

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2014-140929

(P2014-140929A)

(43) 公開日 平成26年8月7日(2014. 8. 7)

(51) Int.Cl.	F 1	テーマコード (参考)
B 2 3 B 27/14 (2006.01)	B 2 3 B 27/14 A	3 C 0 4 6
C 2 3 C 16/30 (2006.01)	B 2 3 B 27/14 B	4 K 0 3 0
	C 2 3 C 16/30	

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 30 頁)

(21) 出願番号	特願2013-10777 (P2013-10777)	(71) 出願人	000006264
(22) 出願日	平成25年1月24日 (2013. 1. 24)		三菱マテリアル株式会社
			東京都千代田区大手町一丁目3番2号
		(71) 出願人	304023318
			国立大学法人静岡大学
			静岡県静岡市駿河区大谷836
		(71) 出願人	304021417
			国立大学法人東京工業大学
			東京都目黒区大岡山2丁目12番1号
		(74) 代理人	100139240
			弁理士 影山 秀一
		(74) 代理人	100119921
			弁理士 三宅 正之
		(74) 代理人	100113826
			弁理士 倉地 保幸

最終頁に続く

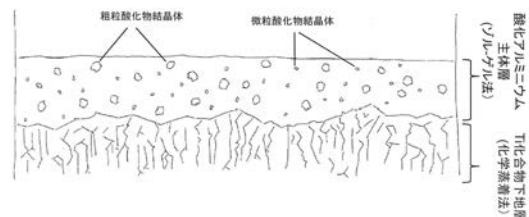
(54) 【発明の名称】 高速断続切削加工においてすぐれた耐摩耗性を発揮する表面被覆切削工具

(57) 【要約】

【課題】 硬質難削材の高速断続切削加工において、硬質被覆層が、すぐれた耐摩耗性を発揮する表面被覆切削工具を提供する。

【解決手段】 工具基体の表面に、硬質被覆層の表面層として酸化アルミニウム主体層を形成した表面被覆切削工具において、酸化アルミニウム主体層中には、Si、Crの微粒および粗粒の組み合わせからなる酸化物結晶体が5～50面積%分散含有され、酸化物結晶体断面の真円換算した平均粒径は0.03～0.5μmの範囲内にあり、かつ、酸化物結晶体の平均粒子径が0.03～0.1μmの微粒子群と0.2～0.5μmの粗粒子群とからなり、上記酸化アルミニウム主体層を縦断面観察した場合に、層中に含有される所定観察範囲内の全ての酸化物結晶体の占める面積を1とした場合に、微粒子群の占める面積が0.25～0.75である。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

炭化タングステン基超硬合金、炭窒化チタン基サーメットからなる工具基体の表面に、硬質被覆層を被覆形成してなる表面被覆切削工具において、

(a) 上記硬質被覆層の表面層として、 $0.2 \sim 5.0 \mu\text{m}$ の平均層厚を有する酸化アルミニウム主体層を備え、

(b) 上記酸化アルミニウム主体層中には、Cr、Siから選ばれる少なくとも一種以上の元素の酸化物結晶体が、層中に占める面積割合で $5 \sim 50$ 面積%分散含有され、

(c) 上記酸化物結晶体のそれぞれの断面の面積を、真円の面積として換算した際の直径を粒径とし、該粒径の平均値を平均粒径とした場合、上記酸化物結晶体の平均粒径は $0.03 \sim 0.5 \mu\text{m}$ の範囲内にあり、

(d) 上記酸化アルミニウム主体層中の含有酸化物結晶体の平均粒子径が $0.03 \mu\text{m} \sim 0.1 \mu\text{m}$ の微粒子群と $0.2 \sim 0.5 \mu\text{m}$ の粗粒子群とからなり、上記酸化アルミニウム主体層を縦断面観察した場合に、層中に含有される所定観察範囲内の全ての酸化物結晶体の占める面積を1とした場合に、微粒子群の占める面積が $0.25 \sim 0.75$ であることを特徴とする表面被覆切削工具。

10

【請求項 2】

炭化タングステン基超硬合金からなる工具基体の表面に、硬質被覆層を被覆形成してなる表面被覆切削工具において、

上記工具基体の表面から深さ方向に $0.5 \sim 3.0 \mu\text{m}$ の平均層厚を有する基体表面硬化層が形成され、該基体表面硬化層に含まれる結合相金属としてのCoの平均含有量が、 2.0 質量%未満であることを特徴とする請求項1に記載の表面被覆切削工具。

