본 발명은 충분한 밀착성을 갖는 표면 피복층을 입방정 질화붕소 소결체 상에 형성한 표면 피복 소결체를 제공하는 것을 목적으로 한다. 본 발명의 표면 피복 소결체는 입방정 질화붕소 소결체와, 그 표면에 형성된 표면 피복층을 포함하고, 이 입방정 질화붕소 소결체는 20~99.5 체적%의 입방정 질화붕소와, 결합재를 포함하며, 이 표면 피복층은 밀착층과 1층 이상의 경질 피막층을 포함하고, 이 밀착층은 적어도 Ⅱ를 포함하는 금속층이며, 이 입방정 질화붕소 소결체의 표면을 피복하도록 형성되고, 이 경질 피막층은 밀착층을 피복하도록 형성되며, 이 밀착층은 비정질 상태 및/또는 평균 입경 5 nm 이하의 초미립자에 의해 구성되는 것을 특징으로 한다.

특허청구의 범위

청구항 1

입방정 질화붕소 소결체와,
그 표면에 형성된 표면 피복층
을 포함하고,
상기 입방정 질화붕소 소결체는 20~99.5 체적%의 입방정 질화붕소와, 결합재를 포함하며,
상기 표면 피복층은 밀착층과 1층 이상의 경질 피막층을 포함하고,
상기 밀착층은 적어도 W를 포함하는 금속층이며, 상기 입방정 질화붕소 소결체의 표면을 피복하도록 형성되고,
상기 경질 피막층은 상기 밀착층을 피복하도록 형성되며,
상기 밀착층은 비정질 상태와 평균 입경 5 nm 이하의 초미립자 중 한쪽 또는 양쪽에 의해 구성되고, Co, Ni, 및 Fe를 포함하는 그룹에서 선택되는 적어도 1종의 원소를, 0.1~20 원자% 포함하는 것인 표면 피복 소결체.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 밀착층은 Ti 또는 Cr 중 어느 한쪽 또는 양쪽을, W에 대해 원자비로 0.1~3 포함하는 것인 표면 피복 소결체.

청구항 3

삭제

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 밀착층은 1~30 nm의 두께를 갖는 것인 표면 피복 소결체.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 경질 피막층은 -1.5~+0.5 GPa의 응력을 갖는 것인 표면 피복 소결체.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 경질 피막층은, 상기 입방정 질화붕소 소결체 및 상기 밀착층과 접하는 최하층으로서 제1 피막층을 포함하고,

상기 제1 피막층은, 원소 주기율표의 IVa족 원소, Va족 원소, VIa족 원소, Al, 및 Si를 포함하는 그룹에서 선택되는 적어도 1종의 원소와, 붕소, 탄소, 질소, 및 산소를 포함하는 그룹에서 선택되는 적어도 1종의 원소를 포함하는 화합물로 구성되는 것인 표면 피복 소결체.

청구항 7

제6항에 있어서, 상기 제1 피막층은, TiAlN, AlCrN 및 TiSiCN을 포함하는 그룹에서 선택되는 적어도 1종의 화합물 또는 그 화합물을 포함하는 고용체로 구성되거나, 또는 상기 화합물 또는 상기 고용체를 구성층으로 하는 초다층 적층체로 구성되는 것인 표면 피복 소결체.

청구항 8

제6항에 있어서, 상기 제1 피막층은, 상기 밀착층과의 계면으로부터 20 nm 이내의 영역이 1~20 nm의 입경의 주상(柱狀) 결정으로 구성되어 있는 것인 표면 피복 소결체.

청구항 9

제1항에 있어서, 상기 경질 피막층은 0.5~20 μm 의 두께를 갖는 것인 표면 피복 소결체.

청구항 10

제1항에 기재된 표면 피복 소결체를 초경합금제 기재(基材)의 날끝부에 접합하여 이루어지는 절삭 공구.

청구항 11

제10항에 있어서, 상기 기재는 초경합금으로 이루어지고,

상기 초경합금은 적어도 WC와, Co, Ni, 및 Fe를 포함하는 그룹에서 선택되는 1종 이상을 포함하는 것인 절삭 공구.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 입방정 질화붕소 소결체와 그 표면에 형성된 표면 피복층을 포함하는 표면 피복 소결체에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 종래부터 입방정 질화붕소 소결체는 고경도를 갖는 것이기 때문에, 절삭 공구 등의 공구용 소재로서 널리 이용되어 왔다. 또한, 내마모성의 향상 등을 목적으로 하여, 입방정 질화붕소 소결체의 표면에 표면 피복층을 형성하는 것도 알려져 있다.

[0003] 예를 들면, 일본 특허 출원 공개 2005-047004호 공보(특허문헌 1)에는, 입방정 질화붕소 소결체의 표면에 4a, 5a, 6a족 원소의 질화물이나 탄화물 등의 화합물로 이루어지는 중간층을 형성하고, 이 중간층 상에 TiAlN 등의 피막을 형성한 공구용 복합 고경도 재료가 개시되어 있다. 또한, 일본 특허 출원 공개 2002-144110호 공보(특허문헌 2)에는, 질화붕소 소결체의 표면에 4a, 5a, 6a족 원소로부터 선택되는 적어도 하나의 원소로 이루어지는 중간층을 형성하고, 이 중간층 상에 경질 피막층을 형성한 표면 피복 질화붕소 소결체 공구가 개시되어 있다. 또한, 일본 특허 출원 공개 2000-129423호 공보(특허문헌 3)에는, 기재(基材) 상에 4a, 5a, 6a족의 금속으로 이루어지는 제1 층을 형성하고, 그 제1 층 상에 TiAlN 등으로 이루어지는 제2 층을 형성한 경질 피막이 개시되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0004] (특허문헌 0001) 일본 특허 출원 공개 2005-047004호 공보
(특허문헌 0002) 일본 특허 출원 공개 2002-144110호 공보
(특허문헌 0003) 일본 특허 출원 공개 2000-129423호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 입방정 질화붕소 소결체 상에 경질 피막층을 형성하는 경우, 그 경질 피막층은 강인성이 뒤떨어지는 경향을 나타낸다. 특히, 그 경질 피막층에 대하여 강한 충격의 부하나 변동하는 부하가 걸리는 경우, 경질 피막층이 박리되는 경우가 있어 공구 수명이 줄어든다고 하는 문제를 갖고 있었다.

[0006] 이 때문에, 특허문헌 1~3과 같이, 경질 피막층과 기재(입방정 질화붕소 소결체) 사이에 중간층을 형성함으로써, 기재에 대한 경질 피막층의 밀착성을 향상시키는 것이 제안되어 있다.

[0007] 특허문헌 1의 경우, 4a, 5a, 6a족 원소의 질화물이나 탄화물 등의 화합물로 이루어지는 중간층은 TiAlN 등의 피막(경질 피막)보다 밀착성이 향상한다고 되어 있다. 그러나, 이 화합물은 금속 결합성의 화합물이기 때문에, 입방정 질화붕소 소결체와 화학 결합이 형성되기 어렵다. 이 때문에, 상기한 바와 같이 강한 충격의 부하나 변동하는 부하가 걸리는 경우에는, 한층 더 밀착성의 향상이 요구된다.

[0008] 또한, 특허문헌 2의 경우, 중간층이 특허문헌 1과 같은 화합물은 아니며, 금속으로 구성된다. 이에 따라, 이 금

속이 입방정 질화붕소 소결체 및 경질 피막의 양쪽으로 확산하여, 그 확산 부분에 있어서 금속 붕화물이나 금속 질화물 등의 고용체를 형성하기 때문에, 특허문헌 1보다 더욱 강력한 밀착성을 기대할 수 있다. 그러나, 이러한 고용체를 이용하더라도 결국에는, 공유 결합성의 금속 붕화물과 금속 질화물의 계면과 같이, 결합성이 다른 계면에서의 화학 결합이 불충분하다. 이 때문에, 상기한 바와 같이 강한 충격의 부하나 변동하는 부하가 걸리는 경우에는 한층 더 밀착성의 향상이 요구된다.

[0009] 한편, 특허문헌 3은 특허문헌 2와 같이 중간층으로서 금속층을 형성한 것이지만, 그 목적은 응력을 완화하는 것에 있다고 되어 있다. 이러한 응력 완화는 경질 피막이 높은 응력을 갖는 경우에 그 효과가 기대되지만, 경질 피막 자체의 응력이 낮은 경우는 그 효과를 기대할 수는 없다. 또한, 기재의 종류가 하등 특정되어 있지 않기 때문에, 입방정 질화붕소 소결체를 기재로 하는 경우에, 어떠한 효과가 나타나는지는 불명확하다.

[0010] 본 발명은 이러한 상황에 감안하여 이루어진 것으로서, 그 목적으로 하는 바는 표면 피복층에 대하여 강한 충격의 부하나 변동하는 부하가 걸릴 것 같은 경우라도 충분한 밀착성을 갖는 표면 피복층을 입방정 질화붕소 소결체 상에 형성한 표면 피복 소결체를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0011] 본 발명자들이 상기 과제를 해결하기 위해서 예의 검토한 결과, 중간층으로서 금속을 이용하는 경우에는, 기재와 경질 피막층의 결합의 증대, 또는 충격의 어느 정도 완화를 기대할 수 있기 때문에 기재와 경질 피막층의 밀착성을 어느 정도 높이는 효과는 기대할 수 있다. 그러나, 강한 충격의 부하에 대해서는 파괴되기 쉽고, 그 원인이 중간층의 구성에 관계하는 것은 아닌가라는 지견을 얻었다. 그리고, 본 발명자들은 이 지견에 기초하여 중간층의 구성을 더욱 상세히 검토한 결과, 드디어 본 발명을 완성시킨 것이다.

[0012] 즉, 본 발명의 표면 피복 소결체는 입방정 질화붕소 소결체와 그 표면에 형성된 표면 피복층을 포함하고, 이 입방정 질화붕소 소결체는 20~99.5 체적%의 입방정 질화붕소와, 결합재를 포함하며, 이 표면 피복층은 밀착층과 1층 이상의 경질 피막층을 포함하고, 이 밀착층은 적어도 W를 포함하는 금속층이며, 이 입방정 질화붕소 소결체의 표면을 피복하도록 형성되고, 이 경질 피막층은 밀착층을 피복하도록 형성되며, 이 밀착층은 비정질 상태 및/또는 평균 입경 5 nm 이하의 초미립자에 의해 구성되는 것을 특징으로 한다.

[0013] 여기서, 상기 밀착층은 Ti 또는 Cr 중 어느 한쪽 또는 양쪽을, W에 대해 원자비로 0.1~3 포함하는 것이 바람직하고, Co, Ni, 및 Fe를 포함하는 그룹에서 선택되는 적어도 1종의 원소를 0.1~20 원자% 포함하는 것이 바람직하다. 또한, 상기 밀착층은 1~30 nm의 두께를 갖는 것이 바람직하다.

[0014] 상기 경질 피막층은 -1.5~+0.5 GPa의 응력을 갖는 것이 바람직하고, 상기 입방정 질화붕소 소결체 및 상기 밀착층과 접하는 최하층으로서 제1 피막층을 포함하며, 이 제1 피막층은 원소 주기율표의 IVa족 원소(Ti, Zr, Hf 등), Va족 원소(V, Nb, Ta 등), VIa족 원소(Cr, Mo, W 등), Al, 및 Si를 포함하는 그룹에서 선택되는 적어도 1종의 원소와, 붕소, 탄소, 질소 및 산소를 포함하는 그룹에서 선택되는 적어도 1종의 원소를 포함하는 화합물로 구성되는 것이 바람직하다.

