(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0056568
(43) 공개일자 2017년05월23일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C23C 16/34 (2006.01) *C23C 16/36* (2006.01)
(52) CPC특허분류
C23C 16/34 (2013.01)
C23C 16/36 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-7007907
(22) 출원일자(국제) 2015년09월03일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2017년03월22일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2015/070185
(87) 국제공개번호 WO 2016/045937
국제공개일자 2016년03월31일
(30) 우선권주장
14186609.5 2014년09월26일
유럽특허청(EPO)(EP)

(71) 출원인
발터 악티엔게젤샤프트
독일연방공화국 데-72072 튀빙겐 데렌딩거스트라세 53
(72) 발명자
슈틴스 디르크
독일 72762 로이틀링겐 한스-레이힝-슈트라쎄 63/3
만스 토르슈텐
독일 72074 튀빙겐 슈테우다흐 32
루피 사카리
독일 72070 튀빙겐 헤렌베르거 슈트라쎄 69
(74) 대리인
특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 발명의 명칭 **TiAl(C,N) 상에 MT-CVD TiCN 을 갖는 피복 절삭 공구 인서트**

(57) 요 약

초경합금, 서멧, 세라믹, 강 또는 입방정 붕소 질화물의 기재 (substrate), 및 5 내지 25 ㎛ 의 총 코팅 두께를 가지며 화학 기상 증착 (CVD) 또는 중온 화학 기상 증착 (MT-CVD) 에 의해 증착된 적어도 2 개의 내화성 코팅 층들을 포함하는 다층 내마모성 코팅으로 이루어지는 피복 절삭 공구로서, 상기 적어도 2 개의 내화성 코팅 층들은 서로의 위에 증착된 제 1 코팅 층 및 제 2 코팅 층을 포함하고, 상기 제 1 코팅 층은 티타늄 알루미늄 질화물 또는 탄질화물 $Ti_{1-u}Al_uC_vN_w$ 로 구성되고, $0.2 \leq u \leq 1.0$, $0 \leq v \leq 0.25$ 및 $0.7 \leq w \leq 1.15$ 이고, 600 ℃ 내지 900 ℃ 의 반응 온도에서 CVD 에 의해 증착되며, 상기 제 2 코팅 층은 티타늄 탄질화물 $Ti_xC_yN_{1-y}$ 로 구성되고, $0.85 \leq x \leq 1.1$ 및 $0.4 \leq y \leq 0.85$ 이고, 600 ℃ 내지 900 ℃ 반응 온도에서 MT-CVD 에 의해 상기 제 1 코팅 층 위에 증착되고, 제 2 $Ti_xC_yN_{1-y}$ 코팅 층은 주상 입자 모폴로지를 갖고, 상기 제 2 $Ti_xC_yN_{1-y}$ 코팅 층의 전체 섬유 집합조직은 집합조직 계수 (texture coefficient) TC (1 1 1) > 2 를 특징으로 하고, 상기 TC (1 1 1) 은 $$TC(111)=\frac{I(111)}{I_0(111)}\left[\frac{1}{n}\sum_{n=1}^{n}\frac{I(hkl)}{I_0(hkl)}\right]^{-1}$$ 로서 정의되고, (h k l) = (hkl) 반사의 측정된 강도, I_0 (h k l) = JCPDF-카드 번호 42-1489 에 따른 표준 분말 회절 데이터의 표준 강도, n = 계산에 사용된 반사의 수이며, 사용된 (hkl) 반사는 (1 1 1), (2 0 0), (2 2 0) 및 (3 1 1) 인, 피복 절삭 공구.

명 세 서

청구범위

청구항 1

초경합금, 서멧, 세라믹, 강 또는 입방정 붕소 질화물의 기재 (substrate), 및

5 내지 25 ㎛ 의 총 코팅 두께를 가지며 화학 기상 증착 (CVD) 또는 중온 화학 기상 증착 (MT-CVD) 에 의해 증착된 적어도 2 개의 내화성 코팅 층들을 포함하는 다층 내마모성 코팅

으로 이루어지는 피복 절삭 공구로서,

상기 적어도 2 개의 내화성 코팅 층들은 서로의 위에 증착된 제 1 코팅 층 및 제 2 코팅 층을 포함하고,

상기 제 1 코팅 층은 티타늄 알루미늄 질화물 또는 탄질화물 $Ti_{1-u}Al_uC_vN_w$ 로 구성되고, $0.2 \leq u \leq 1.0$, $0 \leq v \leq 0.25$ 및 $0.7 \leq w \leq 1.15$ 이고, 600 ℃ 내지 900 ℃ 의 반응 온도에서 CVD 에 의해 증착되며,

상기 제 2 코팅 층은 티타늄 탄질화물 $Ti_xC_yN_{1-y}$ 로 구성되고, $0.85 \leq x \leq 1.1$ 및 $0.4 \leq y \leq 0.85$ 이고, 600 ℃ 내지 900 ℃ 반응 온도에서 MT-CVD 에 의해 상기 제 1 코팅 층 위에 증착되고,

제 2 $Ti_xC_yN_{1-y}$ 코팅 층은 주상 입자 모폴로지를 갖고, 상기 제 2 $Ti_xC_yN_{1-y}$ 코팅 층의 전체 섬유 집합조직은 집합조직 계수 (texture coefficient) TC (1 1 1) > 2 를 특징으로 하고, 상기 TC (1 1 1) 은

$$TC(111)=\frac{I(111)}{I_0(111)}\left[\frac{1}{n}\sum_{n=1}^{n}\frac{I(hkl)}{I_0(hkl)}\right]^{-1}$$

로서 정의되고,

(h k l) = (hkl) 반사의 측정된 강도,

I_0 (h k l) = JCPDF-카드 번호 42-1489 에 따른 표준 분말 회절 데이터의 표준 강도,

n = 계산에 사용된 반사의 수이며, 사용된 (hkl) 반사는 (1 1 1), (2 0 0), (2 2 0) 및 (3 1 1) 인, 피복 절삭 공구.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 제 2 $Ti_xC_yN_{1-y}$ 코팅 층은 두께 L 및 평균 입자 직경 W 을 갖고, 비 L/W < 8, 바람직하게는 L/W < 5 인, 피복 절삭 공구.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 제 2 $Ti_xC_yN_{1-y}$ 코팅 층의 입자들이 0.4 ㎛ 이상, 바람직하게는 0.7 ㎛ 이상, 더 바람직하게는 1.1 ㎛ 이상의 평균 입자 직경 W 을 갖는, 피복 절삭 공구.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

제 1 $Ti_{1-u}Al_uC_vN_w$ 코팅 층은 주상 입자 모폴로지를 갖고, 상기 제 1 $Ti_{1-u}Al_uC_vN_w$ 코팅 층의 전체 섬유 집합조직은 X선 회절 (XRD) 극점도 측정 또는 EBSD 측정에 의해 결정되는 {111} 결정학적 평면으로부터의 최대 회절 강도가 법선으로부터 샘플 기재 표면까지의 경사각 α = ±20° , 바람직하게는 α = ±10° , 더 바람직하게는 α = ±5° , 보다 더 바람직하게는 α = ±1° 내에서 일어나는 것을 특징으로 하는, 피복 절삭 공구.

청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 제 2 $Ti_xC_yN_{1-y}$ 코팅 층에서의 ∑3-타입 입계의 길이가 N = 2n+1 , 1 ≤ n ≤ 28 인 ∑N-타입의 입계 (=∑3-49-타입 입계) 의 합계의 총 길이의 60% 미만, 바람직하게는 40% 미만, 더 바람직하게는 30% 미만이고, 입계 특징 분포는 EBSD 에 의해 측정되는, 피복 절삭 공구.

청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 제 2 $Ti_xC_yN_{1-y}$ 코팅 층의 전체 섬유 집합조직은 집합조직 계수 TC (1 1 1) > 3.0, 바람직하게는 TC (1 1 1) > 3.75 를 특징으로 하는, 피복 절삭 공구.