20

【請求項 3】

炭窒化チタン基サーメットからなる工具基体の表面に、硬質被覆層を被覆形成してなる表面被覆切削工具において、

上記工具基体の表面から深さ方向に $0.5 \sim 3.0 \mu\text{m}$ の平均層厚を有する基体表面硬化層が形成され、該基体表面硬化層に含まれる結合相金属としてのCo及びNiの合計平均含有量が、 2.0 質量%未満であることを特徴とする請求項1に記載の表面被覆切削工具。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

この発明は、硬質被覆層がすぐれた耐摩耗性を備えることから、ステンレス鋼、鋳鉄等の難削材の高速断続切削加工に用いた場合でも、長期の使用に亘ってすぐれた切削性能を発揮する表面被覆切削工具（以下、「被覆工具」という）に関する。

【背景技術】

40

【0002】

従来から、工具基体表面に、周期律表の4a、5a、6a族から選ばれた少なくとも1種以上の元素の炭化物、窒化物、炭窒化物等からなる硬質皮膜を被覆形成することにより、切削工具の耐摩耗性向上を図ることが知られている。

そして、硬質皮膜のうちでも、 α 型酸化アルミニウム層は、熱安定性に優れ、反応性が低く、かつ、高硬度であるという点から、上記周期律表の4a、5a、6a族から選ばれた少なくとも1種以上の元素の炭化物、窒化物、炭窒化物等からなる硬質皮膜の最表面層として、 α 型酸化アルミニウム層が被覆形成された被覆工具が知られているが、切削条件が厳しくなるにしたがって、それに耐え得る切削性能を備えた被覆工具が求められており、そのため、硬質皮膜の最表面層を構成する α 型酸化アルミニウム層についても種々の改

50

良・提案がなされている。

【0003】

例えば、特許文献1に示すように、切削工具の基体表面に、プラズマCVD法により硬質被覆層を形成するにあたり、硬質被覆層を酸化アルミニウムとTiC, TiN, AlN, ZrN, Si₃N₄, TiO, ZrO₂等との混合相からなる酸化アルミニウム主体層として構成することにより、被覆工具の靱性および耐摩耗性を改善することが提案されている。

【0004】

酸化アルミニウム層の被覆形成方法としては、特許文献1にも示されるように、通常、化学蒸着(CVD)法が採用されているが、その他に、物理蒸着(PVD)法、ゾルーゲル法によって酸化アルミニウム層を形成することも知られている。

10

【0005】

例えば、特許文献2に示すように、機械特性、耐久性がある酸化アルミニウム被覆構造体を製造するにあたり、母材上に、結晶構造がアモルファス構造、又はγ型のアルミナ、又はそれらの混合物からなる第1のアルミナ層をゾルーゲル法で被覆した後、スパッタリングにより、γ型を主体とする第2のアルミナ層を被覆形成することが提案されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特開昭59-25972号公報

20

【特許文献2】特開2006-205558号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

硬質被覆層として酸化アルミニウム層をCVD法により被覆形成した被覆工具においては、ステンレス鋼、鋳鉄等の切削加工に際し、被覆工具のすくい面での耐摩耗性向上が挙げられるが、これは、特に、形成されるα型アルミナの熱安定性、非反応性が高いことによるものである。

【0008】

上記特許文献1において提案されている被覆工具は、通常条件下での切削加工では、ある程度の靱性、耐摩耗性を発揮するが、例えば、ステンレス鋼、鋳鉄等の難削材の高速断続切削加工、即ち、高熱発生を伴い、溶着しやすく、切れ刃に断続的・衝撃的負荷が作用する切削加工、に用いた場合には、チッピング、欠損が発生しやすく、これが原因となり、長期の使用にわたって十分な耐摩耗性を発揮し得ないという問題があった。

30

【0009】

また、上記特許文献2において提案されている酸化アルミニウム被覆構造体を被覆工具とした場合には、形成される酸化アルミニウムはγアルミナであるため、高温での安定性に乏しく、また、特に、溶着しやすいステンレス鋼、鋳鉄等の難削材の高速切削加工においては、該酸化アルミニウム被覆構造体の潤滑性が乏しく、刃先にて著しく高温となるために満足できる切削性能を発揮し得ないという問題があった。