[0015] 상기 제1 피막층은 TiAlN, AlCrN 및 TiSiCN을 포함하는 그룹에서 선택되는 적어도 1종의 화합물 또는 그 화합물을 포함하는 고용체로 구성되거나, 또는 해당 화합물 또는 이 고용체를 구성층으로 하는 초다층 적층체로 구성되는 것이 바람직하다. 또한, 상기 제1 피막층은 상기 밀착층과의 계면으로부터 20 nm 이내의 영역이 1~20 nm의 입경의 주상(柱狀) 결정으로 구성되어 있는 것이 바람직하다. 또한, 본 발명의 경질 피막층은, 0.5~20 μ m의 두께를 갖는 것이 바람직하다.

[0016] 본 발명은 상기한 어느 하나에 기재된 표면 피복 소결체를 초경합금 기재의 날끝부에 접합하여 이루어지는 절삭 공구에도 관계된다. 상기 기재는 초경합금으로 이루어지고, 이 초경합금은 적어도 WC와, Co, Ni, 및 Fe를 포함하는 그룹에서 선택되는 1종 이상을 포함하는 것이 바람직하다.

발명의 효과

[0017] 본 발명의 표면 피복 소결체는 상기한 구성을 가짐으로써, 입방정 질화붕소 소결체와 표면 피복층의 밀착성이 우수하다고 하는 매우 뛰어난 효과를 갖는다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0018] 이하, 본 발명에 관해서 더욱 상세히 설명한다.

- [0019] <표면 피복 소결체>
- [0020] 본 발명의 표면 피복 소결체는 입방정 질화붕소 소결체와, 그 표면에 형성된 표면 피복층을 포함한다. 본 발명의 표면 피복 소결체에 있어서, 표면 피복층은 입방정 질화붕소 소결체의 전체 표면을 덮도록 형성되어도 좋고, 그 일부의 표면만을 덮도록 형성되어도 좋다. 특히, 후술하는 바와 같이, 이 표면 피복 소결체를 기재에 접합하여 이용하는 경우는, 그 기재와의 접합부에 표면 피복층을 형성할 필요는 없다.
- [0021] <입방정 질화붕소 소결체>
- [0022] 본 발명의 입방정 질화붕소 소결체는 20~99.5 체적%의 입방정 질화붕소와, 결합재를 포함한다. 본 발명의 입방정 질화붕소 소결체는 이들 2성분을 포함하는 한, 불가피 불순물을 포함하여 다른 임의의 성분을 포함하고 있더라도 지장이 없다.
- [0023] 본 발명의 입방정 질화붕소 소결체는 다수의 입방정 질화붕소 입자에 의해 구성되고, 결합재는 각 입방정 질화붕소 입자를 결합하는 작용을 갖는 것이다. 이러한 결합재로서는, 특히 한정되는 것은 아니며, 예를 들면 이하와 같은 조성을 갖는 것을 선택할 수 있다.
- [0024] 조성 1 : 원소 주기율표의 IVa족 원소, Va족 원소, VIa족 원소, Al, 및 Si를 포함하는 그룹에서 선택되는 적어도 1종의 원소와, 붕소, 탄소, 질소 및 산소를 포함하는 그룹에서 선택되는 적어도 1종의 원소를 포함하는 화합물.
- [0025] 조성 2 : 상기 화합물을 포함하는 고용체.
- [0026] 조성 3 : Co, W, Ni, Al 등의 금속 단체(單體).
- [0027] 조성 4 : Co, W, Ni, Al 등을 포함하는 화합물.
- [0028] 조성 5 : 상기 조성 1의 화합물과 Co, W, Ni, Al 등을 포함하는 고용체.
- [0029] 조성 6 : 상기 조성 1의 화합물에 대하여 추가로 Co, W, Ni, Al 등을 포함하는 화합물.
- [0030] 이러한 결합재의 함유량은, 통상 입방정 질화붕소 소결체 중에 있어서, 입방정 질화붕소 이외의 잔부를 차지하는 것이 된다. 종래는 입방정 질화붕소 소결체 및 밀착층의 계면에서, 각각을 구성하는 원소가 상호 확산하는 것에 의해, 이들 계면에서의 밀착성을 높이기 때문에, 이러한 계면에서의 원소 확산을 유도하는 W를 결합재에 포함하는 것이 불가결했다. 한편, 본 발명은 밀착층의 결정 구조만 만족시키면, 입방정 질화붕소 소결체와 표면 피복층의 밀착성을 높일 수 있기 때문에, 반드시 입방정 질화붕소 소결체와 밀착층의 계면에서의 원소 확산을 발생시키지 않더라도 좋다. 따라서, 본 발명은 종래와 같이 결합재에 W를 포함하지 않더라도, 그것에 W를 포함하는 경우와 동등한 효과를 얻을 수 있다. 물론 결합상에 W를 포함하고 있더라도 지장이 없는 것은 물론이다.
- [0031] 또, 입방정 질화붕소 소결체를 구성하는 입방정 질화붕소 입자는 통상 0.2~10 μm 정도의 평균 입경을 갖지만, 입경에 분포가 존재하는 경우는 입경이 큰 것을 표면층(표면 피복층과 접하는 층)에 배치하는 것이 바람직하다. 이에 따라, 후술하는 밀착층과 보다 강력하게 밀착할 수 있기 때문이다.
- [0032] 또, 입방정 질화붕소 입자의 평균 입경은 소결체 단면의 광학 현미경 관찰 또는 SEM(주사형 전자 현미경) 관찰에 의해 측정할 수 있다.
- [0033] <표면 피복층>
- [0034] 본 발명의 표면 피복층은 밀착층과 1층 이상의 경질 피막층을 포함한다. 이들 층을 포함하는 한, 다른 임의의 층이 포함되어 있더라도 지장이 없다.
- [0035] 본 발명의 표면 피복층의 구성은, 우선 밀착층이 입방정 질화붕소 소결체의 표면을 피복하도록 형성된다. 밀착층은 입방정 질화붕소 소결체의 전체 표면을 덮도록 형성되더라도 좋고, 그 일부의 표면만을 덮도록 형성되더라도 좋다. 그 밀착층 상을 경질 피막층이 피복하는 구성으로 되어 있다. 또, 밀착층에 의해 피복되어 있지 않은 부분의 입방정 질화붕소 소결체 상에, 밀착층을 사이에 두지 않고 경질 피막층이 형성되어 있는 부분이 있더라도 지장이 없다.
- [0036] 이러한 표면 피복층은 주로 입방정 질화붕소 소결체의 내마모성을 향상시키는 것을 목적으로 하여 형성된다. 이하, 각 층에 관해서 설명한다.
- [0037] <밀착층>

- [0038] 본 발명의 밀착층은 적어도 W를 포함하는 금속층이며, 이 입방정 질화붕소 소결체의 표면을 피복하도록 형성된다. 본 발명의 밀착층을 비정질 상태 및/또는 평균 입경 5 nm 이하의 초미립자로 함으로써, 내열성, 강도, 및 강인성을 고도로 겸비하고, 이로써 입방정 질화붕소 소결체와 표면 피복층을 매우 강력하게 밀착시킬 수 있다고 하는 우수한 효과를 나타낸다.
- [0039] 여기서, 상기 「금속층」이란, 이 층을 구성하는 주성분이 금속 단체인 것을 의미하고, 「입방정 질화붕소 소결체의 표면」이란, 표면 피복층의 구성 성분이 입방정 질화붕소 소결체 중에 확산하고 있는 경우에는 그 확산 부분을 포함하는 것으로 한다.
- [0040] 밀착층에 포함되는 W는 비교적 고융점의 금속 재료이며, 이 표면 피복 소결체에 고온이 적용되는 경우(예를 들면, 표면 피복 소결체를 절삭 공구에 이용하는 것 같은 경우에 있어서 그 절삭 가공 시의 날끝 부분 등)라도 연화 비율이 작다. 또한, W는 입방정 질화붕소 소결체를 구성하는 입방정 질화붕소 입자와 높은 밀착성을 가지며, 경질 피막층과도 높은 밀착성을 갖는다. 이 때문에, 이 밀착층이 적어도 W를 포함하는 것에 의해, 이 표면 피복층은 매우 우수한 강인성을 갖게 된다. W이 이와 같이 우수한 효과를 나타내는 것은, W이 공유 결합성으로 절연성의 입방정 질화붕소와 화학 결합을 형성할 수 있고, 또한 금속 결합성으로 도전성의 경질 피막층과도 화학 결합을 형성할 수 있기 때문이라고 생각된다.
- [0041] <밀착층의 상태>
- [0042] 본 발명의 밀착층은, 비정질 상태 및/또는 평균 입경 5 nm 이하의 초미립자에 의해 구성되는 것을 특징으로 한다. 그리고, 본 발명의 밀착층은 이들 양자의 혼합상이 되는 것이 보다 바람직하다.
- [0043] 통상, 결합성 또는 도전성이 다른 재료 사이에서는, 직접 화학 결합을 형성할 수 없고, 그 계면은 밀착성이 부족해진다. 또한, 믹싱에 의해 그와 같은 재료 사이의 계면에서 원소가 혼합된 화합물을 형성하는 경우도 있지만, 본 발명의 경우, 표면 피복층에 포함되는 금속 성분의 붕화물 또는 질붕화물이 그와 같은 화합물로서 형성되게 된다. 그러나, 그와 같은 붕화물 또는 질붕화물은 취성(脆性) 재료이며, 게다가 결국에는 공유 결합성의 절연성 재료 또는 금속 결합성의 도전성 재료가 형성되기 때문에, 본질적으로 계면의 밀착성을 향상시킬 수는 없다고 생각된다.
- [0044] 그런데 본 발명의 밀착층에 포함되는 W는 금속 결합성의 도전성 금속이지만, 천이 금속 중에서도 전자수가 가장 많은 원소의 하나이기 때문에, 여러 가지의 전자 배치를 취할 수 있고, 공유 결합성 재료와도 화학 결합을 형성할 가능성을 생각할 수 있다. 그래서, 밀착층(특히 W)을 비정질 상태로 하거나 또는 평균 입경 5 nm 이하의 초미립자에 의해 구성하면, 특이한 전자 구조를 취하는 것에 의해 공유 결합적인 성분과 금속 결합적인 성분이 생겨, 공유 결합성 재료인 입방정 질화붕소와, 금속 결합성의 도전성 경질 피막층의 양자에 대하여 강고한 화학 결합을 형성시킬 수 있는 것이 본 발명자들의 연구로부터 분명해진 것이다.
- [0045] 여기서, 평균 입경이 5 nm를 넘으면, 입자 표면만이 상기한 전자 구조가 되기 때문에, 밀착층 전체에 차지하는 상기한 적합한 상태의 비율이 감소하여, 대부분이 통상의 금속 결합성의 W이 되어 버린다. 이 때문에, 입방정 질화붕소와의 화학 결합의 밀도가 저하한다. 한편, 이 평균 입경은 작아지면 작아질수록 바람직하기 때문에, 특히 하한치를 규정할 필요는 없지만, 평균 입경이 0.5 nm 미만이 되면 본질적으로 비정질 상태와 구별이 안 되게 된다.
- [0046] 또, W의 일부가 입방정 질화붕소와 혼합되더라도 상관없지만, 주상(主相)은 비정질 상태이거나 상기와 같은 초미립자에 의해 구성되는 W 금속인 것이 바람직하다.
- [0047] 이와 같이 밀착층이 상기와 같은 상태를 갖는 것에 의해, 밀착층 자체의 강도, 경도, 강인성이라는 기계적 특성이 향상되기 때문에, 이 점에서도 특히 우수한 밀착층이 된다.
- [0048] 그러나 한편, 밀착층 전체가 비정질 상태이면, 조직이 똑같아지기 때문에 강도가 뒤떨어지는 경우가 있다. 또한, 밀착층 전체가 상기와 같은 초미립자만으로 구성되면, 초미립자의 입계에 간극이 생기는 일이 있어, 강도 및 강인성이 뒤떨어지는 경우가 있다. 이 때문에, 밀착층을 이들 양자의 혼합상으로 하는 것이 특히 바람직하고, 이에 따라 초미립자 사이의 간극을 비정질상이 메움으로써, 또는 비정질상의 모상(母相) 중에 초미립자가 존재함으로써, 강도, 강인성이 특히 우수한 밀착층이 된다.
- [0049] 또한, 이 밀착층에 있어서, 입방정 질화붕소 소결체측에 비정질 상태가 많은 밀착층을 형성함으로써, 보다 밀착성이 우수한 밀착층이 된다.
- [0050] 또, 이러한 밀착층의 상태는 투과형 전자 현미경(TEM)/에너지 분산형 X선 분광 분석(EDS)에 의해, 밀착층의 투

과 전자선 회절을 측정함으로써 판별될 수 있다. 이 경우, 투과 전자선 회절상(像)에 헤일로(halo) 성분이 포함되는 경우는 비정질 상태(비정질상)가 존재하는 것을 나타내고, 회절 패턴이 존재하는 경우는 초미립자가 포함되는 것을 나타내며, 양쪽이 관측되는 경우는 이들 양자의 혼합상인 것을 나타낸다. 또한, 초미립자의 입경은 고배율의 TEM상에 의해 확인할 수 있고, 10개 이상 입자의 입경을 측정하여, 그 평균을 취함으로써 평균 입경을 구할 수 있다.