청구항 7

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서,

제 1 $Ti_{1-u}Al_uC_vN_w$ 코팅 층의 결정 및 상기 제 2 $Ti_xC_yN_{1-y}$ 코팅 층의 결정은 동형 결정 구조, 바람직하게는 면심 입방 (fcc) 결정 구조를 갖는, 피복 절삭 공구.

청구항 8

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 다층 내마모성 코팅은 상기 기재 표면과 제 1 $Ti_{1-u}Al_uC_vN_w$ 코팅 층 사이에 적어도 하나의 추가 내화성 층을 포함하고,

상기 적어도 하나의 추가 내화성 층은, Ti, Al, Zr, V 및 Hf 중의 하나 이상의 탄화물, 질화물, 탄질화물, 산탄질화물 및 붕소탄질화물 (borocarbonitrides) 또는 이들의 조합으로부터 선택되고, 화학 기상 증착 (CVD) 또는 중온 화학 기상 증착 (MT-CVD) 에 의해 증착되고, 바람직하게는 상기 적어도 하나의 추가 내화성 층은 TiN 층을 포함하거나 TiN 층으로 구성되는, 피복 절삭 공구.

청구항 9

제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 제 1 코팅 층은 티타늄 알루미늄 질화물 또는 탄질화물 $Ti_{1-u}Al_uC_vN_w$ 로 구성되고, 여기서 0.6 ≤ u ≤ 1.0, 0 ≤ v ≤ 0.1 및 0.7 ≤ w ≤ 1.15, 바람직하게는 0.8 ≤ u ≤ 1.0, 0 ≤ v ≤ 0.05 및 0.7 ≤ w ≤ 1.15 인, 피복 절삭 공구.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 티타늄 알루미늄 질화물 또는 탄질화물의 적어도 하나의 코팅 층 및 티타늄 탄질화물의 적어도 하나의 코팅 층을 구비하는 다층 내마모성 코팅을 포함하는 피복 절삭 공구에 관한 것으로서, 상기 피복 절삭 공구는 단속적 절삭에서의 향상된 내마모성, 특히 열균열 (thermal cracking) 에 대해 향상된 저항성을 갖는다.

배 경 기 술

[0002] 칩 형성 금속 기계가공용 절삭 공구는 절삭성 및 내마모성을 향상시키기 위해 보통 단층 또는 다층 경질 코팅으로 코팅된, 초경합금, 서멧, 세라믹, 강 또는 입방정 붕소 질화물의 기재 보디 (substrate body) 로 구성된다.

경질 코팅은 다결정 단일-금속 또는 다-금속 경질 상으로 구성된다. 단일-금속 경질 상의 예는 TiN, TiC, TiCN 및 Al_2O_3 이다. 다-금속 경질 상의 예로는 TiAlN 및 TiAlCN 이 있다. 경질 상 코팅 층은 CVD 또는 PVD 방법에 의해 기재 상에 증착된다.

[0003] CVD 또는 PVD 방법에 의해 증착된 다결정 경질 상 코팅은 섬유 집합조직 (fiber texture) 이라고도 불리는 강한

우선 결정학적 배향으로 성장될 수 있다. 피복 절삭 공구의 절삭의 절삭 성능 및 내마모성을 향상시키기 위한 최근의 개발에서, CVD 및 PVD 코팅은 상이한 우선 결정학적 배향, 즉 섬유 집합조직으로 성장되어 왔으며, 각 섬유 집합조직은 코팅 재료의 이방성 특성으로 인해 상이한 절삭 작업에서 양호한 성능을 나타낼 수 있다.

일례가 기재 표면에 대해 평행하게 우선 배향된 결정학적 평면 {0 0 1} 을 갖는 석삭 작업에서의 고(highly) {0 0 1} 텍스처드 α-Al_2O_3 코팅의 사용이다.

[0004] US 7,767,320 은 CVD 에 의해 증착되고 면심 입방 (fcc) $Ti_{1-x}Al_xN$ 층 (여기서, $0.75 < x < 0.93$) 을 포함하는 경질 코팅 및 그 제조 방법을 개시한다.

[0005] US 8,257,841 은 기재 표면에 직접 증착된 TiN, TiCN 또는 TiC 의 층 및 그 다음의, 상 구배 (phase gradient) 를 갖는 접착층과 후속 TiAlN 층을 포함하며 CVD 에 의해 증착된 경질 코팅을 개시한다. TiAlN 층은 기재 표면에 대해 평행하게 우선 배향된 결정학적 {2 0 0} 평면을 갖는 섬유 집합조직을 갖는다.

[0006] WO 2009/112116 은 높은 함량의 Al 및 면심 입방 (fcc) 결정 격자를 가지며 CVD 에 의해 TiCN 또는 Al_2O_3 층 위에 증착된 TiAlN, TiAlC 또는 TiAlCN 의 경질 코팅들을 개시한다. 코팅들이 우선 결정학적 배향을 갖는지 여부는 개시되지 않는다. WO 2009/112117 은 층의 경도를 증가시키기 위해 (Ti, Me)Al(C,N) 층 (Me = Zr 또는 Hf) 을 포함하는 경질 코팅들을 개시한다. WO 2009/112115 A1 은 TiAlN, TiAlC 또는 TiAlCN 층 위에 외부 Al_2O_3 층을 포함하는 경질 코팅을 갖는 보디를 교시한다.

[0007] 절삭 공구의 내마모성을 증가시키기 위해 가장 흔하게 사용되는 CVD 코팅이 중온 CVD (MT-CVD) 에 의해 증착된 α-Al_2O_3 코팅 및 TiCN 코팅이다.

[0008] Bartsch 등은 1000 ℃ 이상의 증착 온도에서 전구체로서 방향족 탄화수소를 사용함으로써 기재 표면에 대해 평행하게 우선 배향된 결정학적 평면 {1 1 1} 을 갖는 TiC 코팅을 획득하였다. 이 코팅은 주철의 선삭에 있어서 기재 표면에 대해 평행하게 우선 배향된 결정학적 평면 {1 0 0} 을 갖는 TiC 코팅에 비해 우수한 내마모성을 제공하였다 (K. Bartsch 등, Advances in Inorganic Films and Coatings (1995), 11-18).

[0009] TiCN 코팅의 경우, 고온 CVD (HT-CVD) 프로세스와는 대조적으로 중온 CVD (MT-CVD) 프로세스에 의해 생성되는 코팅으로 양호한 내마모성, 특히 플랭크 마모에 대한 저항성이 획득될 수 있다고 알려져 있다. MT-CVD 프로세스는 675 - 950 ℃ 의 온도 범위에서 행해지고, 금속 절삭에 유리하다고 생각되는 주상 미세조직을 갖는 이른바 MT-TiCN 코팅을 얻기 위해 니트릴 화합물, 가장 흔하게는 아세토니트릴을 이용한다. MT-TiCN 코팅은 상이한 결정학적 섬유 집합조직들을 갖는다고 보고되어 있다.

[0010] Larsson 및 Ruppi (Thin Solid Films 402 (2002) 203-210) 는, 주상 조직을 갖는 {211} 텍스처드 MT-TiCN 코팅과, 등축 입자를 갖는 미세조직을 나타내며 고온 CVD (HT-CVD) 에 의해 증착된 언텍스처드 TiCN 코팅의 금속 절삭 특성을 비교한다. MT-TiCN 코팅은 HT-TiCN 코팅보다 더 양호한 내칩핑성을 갖지만, 크레이터 마모에 대해 더 낮은 저항성을 갖는다.

[0011] US 6,756,111 은 {110}, {311}, {331} 또는 {211} 섬유 집합조직 중의 임의의 하나를 갖는 외부 MT-TiCN 층을 구비하는 다층 코팅을 개시한다.

[0012] US 8,012,535 는 가스 상에의 단환식 탄화수소, 예컨대 벤젠의 첨가와 함께 880-970 ℃ 의 온도 범위에서 획득되는 MT-TiCN 코팅을 개시하고, 얻어지는 코팅은 {221}, {331} 또는 {110} 섬유 집합조직을 갖는다.