40

【課題を解決するための手段】

【0010】

そこで、本発明者等は、ゾルーゲル法により、工具基体表面に耐摩耗性に優れた酸化アルミニウム層を形成すべく鋭意検討したところ、ゾルーゲル法で形成した酸化アルミニウム層中に、Cr、Siから選ばれる少なくとも一種以上の元素の氧化物結晶体の微粒および粗粒の組み合わせからなる氧化物結晶体を分散含有せしめるとともに、これらの結晶体の平均面積割合、平均粒径、上記分散含有した氧化物結晶体全体に占める氧化物微粒子結晶体の割合を規定した酸化アルミニウム主体層を形成することによって、高熱発生を伴い、かつ、切れ刃に断続的・衝撃的負荷が作用するステンレス鋼、鋳鉄等の高速断続切削加工に供した場合でも、チッピング、欠損等を発生することがなくすぐれた耐摩耗性を発揮

50

する被覆工具を得られることを見出したのである。

【0011】

本発明の被覆工具は、硬質被覆層の表面層が酸化アルミニウム主体層で構成されるとともに、該酸化アルミニウム主体層が、Cr、Siから選ばれる少なくとも一種以上の元素の酸化物結晶体の微粒および粗粒の組み合わせからなる酸化物結晶体を分散含有し、さらに、縦断面観察した際に、これらの結晶体が該酸化アルミニウム主体層に占める平均面積割合、平均粒径、上記分散含有した酸化物結晶体全体に占める酸化物微粒子結晶体の割合を規定することによって、かかる硬質被覆層を備えた被覆工具は、ステンレス鋼、鋳鉄等の高熱発生を伴うとともに、切れ刃に断続的・衝撃的高負荷が作用する高速断続切削加工に用いた場合でも、チッピング、欠損等を発生することなく、長期の使用に亘ってすぐれた耐摩耗性を発揮することを見出したのである。

10

【0012】

この発明は、上記知見に基づいてなされたものであって、

「(1)炭化タングステン基超硬合金、炭窒化チタン基サーメットからなる工具基体の表面に、硬質被覆層を被覆形成してなる表面被覆切削工具において、

(a)上記硬質被覆層の表面層として、0.2～5.0μmの平均層厚を有する酸化アルミニウム主体層を備え、

(b)上記酸化アルミニウム主体層中には、Cr、Siから選ばれる少なくとも一種以上の元素の酸化物結晶体が、層中に占める面積割合で5～50面積%分散含有され、

(c)上記酸化物結晶体のそれぞれの断面の面積を、真円の面積として換算した際の直径を粒径とし、該粒径の平均値を平均粒径とした場合、上記酸化物結晶体の平均粒径は0.03～0.5μmの範囲内にあり、

20

(d)上記酸化アルミニウム主体層中の含有酸化物結晶体の平均粒子径が0.03μm～0.1μmの微粒子群と0.2～0.5μmの粗粒子群とからなり、上記酸化アルミニウム主体層を縦断面観察した場合に、層中に含有される所定観察範囲内の全ての酸化物結晶体の占める面積を1とした場合に、微粒子群の占める面積が0.25～0.75であることを特徴とする表面被覆切削工具。

(2)炭化タングステン基超硬合金からなる工具基体の表面に、硬質被覆層を被覆形成してなる表面被覆切削工具において、

上記工具基体の表面から深さ方向に0.5～3.0μmの平均層厚を有する基体表面硬化層が形成され、該基体表面硬化層に含まれる結合相金属としてのCoの平均含有量が、2.0質量%未満であることを特徴とする(1)に記載の表面被覆切削工具。

30

(3)炭窒化チタン基サーメットからなる工具基体の表面に、硬質被覆層を被覆形成してなる表面被覆切削工具において、

上記工具基体の表面から深さ方向に0.5～3.0μmの平均層厚を有する基体表面硬化層が形成され、該基体表面硬化層に含まれる結合相金属としてのCo及びNiの合計平均含有量が、2.0質量%未満であることを特徴とする(1)に記載の表面被覆切削工具。」

を特徴とするものである。

【0013】

40

以下、本発明について、詳細に説明する。

【0014】

この発明の被覆工具は、硬質被覆層の表面層として、例えば、ゾルーゲル法により成膜した厚さ0.2～5.0μmの酸化アルミニウム主体層を備えるが、酸化アルミニウム主体層の層厚が0.2μm未満であると、長期の使用に亘って十分な耐摩耗性を発揮することができず、一方、層厚が5.0μmを超えると、チッピングが発生しやすくなるため、酸化アルミニウム主体層の層厚は0.2～5.0μmと定めた。

