(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.[6]
C23C 16/40

(45) 공고일자 2002년10월04일
(11) 등록번호 10-0348542
(24) 등록일자 2002년07월30일

(21) 출원번호	10-1996-0703793	(65) 공개번호	특1997-0700258
(22) 출원일자	1996년07월13일	(43) 공개일자	1997년01월08일
번역문제출일자	1996년07월13일		
(86) 국제출원번호	PCT/SE1995/00018	(87) 국제공개번호	WO 1995/19457
(86) 국제출원일자	1995년01월12일	(87) 국제공개일자	1995년07월20일
(81) 지정국	국내특허 : 아일랜드 오스트레일리아 브라질 캐나다 중국 일본 대한민국 폴란드 EA 유라시아특허 : 러시아 EP 유럽특허 : 오스트리아 벨기에 스위스 독일 덴마크 스페인 프랑스 그리스 영국 이탈리아 룩셈부르크 모나코 네덜란드 포르투칼 스웨덴		

(30) 우선권주장 9400089-0 1994년01월14일 스웨덴(SE)

(73) 특허권자 산드빅 악티에볼라그
스웨덴 에스-811 81 산드비켄
(72) 발명자 르중베르그, 브죄른
스웨덴 에스-122 44 엔스케데 쿨스퇴타르배겐 96
(74) 대리인 장수길

심사관 : 김형근

(54) 산화물이피복된절삭공구

명세서

기술분야

<1> 본 발명은 칩 형성 가공용의 피복된 절삭 공구에 관한 것이다.

배경기술

<2> 절삭 공구에 알루미나를 화학 증착(CVD)시키는 방법이 15년 이상 동안 산업적으로 실용화되어 왔다. Al_2O_3 및 기타 다른 내화 재료의 마모 특성에 대해서 문헌을 통해서 상당히 오랫 동안 논의되어 왔다.

<3> CVD 기술은 또한 주기율표에서 IVB, VB 및 VIB 군의 전이 금속으로부터 선택된 또 다른 금속의 산화물, 탄화물 및 질화물의 피복물을 생성시키는 데에도 사용되어 왔다. 많은 종류의 이러한 화합물은 내마모성 또는 보호성 피복물로서의 실제 응용례를 갖는 것으로 밝혀졌지만 TiC, TiN 및 Al_2O_3와 같이 몇가지 화합물에 대해서만 많은 관심이 기울여져 왔다.

<4> 일례로, 순수 κ-Al_2O_3, κ-Al_2O_3와 α-Al_2O_3 의 혼합물, 아주 조대한 입자의 α-Al_2O_3와 같은 여러가지 종류의 Al_2O_3 피복물로 피복된 초경 합금 절삭 공구가 여러 해 동안 상업적으로 이용되어 왔다. Al_2O_3는 α, κ, γ, β, θ 등과 같은 여러가지 다른 상에서 결정화된다. CVD에서 가장 자주 발생하는 내마모성 Al_2O_3 피복물의 2개의 상은 열동력학적으로 안정된 육방정계 α-상과 준안정성 κ-상이다. 일반적으로, κ-상은 입자 크기가 0.5 내지 2.0μm 범위의 미세 입자이고 종종 원형의 피복물 구조를 나타낸다. 또한, κ-Al_2O_3 피복물은 결정학상의 결함이 없으며 미소 공동 또는 공극이 없다.

<5> α-Al_2O_3 입자는 부착 조건에 따라서 입자 크기가 1 내지 6μm로서 일반적으로 보다 조대하다. 이 경우에 다공성 또는 결정학상의 결함이 보다 더 일반적이다.

<6> 절삭 공구 상에 부착되는 CVD 알루미나 피복물에는 α-상과 κ-상 모두가 종종 나타나게 된다. 상용의 절삭 공구에 있어서, α-Al_2O_3는 항상 TiC 피복 탄화물 또는 세라믹 기재 상에 피복되는데(현재 재발행된 미합중국 특허 제29,420호인 미합중국 특허 제3,837,896호 참조), 이에 따라 TiC-표면과 알루미나 피복물 사이에서의 계면 화학 반응은 특히 중요하다. 이와 관련하여, TiC층은 TiC 내의 탄소가 완전히 또는 부분적으로 산소 및/또는 질소와 치환되는 $TiC_xN_yO_z$의 화학식을 갖는 층을 포함한다는 것에도 주목해야 한다.