[0051] <밀착층의 조성>

[0052] 본 발명의 밀착층은 W을 0.05~95 원자% 포함하는 것이 바람직하다. W을 포함함으로써, 상기한 바와 같이 우수한 효과를 얻을 수 있기 때문이다. 여기서, W의 함유량이 0.05 원자% 미만인 경우는, 상기한 우수한 효과를 충분히 얻을 수 없는 경우가 있다. 또한, W의 효과는 약간의 이원소(異元素)의 혼입에 의해 촉진되기 때문에, 95 원자% 이하로 하는 것이 바람직하다. 여기서 이원소란, 산소, 탄소, 질소, 붕소 등의 경원소, IVa족 원소, Va족 원소, VIa족 원소 등의 전이 금속, Co, Fe, Ni 등의 철족 금속, Y, Al, Si 등을 예로 들 수 있다. 또, W의 함유량이 95 원자%를 넘으면, W이 결정화되어, 조립화되기 쉽다고 하는 문제점을 갖는 경우가 있다. W의 보다 바람직한 함유량은 5~70 원자%이다.

[0053] 또한, 상기 밀착층은 Ti 또는 Cr 중 어느 한쪽 또는 양쪽을, W에 대해 원자비로 0.1~3 포함하는 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는, 원자비로 0.8~2.5이다. Ti와 Cr의 양쪽을 포함하는 경우는, 양쪽 합계의 원자비가 상기 범위에 포함되는 것으로 한다.

[0054] Ti 또는 Cr 중 어느 한쪽 또는 양쪽을 상기한 원자비로 포함함으로써, 기계적 특성이 향상된다. 또, 상기 원자비가 0.1 미만이면, 이러한 기계적 특성의 향상을 얻을 수 없는 경우가 있고, 3을 넘으면 딱딱하고 취약한 밀착층이 되어 기계적 특성이 열화된다고 하는 문제점을 갖는 경우가 있다.

[0055] 또한, 본 발명의 밀착층은 Co, Ni, 및 Fe를 포함하는 그룹에서 선택되는 적어도 1종의 원소를, 0.1~20 원자% 포함하는 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는, 1~10 원자%이다. 이들 원소를 2종 이상 포함하는 경우는, 이들의 합계가 상기 범위 내에 포함되는 것이 바람직하다.

[0056] 이와 같이, Co, Ni, 및 Fe를 포함하는 그룹에서 선택되는 적어도 1종의 원소를 더함으로써, W에 의한 화학 결합의 밀도 및 기계적 특성을 보다 향상시킬 수 있다. 이것은, 밀착층을 보다 효과적으로 상기와 같은 비정질 상태 또는 초미립자 조직으로 할 수 있고, 또한 공유 결합적인 성분을 증가시킬 수 있기 때문이다. 기계적 특성의 향상으로서는, 특히 밀착층의 강인성 향상과, 밀착층의 피로적인 파괴에 의한 박리 억제에 예로 들 수 있다.

[0057] 또, 상기 함유량이 0.1 원자% 미만이면, 상기와 같은 효과를 얻을 수 없고, 20 원자%를 넘으면 W의 특성을 잃게 되는 경우가 있다.

[0058] 이러한 밀착층의 조성은 투과형 전자 현미경(TEM)/에너지 분산형 X선 분광 분석(EDS)에 의해 확인할 수 있다.

[0059] <밀착층의 두께>

[0060] 상기 밀착층은 1~30 nm의 두께를 갖는 것이 바람직하다. 밀착층의 두께를 이 범위로 함으로써, 밀착층 자체의 강도가 높고, 또한 입방정 질화붕소 및 경질 피막층의 양자에 대하여 높은 밀착성(친화성)을 갖는 것이 된다. 보다 바람직하게는, 2~20 nm이다.

[0061] 밀착층의 두께가 1 nm 미만인 경우, 충분한 공유 결합 또는 금속 결합의 화학 성분을 형성하기 위한 전자를 공급할 수 없는 경우가 있다. 한편, 밀착층의 두께가 30 nm를 넘으면, 밀착층의 W 금속으로서의 강도가 지배적이 되어, 취약하거나 또는 연해지기 때문에 바람직하지 않다.

[0062] 이러한 밀착층의 두께는 투과형 전자 현미경(TEM)/에너지 분산형 X선 분광 분석(EDS)에 의해 확인할 수 있다.

[0063] <경질 피막층>

[0064] 본 발명의 표면 피복층은 1층 이상의 경질 피막층을 포함하고, 이 경질 피막층은 밀착층을 피복하도록 형성된다. 그리고, 이 경질 피막층은, -1.5~+0.5 GPa의 응력을 갖는 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는, -1~0 GPa이다.

[0065] 여기서, 응력을 나타내는 수치로서 「+」의 수치는 인장 응력을 나타내고, 「-」의 수치는 압축 응력을 나타낸다. 이러한 응력은, 예를 들면 $\sin^2 \psi$ 법 등에 의해 측정할 수 있다.

[0066] 경질 피막층의 응력이 0.5 GPa를 넘으면 강도 및 강인성이 극단적으로 저하하고, 절삭 공구로서 이용하는 경우에

공구 날끝의 치평성이 저하하는(또는 내마모성이 저하하는) 경우가 있다. 또한, 이 응력이 -1.5 GPa 미만인 경우는, 경질 피막층 자체가 자기 파괴되어, 치평 및 박리가 발생하고, 내마모성을 향상시킬 수 없게 되는(입방정 질화붕소 소결체와의 밀착성이 저하하는) 경우가 있다.

[0067] 이러한 경질 피막층은 1층 이상의 층에 의해 구성되고, 후술하는 바와 같이 그 중 1층으로서 제1 피막층을 포함하는 것이 바람직하다. 이러한 경질 피막층은 원소 주기율표의 IVa족 원소, Va족 원소, VIa족 원소, Al, 및 Si를 포함하는 그룹에서 선택되는 적어도 1종의 원소와, 붕소, 탄소, 질소 및 산소를 포함하는 그룹에서 선택되는 적어도 1종의 원소를 포함하는 화합물로 구성되는 것이 바람직하다. 이에 따라, 우수한 내마모성을 부여할 수 있다.

[0068] 또한, 본 발명의 경질 피막층은 $0.5 \sim 20 \mu\text{m}$ 의 두께를 갖는 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는 $0.75 \sim 7 \mu\text{m}$ 이다. 이 두께가 $0.5 \mu\text{m}$ 미만인 경우는 충분히 내마모성을 발휘할 수 없는 경우가 있고, $20 \mu\text{m}$ 를 넘으면 치평 및 박리가 생기기 쉬운 경향을 보인다.

[0069] <제1 피막층>

[0070] 본 발명의 경질 피막층은 밀착층과 접하는 최하층으로서 제1 피막층을 포함하고, 이 제1 피막층은 원소 주기율표의 IVa족 원소(Ti, Zr, Hf 등), Va족 원소(V, Nb, Ta 등), VIa족 원소(Cr, Mo, W 등), Al, 및 Si를 포함하는 그룹에서 선택되는 적어도 1종의 원소와, 붕소, 탄소, 질소 및 산소를 포함하는 그룹에서 선택되는 적어도 1종의 원소를 포함하는 화합물로 구성되는 것이 바람직하다. 이러한 화합물로서는, 예를 들면 TiN, TiCN, TiB₂, TiAlN, AlCrN, TiSiCN 등을 예로 들 수 있다. 또, 본 발명에 있어서, 화합물을 TiCN 등의 화학식으로 나타내는 경우, 특별히 기재하지 않는 한 종래 공지된 모든 원자비를 포함하는 것으로 하고, Ti와 C와 N의 원자비가 1:1:1인 경우를 나타내는 것은 아니다.

[0071] 그리고, 이 제1 피막층은, 특히 TiAlN, AlCrN 및 TiSiCN을 포함하는 그룹에서 선택되는 적어도 1종의 화합물 또는 그 화합물을 포함하는 고용체로 구성되거나, 또는 이 화합물 또는 이 고용체를 구성층으로 하는 초다층 적층체로 구성되는 것이 바람직하다.

[0072] 제1 피막층은 상기와 같은 구성을 갖음으로써 경도가 매우 높아지게 되고, 이로써 밀착층 및 입방정 질화붕소 소결체와의 기계적 특성이 일치하여, 이들 사이에 높은 밀착성을 얻을 수 있다. 이러한 제1 피막층은 도전성 및 금속 결합성의 피막이 되지만, 조성 중에 Al의 질화물 또는 Si의 탄화물/질화물 및 그 고용체를 포함하는 경우, 이들 화합물은 공유 결합성의 결합을 부분적으로 포함하기 때문에, 본 발명의 밀착층이 공유 결합성 및 금속 결합성의 양쪽 결합을 포함하는 것과 함께, 제1 피막층과 밀착층이 보다 강한 화학 결합을 갖는 것으로부터 매우 높은 밀착성을 얻을 수 있다.

[0073] 한편, 제1 피막층이 초다층 적층체로 구성되는 경우는, 밀착층 상에 형성되는 초기의 여러 층이 밀착층의 영향을 받아, 보다 화학 결합을 형성하기 쉬운 전자 구조로 변화되기 때문에, 밀착층과의 사이에 보다 높은 밀착력을 얻을 수 있다. 여기서 초다층 적층체란, 상기한 화합물 또는 고용체로 구성되는 $0.5 \sim 20 \text{ nm}$ 정도의 나노 미터층이 $10 \sim 5000$ 층 정도 적층된 적층체를 말한다. 보다 바람직하게는, 2종 이상의 상기 구성층이 반복 적층되는 구조로 하는 것이 적합하다.

[0074] 또한, 상기 제1 피막층은 밀착층과의 계면으로부터 20 nm 이내의 영역(두께 방향의 영역을 말한다)이 $1 \sim 20 \text{ nm}$ 의 입경의 주상 결정으로 구성되어 있는 것이 바람직하다. 이에 따라, 밀착층과의 구조적인 정합성이 우수하게 되고, 보다 높은 밀착성을 얻을 수 있다.

[0075] 여기서, 상기 주상 결정의 입경이란, 주상 결정의 직경을 의미한다. 주상 결정인 것은, 고분해능 SEM 또는 TEM 관찰에 의해 확인할 수 있고, 그 입경도 TEM 관찰에 의해 확인할 수 있다.