【0015】

また、この発明の被覆工具は、炭化タングステン基超硬合金、炭窒化チタン基サーメットからなる工具基体の表面に直接上述した結晶体が分散含有される酸化アルミニウム主体

50

層を形成することができることは勿論であるが、工具基体表面と該酸化アルミニウム主体層との間に、周期律表の4a、5a、6a族、Al、Siから選ばれる少なくとも1種以上の元素の炭化物、窒化物、炭窒化物、炭酸化物を含有する下地層を、物理蒸着法（PVD法）、化学蒸着法（CVD法）、またはゾルーゲル法により形成した後、該下地層硬質皮膜の表面に上記酸化アルミニウム主体層を被覆形成することもできる。

下地層の具体例としては、例えば、化学蒸着によって形成したTiN層、TiCN層、TiCO層、TiCNO層等のTi化合物層を挙げることができ、また、物理蒸着によって形成したTiとAlの複合窒化物層、CrとAlの複合窒化物層等を挙げることができる。

【0016】

なお、例えば、物理蒸着（PVD）法による上記下地層の形成に際して、酸化アルミニウム主体層との密着性を高めるという観点から、該下地層中にAlを含有しており、かつ、該下地層の金属成分に占めるAlの含有割合が40原子%以上である窒化物層（例えば、TiAlN層、AlCrN層等）を形成することが望ましい。

【0017】

これは、下地層中の金属成分に占めるAlの含有割合が40原子%以上の窒化物層であると、窒化物層と酸化アルミニウム主体層との界面にアルミニウム濃度の高い酸化物を形成し、この酸化物が窒化物皮膜と酸化アルミニウム主体層を強固に接着する作用を有するよう、という理由による。

【0018】

この発明の被覆工具の表面層を構成する酸化アルミニウム主体層は、例えば、後記するゾルーゲル法により成膜することにより、その主体は酸化アルミニウムから構成され、該層中には、Cr、Siから選ばれる少なくとも一種以上の元素の酸化物結晶体の微粒および粗粒の組み合わせからなる酸化物結晶体が、層中に占める面積割合で5～50面積%分散含有されている。

【0019】

上記の酸化物結晶体は、酸化アルミニウム主体層を視野領域 $1 \times 1 \mu\text{m}$ の範囲として透過型電子顕微鏡（TEM）で観察した場合に、該酸化物結晶体の平均粒径が $0.03 \sim 0.5 \mu\text{m}$ の分散組織として観察され、さらに、酸化アルミニウム主体層中に占める該酸化物結晶体の平均面積割合を、例えば、視野領域 $5 \times 7 \mu\text{m}$ の縦断面TEM観察を5視野行い、各視野における値の平均値としてより求めると、5～50面積%を占めることが分かる。

なお、本発明でいう上記結晶体の平均粒径とは、該酸化アルミニウム主体層を視野領域 $1 \times 1 \mu\text{m}$ の範囲にて、5視野断面TEM観察した場合に、観察視野内に存在する各々の酸化物結晶体の断面の面積を測定し、これを真円の面積として換算した際の該真円の直径を求め、該直径をそれぞれの結晶体の粒径とした場合に、全ての酸化物結晶体について、該粒径を平均した値を本発明では平均粒径とよぶ。

【0020】

上記酸化物結晶体はSiまたはCrと酸素の結合力が強いために酸化物として非常に安定な物質であるとともに、鉄との親和性が低いために摩擦抵抗が小さく、酸化アルミニウム主体層中に含有させ、結晶体分散組織とすることで、酸化アルミニウム主体層の耐酸化性や潤滑性が向上し、元来高い耐摩耗性を有する酸化アルミニウム主体層にさらに耐摩耗性を上乘せすることができる。

【0021】

さらに、潤滑性を向上させるためには切削時に工具と被削材との接触面、つまり、硬質被覆層の摩耗面に現れる各々の酸化物結晶体の露出面積が大きい方が、酸化物結晶体と被削材が摺動する際の1回1回の摺動距離が長く、より刃先の温度が上がりにくくなり、高い発熱抑制効果が得られることから、平均粒径が大きい酸化物結晶体を含有させることが望ましい。また、高速切削時には刃先がより高温となることにより、大気中の酸素及び上記酸化アルミニウム主体層中の酸素が下地層や基体中へと拡散することで、硬質被覆層や基

10

20

30

40

50

体が酸化され、工具の摩耗が進行しやすくなると考えられるが、上記酸化アルミニウム主体層中に酸化物結晶体を含有させると、高温での化学的安定性に優れるとともに酸化アルミニウムとは異なる結晶構造及び格子定数を有する部分が点在するために、膜中に酸素が拡散されにくくなり、結果的に硬質被覆層や基体の酸化が抑制される。また、本効果を十分に発揮するためには、上記酸化アルミニウム主体層中に平均粒径の小さい酸化物結晶体を分散させ、層中に満遍なく分散させることが望ましい。ゆえに、平均粒径が大きい結晶体と小さい結晶体の両方を分散させることで潤滑性と耐酸化性を両立させることができる。