<7> 내마모성을 더욱 증가시키기 위해서 절삭 공구에 산화물과 함께 초경 합금을 피복시키는 실제예는 그 자체가 일례로, 미합중국 재발행 특허 제29,420호와 미합중국 특허 제4,399,168호, 제4,018,631호, 제4,490,191호 및 제4,463,033호에서 분명해진 바와 같이 공지되어 있다. 이들 특허에는 산화물 피복체에 대하여 개시되어 있으며 그리고 일례로, TiC 피복 초경 합금을 전처리하여서 후속하여 부착되는 산화물층을 부착시키는 방법에 대하여 개시되어 있다. 알루미나 피복체에 대해서는 미합중국 특허 제3,736,107

호, 제5,071,696호 및 제5,137,774호에도 개시되어 있는데, 여기서 Al_2O_3는 α, κ, 및 α + κ 조성물을 포함한다.

<8> 미합중국 특허 4,619,866호는 CVD 부착 온도 1000 내지 1050℃에서 일례로, 농도가 0.01 내지 0.2% 범위인 황화수소(H_2S) 도판트(dopant)의 영향하에서 금속 할로겐화물의 가수분해 반응을 이용함으로써 급속 성장하는 Al_2O_3 층을 형성시키는 방법에 대하여 설명하고 있다. 이러한 공정 조건하에서, Al_2O_3의 기본적인 2개의 상 즉, α-상과 κ-상이 형성된다. 최종 피복물은 보다 작은 κ-입자와 보다 큰 α-입자의 혼합물로 구성된다. 이러한 공정에 의하면 피복체 둘레에 균일하게 분포된 층 두께를 갖는 피복물을 얻게 된다.

<9> 스웨덴 특허 출원 제9101953-9호에는 미세 입자 κ-알루미나 피복물을 성장시키는 방법에 대하여 개시되어 있다.

<10> 스웨덴 특허 출원 제9203852-0호에는 미세 입자 (012)-조직 α-Al_2O_3 피복물을 얻는 방법에 대하여 개시되어 있다. 이렇게 특수한 Al_2O_3 피복물이 피복된 초경 합금 공구는 주철을 기계 가공하는 데 있어 특히 유용한 것으로 알려졌다.

<11> 스웨덴 특허 출원 제9304283-6호에는 적어도 하나의 층이 (110) 방위 조직을 갖는 α-Al_2O_3 층인 하나 이상의 내화 층을 포함하는 피복물을 갖는 피복체에 대하여 개시하고 있다. 알루미나 층은 실질적으로 냉각 균열부가 없으며 길이가 2 내지 8μm이고 길이/폭 비가 1 내지 10인 판상 입자를 포함한다.

발명의 상세한 설명

<12> 따라서 본 발명의 목적은 강성 기재 또는 바람직하기로는 상기 $TiC_xN_yO_z$ 피복물 상에, Al_2O_3 층의 특성이 안정화되도록 적절한 핵형성 및 성장 조건을 이용하여 소정의 미세 구조 및 결정학상 조직을 갖는 동질이상체 α의 적어도 하나의 단일 상 Al_2O_3층을 제공하기 위한 것이다.

<13> 본 발명의 또 다른 목적은 강, 스테인리스 강, 주철 및 노듈라 주철에 대한 절삭 성능이 향상된 알루미나 피복 절삭 공구 삽입물을 제공하기 위한 것이다.

<14> 본 발명에 따르면 내마모성 피복물이 위에 부착된 강성 합금체를 포함하는 절삭 공구가 제공된다. 피복물은 적어도 하나의 층이 조밀 미세 입자 층이고 바람직하기로는 동질이상체 α의 조직상 Al_2O_3 층인 하나 또는 다수의 내화 층을 포함한다.

<15> 본 발명에 따라서 피복된 절삭 공구는 특히나 표면이 습식 블라스팅에 의해서 더욱 매끄러워진 강이나 주철을 기계 가공하는 경우에 종래 기술에 비해서 향상된 마모 특성과 취성을 나타낸다.

