

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3740647号
(P3740647)

(45) 発行日 平成18年2月1日(2006.2.1)

(24) 登録日 平成17年11月18日(2005.11.18)

(51) Int. Cl.	F I	
C 2 3 C 16/40 (2006.01)	C 2 3 C 16/40	
B 2 3 B 27/14 (2006.01)	B 2 3 B 27/14	A
B 2 3 P 15/28 (2006.01)	B 2 3 P 15/28	A
C 2 3 C 16/36 (2006.01)	C 2 3 C 16/36	
C 2 3 C 28/00 (2006.01)	C 2 3 C 28/00	B

請求項の数 7 (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願平6-335135	(73) 特許権者	505277521
(22) 出願日	平成6年12月21日(1994.12.21)		サンドビック インテレクチュアル プロ
(65) 公開番号	特開平7-216549		パティー アクティブボラード
(43) 公開日	平成7年8月15日(1995.8.15)		スウェーデン国, エスイー 8 1 1 8 1
審査請求日	平成13年10月29日(2001.10.29)		サンドビッケン
(31) 優先権主張番号	9304283-6	(74) 代理人	100099759
(32) 優先日	平成5年12月23日(1993.12.23)		弁理士 青木 篤
(33) 優先権主張国	スウェーデン(SE)	(74) 代理人	100077517
			弁理士 石田 敬
		(74) 代理人	100087413
			弁理士 古賀 哲次
		(74) 代理人	100111903
			弁理士 永坂 友康
		(74) 代理人	100113918
			弁理士 亀松 宏

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 被覆硬質物品とその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

1 - 10 μm 厚のアルミナ層を少なくとも1層含む < 20 μm 厚の被覆物を具備した被覆硬質物品であって、 4×10^{-6} と $7 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ の間の値の熱膨張係数を有している斯る被覆硬質物品において、

該アルミナ層には冷却割れが存在してなく、

該アルミナ層が (110) 方位において 1.5 より大きい値の集合組織係数 $TC(hkl)$ を有するように集合組織化された単相 α 組織から成る、但し該集合組織係は次式で定義される：

$$TC(hkl) = I(hkl) / I_0(hkl) [1/n \sum \{ I(hkl) / I_0(hkl) \}]^{-1}$$

式中の $I(hkl)$ は (hkl) 反射の測定強度であり； $I_0(hkl)$ は ASTM 標準粉末パターン回折データであり；n は式の算出に用いる反射のサンプル数であり；使用される (hkl) 反射は (012), (104), (110), (113), (024) 及び (116) における値である、

ことを特徴とする被覆硬質物品。

【請求項 2】

該アルミナ層が 2.8 μm 長で且つ 1 - 10 の長さ / 幅比の粒子を有する、請求項 1 に記載の被覆硬質物品。

【請求項 3】

該アルミナ層が被覆物の最外層である、請求項 1 または 2 に記載の被覆硬質物品。

10

20

【請求項 4】

該アルミナ層が被覆物を構成する $TiC_xN_yO_z$ の層と接触している、請求項 1 - 3 のいずれか 1 項に記載の被覆硬質物品。

【請求項 5】

該 $TiC_xN_yO_z$ 層が被覆物の最内層である、請求項 4 に記載の被覆硬質物品。

【請求項 6】

該被覆硬質物品の基体が超硬質炭化物合金、チタン基炭化物合金或いはセラミック製の切削インサートである、請求項 1 - 5 のいずれか 1 項に記載の被覆硬質物品。

【請求項 7】

被覆硬質物体の基体に化学蒸着工程において 1 種以上のアルミニウムのハロゲン化物を含有する水素担持ガスと、加水分解剤と酸化剤とのいずれか 1 種を高温度で接触させて基体にアルミナを被覆して成る被覆硬質物品を製造する方法において、

H_2O やその他の酸化種の総濃度レベルを 5 ppm より小さくして、化学蒸着反応器における雰囲気酸化ポテンシャルを Al_2O_3 の核形成の前に低レベルに維持し、

反応混合ガスの CO_2 、 CO 及び $AlCl_3$ をこの順序で流すように制御することにより Al_2O_3 の核形成を開始し；

該核形成中の温度を 850 - 1100 に設定し；そして

Al_2O_3 被覆物の成長する間に、硫黄とフッ素を含有する混合ガスを反応混合ガスに添加することを特徴とする、被覆硬質物品の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】

本発明は被覆硬質物品とその製造方法、具体的には切粉出し工作用のアルミナ被覆切削工具とその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