【0022】

また、酸化アルミニウム主体層中に占める上記結晶体の平均面積割合が、50面積%を超えると、結晶体の分散組織を固定している酸化アルミニウムの割合が少なくなるため、酸化アルミニウム主体層に脆化傾向があらわれる。

一方、平均面積割合が5面積%未満である場合には、潤滑性、耐酸化性向上に寄与する結晶体が少なくなるため、酸化アルミニウム主体層の耐摩耗性が低下する。

したがって、本発明では、酸化アルミニウム主体層中に占める上記結晶体の平均面積割合を5～50面積%と定めた。

【0023】

上記酸化物結晶体からなる結晶体のそれぞれについて、該結晶体の面積と等しい面積を有する真円の直径を該結晶体の粒径として求め、さらに、求めた粒径の平均値を平均粒径とした場合、上記結晶体の平均粒径が0.03 μm 未満では、酸化アルミニウム主体層における耐酸化性向上効果が少なく、一方、平均粒径が0.5 μm を超えると、粗大な結晶体の分散組織となるため、クラックの起点となり易く耐チップング性の低下を招くこととなる。

したがって、上記結晶体の平均粒径は、0.03～0.5 μm と定めた。

また、酸化物結晶体は微粒子群と粗粒子群からなるが、酸素が膜中に拡散しにくくするためには、層中に含有できる限度内の範囲で、均一に分散させることが望ましいが、微粒子群の平均粒子径が0.1 μm より大きいと、層中に満遍なく分散できず、粗粒子群の平均粒子径が0.2 μm 未満であると、切削時に酸化物結晶体と被削材が摺動する際の1回1回の摺動距離が短くなるために、発熱抑制の効果が小さく、下地層や基体の酸化による摩耗進行、溶着等の発生により工具寿命が短くなることから上記酸化アルミニウム主体層中の含有酸化物結晶体の平均粒子径は0.03 μm ～0.1 μm の微粒子群と0.2～0.5 μm の粗粒子群からなると定めた。

さらに、全酸化物結晶体の占める面積を1とした場合に、微粒子群の占める面積が0.25未満であると微粒子が相対的に少なくなるために微粒子による耐酸化性の向上効果が希薄になってしまい、0.75を超えると粗粒子が相対的に少なくなるために粗粒子による潤滑性の向上効果が発揮されない。

したがって、全ての酸化物結晶体の占める面積を1とした場合に、微粒子群の占める面積を0.25～0.75として定めた。

【0024】

なお、上記酸化アルミニウム主体層は、工具基体に直接成膜することで、その性能を発揮することは可能であるが、炭窒化チタンを含む超硬合金を基体とする場合は窒素雰囲気中での焼成により、工具基体表面付近に、Ti、Ta、Nb、Zrのうち、少なくとも1種の耐摩耗性の高い炭窒化物を多く含有させ、基体表面硬化層を形成させるとともに、酸化アルミニウム主体層と工具基体との密着強度を向上させ、工具寿命を延長することが可能となる。なお、該基体表面硬化層形成後の超硬合金基体の硬さはビッカース硬さ(Hv)で2200以上、2800以下であることが好ましい。その際、炭窒化物を多く含有させることで基体表面付近におけるCoは相対的に減ることとなり、例えば、走査型電子顕微鏡(SEM)を用いた表面から深さ方向に0.5～3.0 μm の断面観察を行い、分析視野領域1×1 μm の範囲にて波長分散型X線分光法による定量分析により、結合相金属としてのCoの含有量を検出した場合に、Coの含有量を2.0質量%未満にすれば、基

10

20

30

40

50

体の表面硬化の要因となる炭窒化物が十分に形成され、耐摩耗性がより向上する。

基体表面硬化層の平均層厚は $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 以下であると耐摩耗性が十分発揮できないまま比較的すぐに磨滅してしまい、 $3.0\text{ }\mu\text{m}$ 以上であるとチッピングしやすくなる。