<16> 보다 상세하게 설명하면, 피복된 공구는 소결된 초경 합금체, 서멧 또는 바람직하기로는 적어도 하나의 금속 탄화물이 금속 결합제 상으로 되어 있는 세라믹체를 포함한다. 피복물 조직 내의 각각의 층은 TiC 또는 주기율표의 IVB, VB 및 VIB 군의 금속, B, Al 및 Si 및/또는 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 금속의 이와 관련된 탄화물, 질화물, 카본니트라이드, 옥시카바이드, 옥시카본니트라이드가 될 수 있다. 상기 층들 중 적어도 하나의 층은 기재와 접촉한다. 그러나, 피복물 조직 내의 상기 층들 중 적어도 하나의 층은 미세 공극 및 결정학상 결함이 없는 미세 입자의 조밀한 단일 상 α-Al_2O_3 피복물을 포함한다. 이 피복물은 두께 d가 0.5 내지 25μm이고 평균 입자 크기(s)가 $0.5\mu m < d < 2.5\mu m$에서 $0.5\mu m < s < 1\mu m$이고 $2.5\mu m < d < 25\mu m$에서 $0.5\mu m < s < 4\mu m$인 조직으로 되어 있어 바람직하다.

<17> 미세 입자의 미세 조직은 좁은 범위의 입자 크기 분포를 갖는다. Al_2O_3 입자의 거의 80%가 평균 입자 크기의 ±50%인 입자 크기를 갖는다.

<18> Al_2O_3 피복물의 입자 크기는 5000X 배율의 SEM 상부 현미경 사진으로부터 결정되었다. 무작위의 방향으로 3개의 직선을 그려서 이 직선을 따르는 입자 경계들 간의 평균 거리를 입자 크기로 취하였다.

<19> 본 발명에 따른 Al_2O_3 층은 X-선 회절(XRD) 측정법에 의하여 결정된 바에 의하면 (104) 방위의 결정 성장 방위를 바람직하게 구비하였다. 조직 계수, TC는 다음 수학식으로 결정된다.

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

<21> 여기서, I(hkl)은 (hkl) 반사의 측정 강도이고, I_o(hkl)은 ASTM 표준 배율 패턴 회절 데이타의 표준 강도이고, n은 계산에 사용된 반사의 횟수인데, 사용된 (hkl) 반사는 (012), (104), (110), (113), (024), (116)이다.

<22> 본 발명에 따르면, (104) 결정면 세트의 TC는 1.5 이상이고, 바람직하기로는 2.5 이상이며, 보다 바람직하기로는 3.0 이상이다.

<23> 본 발명에 따른 피복체는 또한 내화 피복물의 표면 조도(R_a)가 0.25mm의 측정 길이에 걸쳐서 0.3μm 미만인 것도 특징으로 한다. Al_2O_3 층은 최외각 층에 노출되는 것이 바람직하다.

<24> 본 발명에 따른 조직상 Al_2O_3 피복물은 Al_2O_3의 핵형성 전에 CVD 반응기 분위기의 산화 포텐셜을 주의깊게 조절함으로써 얻어진다. H_2O 또는 다른 산화 핵종의 총 농도 수준은 5ppm 이하인 것이 바람직하다. 그러나, Al_2O_3의 핵형성은 반응제 가스를 다음과 같이 순차적으로 제어함으로써 개시된다. 반응제 가스의 순

차적 제어는, 우선 CO_2와 CO를 N_2 및/또는 Ar이 존재하는 H_2가 없는 분위기의 반응기에 도입시키고, 이어서 이 반응기 안에 H_2 및 $AlCl_3$를 도입시키는 것이다. 핵형성 중의 온도는 850 내지 1100℃가 되어야 하며 바람직하기로는 950 내지 1000℃이다. 그러나, 정확한 조건은 사용된 설비의 설계상의 소정의 범위에 따라 달라진다. 요구되는 결정 조직과 피복물 구조를 어떻게 얻어야 하는지를 결정하고 것과, 필요에 따라서 결정 조직과 피복물의 구조의 크기를 유효하게 하기 위하여 본 명세서에 따른 핵형성 및 부착 조건을 수정하는 것은 당해 기술 분야의 숙련자들의 이해 범위 내에 있는 것이다.