アルミナを切削工具に施すための化学蒸着法 (CVD) は 15 年以上の永きに亘って産業界で実施されている。 Al_2O_3 並びに他の耐久性材料の耐摩耗性は文献で大いに論じられている。CVD 法は金属が周期律表の IVB、VB 及び VIB 族の遷移金属の酸化物、炭化物及び窒化物の被覆物 (コーティング) を生成するためにも用いられる。この化合物の多くには、摩耗抵抗性、即ち保護性の被覆物のための用途が見い出されているが、多大の注目は TiC 、 TiN 及び Al_2O_3 に向けられている。

【0003】

セメントドカーバイド、即ち超硬質炭化物合金の切削工具であって、その上に種々のタイプの Al_2O_3 被覆物、例えば純 $\kappa - Al_2O_3$ 、 κ と α の Al_2O_3 の混合アルミナ、非常に粗粒化した $\alpha - Al_2O_3$ 等が被覆されている、斯る切削工具は永年に亘って市販されている。 Al_2O_3 は種々の相： α 、 κ 、 γ 、 β 、 θ 等になるように結晶化される。耐摩耗性の Al_2O_3 被覆物の CVD 法で最も多く得られる 2 種の相は熱力学的に安定な、六方晶系 α 相と準安定性の κ 相である。一般に、 κ 相は 0.5 - 2.0 μm の範囲のグレンサイズに微細粒化 (グレン化) され、多くの場合柱状晶の被覆物形態を呈する。更に、 $\kappa - Al_2O_3$ 被覆物には結晶学的欠陥がなく、ミクロ多孔やポイド (空隙) がない。

【0004】

$\alpha - Al_2O_3$ グレンは蒸着条件に依存して 1 - 6 μm のグレンサイズを有する一般的に粗い粒子である。この粒子では、多孔と結晶学上の欠陥が普通に生じている。

【0005】

α 相と κ 相はいづれも切削工具に蒸着された CVD アルミナ被覆物中に存在する。市販の切削工具では、 Al_2O_3 が TiC の被覆された炭化物やセラミックの基体に常に施されている (参照：USP 3,837,896、再発行 USP 29,420) ので、 TiC 面とアルミナ被覆物間の界面化学反応は特に重要である。この場合の TiC 層は化学式 T

10

20

30

40

50

$i C_x N_y O_z$ (但し、 $T i C$ の炭素が酸素及び/或いは窒素により完全に或いは部分的に置換されている)で表される層を含んでいることを理解すべきである。

【0006】

セメンテッドカーバイド製の切削工具に酸化物を施こして更に耐摩耗性を向上させる方策それ自体は、例えばUSP再発行特許29,420とUSP4,399,168、4,018,631、4,490,191で立証されている通り良く知られている。これらの特許は酸化物被覆物品と、異なる予めの処理、例えば $T i C$ 被覆セメンテッドカーバイドの前段処理がその後に蒸着される酸化物の接着を如何に高めるかを開示している。アルミナ被覆物品は更にUSP3,736,107、5,071,696、及び5,137,774に開示されており、それでは $Al_2 O_3$ 層が α 相、 κ 相、 α 相と κ 相の組合せ等を含む

10

【0007】

USP4,619,866は硫黄(S)、テルル(Te)、リン(P)、砒素(As)、アンチモン(Sb)、ビスマス(Bi)及びその混合物から成る群から選択されたドーパントの影響の下に金属ハロゲン化物の加水分解を利用することによって急速に成長する $Al_2 O_3$ 層を生成させる方法を記述している。硫黄基ドーパントの幾つかの事例として、 $H_2 S$ 、 $CO S$ 、 CS_2 、 SF_6 、 $SO_2 Cl_2$ 及び SO_2 を挙げ得る。このようなプロセス条件の下で、本質的に2種の $Al_2 O_3$ 相、即ち α 相と κ 相が生成される。結果の被覆物は相対的に小さい κ -グレンと相対的に大きな α -グレンの混合物から成る。この方法では、被覆物品に均一の層厚分布の被覆物を作り出す。

20

【0008】

スウェーデン特許出願第9101953-9号は微細グレン化 κ -アルミナ被覆物を成長させる方法を開示している。別のスウェーデン特許出願第9203852-0号では、微細にグレン化した(012)集合組織の α - $Al_2 O_3$ 被覆物を得る方法が開示されている。セメンテッドカーバイドにこの特別の $Al_2 O_3$ 被覆物を施こしたものは、鑄鉄工作に特に有用なものであることが判明している。