【0025】

また、炭窒化チタン基サーメットを基体とする場合には、焼結工程において昇温及び最高温度で保持する際の雰囲気をもとの窒素雰囲気とし、保持の途中もしくは降温する際に減圧することにより、全焼結工程を一定圧力の窒素雰囲気中で実施した場合よりも表面を硬化させることができる。これは、最高温度で保持するまでの工程を一定の窒素圧力下で実施すると、基体内部に均一に硬さの高い炭窒化物が分散形成されるが、これを昇温、または保持の途中までは比較的高い窒素圧力下で処理し、保持の途中もしくは降温時から、より減圧された窒素雰囲気にして処理すると、基体のごく表面のみ脱窒されることにより、NiやCo金属結合相へのTiやNbなどの溶解及び内部から基体表面への拡散が活発となり、TiやNbなどの炭窒化物の形成が表面にて促進され、基体表面硬化層が形成されるためである。なお、該基体表面硬化層形成後のサーメット基体の硬さはビッカース硬さ(Hv)で2000以上、2600以下であることが好ましい。また、その際は上記超硬基体と同様に、基体表面付近におけるNi及びCoは相対的に減ることとなり、例えば、走査型電子顕微鏡(SEM)を用いた表面から深さ方向に $0.5\sim 3.0\text{ }\mu\text{m}$ の断面観察を行い、分析視野領域 $1\times 1\text{ }\mu\text{m}$ の範囲にて波長分散型X線分光法による定量分析した場合に、結合相金属としてのNi及びCoの合計含有量を2.0質量%未満にすれば、基体の表面硬化の要因となる炭窒化物が十分に形成され、耐摩耗性がより向上する。

【0026】

本発明の被覆工具の表面層を構成する酸化アルミニウム主体層は、例えば、以下に示すゾルーゲル法によって形成することができる。

酸化物結晶体の準備：

本発明では、ゾルーゲル法によって酸化アルミニウム主体層を形成する際、アルミナゾルに添加する酸化物結晶体として、CrおよびSiから選ばれる少なくとも一種以上の元素の酸化物結晶体を用いるが、最終的に形成される酸化アルミニウム主体層において、層中に存在する該結晶体の平均面積割合を所定値にするため、さらに、該結晶体の平均粒径を所定値にするために、添加する結晶体には、以下のような調整を行う。

該酸化物結晶体を転動流動層を有する風力装置へ搬入し、層内圧力を -400 mmHg に保持して、加熱しながらロータ回転数 $100\sim 500\text{ rpm}$ で転動流動させ、一次エア量 $55\sim 70\text{ L/分}$ で空気を吹き込みながら該風力装置の上部に設けられたメッシュクロスにより風力分級を5分間行うことで所定サイズの酸化物結晶体を得ることができる。

アルミナゾルの調製：

まず、アルミニウムのアルコキシド（例えば、アルミニウムセカンダリブトキシド、アルミニウムイソプロポキシド）にアルコール（例えば、エタノール、1-ブタノール）を添加し、次いで、酸（例えば、塩酸、硝酸）を添加し、所定量、所定サイズのCr、Siの酸化物結晶体を添加した後、さらに、所定濃度の酸（例えば、塩酸）を添加した後、 $10\sim 40\text{ }^{\circ}\text{C}$ の温度範囲にて1～3時間攪拌することによってアルミナゾルを調製する。なお、該結晶体を含有させる方法としては、前駆体ゾル調製時の加水分解及び縮重合反応にて形成されるAlとOのネットワーク中に該結晶体が均一に分散し、取り込まれていることが望ましいため、塩酸を添加し、加水分解及び縮重合が始まる前に該結晶体が添加されていることが望ましい。なお、アルミニウムのアルコキシドは粘性が高く、攪拌しにくいいため、例えば、アルコール中に結晶体を添加、攪拌して分散させておくことが望ましい。

【0027】

また、添加する酸の濃度は、 $0.01\sim 1.0\text{ N}$ が望ましく、アルコールに対する酸の添加量は、 $0.1\sim 2$ 倍（容量）が望ましい。

なお、酸として塩酸を添加した場合、最終的に形成される酸化アルミニウム素地中に塩素が混入残留するが、塩素は鉄などの金属と反応し、潤滑性の高い塩化物を形成することで、結果的に、酸化アルミニウム主体層の潤滑性、耐溶着性向上に寄与するため、酸化ア

ルミニウム主体層中における濃度として、1.0～10原子%の範囲の含有が許容される。

【0028】

アルミナゾルの保持：

次いで、上記アルミナゾルについて、ゾル中で起きている加水分解・縮合反応が平衡状態に至るまで待つ目的で20～40℃の温度範囲にて12時間以上保持する。

【0029】

乾燥・焼成：

工具基体あるいは下地層を被覆した工具基体を、上記で調製したアルミナゾル中へ浸漬処理し、その後、0.5mm/secの速度でアルミナゾル中からこれを引き上げ、それに続き150～300℃で10分間乾燥処理、この浸漬処理と乾燥処理を所要の層厚になるまで繰り返し行い、次いで、600～1100℃の温度範囲で焼成処理を行う。