도면의 간단한 설명

<25> 도1은 본 발명에 따른 대표적인 Al_2O_3 피복물의 상부를 주사 전자 현미경(SEM)에 의하여 1000X 배율로 찍은 현미경 사진이다.

실시예

<26> (실시예 1)

<27> (가) 6.5%의 CO, 8.5%의 큐빅 카바이드 및 잔부 WC인 조성을 갖는 초경 합금 절삭 삽입물을 5.5㎛ 두께의 TiCN 층으로 피복시켰다. 동일한 피복 사이클 중에 후속하는 공정 단계에서, 6㎛ 두께의 α-Al_2O_3 층을 부착시켰다. 핵형성 전의 수소 운반 가스 즉, 수증기 응축물의 산화 포텐셜은 명확하게 알 수 있는 바와 같이 5ppm 미만의 낮은 수준이 되게 설정하였다(미합중국 특허 제5,071,696호 참조).

<28> N_2, CO_2 및 CO를 포함하는 수소가 없는 반응 가스 혼합물을 CVD 반응기 안에 우선적으로 도입시켰다. 소정의 순서에 따라서 반응 가스를 순차적으로 첨가하였다. 예비 설정 시간 이후에 H_2 및 $AlCl_3$를 반응기 안에 도입시켰다. Al_2O_3 가 부착되는 동안에 H_2S를 도판트로 사용하였다.

<29> Al_2O_3 부착 단계 중의 가스 혼합물과 기타 다른 공정 조건은 다음과 같다.

[표 1]

<30>

단 계	1	2
CO_2	4%	4%
$AlCl_3$	4%	4%
CO	2%	-
H_2S	-	0.2%
HCl	1%	4%
H_2	잔부	잔부
압력	55mbar	100mbar
온도	1000℃	1000℃
지속 시간	1시간	7.5시간

<31> XRD 분석에 의하면 Al_2O_3 피복물의 단일 α 상 내의 (104) 면의 결정 조직 계수, TC(104)는 3.2인 것으로 나타났다.

<32> SEM 고찰에 의하면 미세 입자 6㎛ 두께의 Al_2O_3 피복물은 그 평균 입자 크기가 2.1㎛인 것으로 나타났다.

<33> (나) 피복물에 조대한 α-Al_2O_3와 κ-Al_2O_3 입자 혼합물이 형성되게 하는 종래 기술에 따라서 Al_2O_3 공정을 수행한 것을 제외하고는 (가)에서 설정된 TiCN(5.5㎛)과 Al_2O_3(6㎛)를 (가)의 초경 합금 기재에 피복시켰다.

<34> 피복물 표면을 매끄럽게 하기 위하여 (가)와 (나)에 의해서 피복된 공구 삽입물을 모두 150 메쉬의 Al_2O_3 분말로 습식 블라스팅시켰다.

<35> 이어서 절삭 삽입물을 노듈라 주철(AISI 60-40-18, DIN GGG40)에서 단면 작동시에 박리되는 가장자리선과 레이크(rake) 면에 관하여 시험하였다. 기계 가공되는 피가공편의 형상은 절삭 가장자리가 각각의 회전 중에 2회 일시 중지하도록 하였다.

<36> 절삭 데이타는, 속도 = 150m/min, 절삭 깊이 = 2.0mm, 그리고 이송 속도 = 0.1mm/rev이다.

<37> 절삭 삽입물은 피가공편의 면에 대해서 1회 절삭 주행하였다.

<38> 이 결과를 아래의 표2에서 절삭시의 가장자리선의 백분율로 나타내었는데, 절삭시에는 박리부가 얻어질 뿐만 아니라 레이크 면의 면적은 레이크 면과 피가공편 칩 간의 총 접촉 면적과 관련하여 박리가 된다.

[표 2]

<39>

	박리 가장자리 선(%)	레이크 면
(가)의 단일 상/조직의 α-Al_2O_3	5	6 (본 발명에 따름)
(나)의 α+ κ-Al203	90	86

<40> (실시예 2)

<41> (가)와 (나)로부터 얻어진 절삭 삽입물을 합금 강(AISI 1518, W-no. 1,0580)에서 단면 작동시에 박리되는 가장자리선에 관하여서도 시험하였다. 기계 가공되는 피가공편의 형상은 절삭 가장자리가 각각의 회전 중에 3회 일시 중지하도록 하였다.