[0013] US 7,348,051 은 기재 표면에 대해 평행하게 우선 배향된 결정학적 평면 {1 1 2} 로 우선 결정학적 배향을 갖는 또는 EBSD 로 결정하였을 때 그로부터 10 도 미만의 편향을 갖는 MT-TiCN 코팅을 개시한다.

[0014] EP 2 604 720 A1 은 0.05 ㎛ 내지 0.4 ㎛ 의 평균 입자 폭 및 0.50 내지 0.65 의 탄소 함량 (C/(C+N)) 을 갖는 주상 미립자 MT-TiCN 코팅 층을 구비하는 공구를 개시한다. 주상 MT-TiCN 층은 상당한 {311} 섬유 집합조직 성분을 갖는 강한 {211} 섬유 집합조직을 갖고, 쌍정 주상 입자를 포함한다.

[0015] TiCN CVD 코팅에서의 쌍정 형성은 잘 알려진 현상이다. CSL (coincidence site lattice) 포멀리즘을 이용하면, 쌍정은 Σ3 입계로서 설명될 수 있고, TiCN CVD 코팅에서의 높은 쌍정 형성은 ΣN-타입의 입계들의 합계 중의 Σ3 입계의 높은 상대 길이와 서로 관련된다.

[0016] EP 1 626 105 A1 은 종래의 코팅에서 발견되는 30% 이하의 ∑3 입계에 대조적으로 60% 내지 80% 의 범위의 ∑N 에 대한 ∑3 의 격자점들의 비 (여기서, $N = 2n+1$, $1 \leq n \leq 14$) 로서 규정되는 ∑3 입계의 높은 상대 길이를

갖는 두께 3 ㎛ 내지 20 ㎛ 의 TiCN 층을 개시한다.

[0017] EP 1 897 970 은 탄소 함량 (C/(C+N)) 이 0.7 내지 0.9 이고 표면에 평행한 평균 입자 크기 (입자 폭) 가 0.05 ㎛ 내지 0.5 ㎛ 인 주상 TiCN 층을 포함하는 피복 절삭 공구를 개시한다. {4 2 2} 결정학적 평면에 할당된 XRD 피크는 0.40° 내지 0.60° 의 반치폭을 가지며, 바람직하게는 가장 높은 강도를 갖는 피크이다.

[0018] WO 2012/126030 는 세장형 결정을 갖는 TiCN 층에 증착된 $Al_xTi_{1-x}N$ 층을 포함하는 다층 코팅을 갖는 보디를 개시한다. $Al_xTi_{1-x}N$ 층의 대부분이 입방정 결정 조직을 갖지만, 30 몰% 이하의 육방정 상 AlN 을 포함한다. 코팅 시스템이 PVD $Al_xTi_{1-x}N$ 코팅에 비해 향상된 내마모성을 나타내는 것으로 설명된다.

[0019] 일반적으로, 주철 및 강의 밀링을 위해, CVD 피복 초경합금 그레이드의 사용이 특히 높은 절삭 속도를 이용하는 적용에 있어 PVD 피복 그레이드보다 선호된다.

[0020] 전형적인 CVD 피복 밀링 공구는 기재 표면 상의 얇은 TiN 접착층, 내부 MT-TiCN 층 및 주된 내마모성 층으로서의 최외각 α-Al_2O_3 층을 포함하는 다층 코팅을 갖는다. CVD 피복 절삭 공구는 높은 절삭 속도에서 양호한 내마모성을 제공하지만, 단속적인 절삭에서 발생하는 열-기계적 충격에 대한 저항성은 여전히 제한적이다. 그러므로, 밀링 공구의 전형적인 마모 메커니즘은 주 절삭날에 각각 열균열 또는 빗살형 균열의 발생이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0021] 본 발명의 목적은 단속적 절삭에서 향상된 내마모성, 특히 종래 기술에 비해 열균열에 대한 향상된 저항성을 갖는 피복 절삭 공구를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0022] 본 발명은, 초경합금, 서멧, 세라믹, 강 또는 입방정 붕소 질화물의 기재, 및 5 내지 25 ㎛ 의 총 코팅 두께를 가지며 화학 기상 증착 (CVD) 또는 중온 화학 기상 증착 (MT-CVD) 에 의해 증착된 적어도 2 개의 내화성 코팅 층들을 포함하는 다층 내마모성 코팅으로 이루어지는 피복 절삭 공구로서,

[0023] 상기 적어도 2 개의 내화성 코팅 층들은 서로의 위에 증착된 제 1 코팅 층 및 제 2 코팅 층을 포함하고,

[0024] 상기 제 1 코팅 층은 티타늄 알루미늄 질화물 또는 탄질화물 $Ti_{1-u}Al_uC_vN_w$ 로 구성되고, $0.2 \leq u \leq 1.0$, $0 \leq v \leq 0.25$ 및 $0.7 \leq w \leq 1.15$ 이고, 600 ℃ 내지 900 ℃ 의 반응 온도에서 CVD 에 의해 증착되며,

[0025] 상기 제 2 코팅 층은 티타늄 탄질화물 $Ti_xC_yN_{1-y}$ 로 구성되고, $0.85 \leq x \leq 1.1$ 및 $0.4 \leq y \leq 0.85$ 이고, 600 ℃ 내지 900 ℃ 반응 온도에서 MT-CVD 에 의해 상기 제 1 코팅 층 위에 증착되고,

[0026] 제 2 $Ti_xC_yN_{1-y}$ 코팅 층은 주상 입자 모폴로지를 갖고, 상기 제 2 $Ti_xC_yN_{1-y}$ 코팅 층의 전체 섬유 집합조직은 집합조직 계수 (texture coefficient) TC (1 1 1) > 2 를 특징으로 하고, 상기 TC (1 1 1) 은

[0027] $$TC(111) = \frac{I(111)}{I_0(111)}\left[\frac{1}{n}\sum_{n=1}^{n}\frac{I(hkl)}{I_0(hkl)}\right]^{-1}$$

[0028] 로서 정의되고,

[0029] (h k l) = (hkl) 반사의 측정된 강도,

[0030] I_0 (h k l) = JCPDF-카드 번호 42-1489 에 따른 표준 분말 회절 데이터의 표준 강도,

[0031] n = 계산에 사용된 반사의 수이며, 사용된 (hkl) 반사는 (1 1 1), (2 0 0), (2 2 0) 및 (3 1 1) 인, 피복 절삭 공구를 제공한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0032] 놀랍게도, 본 발명의 피복 절삭 공구는 종래 기술에 비해 단속적 절단에서 향상된 내마모성을 나타내고 특히 열균열에 대한 향상된 저항성을 나타낸다는 것이 발견되었다. 본 명세서에서 사용되는 용어 "절삭 공구" 는

교체가능한 절삭 공구 인서트, 인덱서블 절삭 공구 인서트, 및 솔리드 절삭 공구를 포함한다.

[0033] 본 발명은 티타늄 알루미늄 질화물 또는 탄질화물의 제 1 CVD 코팅 층, 그 다음의, 티타늄 탄질화물 ($Ti_xC_yN_{1-y}$)의 제 2 MT-CVD 코팅 층을 포함하는 신규 다층 내마모성 코팅 구조를 조합하며, 제 2 $Ti_xC_yN_{1-y}$ 층은, 기하학적으로 동등한 결정학적 평면 {1 1 1} 이 기재에 대해 평행하게 우선 배향되는 것으로 밝혀지는 (본 명세서에서 집합조직 계수 TC (1 1 1) 로서 표현됨) 특히 바람직한 섬유 집합조직을 갖는다.

[0034] 본 발명의 가장 바람직한 실시형태에 따르면, 제 1 코팅 층 및 제 2 코팅 층은 직접 서로의 위에, 즉 어떠한 중간층 없이 증착된다. 그렇지만, 본 발명의 범위는 에피택시 및 층 시퀀스의 나머지 특성이 얇은 동형 중간층에 의해 실질적으로 변경되지 않는다면, 제 1 코팅 층과 제 2 코팅 층 사이에 존재하는 얇은 동형 중간층을 포함하는 실시형태도 또한 포함한다. 일례로, 중간층은 5 내지 30 ㎚ 의 얇은 TiN 또는 TiC 층일 수 있다.