【0009】

アルミナとセメンテッドカーバイド基体の熱膨張係数の相違により、網目状のクラックが冷却した $Al_2 O_3$ 被覆物に生成される(例えば、USP5,123,934と本願の図4参照)。 $Al_2 O_3$ 被覆工具による特定の切削工作では、上記クラック(クーリングクラック)は全被覆物組織のスポット状のフレーキング(f l a k i n g)を引き起こす可能性がある。

30

【0010】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は本質的にクーリングクラックのない、結果として鋼、ステンレス鋼、鑄鉄に対する切削性能が向上するアルミナ被覆物の施こされた切削工具を提供することにある。更に本発明の目的は、硬質基体、好ましくは前述の $T i C_x N_y O_z$ 被覆物に所望のミクロ組織と結晶学上の(110)集合組織を備えた同質異像(polymorph) α の少くとも単相 $Al_2 O_3$ 層を、当該特性が $Al_2 O_3$ 層において安定させるのに適した核形成と核成長の条件を用いて施こすことにある。

40

【0011】

【課題を解決するための手段】

本発明によれば、硬質合金の基体とこれに蒸着した耐摩耗性被覆物を含んで成る切削工具において、当該被覆物が1以上の耐火性層であって、その少なくとも1層にクーリングクラックが本質的に存在しない同質異像 α の(110)集合組織化 $Al_2 O_3$ 層であることを特徴とする切削工具が提供される。

【0012】

【作用】

本発明の方法によれば、クーリングクラック(c o o l i n g c r a c k)の数を低減させるだけでなく、各クーリングクラックの長さと幅を低減させた斯るミクロ組織と

50

結晶学上の集合組織を有する α - Al_2O_3 被覆物が成長することは驚くべき事実である。クーリングクラックは孤立していて、網目状になっていない(図2, 4と比較して)。このような Al_2O_3 層で被覆されたセメンテッドカーバイド工具は鋼や鋳鉄の工作に用いたとき、特に工具表面が湿式ブラスト処理で一段と滑らかに仕上げられているならば、従来式工具に較べて工具寿命が改良される。

【0013】

本発明を更に具体的にいえば、本発明は $<20\mu\text{m}$ 厚の被覆物を具備した $4-7\times 10^{-6}\text{K}^{-1}$ の熱膨張係数を有する被覆体であって、当該被覆物品が $1-10\mu\text{m}$ 厚のクーリングクラックが本質的に存在しない少なくとも1層のアルミナを含む、斯るアルミナ被覆物品に関する。好ましくは、この被覆物品は基体が焼結された炭化物やチタン基炭窒化物合金或いはサーメットの切削工具インサートである。本発明に係る Al_2O_3 層の好適例は、X線回折(XRD)測定法により定まる方位(110)の結晶成長配向を有する集合組織係数(TC)は次式で定義される。

10

【0014】

【数2】

$$TC(hkl) = \frac{I(hkl)}{I_0(hkl)} \left\{ \frac{1}{n} \sum \frac{I(hkl)}{I_0(hkl)} \right\}^{-1}$$

20

但し、

$I(hkl) = (hkl)$ 反射強度の測定値

$I_0(hkl) = \text{ASTM標準粉末パターン回折データの標準強度}$

$n =$ 算出に用いた反射数

(hkl) 反射: (012) , (104) , (110) , (113) , (024) , (116) の各面における反射

【0015】

本発明によれば、 (110) 結晶面の組におけるTCは1.5より大きく、好ましくは2.5より大きく、最も好ましくは3.5より大きい。

30

【0016】

Al_2O_3 グレンのサイズは適用する核形成と核成長の条件に依存して変動する。平均グリーンサイズは5000倍率のSEM写真から決定する。少なくとも10個の Al_2O_3 グリーンをランダムに選定し、その長(L)と幅(W)を測定する。本発明に係る被覆物ではL/W比は1-10、好ましくは3-7であり、 $L = 2-8\mu\text{m}$ である。

【0017】

アルミナ層の上記特徴に加えて、被覆物の組織は周期律表のIVB、VB及びVIB族の金属から成る群から選択されたTiその他の金属の炭化物、窒化物、炭窒化物、酸炭化物及び/或いは酸炭窒化物B、Al及びSi及び/或いはその混合物を含み、好ましくは $\text{TiC}_x\text{N}_y\text{O}_z$ を含む。