【0030】

上記乾燥処理によって、酸化物結晶体を分散含有するアルミナの乾燥ゲルが形成され、次いで行う焼成処理によって、酸化アルミニウム相中に、所定面積割合かつ所定平均粒径の酸化物結晶体を分散含有する酸化アルミニウム主体層が形成される。

【0031】

上記酸化アルミニウム主体層の膜厚は、アルミナゾルへの浸漬回数に依存するが、被覆形成された上記酸化アルミニウム主体層の膜厚が0.2μm未満では、長期の使用にわたって被覆工具としてすぐれた耐摩耗性を発揮することができず、一方、膜厚が5.0μmを越えると酸化アルミニウム主体層が剥離を生じやすくなることから、上記酸化アルミニウム主体層の膜厚は0.2～5.0μmとする。

【0032】

また、酸化アルミニウム主体層に分散含有される酸化物結晶体の平均面積割合は、アルミナゾルの形成に当たって添加する酸化物結晶体の大きさと添加量によって影響される。

【0033】

また、乾燥処理の温度範囲を150～300℃としているのは、それぞれ、乾燥温度については、150℃未満では十分な乾燥が行えず、300℃を超えるとゲルの体積収縮が急激に進行してクラック等を発生し、皮膜が剥離等を生じやすくなるためであり、焼成温度については、600℃未満では断続切削に効果のある、十分な高温硬さを有する酸化アルミニウム主体層が形成されないため耐チップング性が十分でなく、一方、1100℃を越える温度で焼成した場合、該結晶体と酸化アルミニウム主体層の熱膨張差に起因するクラックが起きやすいという理由による。

【発明の効果】

【0034】

本発明の被覆工具は、工具基体の表面に、Cr、Siから選ばれる少なくとも一種以上の元素の酸化物結晶体の微粒および粗粒の組み合わせからなる酸化物結晶体を5～50面積%分散含有し、しかも、該結晶体の平均粒径は0.03～0.5μmであり、さらに、含有酸化物結晶体の平均粒子径が0.03μm～0.1μmの微粒子群と0.2～0.5μmの粗粒子群とからなり、上記酸化アルミニウム主体層を縦断面観察した場合に、層中に含有される所定観察範囲内の全ての酸化物結晶体の占める面積を1とした場合に、微粒子群の占める面積が0.25～0.75である酸化アルミニウム主体層を被覆形成するものであるから、高熱発生を伴うために溶着しやすく、切れ刃に断続的・衝撃的負荷が作用するステンレス鋼、鋳鉄等の高速断続切削加工に用いた場合でも、チップング、欠損、剥離等の異常損傷を発生することなく、長期の使用に亘ってすぐれた耐摩耗性を発揮するのである。

【図面の簡単な説明】

【0035】

【図1】本発明工具について、その酸化アルミニウム主体層の縦断面模式図を示す。

【発明を実施するための形態】

10

20

30

40

50

【0036】

つぎに、この発明を実施例により具体的に説明する。

【実施例1】

【0037】

(a) 原料粉末として、平均粒径 $0.8\mu\text{m}$ の微粒WC粉末、平均粒径 $2\sim3\mu\text{m}$ の中粒WC粉末といずれも $1\sim3\mu\text{m}$ の平均粒径を有するTiCN粉末、ZrC粉末、TaC粉末、NbC粉末、 Cr_3C_2 粉末およびCo粉末を用意し、これら原料粉末を、表1に示す所定の配合組成に配合し、さらにワックスを加えてアセトン中で24時間ボールミル混合し、減圧乾燥した後、 98MPa の圧力で所定形状の圧粉体にプレス成形し、この圧粉体を 5Pa の真空中、 1400°C の温度にて1時間保持の条件で真空焼結し、焼結後、切刃部に $R:0.05\text{mm}$ のホーニング加工を施すことによりISO・CNMG120408に規定するインサート形状をもったWC基超硬合金製の工具基体A、B、C、D、E、F、G、H、I（工具基体A、B、C、D、E、F、G、H、Iという）を製造した。