[0035] 종래 기술에서, 티타늄 탄질화물의 코팅층뿐만 아니라 티타늄 알루미늄 질화물 또는 탄질화물의 코팅 층 쌍방을 포함하는 CVD 코팅이 알려져 있는데, 그러한 조합에도 불구하고, 서로 직접 접촉하는 그러한 코팅 층들은 매우 빈번하게 발견되지 않는다. 그러나, 종래 기술은 단지, 티타늄 탄질화물의 코팅 층과 그 다음의, 티타늄 알루미늄 질화물 또는 탄질화물의 코팅 층을 갖는 코팅 시퀀스만을 개시한다. 티타늄 알루미늄 질화물 또는 탄질화물 코팅이 티타늄 탄질화물 코팅보다 우수한 산화 저항성을 갖는 것으로 알려져 있으므로, 외부 층으로서 알루미늄-함유 층을 갖는 코팅 시퀀스가 유리하다고 생각된다. 종래 기술에는, 티타늄 알루미늄 질화물 또는 탄질화물의 CVD 코팅 층과 그 다음의 티타늄 탄질화물의 MT-CVD 코팅 층을 갖는 본 발명에 따른 반대되는 코팅 시퀀스의 개시가 없다. 그리고, 대부분의 종래 티타늄 탄질화물 코팅 층은 각각 본 발명의 제 2 $Ti_xC_yN_{1-y}$ 층 이외의 바람직한 성장 배향 또는 섬유 집합조직을 갖는다. 따라서, 종래 기술에 개시가 없으며, TC (1 1 1) 로 표현되는 제 2 $Ti_xC_yN_{1-y}$ 층의 바람직한 성장 배향과 조합된 그러한 코팅 시퀀스가 단속적 절삭에 있어 내마모성 측면에서 우수한 특성을 가지며 열균열에 대한 향상된 저항성을 가질 수 있다는 것이 매우 놀라웠다.

[0036] 본 발명의 피복 절삭 공구의 바람직한 실시형태에서, 제 2 $Ti_xC_yN_{1-y}$ 코팅 층은 두께 (L) 와 평균 입자 직경 (W) 을 갖고, 비 $L/W < 8$, 바람직하게는 $L/W < 5$ 이다.

[0037] 놀랍게도, 제 2 $Ti_xC_yN_{1-y}$ 코팅 층의 평균 입자 직경에 대한 층 두께의 비 (L/W) 가 8 미만이면, 절삭, 특히 밀링 작업에서의 내마모성이 평균 입자 직경에 대한 층 두께의 비가 더 큰 종래 기술의 $Ti_xC_yN_{1-y}$ 코팅 층을 갖는 코팅보다 현저하게 향상된다는 것이 밝혀졌다. 본 발명에 따른 낮은 L/W 비는 제 1 $Ti_{1-u}Al_uC_vN_w$ 코팅 층 바로 위에, 아래의 작업 예로서 주어지는 것처럼 MT-TiCN 에 대한 전형적인 성장 조건을 적용함으로써 획득된다. 놀랍게도, 제 2 $Ti_xC_yN_{1-y}$ 코팅 층에서의 입계의 성장 방향은 통상적인 코팅에 대해 변경되고, 따라서 입자 확대를 초래하여 L/W 비가 더 작은 입자의 형성을 초래한다. 종래 기술에 따른 코팅 계획에 동일한 성장 조건의 적용은 입계 성장 방향이 표면 법선을 향해 더 엄격하게 지향되게 하고, 따라서 8 초과의 L/W 비를 갖는 더 좁은 주상 입자가 획득된다.

[0038] 본 발명의 피복 절삭 공구의 다른 바람직한 실시형태에서, 제 2 $Ti_xC_yN_{1-y}$ 코팅 층의 입자는 0.4 ㎛ 이상, 바람직하게는 0.7 ㎛ 이상, 더 바람직하게는 1.1 ㎛ 이상의 평균 입자 직경 (W) 을 갖는다.

[0039] 놀랍게도, 제 2 $Ti_xC_yN_{1-y}$ 코팅 층의 입자의 평균 입자 직경 (W) 이 0.4 ㎛ 이상이면, 절삭, 특히 밀링 작업에서의 내마모성이 더 작은 입자 직경의 입자를 갖는 종래 기술의 $Ti_xC_yN_{1-y}$ 코팅 층을 갖는 코팅보다 현저하게 향상된다는 것이 밝혀졌다. 이러한 놀라운 효과는 종래 기술의 코팅에 비해 본 발명에 따른 $Ti_xC_yN_{1-y}$ 코팅 층에서 발견되는 표면적당 더 작은 개수의 입계와 관계가 있을 수도 있다. 분명히, $Ti_xC_yN_{1-y}$ 코팅 층에서, 마모 및 파괴는 기계적 약함 및/또는 작업편 재료로부터 코팅으로의 원소의 확산으로 인해 절삭 작업 동안에 입계에서 개시된다. 3.5 ㎛ 초과의 제 2 $Ti_xC_yN_{1-y}$ 코팅 층의 두께에서, 본 발명에 따른 코팅 프로세스는 0.7 ㎛ 이상의 입자 직경을 생성한다. 금속 절삭에서 훨씬 더 양호한 특성을 갖는 것으로 밝혀진 1.1 ㎛ 이상의 평균 직경을 갖는 더 넓은 입자의 성장에 더 느린 증착 속도가 유리하다고 관찰되었다.

[0040] 본 발명의 피복 절삭 공구의 다른 바람직한 실시형태에서, 제 1 $Ti_{1-u}Al_uC_vN_w$ 코팅 층은 주상 입자 모폴로지를 갖고, 제 1 $Ti_{1-u}Al_uC_vN_w$ 코팅 층의 전체 섬유 집합조직은, X선 회절 (XRD) 극점도 측정 또는 EBSD 측정에 의해 결정되는 {1 1 1} 결정학적 평면으로부터의 최대 회절 강도가 법선으로부터 샘플 기재 표면까지의 경사각 $\alpha = \pm$

20°, 바람직하게는 α = ±10°, 더 바람직하게는 α = ±5°, 보다 더 바람직하게는 α = ±1° 내에서 일어나는 것을 특징으로 한다.

[0041] 20° 초과의 법선으로부터 샘플 기재 표면까지의 제 1 $Ti_{1-u}Al_uC_vN_w$ 코팅 층의 {1 1 1} 결정학적 평면으로부터의 최대 회절 강도의 경사각에서, 제 2 $Ti_xC_yN_{1-y}$ 코팅 층은 덜 확연한 주상 미세조직, 및 높은 상대량의 ∑3 경계를 갖는 바람직하지 않은 입계 배향을 갖는 것으로 밝혀졌다. 더욱이, CVD 에 의해 증착된, {1 1 1} 결정학적 집합조직을 갖는 $Ti_{1-u}Al_uC_vN_w$ 코팅은 다른 집합조직을 갖는 $Ti_{1-u}Al_uC_vN_w$ 코팅에 비해 우수한 내마모성을 나타낸다. 그러므로, 절삭 공구의 전체 성능에 대한 제 1 $Ti_{1-u}Al_uC_vN_w$ 코팅 층의 내마모성의 기여를 고려하면, {1 1 1} 결정학적 평면으로부터의 최대 회절 강도가 20° 초과의 법선으로부터 표면까지의 경사각 내에서 일어나면, 내마모성이 불충분하고, α = ±20° 의 경사각 내에서는 양호하고, α = ±10° 의 경사각 내에서는 우수하고, α = ±5° 의 경사각 내에서는 탁월하고, α = ±1° 의 경사각 내에서는 최적일 것이다.

[0042] 본 발명의 피복 절삭 공구의 다른 바람직한 실시형태에서, 제 2 $Ti_xC_yN_{1-y}$ 코팅 층에서의 ∑3-타입 입계의 길이가 ∑N-타입의 입계 (여기서 N = 2n+1, 1 ≤ n ≤ 28, (=∑3-49-타입 입계)) 의 합계의 총 길이의 60% 미만, 바람직하게는 40% 미만, 더 바람직하게는 30% 미만이고, 입계 특징 분포는 EBSD 에 의해 측정된다.