[0076] <용도>

[0077] 본 발명의 표면 피복 소결체는 그것 단독으로 이용하는 것도 가능하지만, 예를 들면 초경합금 등으로 구성되는 기재에 접합함으로써, 절삭 공구 등으로서 이용할 수 있다. 특히, 본 발명은 표면 피복 소결체를 초경합금제 기재의 날끝부에 접합해서 이루어지는 절삭 공구로서의 사용에 알맞은 것이다. 여기서, 상기 초경합금이란, 적어도 WC와, Co, Ni, 및 Fe를 포함하는 그룹에서 선택되는 1종 이상을 포함하는 것이 바람직하다.

[0078] <제조 방법>

[0079] 본 발명의 입방정 질화붕소 소결체는 초고압 소결법 등의 종래 공지된 제법에 의해 얻을 수 있다. 또한, 표면

피복층은, 예를 들면 하기와 같이 하여 입방정 질화붕소 소결체 상에 형성할 수 있다.

- [0080] 즉, 밀착층은 그것을 구성하는 금속을 스퍼터링에 의해, 입방정 질화붕소 소결체 상에 형성할 수 있다. 그리고, 경질 피막층은, 아크 방전식 이온 플레이팅법 또는 스퍼터링법에 의해 형성할 수 있다. 아크 방전식 이온 플레이팅법의 경우는, 경질 피막층을 구성하게 되는 금속종의 금속 증발원과, CH_4 , N_2 , O_2 등의 반응 가스를 이용하여, 종래 공지된 조건을 채용함으로써 경질 피막층을 형성할 수 있다. 또한, 스퍼터링법의 경우는, 경질 피막층을 구성하게 되는 금속종의 금속 증발원과, CH_4 , N_2 , O_2 등의 반응 가스와, Ar, Kr, Xe, He, Ne 등의 스퍼터 가스를 이용하여, 종래 공지된 조건을 채용함으로써 경질 피막층을 형성할 수 있다.
- [0081] 이상과 같이 하여, 본 발명의 표면 피복 소결체를 제조할 수 있다. 그리고, 이 표면 피복 소결체를, 예를 들면 초경합금제의 기재에 접합함으로써 절삭 공구를 얻는 경우는 이하와 같이 하여 제조할 수 있다.
- [0082] 우선, 초경합금제의 기재는 종래 공지된 소결법과 성형법에 의해 제조할 수 있다. 그리고, 그 기재의 적절한 부위에, 공지된 왁스재를 이용함으로써 공지된 접합법으로 표면 피복 소결체를 접합하여, 절삭 공구로 할 수 있다.
- [0083] [실시예]
- [0084] 이하, 실시예를 들어 본 발명을 보다 상세히 설명하지만, 본 발명은 이들에 한정되는 것은 아니다. 또, 이하의 기재에 있어서 특별히 기재하지 않는 한, 경질 피막층이란 제1 피막층을 나타내는 것으로 한다.
- [0085] <실시예 1~8 및 비교예 1>
- [0086] 초경합금제 기재의 날끝 부분에 입방정 질화붕소 소결체를 접합하여, 성형한 후에 피복을 실시함으로써 절삭 공구를 제작했다.
- [0087] 초경합금제의 기재로서는, 형상이 ISO CNMA120408인 초경합금(K10 상당)을 준비하고, 그 날끝 부분(코너 부분)에 후술하는 바와 같이 하여 제작되는 입방정 질화붕소 소결체(형상 : 꼭지각이 80° 이며 그것을 사이에 두는 양변이 각 2 mm인 이등변 삼각형을 저면으로 하는 두께 2 mm의 삼각 기둥형인 것)를, Ti-Zr-Cu로 이루어지는 왁스재를 이용함으로써 접합하여, 접합체의 외주 및 상하면을 연삭하고, 날끝에 네가랜드(폭 150 μm , 각도 25°) 형상을 제작했다(이하, 이것을 소결체 공구라고 부른다).
- [0088] 입방정 질화붕소 소결체는 이하의 표 1과 같은 입방정 질화붕소의 함유율(체적%)이 되도록 입방정 질화붕소 분말과 결합재용 원료 분말(결합재의 조성이 TiCN 및 TiB_2 가 되도록 Ti를 사용)을 혼합함으로써, 1450 $^\circ\text{C}$, 5.5 GPa의 조건하에서 소결함으로써 제작했다(또, 원료 분말의 배합 비율은 특별히 기재하지 않는 한 입방정 질화붕소 소결체의 조성비를 반영하는 것으로 한다. 이하의 각 실시예에 있어서 동일).
- [0089] 그리고, 이 소결체 공구를 성막 장치 내에 투입하여, 진공 상태로 한 후, 500 $^\circ\text{C}$ 로 가열하고, Ar 이온에 의해 에칭을 행했다. 그 후, 이 성막 장치 내에서 입방정 질화붕소 소결체 상에 밀착층을 형성했다. 밀착층은, W를 35 원자%, Cr을 63 원자%, Co를 1 원자%, Ni을 1 원자% 포함하는 조성의 타겟을 준비하고, Ar을 도입하면서 1 Pa, 스퍼터 전력 5 kW의 조건에서, 두께가 5 nm가 될 때까지의 시간 동안 스퍼터링함으로써 형성했다(또, 타겟의 조성은 특별히 기재하지 않는 한 밀착층의 조성과 일치한다. 이하의 각 실시예에 있어서 동일). 이에 따라 밀착층은 Cr을 W에 대해 원자비로 1.8 포함하는 것이 되었다. 상기 스퍼터링 시의 온도를 300 $^\circ\text{C}$ 로 조절함으로써 상기 밀착층의 상태를 비정질 상태로 했다.
- [0090] 계속해서, 상기 밀착층 상에 아크 방전식 이온 플레이팅법에 의해 경질 피막층을 형성했다. 경질 피막층의 조성은 $\text{Ti}_{0.85}\text{Si}_{0.15}\text{N}$ 으로 하고, 그 막 조성이 되도록 준비한 금속 증발원을 음극으로 하고, N_2 를 도입하면서, 냉음극 아크 방전에 의해 증발 및 이온화하고, 두께가 2 μm 가 될 때까지의 시간 동안 계속하여, $\text{Ti}_{0.85}\text{Si}_{0.15}\text{N}$ 인 경질 피막층을 형성했다. 또, 바이어스 전압을 -30 V, 압력을 4 Pa, 기재 온도를 600 $^\circ\text{C}$ 로 조절함으로써 경질 피막층의 응력이 -1.3 GPa가 되고, 밀착층과의 계면으로부터 20 nm 이내의 영역이 2 nm의 입경의 주상 결정으로 구성되었다.
- [0091] 이와 같이 하여, 실시예 1~8 및 비교예 1의 절삭 공구를 제작했다.
- [0092] <실시예 101~109>
- [0093] 초경합금제 기재의 날끝부에 표면 피복 소결체를 접합함으로써 절삭 공구를 제작했다.

- [0094] 초경합금제의 기재로서는, 형상이 ISO CNMA120408인 초경합금(K10 상당)을 준비하여, 그 날끝 부분(코너 부분)에 후술하는 바와 같이 하여 제작되는 입방정 질화붕소 소결체(형상 : 꼭지각이 80° 이며 그것을 사이에 두는 양변이 각 2 mm인 이등변 삼각형을 저면으로 하는 두께 2 mm의 삼각 기둥형인 것)를, Ti-Zr-Cu로 이루어지는 왁스재를 이용함으로써 접합하여, 접합체의 외주 및 상하면을 연삭하고, 날끝에 네가랜드(폭 150 μm , 각도 25°) 형상을 제작했다(이하, 이것을 소결체 공구라고 부른다).
- [0095] 입방정 질화붕소 소결체는, 입방정 질화붕소의 함유율이 90 체적%이 되도록 입방정 질화붕소 분말과 결합재용 원료 분말(결합제의 조성이 W의 탄화물, W, Co의 붕화물이 되도록, WC, W, Co, B를 사용)을 혼합함으로써, 1500 $^{\circ}\text{C}$, 5.5 GPa의 조건 하에서 소결하여 제작했다.
- [0096] 그리고, 이 소결체 공구를 성막 장치 내에 투입하여, 진공 상태로 한 후, 500 $^{\circ}\text{C}$ 로 가열하여, Ar 이온에 의해 에칭을 행했다. 그 후, 이 성막 장치 내에서 입방정 질화붕소 소결체 상에 밀착층을 형성했다. 밀착층은, Ti와 Cr의 조성비를 2:1, Co, Fe, Ni의 조성비를 5:1:1로 하여, 표 2와 같이 W, Ti, Co, Ni, 및 Fe의 원자비를 변화시킨 타겟을 준비하고, Ar을 도입하면서 1 Pa, 스퍼터 전력 5 kW의 조건에서, 두께가 19 nm가 될 때까지의 시간 동안 스퍼터링함으로써 형성했다. 또, 상기 스퍼터링 시의 온도를 350 $^{\circ}\text{C}$ 로 조절함으로써 상기 밀착층의 상태를 평균 입경 2.5 nm의 초미립자로 구성했다.
- [0097] 계속해서, 상기 밀착층 상에 아크 방전식 이온 플레이팅법에 의해 경질 피막층을 형성했다. 경질 피막층의 조성은 $\text{Ti}_{0.65}\text{Cr}_{0.1}\text{Si}_{0.25}\text{N}$ 으로 하여, 그 막 조성이 되도록 준비한 금속 증발원을 음극으로 하고, N_2 를 도입하면서, 냉음극 아크 방전에 의해 증발 및 이온화하여, 두께가 0.9 μm 가 될 때까지의 시간 동안 계속하고, $\text{Ti}_{0.65}\text{Cr}_{0.1}\text{Si}_{0.25}\text{N}$ 인 경질 피막층을 형성했다. 또, 기재 온도를 600 $^{\circ}\text{C}$, 압력을 4 Pa, 바이어스 전압을 -30 V로 하여 경질 피막층의 응력은 -0.7 GPa였다. 또한, 성막 초기의 기재 온도를 500 $^{\circ}\text{C}$ 로 함으로써, 밀착층과의 계면으로부터 20 nm 이내의 영역이 3 nm의 입경의 주상 결정으로 구성되었다.
- [0098] 이와 같이 하여, 실시예 101~109의 절삭 공구를 제작했다.
- [0099] <실시예 201~207>
- [0100] 초경합금제 기재의 날끝부에 표면 피복 소결체를 접합함으로써 절삭 공구를 제작했다.
- [0101] 초경합금제의 기재로서는, 형상이 ISO CNMA120408인 초경합금(K10 상당)을 준비하고, 그 날끝 부분(코너 부분)에 후술하는 바와 같이 하여 제작되는 입방정 질화붕소 소결체(형상 : 꼭지각이 80° 이며 그것을 사이에 두는 양변이 각 2 mm인 이등변 삼각형을 저면으로 하는 두께 2 mm의 삼각 기둥형인 것)를, Ti-Zr-Cu로 이루어지는 왁스재를 이용함으로써 접합하여, 접합체의 외주 및 상하면을 연삭하고, 날끝에 네가랜드(폭 150 μm , 각도 25°) 형상을 제작했다(이하, 이것을 소결체 공구라고 부른다).
- [0102] 입방정 질화붕소 소결체는, 입방정 질화붕소의 함유율이 75 체적%가 되도록 입방정 질화붕소 분말과 결합재용 원료 분말(결합제의 조성이 TiN, TiB_2 , AlN, AlB_2 가 되도록 Ti와 Al을 사용)을 혼합하고, 1400 $^{\circ}\text{C}$, 5.0 GPa의 조건 하에서 소결하여 제작했다.
- [0103] 그리고, 이 소결체 공구를 성막 장치 내에 투입하여, 진공 상태로 한 후, 620 $^{\circ}\text{C}$ 로 가열하여, Xe 이온에 의해 에칭을 행했다. 그 후, 이 성막 장치 내에서 입방정 질화붕소 소결체 상에 밀착층을 형성했다. 밀착층은, 표 3과 같이, W, Cr, 및 Co의 함유량을 변화시킨 조성의 타겟을 준비하여, Ar을 도입하면서 1 Pa, 스퍼터 전력 5 kW의 조건에서, 두께가 11 nm가 될 때까지의 시간 동안 스퍼터링함으로써 형성했다. 또, 상기 스퍼터링 시의 온도를 300 $^{\circ}\text{C}$ 로 조절함으로써 상기 밀착층의 상태를 비정질 상태와 평균 입경 1 nm의 초미립자의 혼합상으로서 구성했다.
- [0104] 계속해서, 상기 밀착층 상에 아크 방전식 이온 플레이팅법에 의해 경질 피막층을 형성했다. 경질 피막층의 조성은 $\text{Ti}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{N}$ 으로 하고, 그 막 조성이 되도록 준비한 증발원을 음극으로 한 냉음극 아크 방전에 의해 증발 및 이온화하며, 두께가 3.5 μm 가 될 때까지의 시간 동안 계속하여, $\text{Ti}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{N}$ 인 경질 피막층을 형성했다. 또, 경질 피막층의 응력은 -1 GPa였다. 또한, 성막 초기의 기재 온도를 600 $^{\circ}\text{C}$ 로 함으로써, 밀착층과의 계면으로부터 20 nm 이내의 영역이 4 nm의 입경의 주상 결정으로 구성되었다.
- [0105] 이와 같이 하여, 실시예 201~207의 절삭 공구를 제작했다.
- [0106] <실시예 301~307>