40

【0018】

本発明の好ましい例では、上記のアルミナ層は最上層として施こされるが、その上に、1以上の同種のアルミナ層を施こしてもよい。

【0019】

別の好ましい例では、アルミナ層はその下の $\text{TiC}_x\text{N}_y\text{O}_z$ の層と接触する。

【0020】

本発明に係る集合組織化 Al_2O_3 被覆物は Al_2O_3 の核形成の前にCVD反応器における雰囲気酸化ポテンシャルを細心に制御することによって得られる。 H_2O やその他の酸化種(スピーシ)の総濃度レベルを5ppmより小さくするのが好ましい。しかし、 Al_2O_3 の核形成は反応ガスの順番を制御することにより、即ち CO_2 、CO、AlC

50

1₃ の順にガスを反応器に入れ、且つ温度を 850 - 1100 、好ましくは 1000 - 1050 にすることにより引き起こす。適用される核形成条件はアルミナの同種異像 (polymorph)、アルミナのグレんサイズ及びある程度の所望集合組織を定める。蒸着工程中には、硫黄 - フッ素含量混合ガス、好ましくは SF₆ を混合反応物に所望の被覆物ミクロ組織を得るために添加する。その他の可能な添加物としては、H₂S + F₂、H₂S + HF、SF₄、CF₄ + H₂S 等々を挙げ得る。しかし、厳密な条件は使用する装置の設計仕様にある程度依存する。必要な集合組織と被覆物の同種異像が得られたか否かを確認し、核形成と蒸着の条件を集合組織と被覆物形態の度合を変えるために本明細書に従って変更することは当業者にとって可能な範囲内の行為である。

【0021】

10

【実施例】

例 1

A) 熱膨張係数が $6.3 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ であって、6.5% の Co、8.5% の立方晶炭化物及び残部 WC の組成を有するセメンテッドカーバイド (超硬質炭化物合金) の切削インサートを用い、これに 5.5 μm 厚の TiCN 層を被覆した。同じ被覆サイクル中の次の工程として、6.5 μm 厚の α-Al₂O₃ 層を蒸着した。水素担持ガスの酸化能力 (ポテンシャル)、即ち水蒸気濃度を厳密に、Al₂O₃ の核形成の前に 5 ppm より低いレベルになるように設定した (USP 5,071,696 参照)。CO₂、CO 及び AlCl₃ を含む反応混合ガスを所定の順番で水素担持ガスに添加した。

【0022】

20

Al₂O₃ 蒸着工程 1, 2 の際の混合ガスとその他のプロセス条件は以下の通りであった。

工程	1	2
CO ₂	4 %	4 %
AlCl ₃	4 %	4 %
CO	2 %	-
SF ₆	-	0.2 %
HCl	1 %	4 %
H ₂	残部	残部
圧力	55 mbar	100 mbar
温度	1000	1030
時間	1 時間	5.5 時間

30

【0023】

XRD 分析によれば、Al₂O₃ 被覆物の α 単相の (110) 面での集合組織 (texture) 係数 TC (110) が 4.5 であった。

SEM 解析によれば、本質的にクラックの存在しない α-Al₂O₃ 被覆物が L = 3.5 μm、W = 0.7 μm の平均グレんサイズを有するプレート状グレんから構成されていた。しかし、ほんの僅かのクラックが生じていたが、このクラックは約 0.01 μm の幅と約 20 μm の平均長を有していた。

【0024】

40

B) A) のセメンテッドカーバイド基体を用い、これに A) で説明したように、TiCN (5.5 μm) と Al₂O₃ (6.5 μm) を被覆した。但し、Al₂O₃ 蒸着工程は従来法に従って実施され、その結果の被覆物は粗い α - と微細 κ - Al₂O₃ グレんの混合物であった。この被覆物には、平均クラック距離が 100 μm で、クラック幅が約 0.05 μm の充分に発達したクラックパターンが観測された。

【0025】

A) と B) から得られた被覆工具は被覆物表面を平滑にするために 150 メツシユの Al₂O₃ 粉末でブラスト処理された。次に、仕上げられた工具である切削インサートを延性鉄 (AISI 60-40-18、DIN GGG 40) の正面工作したときのエッジとレーキ面のフレーキングに関して試験を行った。切刃が 1 回転中に 2 度断続されるよう

50

な形状の工作物に対し、以下の切削データを用いて工作した。

切削データ

速度 = 1 5 0 m / 分

切込み = 2 . 0 mm

送り = 0 . 1 mm / rev

各インサートは工作物の面に対し 1 度の切削を行った。

【 0 0 2 6 】

試験結果は下記の表に、レーキ面と工作物切粉の間の総接触面積に対してフレーキングを蒙ったレーキ面の面積の割合とフレーキングを蒙ったエッジラインの割合として表されている。