[0043] 높은 상대량의 ∑3 입계를 갖는 $Ti_xC_yN_{1-y}$ 코팅이 우수한 내마모성을 갖는다고 문헌에 설명되어 있지만, 이러한 보고는 하부 코팅 층으로서 $Ti_xC_yN_{1-y}$ 및 보통 알루미나의 상부 기능층을 갖는 코팅 층 계획에 제한된다. 이제 놀랍게도 본 발명의 발명자들에 의해, 제 2 코팅 층으로서 $Ti_xC_yN_{1-y}$ 을 갖는 본 발명에 따른 코팅 아키텍처 내에서, 비교적 낮은 분율의 ∑3 입계 길이를 갖는 $Ti_xC_yN_{1-y}$ 가 우수한 결과를 나타냈음이 밝혀졌다. 아직 메커니즘이 이해되지는 않았지만, 본 발명자들은 본 발명에 따라 생성된 코팅이 총 ∑3-49 입계 길이의 60% 미만의 ∑3 입계 길이를 갖는다는 것을 밝혀냈다. 60% 초과의 ∑3 길이 분율을 갖는 코팅은 열균열에 대한 불량한 저항성을 나타낼 것이다. 더욱이, 본 발명자들은 40% 미만의 ∑3 길이 분율을 갖는 코팅이 우수한 마모 거동을 보이고, 30% 미만의 ∑3 길이 분율을 갖는 코팅이 훨씬 적은 열균열을 보이는 것을 발견하였다.

[0044] 본 발명의 피복 절삭 공구의 다른 바람직한 실시형태에서, 제 2 $Ti_xC_yN_{1-y}$ 코팅 층의 전체 섬유 집합조직은 집합조직 계수 TC (1 1 1) > 3.0, 바람직하게는 TC (1 1 1) > 3.75 를 특징으로 한다.

[0045] 3 초과의 TC (1 1 1) 를 갖는 $Ti_xC_yN_{1-y}$ 코팅 층의 경우, 공구는 밀링에서 훨씬 적은 열균열을 나타내었고, 게다가 절삭날로부터 코팅의 더 적은 박리를 또한 나타내었다. $Ti_xC_yN_{1-y}$ 코팅 층이 3.75 초과의 훨씬 더 높은 집합조직 계수 TC (1 1 1) 를 갖는 경우, 훨씬 적은 박리 및 열균열이 관찰된다.

[0046] 본 발명의 피복 절삭 공구의 다른 바람직한 실시형태에서, 제 1 $Ti_{1-u}Al_uC_vN_w$ 코팅 층의 결정 및 제 2 $Ti_xC_yN_{1-y}$ 코팅 층의 결정은 동형 결정 구조, 바람직하게는 면심 입방 (fcc) 결정 구조를 를 갖는다.

[0047] 육방정 AlN 을 포함하는 $Ti_{1-u}Al_uC_vN_w$ 복합재료 코팅 층과 같은 비동형 구조를 갖는 제 1 층에서 성장된 제 2 $Ti_xC_yN_{1-y}$ 코팅 층을 갖는 코팅에 비해, 쌍방의 코팅 층들에서 동형 fcc 결정 구조를 갖는 코팅은 제 1 코팅 층에서의 제 2 코팅 층의 더 양호한 접착을 보여준다.

[0048] 본 발명의 피복 절삭 공구의 다른 바람직한 실시형태에서, 다층 내마모성 코팅은 기재 표면과 제 1 $Ti_{1-u}Al_uC_vN_w$ 코팅 층 사이에 적어도 하나의 추가 내화성 층을 포함하고, 그러한 적어도 하나의 추가 내화성 층은 Ti, Al, Zr, V 및 Hf 중의 하나 이상의 탄화물, 질화물, 탄질화물, 산탄질화물 및 붕소탄질화물 (borocarbonitrides) 또는 이들의 조합으로부터 선택되고, 화학 기상 증착 (CVD) 또는 중온 화학 기상 증착 (MT-CVD) 에 의해 증착되고, 바람직하게는 적어도 하나의 추가 내화성 층은 TiN 층을 포함하거나 TiN 층으로 구성된다.

[0049] 기재 표면 바로 위에 두께 약 0.3 내지 1.5 ㎛ 의 CVD TiN 접착층, 그 다음으로 제 1 $Ti_{1-u}Al_uC_vN_w$ 코팅 층 및 제 2 $Ti_xC_yN_{1-y}$ 코팅 층을 도포하는 것이 특히 바람직하다.

[0050] 본 발명의 피복 절삭 공구의 다른 바람직한 실시형태에서, 제 1 코팅 층은 티타늄 알루미늄 질화물 또는 탄질화물 $Ti_{1-u}Al_uC_vN_w$ 로 구성되고, 여기서 0.6 ≤ u ≤ 1.0, 0 ≤ v ≤ 0.1 및 0.7 ≤ w ≤ 1.15, 바람직하게는 0.8 ≤ u ≤ 1.0, 0 ≤ v ≤ 0.05 및 0.7 ≤ w ≤ 1.15 이다.

[0051] $u \geq 0.6$ 의 알루미늄 함량에서 제 2 $Ti_xC_yN_{1-y}$ 코팅 층의 더욱 현저한 (111) 우선 배향이 획득된다는 것이 발견되었다. $v > 0$ 인 티타늄 알루미늄 탄질화물 코팅 층이 순전히 복합 조직 내에 비정질 상태에서 탄소를 함유하기에 바람직하거나, 또는 fcc-$Ti_{1-u}Al_uC_vN_w$ 의 성분으로서 탄소를 바람직하게 함유한다. $v > 0.1$ 의 탄소 함량에서, 탄소가 코팅의 기계적 약화를 초래하는 그래파이트로서 형성될 위험이 있고, $y > 0.05$ 의 탄소 함량에서, 탄소는 fcc-$Ti_{1-u}Al_uC_vN_w$ 에 완전히 혼입되지 않을 수도 있지만, 코팅은 비정질 탄소를 함유하는 복합 조직을 가질 수도 있고, 이는 코팅의 감소된 인성 거동을 초래할 수도 있다.

[0052] **정의 및 방법**

[0053] 섬유 집합조직 및 집합조직 계수 TC

[0054] 본원에서 사용되는 것처럼 그리고 증착에 의해 생성되는 박막과 관련하여 일반적으로 사용되는 것처럼, 용어 "섬유 집합조직" 은 불규칙 배향으로부터 성장 입자의 배향을 구별한다. 박막과 코팅에서 일반적으로 3 가지 타입의 집합조직이 구별된다: (i) 입자가 우선 배향을 갖지 않는, 랜덤 집합조직; (ii) 한 세트의 기하학적으로 동등한 결정학적 평면 {h k l} 이 기재에 대해 평행하게 우선 배향되었다고 밝혀지는 한편 이 평면에 수직한 섬유 축 주위의 입자의 회전 자유도가 존재하여서 기재에 대해 수직으로 우선 배향되도록 코팅 중의 입자가 배향되는, 섬유 집합조직, 및 (iii) 면내 정렬이 기재에 대해 입자의 3 축 전부를 고정시키는, 단결정 기재에서의 에피택셜 정렬 (또는 면내 집합조직).

[0055] 결정의 결정학적 평면은 밀러 지수 h, k, l 에 의해 규정된다. 바람직한 성장, 즉 한 세트의 기하학적으로 동등한 결정학적 평면 {h k l} 이 기재에 대해 평행하게 우선 배향되었다고 밝혀졌음을 표현하는 수단은, 각 샘플에서 측정되는 규정된 세트의 XRD 반사에 기초하여 하리스 식 (Harris formula) 을 이용하여 계산된 집합조직 계수 TC (h k l) 이다. XRD 반사의 강도는 재료의 분말에서와 같이 랜덤 배향을 갖는 동일한 재료, 예컨대 TiCN 의 XRD 반사 강도를 나타내는 JCPDF-카드를 이용하여 표준화된다. 결정질 재료의 층의 집합조직 계수 TC (h k l) > 1 은, 결정질 재료의 입자가 집합조직 계수 TC 를 결정하기 위해 하리스 식에서 사용되는 적어도 XRD 반사에 비해 랜덤 분포에서보다 더 빈번하게 기재 표면에 대해 평행한 {h k l} 결정학적 평면을 갖도록 배향된다는 것을 의미한다.