<42> 절삭 데이타는, 속도 = 130-220m/min, 절삭 깊이 = 2mm, 그리고 이송 속도 = 0.2mm/rev이다.

<43> 절삭 삽입물은 피가공편의 면에 대해서 1회 절삭 주행하였다.

<44> 이 결과를 아래의 표3에서 박리가 얻어지게 되는 절삭시의 가장자리선의 백분율로 나타내었다.

[표 3]

<45>

	박리 가장자리 선(%)
(다) 단일 상/조직의 α-Al_2O_3	0 (본 발명에 따름)
(라) α+ κ-Al203	28

(57) 청구의 범위

청구항 1

적어도 하나의 층이 알루미나 층인 하나 이상의 내화 층에 의해 적어도 부분적으로 피복된 피복체에 있어서,

상기 알루미나 층은 두께 d가 0.5 내지 25μm이고 평균 입자 크기 s가 0.5μm < d < 2.5μm에서 0.5μm < s < 1μm이고 2.5μm < d < 25μm에서 0.5μm < s < 4μm이고,

다음의 수학식에 의해 결정된 조직 계수가 1.5 이상이고 바람직하기로는 2.5 이상이며 보다 바람직하기로는 3.0 이상인 (104) 방위에서의 단일의 α-구조 조직으로 구성되는 것을 특징으로 하는 피복체.

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

여기서, I(hkl)은 (hkl) 반사의 측정 강도이고, I_o(hkl)은 ASTM 표준 배율 패턴 회절 데이타의 표준 강도이고, n은 계산에 사용된 반사의 횟수인데, 사용된 (hkl) 반사는 (012), (104), (110), (113), (024), (116)임.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 알루미나 층이 최외각 층에 노출되는 것을 특징으로 하는 피복체.

청구항 3

상기 항들 중 어느 한 항에 있어서, 상기 알루미나 층이 $TiC_xN_yO_z$ 층과 접촉하는 것을 특징으로 하는 피복체.

청구항 4

제3항에 있어서, 상기 $TiC_xN_yO_z$ 층이 피복물의 최내층인 것을 특징으로 하는 피복체.

청구항 5

상기 항들 중 어느 한 항에 있어서, 피복체가 초경 합금, 티타늄계 카본니트라이드 또는 세라믹으로 구성된 절삭 공구 삽입물인 것을 특징으로 하는 피복체.

청구항 6

하나 이상의 알루미늄 할로겐화물과 고온의 수소화 및/또는 산화제를 함유하는 수소 운반 가스와 접촉하게 되는 피복체를 α-알루미나 피복물로 피복시키는 방법에 있어서,

Al_2O_3의 핵형성 전에 CVD 반응기 분위기의 산화 포텐셜을 H_2O 또는 기타 다른 산화 핵종의 총 농축물을 사

용하여 바람직한 5ppm 이하의 저 수준으로 유지하고,

N_2 및/또는 Ar 분위기에서 반응기에 우선 CO_2 및 CO를 도입시키고 이어서 H_2 및 $AlCl_3$를 도입시키게 되는 반응 가스의 제어된 순차에 의해서 Al_2O_3의 핵형성이 이루어지게 하고,

핵형성 중의 바람직한 온도를 950 내지 1000℃로 하고,

Al_2O_3의 성장 중에 황 도판트, 바람직하기로는 H_2S를 첨가하는 것을 특징으로 하는 방법.

요약

본 발명에 따르면 특정 층이 제어된 미세 조직을 가지며 피복체의 표면에 대한 선택 방위에서 바람직하게 성장한 결정면을 갖는 상 조성물을 갖는 단일층 또는 다층의 내화물로 피복된 피복체가 마련된다. 피복물은 적어도 하나의 층이 바람직하기로는 (104) 방위 조직으로 된 조밀 미세 입자의 α-Al_2O_3층인 하나 또는 수개의 내화물 층을 포함한다. 본 발명에 따라서 피복된 공구는 강, 주철 및 특히, 노듈라 주철을 기계 가공하기 위하여 사용될 때에 종래 기술의 공구에 비해서 우수한 마무리 표면을 나타내며 아주 향상된 마모 특성과 취성을 나타낸다.

대표도

도1

도면

도면1