10

フレーキング (%)

エッジライン

レーキ面

A) 単相／集合組織化

α -Al ₂ O ₃ (発明品)	0	0
--	---	---

B) $\alpha + \kappa$ -Al ₂ O ₃ (比較品)	4 5	8
--	-----	---

【 0 0 2 7 】

例 2

20

A) と B) から得た切削インサートを用い、これを合金鋼 (A I S I 1 5 1 8、W - n o . 1、0 5 8 0) の工作物に対する正面工作において生じるエッジラインフレーキングに関して以下の切削データで試験を行った。工作物は 1 回転中に 3 度継続するような形状のものであった。

切削データ：

速度 = 1 3 0 - 2 2 0 m / 分

切込み = 2 mm

送り = 0 . 2 mm / rev

各インサートは工作物の面に対し 1 度の切削を行った。

【 0 0 2 8 】

30

結果は下記の表にフレーキングを蒙ったエッジラインの割合として表された。

フレーキング (%)

エッジライン

D) 単相／集合組織化

α -Al ₂ O ₃ (発明品)	0
--	---

E) $\alpha + \kappa$ -Al ₂ O ₃ (比較品)	3 5
--	-----

【 0 0 2 9 】

40

【発明の効果】

本発明によれば、クラックの発生が抑制されていることから、鋼や鋳鉄の工作においてフレーキングの発生が低減した。耐久性の向上した。寿命の長い切削工具が得られた。

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明に係る代表的な Al₂O₃ 被覆物の 3 , 0 0 0 倍の倍率で撮影した金属組織を表す走査電子顕微鏡 (S E M) の図面に代る写真である。

【図 2】本発明に係る Al₂O₃ 被覆物の 2 0 0 倍の倍率で撮影した金属組織を表す走査電子顕微鏡を表す図面に代る写真である。

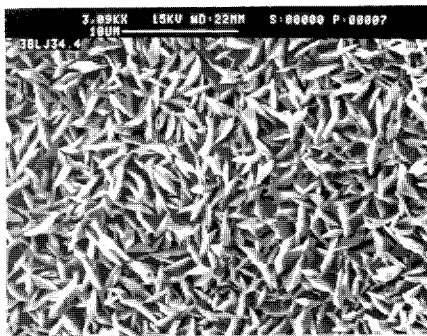
【図 3】従来の代表的な Al₂O₃ 被覆物の図 1 に対応した、金属組織を表す図面に代る 3 , 0 0 0 倍の写真である。

50

【図4】従来の Al_2O_3 被覆物の図2に対応した、金属組織を表す図面に代る200倍率の写真である。

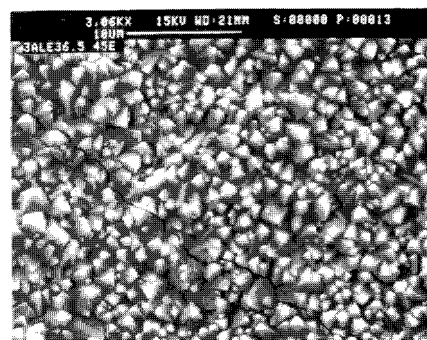
【図1】

図面代用写真



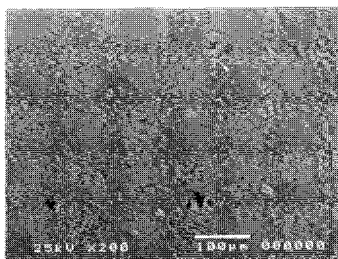
【図3】

図面代用写真



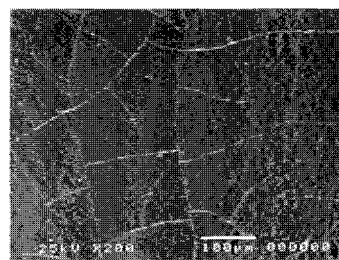
【図2】

図面代用写真



【図4】

図面代用写真



フロントページの続き

(74)代理人 100082898

弁理士 西山 雅也

(72)発明者 ブヨルン イュングベルイ

スウェーデン国, エス - 1 2 2 4 4 エーンステーデ, カルストータルバーゲン 9 6

審査官 宮澤 尚之

(56)参考文献 特開昭57-016162(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C23C 16/00-16/56

B23B 27/14

B23P 15/28

C23C 28/00