[0056] X선 회절 (XRD) 측정

[0057] X선 회절 측정은 CuKα-방사선을 이용하여 GE Sensing and Inspection Technologies 의 XRD3003 PTS 회절계에서 행해졌다. X선 튜브는 40 kV 및 40 mA 에서 초점에 작동시켰다. 고정 크기의 측정 개구를 갖는 폴리카필러리 조준 렌즈를 이용한 평행 빔 옵틱을 제 1 측에 사용하여, 샘플의 피복면 이상의 X선 빔의 스필 오버가 방지되도록 샘플의 조사 영역이 규정되었다. 제 2 측에는, 0.4° 의 발산을 갖는 Softer 슬릿 및 두께 25 ㎛ 의 NiKβ 필터가 사용되었다. 0.04° 의 증분 및 1 초 카운팅 시간으로 $20° < 2\Theta < 100°$ 의 각도 범위 내의 대칭적인 Θ-2Θ 스캔을 행하였다. XRD 미가공 데이터 (raw data) 에서, 벌크 재료에서의 자연 침투에 대한 제한된 층 두께를 고려하여 박막 흡수에 대한 강도 보정이 모든 샘플에 적용되었다. 또한, TC 들이 계산되는 MT-TiCN 층 위에 추가적인 층이 증착된 샘플에 흡수 보정이 적용되었다. 다음 식을 참조한다:

[0058] $$I_{corr}^{TF} = \frac{I_0}{1 - exp(-2\mu S/\sin\theta)}$$

[0059] $$I_{corr}^{Abs} = \frac{I_0}{exp(-2\mu S/\sin\theta)}$$

[0060] 상기 식들에서, S 는 각각 분석될 TC 를 포함하는 층의 두께 또는 흡수성 상부 층의 두께이다. 마지막으로, $K\alpha_2$ 스트리핑 (Rachinger 법), 배경 제거, 및 5 측정점을 갖는 파라볼릭 피크핏 (parabolic peakfit) 을 적용하였다. MT-TiCN 층의 집합조직 계수 TC 의 계산을 위해, Harris 에 의해 제안된 포멀리즘 [Harris, G. B., Philosophical Magazine Series 7, 43/336, 1952, pp. 113-123] 을 적용하였다. 여기서, 보정된 순 피크 강도 I_{corr} 가 PDF-카드 42-1489 로부터 취한 상대 강도 I_{pdf} 에 상호 관련된다.

[0061] $$TC^{(hkl)} = \frac{I_{corr}^{(hkl)}}{I_{pdf}^{(hkl)}} \cdot \left(\frac{1}{n} \cdot \sum_{1}^{n} \frac{I_{corr}^{(hkl)}}{I_{pdf}^{(hkl)}} \right)^{-1}$$

[0062] 주사 전자 현미경 (SEM) 을 위한 샘플 준비

[0063] 인서트들을 단면으로 절단하고, 홀더에 장착한 후, 다음과 같이 처리하였다:

[0064] 1. 6 분 동안 물 및 Struers Piano220 디스크를 사용한 그라인딩

[0065] 2. 3 분 동안 9 ㎛ MD-Largo Diamond 서스펜션을 사용한 연마

[0066] 3. 3:40 분 동안 3 ㎛ MD-Dac Diamond 서스펜션을 사용한 연마

[0067] 4. 2 분 동안 1 ㎛ MD-Nap Diamond 서스펜션을 사용한 연마

[0068] 5. 적어도 12 분 동안 OP-S 콜로이드성 실리카 서스펜션을 사용한 연마/에칭 (콜로이드성 실리카의 평균 입자 크기 = 0.04 ㎛)

[0069] 시편들은 SEM 조사 전에 초음파적으로 세정되었다.

[0070] CVD 코팅

[0071] CVD 코팅은 1250 ㎜ 높이 및 325 ㎜ 직경을 갖는, Bernex BPX 325S 타입의 반경방향 유동 반응기에서 준비되었다.

[0072] EBSD 및 ∑-타입 입계

[0073] 입계는 재료 특성, 예컨대 입자 성장, 크리프, 확산, 전기적, 광학적 그리고 마지막으로 기계적 특성에 상당한 영향을 갖는다. 고려되는 중요한 특성은 예컨대 재료의 입계 밀도, 계면의 화학적 조성 및 결정학적 집합조직, 즉 입계 평면 배향 및 입자 미스오리엔테이션 (grain misorientation) 이다. 이로써, CSL 입계가 중요한 역할을 한다. CSL 입계는 다중 인덱스 ∑ 를 특징으로 하며, 이는 입계에서 만나는 두 입자들의 결정 격자 위치 밀도와 결정 격자들을 겹치는 때에 일치하는 위치들의 밀도 사이의 비로서 규정된다. 더 간단한 구조의 경우, 낮은 Σ 값을 갖는 입계가 낮은 계면 에너지 및 특별한 특성을 갖는 경향이 있음이 일반적으로 인정된다. 따라서, 특별한 입계의 비율 및 CSL 모델로부터 추론된 입자 미스오리엔테이션의 분포의 제어가 세라믹의 특성과 이러한 특성을 향상시키는 방법에 중요하다고 생각될 수 있다.

[0074] 최근, 전자 후방산란 회절 (EBSD) 로 알려진 주사 전자 현미경(SEM)-기반 기술이 등장하여 세라믹 재료의 입계를 연구하는데 사용되고 있다. EBSD 기술은 후방산란 전자에 의해 생성된 Kikuchi-타입 회절 패턴의 자동 분석에 기초한다. 상기 방법의 리뷰가 D.J. Prior, A.P. Boyle, F. Brenker, M.C. Cheadle, A. Day, G. Lopez, L. Peruzzo, G.J. Potts, S.M. Reddy, R. Spiess, N.E. Timms, P.W. Trimby, J. Wheeler, L. Zetterstrom 의 'The application of electron backscatter diffraction and orientation contrast imaging in the SEM to textural problems in rocks, Am. Mineral. 84 (1999) 1741-1759' 에 의해 제공된다. 연구되는 재료의 각 입자의 경우, 결정학적 배향은 대응 회절 패턴의 인덱싱 후에 결정된다. 상용 소프트웨어를 사용하면, EBSD 를 사용하여 집합수단 분석뿐만 아니라 GBCD (입계 특징 분포; grain boundary character distribution) 결정을 비교적 간단하게 만들 수 있다. 계면에 EBSD 를 적용하면, 입계의 미스오리엔테이션이 많은 샘플 포퓰레이션의 경계에 대해 특징지어질 수 있다. 전형적으로, 미스오리엔테이션 분포는 재료의 프로세싱 조건과 관련되어 있다. 입계 미스오리엔테이션은 Euler 각, 각도/축 쌍, 또는 Rodriquez 벡터와 같은 일반적인 배향 파라미터를 통해 달성된다. CSL 모델은 특성화 공구로서 널리 사용된다. 지난 10 년 동안, GBE (Grain Boundary Engineering) 로서 알려진 연구 영역이 등장하였다. GBE 는 개선된 프로세스 조건을 개발함으로써 입계의 결정학을 향상시키는 것과 그런 식으로 더 양호한 재료를 획득하는 것을 목표로 한다. EBSD 는 경질 코팅의 특성화에 최근 사용되어 왔으며, 참고로 H. Chien, Z. Ban, P. Prichard, Y. Liu, G.S. Rohrer, "Influence of Microstructure on Residual Thermal Stresses in TiC_xN_{1-x} and alpha-Al_2O_3 coatings on WC-Co Tool inserts" (Proceedings of the 17th Plansee Seminar 2009 (Editors: L.S. Sigl, P.