- [0107] 초경합금제 기재의 날끝부에 표면 피복 소결체를 접합함으로써 절삭 공구를 제작했다.
- [0108] 초경합금제의 기재로서는, 형상이 ISO CNMA120408인 초경합금(K10 상당)을 준비하여, 그 날끝 부분(코너 부분)에 후술하는 바와 같이 하여 제작되는 입방정 질화붕소 소결체(형상 : 꼭지각이 80° 이며 그것을 사이에 두는 양변이 각 2 mm인 이등변 삼각형을 저면으로 하는 두께 2 mm의 삼각 기둥형인 것)를, Ti-Zr-Cu로 이루어지는 왁스재를 이용함으로써 접합하여, 접합체의 외주 및 상하면을 연삭하고, 날끝에 네가랜드(폭 150 μm , 각도 25°) 형상을 제작했다(이하, 이것을 소결체 공구라고 부른다).
- [0109] 입방정 질화붕소 소결체는, 입방정 질화붕소의 함유율이 42 체적%가 되도록 입방정 질화붕소 분말과 결합재용 원료 분말(결합재의 조성이 TiWN, WC, TiB₂가 되도록 Ti와 W와 C를 사용)을 혼합함으로써, 1350 °C, 5.5 GPa의 조건 하에서 소결하여 제작했다.
- [0110] 그리고, 이 소결체 공구를 성막 장치 내에 투입하여, 진공 상태로 한 후, 620 °C로 가열하여, Xe 이온에 의해 에칭을 행했다. 그 후, 이 성막 장치 내에서 입방정 질화붕소 소결체 상에 밀착층을 형성했다. 밀착층은, W를 33 원자%로 하고, Ti와 Cr의 비율 1:1로 고정하여, Ti, Cr, 및 Ni의 함유량을 표 4에 나타난 바와 같이 변화시킨 조성의 타겟을 준비하고, Ar을 도입하면서 1 Pa, 스퍼터 전력 5 kW의 조건에서, 두께가 2 nm가 될 때까지의 시간 동안 스퍼터링함으로써 형성했다. 즉, 밀착층은 Ti 및 Cr을 W에 대하여, 표 4에 나타내는 원자비로 포함하는 것이 되었다. 또, 상기 스퍼터링 시의 온도를 300 °C로 조절함으로써, 상기 밀착층의 상태를 평균 입경 3 nm의 초미립자로서 구성했다.
- [0111] 계속해서, 상기 밀착층 상에 아크 방전식 이온 플레이팅법에 의해 경질 피막층을 형성했다. 경질 피막층의 조성은 Ti_{0.2}Al_{0.7}Cr_{0.05}Si_{0.05}N으로 하여, 그 막 조성이 되도록 준비한 증발원을 음극으로 한 내용극 아크 방전에 의해 증발 및 이온화하고, 두께가 2.2 μm 가 될 때까지의 시간 동안 계속하여, Ti_{0.2}Al_{0.7}Cr_{0.05}Si_{0.05}N인 경질 피막층을 형성했다. 또, 경질 피막층의 응력은 -1.2 GPa였다. 또한, 성막 초기의 기재 온도를 600 °C로 함으로써, 밀착층과의 계면으로부터 20 nm 이내의 영역이 1.1 nm의 입경의 주상 결정으로 구성되었다.
- [0112] 이와 같이 하여, 실시예 301~307의 절삭 공구를 제작했다.
- [0113] <실시예 401~409>
- [0114] 초경합금제 기재의 날끝부에 표면 피복 소결체를 접합함으로써 절삭 공구를 제작했다.
- [0115] 초경합금제의 기재로서는, 형상이 ISO CNMA120408인 초경합금(K10 상당)을 준비하고, 그 날끝 부분(코너 부분)에 후술하는 바와 같이 하여 제작되는 입방정 질화붕소 소결체(형상 : 꼭지각이 80° 이며 그것을 사이에 두는 양변이 각 2 mm인 이등변 삼각형을 저면으로 하는 두께 2 mm의 삼각 기둥형인 것)를, Ti-Zr-Cu로 이루어지는 왁스재를 이용함으로써 접합하여, 접합체의 외주 및 상하면을 연삭하고, 날끝에 네가랜드(폭 150 μm , 각도 25°) 형상을 제작했다(이하, 이것을 소결체 공구라고 부른다).
- [0116] 입방정 질화붕소 소결체는, 입방정 질화붕소의 함유율이 65 체적%가 되도록 입방정 질화붕소 분말과 결합재용 원료 분말(결합재의 조성이 TiZrCN, TiB₂, AlN, AlB₂가 되도록 Ti와 ZrC와 Al을 사용)을 혼합함으로써, 1400 °C, 5.5 GPa의 조건 하에서 소결하여 제작했다.
- [0117] 그리고, 이 소결체 공구를 성막 장치 내에 투입하여, 진공 상태로 한 후, 620 °C로 가열하고, Xe 이온에 의해 에칭을 행했다. 그 후, 이 성막 장치 내에서 입방정 질화붕소 소결체 상에 밀착층을 형성했다. 밀착층은, W를 80 원자%, Cr을 12 원자%, Co를 8 원자% 포함하는 조성의 타겟을 준비하고, Ar을 도입하면서 1 Pa, 스퍼터 전력 5 kW의 조건에서, 두께가 표 5의 두께가 되도록 스퍼터링의 시간을 조절함으로써 형성했다. 이에 따라 밀착층은 Cr을 W에 대해 원자비로 0.15 포함하는 것이 되었다. 또, 상기 스퍼터링 시의 온도를 300 °C로 조절함으로써 상기 밀착층의 상태를 비정질 상태와 평균 입경 0.7 nm의 초미립자의 혼합상으로서 구성했다.
- [0118] 계속해서, 상기 밀착층 상에 아크 방전식 이온 플레이팅법에 의해 경질 피막층을 형성했다. 경질 피막층은, Ti_{0.4}Al_{0.6}N과 Al_{0.6}Cr_{0.3}Si_{0.1}N이 교대로 800층씩 적층된 초다층 적층체로 하고, Ti_{0.4}Al_{0.6}와 Al_{0.6}Cr_{0.3}Si_{0.1}의 2종류의 증발원을 동시에 방전시켜, 각 증발원 사이를 통과하도록 소결체 공구를 회전시킴으로써 제작했다. 성막 시간은 경질 피막층의 두께가 4 μm 가 될 때까지 계속되었다. 또, 바이어스 전압을 -50 V로부터 0 V로 50 kHz에서 변화시키는 펄스 바이어스로 함으로써 경질 피막층의 응력은 +0.4 GPa였다. 또한, 성막 초기의 기재 온도를 600 °C로 함으로써, 밀착층과의 계면으로부터 20 nm 이내의 영역이 10 nm의 입경의 주상 결정으로 구성되었다.