Rodhammer, H. Wildner, Plansee Group, Austria) Vol. 2, HM 42/1-11 을 참조한다.

[0075] EBSD 측정을 위한 샘플의 준비를 위해, 샘플의 코팅 표면은 평균 입자 크기가 각각 3 ㎛ 및 1 ㎛ 인 다이아몬드의 슬러리를 사용하여 후속하여 연마되었다. 그리고 나서, 샘플은 0.04 ㎛ 의 평균 입자 크기를 갖는 콜로이드성 실리카를 사용하여 연마되었다. 마지막 연마 단계는 수동으로 행해졌고, 샘플 품질이 EBSD 맵을 수행할 만큼 충분히 양호할 때까지, 즉 초당 50-100 프레임의 전형적인 스캔 속도에서 평균 신뢰도 지수 (CI) > 0.2 로 EBSD 패턴의 인덱싱이 달성될 때까지 연마 시간은 단계적으로 증가되었다. 정밀한 준비 조건은 개별 샘플 및 장비에 의존할 것이며, 본 기술분야의 통상의 기술자에 의해 용이하게 결정될 수 있다. 연마는 준비 전후에 칼로테 섹션 (calotte sections) dml 측정에 의해 결정하였을 때 외부 MT-$Ti_xC_yN_{1-y}$ 층의 0.5 ㎛ 내지 2 ㎛ 를 전형적으로 제거하므로, 제 2 $Ti_xC_yN_{1-y}$ 코팅 층의 남은 두께는 초기 층 두께의 50% 내지 90% 이었다.

전자 회절 패턴의 정보 깊이는 남은 층 두께에 비해 작다 (수십 나노 미터 정도). 연마된 표면이 평평하고 원래의 코팅 표면에 평행하도록 주의를 기울여야 했다. 마지막으로, 샘플은 EBSD 검사 전에 초음파로 세정되었다.

[0076] 세정 후, 연마된 표면을 EBSD (EDAX Digiview) 가 장착된 SEM (Zeiss Supra 40 VP) 으로 분석하였다. EBSD 데이터는, 충분히 작은 단차 크기를 사용하여, 6각형 그리드를 형성하는 측정점들 상에 집중 전자빔을 위치시킴으로써 연속적으로 수집되었다. 샘플 표면의 법선은 입사 빔에 대해 70° 기울어졌으며, 분석은 15 kV 에서 수행되었다. 고전류 모드가 60 ㎛ 또는 120 ㎛ 개구와 함께 적용되었다. 입자당 25 데이터 포인트 이상의 평균이 획득되는 것을 보장하면서, 측정 전에 획득된 SEM 이미지로부터 대략 추정된 것으로서 평균 입자 폭보다 적어도 5 배 작은 측정 그리드의 단차 크기로 연마된 표면에서 획득이 행해졌다. 입자 크기의 이러한 예비 추정으로부터 EBSD 맵에 의해 덮인 표면적은 적어도 10000 개의 입자를 포함하도록 충분히 넓게 규정되었고, 따라서 집합조직 및 미스오리엔테이션의 평가를 위한 충분한 입자 통계가 보장된다.

[0077] 노이즈 감소를 위해, 입자 크기에 따른 5 또는 10 측정점의 최소 입자 크기 및 입자 공차 각도 5° 인 입자 CI 표준화, 그리고 후속하는 입자 팽창 (grain dilatation) 이 세정 절차로서 적용되었다. 세정 후 맵 중의 입자 수는 모든 경우에 10000 을 훨씬 초과하였다.

[0078] CSL 경계 (∑ 입계) 의 분류를 위해, 사용된 각도 공차 Δ 는 Brandon 기준 $\Delta = K / \sum^{n}$ (K = 15, n = 0.5) 에 해당한다. 따라서, N = 2n+1, 1 ≤ n ≤ 28 인 ∑N-타입의 CSL 경계 (=∑3-49-타입 입계) 의 분율이 결정되었다.

[0079] $Ti_xC_yN_{1-y}$ 코팅 층 두께 L 및 평균 입자 직경 W 의 측정

[0080] 본 발명의 목적을 위해, $Ti_xC_yN_{1-y}$ 코팅 층의 층 두께 L 는 코팅 층의 칼로테 섹션 또는 연마 단면의 광 현미경 또는 전자 현미경 이미지에서 측정되었다. 평균 입자 직경 W 는 위에 주어진 절차 및 정의에 따라 EBSD 측정에 의해 평평한 연마된 샘플에서 획득되었다. 연마 후 남은 층 두께는 초기 층 두께의 50% 내지 90% 이었고, 즉 평균 입자 직경 W 는 초기 층 두께의 50 내지 90% 의 높이에서 측정되었다.

[0081] 본 발명에 따른 $Ti_xC_yN_{1-y}$ 코팅 층의 연마된 단면의 SEM 에서의 검사는 주상 미세조직을 보여주었다. 기본적으로 층의 외부 표면으로 돌출한 주상 입자들 전부가 조핵된 (nucleated) 것으로 가정할 수 있다. 따라서, 층 두께는 대략 $Ti_xC_yN_{1-y}$ 코팅 층의 입자 길이에 해당한다.

[0082] 동형 결정 구조

[0083] 본 발명의 목적을 위해, 용어 "동형 결정 구조 (isomorphic crystal structures)" 는, 상이한 화학 조성의 결정에 존재하는 관련 원자들의 상이한 크기로 인해 단위 셀 치수들이 상이할 수도 있지만 결정들이 동일한 공간군에 속한다는 것을 의미한다. 본 발명에 따른 일례로서, $Ti_{1-u}Al_uC_vN_w$ 결정 및 $Ti_xC_yN_{1-y}$ 결정이 면심 입방 (fcc) 결정 구조와 같은 동형 결정 구조를 가질 수도 있다.

[0084] **예**

[0085] 예 1: 샘플 준비 및 분석

[0086] 초경합금 절삭 공구 기재 보디 (조성: 90.5 wt-% WC, 1.5 wt-% TaC/NbC 및 8.0 wt-% Co; 지오메트리: SEHW1204AFN) 를 차징 트레이에 위치시키고, 1250 ㎜ 높이 및 325 ㎜ 직경을 갖는 BPX 325S 타입의 반경방향 유동 CVD 반응기에서 코팅하였다.

[0087] 본 발명에 따른 코팅 (코팅 1 및 2) 의 증착 및 비교예 (코팅 3) 를 위한 실험 조건은 표 1 에 기재되어 있다.

본 발명에 따른 그리고 비교예의 코팅 모두는 얇은 TiN 접착층으로 시작되었다. 본 발명에 따른 제 1 $Ti_{1-u}Al_uC_vN_w$ 코팅 층 및 제 2 $Ti_xC_yN_{1-y}$ 코팅 층은 어떠한 중간층 또는 조핵 단계 없이 서로의 바로 위에 증착되었다.

[0088] X선 회절 (XRD) 측정 및 집합조직 계수

[0089] 코팅의 최외각 MT-$Ti_xC_yN_{1-y}$ 층을 XRD 에 의해 분석하였고, TiCN 의 (h k l) 반사 (1 1 1), (2 0 0), (2 2 0) 및 (3 1 1) 의 집합조직 계수를 본 명세서에 기재한 바와 같이 결정하였다. XRD 미가공 데이터에 박막 보정을 적용하였다. 결과를 표 2 에 나타낸다.

[0090] 원소 조성의 EDS 분석

[0091] 각각 TiC 및 TiN 에 대해 JCPDF 카드 번호 32-1383 및 38-1420 를 사용하여 베가드 법칙의 적용에 의해 XRD 피크 위치로부터 그리고 EDS 에 의해 코팅에서의 $Ti_{1-u}Al_uC_vN_w$ 층 및 $Ti_xC_yN_{1-y}$ 층의 원소 조성을 결정하였다. 결과를 표 3 에 나타낸다. 실험 오차는 ±3 at-% 로 추정된다.

표 1

표 1: 코팅의 실험 조건

코팅 No.		층 시퀀스	층 두께 [μm]	코팅 시간 [min]	압력 [kPa]	온도 [°C]	가스 농도 [Vol.-%]					
							H_2	N_2	$TiCl_4$	$AlCl_3$	CH_3CN	NH_3
1 (발명)	TiN		0.4	90	15	850	55.0	44.0	1.03	0	0	0
	$Ti_{1-u}Al_uC_vN_w$		8.0	150	0.35	710	98.7	0	0.03	0.23	0	1.1
	MT-$Ti_xC_yN_{1-y}$		4.5	120	7.5	800 to 835 (ramp)	86.9	10.9	1.77	0	0.47	0
2 (발명)	TiN		0.4	90	15	850	55.0	44.0	1.03	0	0	0
	$Ti_{1-u}Al_uC_vN_w$		2.5	75	0.35	675	98.7	0	0.03	0.23	0	1.1
	MT-$Ti_xC_yN_{1-y}$		2.8	90	7.5	823 to 850 (ramp)	86.9	10.9	1.77	0	0.47	0
3 (비교)	TiN		0.5	55	16	900	59.8	39.1	1.1	0	0	0
	MT- $Ti_xC_yN_{1-y}$*		5.0	26	6	870	55.2	41.4	2.7	0	0.7	0
				66	9		85.0	12.8	1.7	0	0.5	0

* 2 개의 연속 증착 조건 하에서 증착됨

[0092]

표 2

표 2: 코팅의 최외각 MT-$Ti_xC_yN_{1-y}$ 층의 집합조직 계수

(h k l) 반사	집합조직 계수 (TC)		
	코팅 no. 1	코팅 no. 2	코팅 no. 3
1 1 1	3.85	3.53	1.05
2 0 0	0.03	0.01	0.53
2 2 0	0.01	0.04	1.46
3 1 1	0.11	0.42	1.06

[0093]

표 3

표 3: $Ti_{1-u}Al_uC_vN_w$ 및 $Ti_xC_yN_{1-y}$ 층의 원소 조성

[0094]

	$Ti_{1-u}Al_uC_vN_w$	$Ti_xC_yN_{1-y}$
코팅 no. 1	$Ti_{0.13}Al_{0.87}C_0N_{1.13}$	$TiC_{0.56}N_{0.44}$
코팅 no. 2	$Ti_{0.16}Al_{0.84}C_0N_1$	$TiC_{0.57}N_{0.43}$
코팅 no. 3	---	$TiC_{0.55}N_{0.45}$

[0095] EBSD 분석

[0096] 표 4 는 EBSD 측정 및 데이터 처리와 결과에 대한 세부정보를 보여준다.

[0097] CSL 경계 (Σ 입계) 의 분류를 위해, 사용된 각도 공차 Δ 는 Brandon 기준 $\Delta = K / \Sigma n$ ($K = 5$, $n = 0.5$) 에 해당한다. 따라서, $N = 2n + 1$, $1 \leq n \leq 28$ 인 ΣN-타입의 CSL 경계 (=Σ3-49-타입 입계) 의 분율이 결정되었다.

[0098] 미스오리엔테이션 각도는 각각 세정에 사용된 입자 공차 각도와 입방정 대칭에 최대 가능한 미스오리엔테이션 각도에 의해 제한되는 5° 내지 62.8° 의 범위에서 평가되었다. 따라서, 입계 미스오리엔테이션의 분포는, 분포 내에서 확인된 입자들 사이의 경계만을 고려하여, 5° 로부터 62.8° 까지 50 피치로, 즉 1.16° 의 증분으로 미스오리엔테이션 각도에 걸쳐 입계 길이의 분율을 플로팅함으로써 평가되었다. 측정된 (보정된) 미스오리엔테이션 분포의 획득된 히스토그램은 OIM 분석 소프트웨어에 의해 계산된 보정되지 않은 (집합조직 유도) 분포와 비교되었다. 미스오리엔테이션 각도의 각 피치에 대해, 보정되지 않은 수 분율로부터 보정된 미스오리엔테이션 각도 수 분율의 편차가 계산되었다. 본 발명에 따른 $Ti_xC_yN_{1-y}$ 층에 대해, 편차가 모든 피치에 대해 10 보다 작은 인자만큼이라는 것이 확인되었다. 대조적으로, 종래 기술에 따른 층의 측정된 미스오리엔테이션 각도 분포는 60° 에서 훨씬 더 현저한 스파이크를 보여주며, 수 분율은 보정되지 않은 수 분율보다 10 배 더 높고, 이는 높은 양의 ∑3 경계에 해당한다.

표 4

표 4: EBSD 측정 및 데이터 처리

코팅 No.	1	2	3
증착된 상태의 TiCN 층의 두께 [μm]	4.5	2.8	5.0
EBSD 측정을 위한 연마 후의 TiCN 층의 두께 [μm]	3.2	1,8	3
EBSD 맵핑 및 세정 파라미터			
맵 크기 [μm x μm]	150 x 150	75 x 75	40 x 40
스텝 크기 [μm]	0.075	0.05	0.05
포인트 개수	4621155	2600367	739662
평균 CI	0,45	0,34	0,23
세정을 위해 사용된 사용된 최소 입자 크기 [pixels]	10	5	5
세정에 의해 보정된 포인트 개수	85193	110461	100144
세정에 의해 변화된 포인트의 분율	0,018	0,042	0,135
세정 후 EBSD 데이터			
평균 입자 직경 [μm]	1,16 ± 0,64	0,44 ± 0,25	0,30 ± 0,13
평균 입자 면적 [μm²]	1,38 ± 1,49	0,20 ± 0,23	0,084 ± 0,08
층 두께 / 평균 입자 직경	3,9	6,4	16,7
CSL 경계 (Σ3-Σ49)* 의 전체 분율	0,18	0,27	0,41
Σ3 경계*의 분율	0,05	0,10	0,29
비 (수 분율 Σ3 / 수 분율 전체 CSL (Σ3-Σ49) 경계)*	0,27	0,39	0,70
MD = 보정된 수 분율로부터의 방향이탈의 최대 편차 */**	2,8	8,1	17,1

* 단지 확인된 입자들 사이의 경계

** 5° 로부터 62.8° 까지 50 피치, 즉 1.16° 증분으로 계산된 미스오리엔테이션의 수 분율

[0099]

[0100] 밀링 시험

[0101] 코팅 No. 1, 2 및 3 을 갖는 절삭 공구 인서트를 다음의 밀링 적용에서 검토하였다:

[0102] 작업편 재료: 회색 주철 DIN GG25

[0103] 작업: 건식 밀링

[0104] 치당 이송: f_z = 0.2 ㎜

[0105] 절삭 깊이: a_p = 3 ㎜

[0106] 설정 각도: κ = 45°

[0107] 절삭 속도: v_c = 283 m/min

[0108] 주 절삭날에서의 최대 플랭크 마모 V_{Bmax} 의 발생 및 빗살형 균열의 수는 800 ㎜ 단차로 4800 ㎜ 의 밀링 거리에 걸쳐 관찰되었다. 표 5 에는, 밀링 거리에 걸친 V_{Bmax} 의 발생 및 4800 ㎜ 에서의 빗살형 균열의 수가 기재되어 있다.

[0109] 밀링 시험에서, 본 발명에 따른 코팅은 빗살형 균열의 불발생에 의해 보여지는 것처럼 열 기계적 충격에 대한 현저하게 더 높은 저항성뿐만 아니라 플랭크 마모에 대한 훨씬 더 높은 저항성을 보여주었다.

표 5

표 5: 밀링 시험 결과

[0110]

밀링 거리 [mm]	최대 플랭크 마모 V_{Bmax}		
	코팅 No. 1	코팅 no. 2	코팅 no. 3
0	0	0	0
800	0.02	0.04	0.06
1600	0.04	0.06	0.10
2400	0.04	0.08	0.18
3200	0.06	0.10	0.22
4000	0.08	0.12	0.28
4800	0.12	0.14	0.40
4800 mm 후 빗살형 균열	0	0	5