- [0119] 이와 같이 하여, 실시예 401~409의 절삭 공구를 제작했다.
- [0120] <실시예 501~506 및 비교예 501>
- [0121] 초경합금제 기재의 날끝부에 표면 피복 소결체를 접합함으로써 절삭 공구를 제작했다.
- [0122] 초경합금제의 기재로서는, 형상이 ISO CNMA120408인 초경합금(K10 상당)을 준비하고, 그 날끝 부분(코너 부분)에 후술하는 바와 같이 하여 제작되는 입방정 질화붕소 소결체(형상 : 꼭지각이 80° 이며 그것을 사이에 두는 양변이 각 2 mm인 이등변 삼각형을 저면으로 하는 두께 2 mm의 삼각 기둥형인 것)를, Ti-Zr-Cu로 이루어지는 왁스재를 이용함으로써 접합하여, 접합체의 외주 및 상하면을 연삭하고, 날끝에 네가랜드(폭 150 μm , 각도 25°) 형상을 제작했다(이하, 이것을 소결체 공구라고 부른다).
- [0123] 입방정 질화붕소 소결체는, 입방정 질화붕소의 함유율이 80 체적%가 되도록 입방정 질화붕소 분말과 결합재용 원료 분말(결합재의 조성이 TiN, TiB₂, AlN, AlB₂, Si₃N₄가 되도록 Ti와 Al과 Si를 사용)을 혼합함으로써, 1450 °C, 5.5 GPa의 조건 하에서 소결하여 제작했다.
- [0124] 그리고, 이 소결체 공구를 성막 장치 내에 투입하여, 진공 상태로 한 후, 620 °C로 가열하고, Xe 이온에 의해 에칭을 행했다. 그 후, 이 성막 장치 내에서 입방정 질화붕소 소결체 상에 밀착층을 형성했다. 밀착층은, W를 47 원자%, Cr을 51.7 원자%, Co를 1.3 원자% 포함하는 조성이 되도록, W와 Co는 스퍼터링법에 의해, Cr는 아크 방전식 이온 플레이팅법에 의해 동시에 증착함으로써 형성했다. 형성 시간은 밀착층의 두께가 9 nm가 될 때까지 계속되었다. 이에 따라, 밀착층은 Cr을 W에 대해 원자비로 1.1 포함하는 것이 되었다. 또, 상기 스퍼터링법 및 아크 방전식 이온 플레이팅법의 조건을, 기재 온도를 350 °C~650 °C, 바이어스 전압을 -50 V~-500 V와 같이 조절함으로써 상기 밀착층의 상태를 표 6과 같이 변화시켰다.
- [0125] 계속해서, 상기 밀착층 상에 아크 방전식 이온 플레이팅법에 의해 경질 피막층을 형성했다. 경질 피막층의 조성은 Al_{0.65}Ti_{0.3}Si_{0.05}Co_{0.05}N_{0.95}으로 하여 그 막 조성이 되도록 준비하고, N₂과 CH₄를 도입하면서, 압력을 1.3 Pa로 하고, 증발원을 음극으로 한 냉음극 아크 방전에 의해 증발 및 이온화하며, 두께 4.5 μm 가 될 때까지의 시간 동안 계속하여, Al_{0.65}Ti_{0.3}Si_{0.05}Co_{0.05}N_{0.95}인 경질 피막층을 형성했다. 또, 바이어스 전압을 -50 V로부터 0 V로 50 kHz에서 변화시키는 펄스 바이어스로 함으로써 경질 피막층의 응력을 -0.2 GPa로 했다. 또한, 성막 초기의 기재 온도를 600 °C로 함으로써, 밀착층과의 계면으로부터 20 nm 이내의 영역이 1.5 nm의 입경의 주상 결정로 구성되었다.
- [0126] 이와 같이 하여, 실시예 501~506 및 비교예 501의 절삭 공구를 제작했다.
- [0127] <실시예 601~607>
- [0128] 초경합금제 기재의 날끝부에 표면 피복 소결체를 접합함으로써 절삭 공구를 제작했다.
- [0129] 초경합금제의 기재로서는, 형상이 ISO CNMA120408인 초경합금(K10 상당)을 준비하고, 그 날끝 부분(코너 부분)에 후술하는 바와 같이 하여 제작되는 입방정 질화붕소 소결체(형상 : 꼭지각이 80° 이며 그것을 사이에 두는 양변이 각 2 mm인 이등변 삼각형을 저면으로 하는 두께 2 mm의 삼각 기둥형인 것)를, Ti-Zr-Cu로 이루어지는 왁스재를 이용함으로써 접합하여, 접합체의 외주 및 상하면을 연삭하고, 날끝에 네가랜드(폭 150 μm , 각도 25°) 형상을 제작했다(이하, 이것을 소결체 공구라고 부른다).
- [0130] 입방정 질화붕소 소결체는, 입방정 질화붕소의 함유율이 50 체적%가 되도록 입방정 질화붕소 분말과 결합재용 원료 분말(결합재의 조성이 TiC, Al₂O₃, TiB₂가 되도록 Ti와 Al을 사용)을 혼합함으로써, 1450 °C, 6.0 GPa의 조건 하에서 소결하여 제작했다.
- [0131] 그리고, 이 소결체 공구를 성막 장치 내에 투입하여, 진공 상태로 한 후, 620 °C로 가열하고, Xe 이온에 의해 에칭을 행했다. 그 후, 이 성막 장치 내에서 입방정 질화붕소 소결체 상에 밀착층을 형성했다. 밀착층은, W를 65 원자%, Fe를 33 원자%로 하는 조성의 타겟을 준비하고, Ar을 도입하면서 1 Pa, 스퍼터 전력 5 kW의 조건에서, 두께가 15 nm가 될 때까지의 시간 동안 스퍼터링함으로써 형성했다. 또, 상기 스퍼터링 시의 온도를 300 °C로 조절함으로써 상기 밀착층의 상태를 비정질 상태와 평균 입경 4.5 nm의 초미립자의 혼합상으로서 구성했다.
- [0132] 계속해서, 상기 밀착층 상에 아크 방전식 이온 플레이팅법에 의해 경질 피막층을 형성했다. 경질 피막층의 조성은 Ti_{0.93}Si_{0.07}N과 Ti_{0.5}Al_{0.3}Cr_{0.1}Si_{0.1}N이 교대로 315층씩 적층된 초다층 적층체로 하고, Ti_{0.93}Si_{0.07}와 Ti_{0.5}Al_{0.3}Cr_{0.1}Si_{0.1}의 2종류의 증발원을 동시에 방전시켜, 각 증발원 사이를 통과하도록 소결체 공구를 회전시킴

으로써 경질 피막층을 형성했다. 성막 시간은 경질 피막층의 두께가 6.3 μm 가 될 때까지 계속되었다. 또, 바이어스 전압을 조정함으로써 경질 피막층은 표 7에 나타내는 응력이 되었다. 또한, 성막 초기의 기재 온도를 600 $^{\circ}\text{C}$ 로 함으로써, 밀착층과의 계면으로부터 20 nm 이내의 영역이 15 nm의 입경의 주상 결정으로 구성되었다.

[0133] 이와 같이 하여, 실시예 601~607의 절삭 공구를 제작했다.

[0134] <실시예 701~708>

[0135] 초경합금제 기재의 날끝부에 표면 피복 소결체를 접합함으로써 절삭 공구를 제작했다.

[0136] 초경합금제의 기재로서는, 형상이 ISO CNMA120408인 초경합금(K10 상당)을 준비하고, 그 날끝 부분(코너 부분)에 후술하는 바와 같이 하여 제작되는 입방정 질화붕소 소결체(형상 : 꼭지각이 80°이며 그것을 사이에 두는 양변이 각 2 mm인 이등변 삼각형을 저면으로 하는 두께 2 mm의 삼각 기둥형인 것)를, Ti-Zr-Cu로 이루어지는 왁스재를 이용함으로써 접합하여, 접합체의 외주 및 상하면을 연삭하고, 날끝에 네가랜드(폭 150 μm , 각도 25°) 형상을 제작했다(이하, 이것을 소결체 공구라고 부른다).

[0137] 입방정 질화붕소 소결체는, 입방정 질화붕소의 함유율이 97 체적%가 되도록 입방정 질화붕소 분말과 결합재용 원료 분말(결합재의 조성이 Al, AlN 및 AlB₂가 되도록 Al을 사용)을 혼합함으로써, 1450 $^{\circ}\text{C}$, 6.0 GPa의 조건 하에서 소결하여 제작했다.

[0138] 그리고, 이 소결체 공구를 성막 장치 내에 투입하여, 진공 상태로 한 후, 620 $^{\circ}\text{C}$ 로 가열하고, Xe 이온에 의해 에칭을 행했다. 그 후, 이 성막 장치 내에서 입방정 질화붕소 소결체 상에 밀착층을 형성했다. 밀착층은, W를 91 원자%, Ti를 9 원자% 포함하는 조성의 타겟을 준비하고, Ar을 도입하면서 1 Pa, 스퍼터 전력 5 kW의 조건에서, 두께가 27 nm가 될 때까지의 시간 동안 스퍼터링함으로써 형성했다. 이에 따라 밀착층은 Ti를 W에 대해 원자비로 0.1 포함하는 것이 되었다. 또, 상기 스퍼터링 시의 온도를 300 $^{\circ}\text{C}$ 로 조절함으로써 상기 밀착층의 상태를 비정질 상태로 했다.

[0139] 계속해서, 상기 밀착층 상에 아크 방전식 이온 플레이팅법에 의해 경질 피막층을 형성했다. 경질 피막층의 조성은 Ti_{0.5}Al_{0.5}CN으로 하고, 그 막 조성이 되도록 준비한 증발원을 음극으로 한 내음극 아크 방전에 의해 증발 및 이온화하며, 두께가 표 8에 기재한 두께가 되도록 시간을 조정하여, Ti_{0.5}Al_{0.5}CN으로 이루어지는 경질 피막층을 형성했다. 또, 바이어스 전압을 -50 V로부터 0 V로 50 kHz에서 변화시키는 펄스 바이어스로 함으로써 경질 피막층의 응력이 -0.1 GPa가 되었다. 또한, 성막 초기의 기재 온도를 600 $^{\circ}\text{C}$ 로 함으로써, 밀착층과의 계면으로부터 20 nm 이내의 영역이 19 nm의 입경의 주상 결정으로 구성되었다.

[0140] 이와 같이 하여, 실시예 701~708의 절삭 공구를 제작했다.

[0141] <실시예 801~806>

[0142] 초경합금제 기재의 날끝부에 표면 피복 소결체를 접합함으로써 절삭 공구를 제작했다.

[0143] 초경합금제의 기재로서는, 형상이 ISO CNMA120408인 초경합금을 준비하고, 그 날끝 부분(코너 부분)에 후술하는 바와 같이 하여 제작되는 입방정 질화붕소 소결체(형상 : 꼭지각이 80°이며 그것을 사이에 두는 양변이 각 2 mm인 이등변 삼각형을 저면으로 하는 두께 2 mm의 삼각 기둥형인 것)를, Ti-Zr-Cu로 이루어지는 왁스재를 이용함으로써 접합하여, 접합체의 외주 및 상하면을 연삭하고, 날끝에 네가랜드(폭 150 μm , 각도 25°) 형상을 제작했다(이하, 이것을 소결체 공구라고 부른다).

[0144] 입방정 질화붕소 소결체는, 입방정 질화붕소의 함유율이 70 체적%가 되도록 입방정 질화붕소 분말과 결합재용 원료 분말(결합재의 조성이 TiCN, TiB₂, AlN, AlB₂가 되도록 Ti와 Al을 사용)을 혼합함으로써, 1350 $^{\circ}\text{C}$, 6.0 GPa의 조건 하에서 소결하여 제작했다.

[0145] 그리고, 이 소결체 공구를 성막 장치 내에 투입하여, 진공 상태로 한 후, 620 $^{\circ}\text{C}$ 로 가열하고, Xe 이온에 의해 에칭을 행했다. 그 후, 이 성막 장치 내에서 입방정 질화붕소 소결체 상에 밀착층을 형성했다. 밀착층은, Ar과 Xe를 동유량비로 3.0 Pa가 되도록 도입하고, -1000 V의 바이어스 전압을 기재에 인가하여, 에칭을 행하고, 그 초경합금 성분을 입방정 질화붕소 소결체의 날끝에, 두께 8 nm가 되도록 퇴적시켰다. W를 82 원자%, Co를 10 원자%, Ni를 5 원자%, Fe를 3 원자% 포함하는 조성의 초경대금(臺金: base metal)을 준비했다. 상기 퇴적 시의 온도를 300 $^{\circ}\text{C}$ 로 조절함으로써, 상기 밀착층의 상태를 비정질 상태와 평균 입경 2.2 nm의 초미립자의 혼합상으로서 구성했다.

- [0146] 계속해서, 상기 밀착층 상에 아크 방전식 이온 플레이팅법에 의해 경질 피막층을 형성했다. 경질 피막층은, $Al_{0.7}Cr_{0.3}N$ 과 $Ti_{0.4}Al_{0.55}Si_{0.05}N$ 이 교대로 1층씩 적층된 초다층 적층체로 하고, $Al_{0.7}Cr_{0.3}$ 과 $Ti_{0.4}Al_{0.55}Si_{0.05}$ 의 2종류의 증발원을 동시에 방전시켜, 각 증발원 사이를 통과하도록 소결체 공구를 회전시킴으로써 제작했다. 성막 시간은 경질 피막층의 두께가 12 μm 가 될 때까지의 시간 동안 계속했다. 또, 바이어스 전압을 -50 V로부터 0 V로 50 kHz에서 변화시키는 펄스 바이어스로 함으로써 경질 피막층의 응력은 +1.5 GPa였다. 또한, 성막 초기의 기재 온도를 600 $^{\circ}C$ 로 함으로써, 밀착층과의 계면으로부터 20 nm 이내 영역의 주상 결정의 입경을 표 9와 같이 변경했다.
- [0147] 이와 같이 하여, 실시예 801~806의 절삭 공구를 제작했다.
- [0148] <실시예 901>
- [0149] 초경합금제 기재의 날끝부에 표면 피복 소결체를 접합함으로써 절삭 공구를 제작했다.
- [0150] 초경합금제의 기재로서는, 형상이 ISO CNMA120408인 초경합금(K10 상당)을 준비하고, 그 날끝 부분(코너 부분)에 후술하는 바와 같이 하여 제작되는 입방정 질화붕소 소결체(형상 : 꼭지각이 80 $^{\circ}$ 이며 그것을 사이에 두는 양변이 각 2 mm인 이등변 삼각형을 저면으로 하는 두께 2 mm의 삼각 기둥형인 것)를, Ti-Zr-Cu로 이루어지는 왁스재를 이용함으로써 접합하여, 접합체의 외주 및 상하면을 연삭하고, 날끝에 네가랜드(폭 150 μm , 각도 25 $^{\circ}$) 형상을 제작했다(이하, 이것을 소결체 공구라고 부른다).
- [0151] 입방정 질화붕소 소결체는, 입방정 질화붕소의 함유율이 68 체적%가 되도록 입방정 질화붕소 분말과 결합재용 원료 분말(결합재의 조성이 TiCN, TiB_2 , AlN, AlB_2 , WC이 되도록 $TiAl_2$ 과 W를 사용)을 혼합함으로써, 1300 $^{\circ}C$, 6.0 GPa의 조건 하에서 소결하여 제작했다.
- [0152] 그리고, 이 소결체 공구를 성막 장치 내에 투입하여, 진공 상태로 한 후, 620 $^{\circ}C$ 로 가열하고, Xe 이온에 의해 에칭을 행했다. 그 후, 이 성막 장치 내에서 입방정 질화붕소 소결체 상에 밀착층을 형성했다. 밀착층은, W를 42 원자%, Cr을 42 원자%, Co를 16 원자% 포함하는 조성의 타겟을 준비하고, Ar을 도입하면서 1 Pa, 스퍼터 전력 5 kW의 조건에서, 두께가 12 nm가 되도록 스퍼터링의 시간을 조정함으로써 형성했다. 또, 상기 스퍼터링 시의 온도를 300 $^{\circ}C$ 로 조절함으로써 상기 밀착층의 상태를 비정질 상태와 평균 입경 1.2 nm의 초미립자의 혼합상으로서 구성했다.
- [0153] 계속해서, 상기 밀착층 상에 아크 방전식 이온 플레이팅법에 의해 경질 피막층을 형성했다. 경질 피막층의 구성은, $Ti_{0.4}Al_{0.6}N$ 으로 이루어지는 두께 0.3 μm 의 제1 피막층과, 그 제1 피막층 상에 $Ti_{0.5}Cr_{0.45}Si_{0.05}N$ 으로 이루어지는 두께 3.2 μm 의 층(이하, 「제2 피막층」이라고 한다)으로 했다. 구체적으로는, 이러한 막 조성이 되도록 준비한 증발원을 음극으로 한 냉음극 아크 방전에 의해 증발 및 이온화하고, 상기한 두께가 되도록 성막 시간을 조정했다. 또, 바이어스 전압을 -100 V로부터 0 V로 100 kHz에서 변화시키는 펄스 바이어스로 함으로써 경질 피막층의 응력은 -0.7 GPa였다. 또한, 성막 초기의 기재 온도를 600 $^{\circ}C$ 로 함으로써, 제1 피막층에 있어서 밀착층과의 계면으로부터 20 nm 이내의 영역이 4 nm의 입경의 주상 결정으로 구성되었다.
- [0154] 이와 같이 하여, 실시예 901의 절삭 공구를 제작했다.
- [0155] <실시예 902>
- [0156] 초경합금제 기재의 날끝부에 표면 피복 소결체를 접합함으로써 절삭 공구를 제작했다.
- [0157] 초경합금제의 기재로서는, 형상이 ISO CNMA120408인 초경합금(K10 상당)을 준비하고, 그 날끝 부분(코너 부분)에 후술하는 바와 같이 하여 제작되는 입방정 질화붕소 소결체(형상 : 꼭지각이 80 $^{\circ}$ 이며 그것을 사이에 두는 양변이 각 2 mm인 이등변 삼각형을 저면으로 하는 두께 2 mm의 삼각 기둥형인 것)를, Ti-Zr-Cu로 이루어지는 왁스재를 이용함으로써 접합하여, 접합체의 외주 및 상하면을 연삭하고, 날끝에 네가랜드(폭 150 μm , 각도 25 $^{\circ}$) 형상을 제작했다(이하, 이것을 소결체 공구라고 부른다).
- [0158] 입방정 질화붕소 소결체는, 입방정 질화붕소의 함유율이 55 체적%가 되도록 입방정 질화붕소 분말과 결합재용 원료 분말(결합재의 조성이 TiCN, TiB_2 , AlN, AlB_2 , WC이 되도록 Ti과 Al과 W를 사용)을 혼합함으로써, 1300 $^{\circ}C$, 6GM Pa의 조건 하에서 소결하여 제작했다.
- [0159] 그리고, 이 소결체 공구를 성막 장치 내에 투입하여, 진공 상태로 한 후, 620 $^{\circ}C$ 로 가열하고, Xe 이온에 의해 에칭을 행했다. 그 후, 이 성막 장치 내에서 입방정 질화붕소 소결체 상에 밀착층을 형성했다. 밀착층은, W를

21 원자%, Ti를 63 원자%, Co를 16 원자% 포함하는 W-Co 조성의 타겟을 준비하고, Ar을 도입하면서 1 Pa, 스퍼터 전력 5 kW의 조건에서, 두께가 9 nm가 되도록 스퍼터링의 시간을 조정함으로써 형성했다. 단, 밀착층을 스퍼터링법으로 형성하면서 아크 방전식 이온 플레이팅법으로 Ti를 증발시켜, 상기한 바와 같은 조성의 밀착층을 형성했다. 또, 상기 스퍼터링 시의 온도를 300 °C로 조절함으로써 상기 밀착층의 상태를 비정질 상태와 평균 입경 1.3 nm의 초미립자의 혼합상으로서 구성했다.

[0160] 계속해서, 상기 밀착층 상에 아크 방전식 이온 플레이팅법에 의해 경질 피막층을 형성했다. 경질 피막층의 구성은, $Ti_{0.2}Al_{0.7}Si_{0.1}N$ 으로 이루어지는 두께 0.7 μm 의 제1 피막층과, 그 제1 피막층 상에 $Ti_{0.92}Si_{0.08}Co_{0.2}N_{0.8}$ 으로 이루어지는 두께 1.3 μm 의 층(이하, 「제2 피막층」이라고 한다)으로 했다. 구체적으로는, 이러한 막 조성이 되도록 준비한 증발원을 음극으로 한 냉음극 아크 방전에 의해 증발 및 이온화하여, 상기한 두께가 되도록 성막 시간을 조정했다. 또, 바이어스 전압을 -50 V로부터 0 V로 50 kHz에서 변화시키는 펄스 바이어스로 함으로써 경질 피막층의 응력은 -0.5 GPa였다. 또한, 성막 초기의 기재 온도를 600 °C로 함으로써, 제1 피막층에 있어서 밀착층과의 계면으로부터 20 nm 이내의 영역이 2.5 nm의 입경의 주상 결정으로 구성되었다.

[0161] 이와 같이 하여, 실시예 902의 절삭 공구를 제작했다.

[0162] <실시예 903>

[0163] 초경합금제 기재의 날끝부에 표면 피복 소결체를 접합함으로써 절삭 공구를 제작했다.

[0164] 초경합금제의 기재로서는, 형상이 ISO CNMA120408인 초경합금(K10 상당)을 준비하고, 그 날끝 부분(코너 부분)에 후술하는 바와 같이 하여 제작되는 입방정 질화붕소 소결체(형상 : 꼭지각이 80°이며 그것을 사이에 두는 양변이 각 2 mm인 이등변 삼각형을 저면으로 하는 두께 2 mm의 삼각 기둥형인 것)를, Ti-Zr-Cu로 이루어지는 왁스재를 이용함으로써 접합하여, 접합체의 외주 및 상하면을 연삭하고, 날끝에 네가랜드(폭 150 μm , 각도 25°) 형상을 제작했다(이하, 이것을 소결체 공구라고 부른다).

[0165] 입방정 질화붕소 소결체는, 입방정 질화붕소의 함유율이 50 체적%가 되도록 입방정 질화붕소 분말과 결합재용 원료 분말(결합재의 조성이 TiCN, TiB₂, AlN, AlB₂, WC이 되도록 TiN과 AlN과 W를 사용)을 혼합함으로써, 1300 °C, 5.0 GPa의 조건 하에서 소결하여 제작했다.

[0166] 그리고, 이 소결체 공구를 성막 장치 내에 투입하여, 진공 상태로 한 후, 620 °C로 가열하고, Xe 이온에 의해 에칭을 행했다. 그 후, 이 성막 장치 내에서 입방정 질화붕소 소결체 상에 밀착층을 형성했다. 밀착층은, W를 75 원자%, Ni를 25 원자% 포함하는 조성의 타겟을 준비하고, Ar을 도입하면서 1 Pa, 스퍼터 전력 5 kW의 조건에서, 두께가 5 nm가 되도록 스퍼터링의 시간을 조정함으로써 형성했다. 또, 상기 스퍼터링 시의 온도를 300 °C로 조절함으로써 상기 밀착층의 상태를 비정질 상태와 평균 입경 1.1 nm의 초미립자의 혼합상으로서 구성했다.

[0167] 계속해서, 상기 밀착층 상에 아크 방전식 이온 플레이팅법에 의해 경질 피막층을 형성했다. 경질 피막층의 구성은, $Ti_{0.7}Zr_{0.1}Si_{0.2}N$ 으로 이루어지는 두께 0.5 μm 의 제1 피막층과, 그 제1 피막층 상에 $Ti_{0.7}Zr_{0.1}Si_{0.2}N$ 과 $Al_{0.7}Ti_{0.3}N$ 이 교대로 적층된 초다층 적층체로 이루어지는 두께 1 μm 의 층(이하, 「제2 피막층」이라고 한다)으로 했다. 구체적으로는, 제1 피막층은 상기와 같은 막 조성이 되도록 준비한 증발원을 음극으로 한 냉음극 아크 방전에 의해 증발 및 이온화하여, 상기한 두께가 되도록 성막 시간을 조정했다. 제2 피막층은, $Ti_{0.7}Zr_{0.1}Si_{0.2}$ 과 $Al_{0.7}Ti_{0.3}$ 의 2종류의 증발원을 동시에 방전시켜, 각 증발원 사이를 통과하도록 소결체 공구를 회전시킴으로써 제작했다. 또, 바이어스 전압을 -150 V로부터 0 V로 200 kHz에서 변화시키는 펄스 바이어스로 함으로써 경질 피막층의 응력이 -1.1 GPa가 되었다. 또한, 성막 초기의 기재 온도를 600 °C로 함으로써, 제1 피막층에 있어서 밀착층과의 계면으로부터 20 nm 이내의 영역이 1.8 nm의 입경의 주상 결정으로 구성되었다.

[0168] 이와 같이 하여, 실시예 903의 절삭 공구를 제작했다.

[0169] <비교예 901>

[0170] 초경합금제 기재의 날끝부에 표면 피복 소결체를 접합함으로써 절삭 공구를 제작했다.

[0171] 초경합금제의 기재로서는, 형상이 ISO CNMA120408인 초경합금(K10 상당)을 준비하고, 그 날끝 부분(코너 부분)에 후술하는 바와 같이 하여 제작되는 입방정 질화붕소 소결체(형상 : 꼭지각이 80°이며 그것을 사이에 두는 양변이 각 2 mm인 이등변 삼각형을 저면으로 하는 두께 2 mm의 삼각 기둥형인 것)를, Ti-Zr-Cu로 이루어지는 왁스재를 이용함으로써 접합하여, 접합체의 외주 및 상하면을 연삭하고, 날끝에 네가랜드(폭 150 μm , 각도 25°)

형상을 제작했다(이하, 이것을 소결체 공구라고 부른다).

[0172] 입방정 질화붕소 소결체는, 입방정 질화붕소의 함유율이 45 체적%가 되도록 입방정 질화붕소 분말과 결합재용 원료 분말(결합재의 조성이 TiCN, TiB₂, AlN, AlB₂, WC이 되도록 Ti와 Al과 W를 사용)을 혼합함으로써, 1350 °C, 5 GPa의 조건 하에서 소결하여 제작했다.

[0173] 그리고, 이 소결체 공구를 성막 장치 내에 투입하여, 진공 상태로 한 후, 620 °C로 가열하고, Xe 이온에 의해 에칭을 행했다. 그 후, 이 성막 장치 내에서 입방정 질화붕소 소결체 상에 밀착층을 형성하지 않고, 아크 방전 식 이온 플레이팅법에 의해 직접 경질 피막층을 형성했다. 경질 피막층의 구성은 Ti_{0.5}Al_{0.5}N으로 이루어지는 두께 3 μm의 층으로 했다. 구체적으로는, 이러한 막 조성이 되도록 준비한 증발원을 음극으로 한 냉음극 아크 방전에 의해 증발 및 이온화하여, 상기한 두께가 되도록 성막 시간을 조정했다. 또, 바이어스 전압을 -150 V로부터 0 V로 50 kHz에서 변화시키는 펄스 바이어스로 함으로써 경질 피막층의 응력은 -1 GPa였다. 또한, 성막 초기의 기체 온도를 600 °C로 함으로써, 경질 피막층에 있어서 밀착층과의 계면으로부터 20 nm 이내의 영역이 10 nm의 입경의 주상 결정으로 구성되었다.

[0174] 이와 같이 하여, 비교예 901의 절삭 공구를 제작했다.

[0175] <측정 조건>

[0176] 상기한 실시예 및 비교예에 있어서의 수치는 이하와 같이 하여 측정했다.

[0177] <표면 피복층의 측정>

[0178] 밀착층의 두께, 조성, 결정성 및 초미립자의 평균 입경을 포함하는 상태 평가(조직 평가)는, 다음과 같이 하여 측정했다. 즉, 먼저 입방정 질화붕소 소결체와 표면 피복층을 포함하는 일단면을 FIB(Focused Ion Beam)법에 의해 형성했다. 계속해서, 그 단면에 있어서, 입방정 질화붕소 소결체와 밀착층의 계면을 주사 투과형 전자 현미경(STEM)/에너지 분산형 X선 분광 분석(EDS)에 의해 관찰했다.

[0179] 그리고, 「STEM 관찰」, 「EDS 분석」, 「전자선 회절」로부터, 각각 「두께」, 「조성」, 「상태」, 경질 피막층(제1 피막층)에 있어서의 밀착층과의 계면으로부터 20 nm 이내 영역의 주상 결정의 입경을 측정했다. 또한, 경질 피막층의 두께나 조성 등도 상기한 밀착층과 마찬가지로 하여 구했다.

[0180] 또, EDS 분석은, 시료를 이온 빔 가공에 의해 두께 100 nm 정도로 조정하여, STEM의 전자빔 직경을 1 nmφ로 하여 측정했다. 이 경우, 전자빔은, 밀착층의 콘트라스트 또는 W의 콘트라스트가 다른 금속 원소 성분(경질 피막층을 구성하는 금속원소를 포함)이나 B에 비교하여 최대가 되도록 입사각을 조정했다.

[0181] 또한, 밀착층에 요철이 있기 때문에, 밀착층의 조성을 관찰했을 때에 경질 피막층의 원소나 입방정 질화붕소 소결체의 원소가 검출되는 경우가 있다. 또한, 밀착층 또는 경질 피막층을 형성할 때에, 성막종(種)의 에너지를 제어함으로써, 밀착층과 입방정 질화붕소 소결체 또는 경질 피막층을 믹싱시킬 수도 있지만, 그 경우라도 상기와 같은 분석 결과가 된다. 이러한 경우도 포함시켜 검출된 결과를 밀착층의 조성으로 했다.

[0182] 또, SEM의 조성상(像)에서는 W를 포함하는 밀착층이 특히 높은 명도를 갖는 층으로서 관찰되기 때문에, 간이적으로는 이 밝은 층의 유무로 판단할 수도 있다.

[0183] <평가 방법>

[0184] 상기에서 얻은 실시예 및 비교예의 절삭 공구를 이용하여 이하의 절삭 조건에 따라 절삭 시험을 2종 행했다. 절삭 시험 A는 경질 피막층의 밀착성, 내마모성과 칩핑의 집적에 의한 결손을 주로 평가할 수 있고, 절삭 시험 B는 경질 피막층의 밀착성, 내마모성과 함께 비교적 큰 이저러집에 의한 내결손성을 평가할 수 있다. 양 시험 모두, 여유면 마모량(Vb)이 0.2 mm이 될 때까지 요하는 시간(절삭 시간)을 공구 수명으로 하고, 시간이 길어질수록 입방정 질화붕소 소결체와 표면 피복층의 밀착성이 우수하다는 것(즉, 내마모성과 강인성의 양자가 우수하다는 것)을 나타낸다. 그 결과를 표 1~10에 나타낸다. 또, 표에 있어서, 「박리·결손」이란, 절삭 시험 도중에 표면 피복층이 박리되거나, 절삭 공구가 결손하여, 절삭 시간을 측정할 수 없었던 것을 나타낸다.

[0185] <절삭 시험 A[경(輕)단속 시험]>

[0186] 절삭 속도 : V=120m/min.

[0187] 이송 : f=0.3 mm/rev.

- [0188] 절삭 깊이 : $d=0.3 \text{ mm}$
- [0189] 습식 건식 : 건식(Dry)
- [0190] 피삭재 : SCM435 침탄재(HRC62)로서, 흑피가 붙은 라운드 바.
- [0191] <절삭 시험 B[강(強)단속 시험]>
- [0192] 절삭 속도 : $V=200\text{m/min.}$
- [0193] 이송 : $f=0.15 \text{ mm/rev.}$
- [0194] 절삭 깊이 : $d=2.0 \text{ mm}$
- [0195] 습식 건식 : 건식(Dry)
- [0196] 피삭재 : SUJ2(HRC60)로서, 길이 방향으로 연장되는 6개의 홈을 갖는 라운드 바.

표 1

	입방정 질화붕소의 함유율(체적%)	절삭 시험 A(분)	절삭 시험 B(분)
비교예 1	10	박리·결손	박리·결손
실시예 1	25	26	17
실시예 2	45	32	19
실시예 3	60	37	22
실시예 4	70	43	24
실시예 5	80	35	28
실시예 6	85	24	35
실시예 7	95	17	40
실시예 8	99	14	17
비교예 2	99.8	5	7

[0197]

표 2

	W의 함유량 (원자%)	(Ti+Cr)/W (원자비)	Co, Ni, Fe (원자%)	절삭 시험 A (분)	절삭 시험 B (분)
실시예 101	5	16	15	17	21
실시예 102	12	6.2	13.6	25	28
실시예 103	30	1.9	13	32	41
실시예 104	42	1.	16	38	46
실시예 105	58	0.7	1.4	34	40
실시예 106	80	0.2	4	31	30
실시예 107	95	—	5	27	23
실시예 108	99	—	—	26	17
실시예 109	99.5	—	—	20	14

[0198]

표 3

	W의 함유량 (원자%)	Cr의 함유량 (W에 대한 원자비)	Co (원자%)	절삭 시험 A (분)	절삭 시험 B (분)
실시예 201	55	0.01	44.5	16	27
실시예 202	50	0.5	25	32	31
실시예 203	39	1.1	18.1	44	39
실시예 204	35	1.4	16	51	47
실시예 205	31	1.9	10.1	44	41
실시예 206	24	2.8	8.8	33	29
실시예 207	20	3.6	8	26	23

[0199]

표 4

	Ti+Cr의 함유량 (W에 대한 원자비)	Ni (원자%)	절삭 시험 A (분)	절삭 시험 B (분)
실시예 301	2	0.05	15	17
실시예 302	2	0.15	31	24
실시예 303	1.9	4.3	39	32
실시예 304	1.8	7.6	46	42
실시예 305	1.7	11	37	37
실시예 306	1.4	20.8	31	36
실시예 307	1.1	30.7	25	27

[0200]

표 5

	밀착층의 두께 (nm)	절삭 시험 A(분)	절삭 시험 B(분)
실시예 401	0.5	10	12
실시예 402	1.2	19	22
실시예 403	3	23	29
실시예 404	5	37	34
실시예 405	8	44	41
실시예 406	12	43	37
실시예 407	17	37	35
실시예 408	25	35	30
실시예 409	40	12	15

[0201]

표 6

	밀착층의 상태	절삭 시험 A(분)	절삭 시험 B(분)
실시에 501	비정질	40	18
실시에 502	비정질+초미립자(0.7)	43	30
실시에 503	비정질+초미립자(1.2)	44	41
실시에 504	비정질+초미립자(2.5)	39	36
실시에 505	비정질+초미립자(3.2)	25	34
실시에 506	비정질+초미립자(4.8)	18	30
비교예 501	비정질+미립자(20)	박리·결손	박리·결손

[0202]

[0203]

상기 표에서, 「비정질」이란, 밀착층이 비정질 상태인 것을 나타내고, 「비정질+초미립자」란, 밀착층이 비정질 상태와 초미립자의 혼합상인 것을 나타낸다. 또, 괄호 안은 초미립자의 평균 입경(nm)을 나타낸다.

[0204]

「비정질+미립자」란, 밀착층이 비정질 상태와 미립자의 혼합상인 것을 나타낸다. 또, 괄호 안은 미립자의 평균 입경(nm)을 나타낸다.

표 7

	경질 피막층의 응력 (GPa)	절삭 시험 A (분)	절삭 시험 B (분)
실시에 601	+1	결손	결손
실시에 602	+0.3	33	16
실시에 603	-0.1	39	28
실시에 604	-0.7	46	40
실시에 605	-1.2	35	33
실시에 606	-1.4	25	29
실시에 607	-3	박리·결손	박리·결손

[0205]

표 8

	경질 피막층의 두께 (μm)	절삭 시험 A (분)	절삭 시험 B (분)
실시에 701	0.2	결손	결손
실시에 702	0.7	45	40
실시에 703	1.5	50	43
실시에 704	3.1	48	46
실시에 705	5	46	28
실시에 706	12	41	17
실시에 707	18	37	12
실시에 708	25	박리 · 결손	박리 · 결손

[0206]

표 9

	20nm 이내의 직경 (nm)	절삭 시험 A (분)	절삭 시험 B (분)
실시에 801	0.5	15	18
실시에 802	2	30	38
실시에 803	4	45	41
실시에 804	8	40	30
실시에 805	15	39	23
실시에 806	25	12	16

[0207]

표 10

	절삭 시험 A (분)	절삭 시험 B (분)
실시에 901	49	43
실시에 902	44	41
실시에 903	50	46
비교예 901	박리 · 결손	박리 · 결손

[0208]

[0209]

표 1~10으로부터 분명한 바와 같이, 본 발명의 실시예는 비교예에 비하여, 분명히 공구 수명이 연장된 것을 확인할 수 있었다. 즉, 본 발명의 표면 피복 소결체는 입방정 질화붕소 소결체와 표면 피복층의 밀착성이 우수하고, 내마모성과 강인성의 양자가 우수하다는 것을 확인할 수 있었다.

[0210]

이상과 같이 본 발명의 실시형태 및 실시예에 관해서 설명하였지만, 전술한 각 실시형태 및 실시예의 구성을 적절하게 조합하는 것도 당초부터 예정하고 있다.

[0211] 이번 개시된 실시의 형태 및 실시예는 모든 점에서 예시로서 제한적인 것은 아니라고 생각할 수 있다. 본 발명의 범위는 상기한 설명이 아니라 특허청구범위에서 정해지며, 특허청구범위와 균등한 의미 및 범위 내에서의 모든 변경이 포함되는 것이 의도된다.