但し、 1400°C にて1時間保持後 1320°C までの冷却を、超硬基体Fについては、 3.3kPa の窒素雰囲気中にて40分間行い、超硬基体Gについては、 1kPa の窒素雰囲気中にて40分間、超硬基体Hについては、 2kPa の窒素雰囲気中にて10分間、超硬基体Iについては、 3.3kPa の窒素雰囲気中にて120分間かけて冷却することで基体表面を硬化処理した。

【0038】

(b) ついで、上記工具基体A～Iに対して、下層を形成した。

なお、下層の形成にあたり、上記工具基体A及びBについては、化学蒸着装置に装入し、表2に示す成膜条件を用いて、粒状結晶組織を有するTiN層、TiCN層、TiCO層、TiCNO層、縦長成長結晶組織のTiCN層（以下、 1-TiCN で示す）からなるTi化合物層を表5、7に示す皮膜構成にて下地層を予め形成した。一方、上記工具基体Cについては、物理蒸着装置の一種であるアークイオンプレーティング装置に装入し、表5、7に示す膜厚の $\text{Ti}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{N}$ 層からなる下地層を予め形成した。また、上記工具基体Dについては、同じくアークイオンプレーティング装置に装入し、表5、7に示す膜厚の $\text{Al}_{0.7}\text{Cr}_{0.3}\text{N}$ 層からなる下地層を予め形成した。一方、上記工具基体E、F、G、H、Iについては、下地層の形成を特に行わなかった。

【0039】

(c) 一方、硬質被覆層の最表面層としての酸化アルミニウム主体層をゾルーゲル法で被覆形成するためのアルミナゾルの調製を、次のように行った。

表1に示す所定量のアルミニウムのアルコキシドであるアルミニウムセカンダリブトキシドに、同じく表4に示す所定量のエタノールをCr、Siから選ばれる少なくとも一種以上の元素の酸化物結晶体の微粒および粗粒の組み合わせからなる酸化物結晶体を、表3に示す所定量を添加した後、恒温槽中 $15\sim30^\circ\text{C}$ で攪拌を行い、さらに、所定量の水を添加した塩酸を滴下により1時間かけて添加した。

【0040】

(d) これを、表4に示すように恒温槽中 $15\sim30^\circ\text{C}$ に保持したまま、1時間以上攪拌を継続し、さらに、 20°C でゾル中の加水分解・縮重合反応が安定するまで所定時間保持することにより、アルミナゾルを調製した。

最終的な溶液組成は、モル比で、

(アルミニウムセカンダリブトキシド) : (水) : (エタノール) : (塩酸)
= 1 : (80~120) : 20 : (0.1~1)

になるように調整を行った。

【0041】

(e) ついで、上記工具基体A～Iを、上記アルミナゾル中に浸漬した。

【0042】

(f) 次いで、上記超硬基体A～Iをアルミナゾル中から引き上げ速度 0.5mm/s で引き上げ、表4に示す所定条件の乾燥処理を行い、さらに、浸漬、引き上げ、乾燥

10

20

30

40

50

を繰り返した後、大気中800℃で1時間の焼成処理を行い、本発明酸化アルミニウム主体層を最表面に被覆形成することにより、表5、6に示す本発明の被覆工具1～18（本発明工具1～18という）を製造した。

【0043】

上記本発明工具1～18について、酸化アルミニウム主体層の縦断面について、 $1 \times 1 \mu\text{m}$ の視野範囲にて、透過型電子顕微鏡（TEM）で観察を行ったところ、酸化アルミニウム相中にCr、Siから選ばれる少なくとも一種以上の元素の酸化物結晶体の微粒および粗粒の組み合わせからなる酸化物結晶体が含有されていることが確認された。

【0044】

図1に、一例として、本発明工具1の酸化アルミニウム主体層の縦断面模式図を示す。

10

【0045】

上記本発明工具1～18について、 $5 \times 7 \mu\text{m}$ の視野範囲にて、透過型電子顕微鏡（TEM）で5視野観察し、その結果を平面と仮定して、該酸化アルミニウム主体層に占める酸化物結晶体の面積割合を各観察視野ごとに求め、その平均値を平均面積割合とするとともに、 $1 \times 1 \mu\text{m}$ でこれも5視野観察し、その観察視野範囲における全ての該酸化物結晶体を対象として、その面積を真円の面積として算出した場合の近似円の直径を各々の酸化物結晶体の粒径として算出した。その値を平均したものを平均粒径とし、さらに、上記酸化物結晶体粒子について、平均粒径が $0.03 \mu\text{m} \sim 0.1 \mu\text{m}$ の微粒子群と $0.2 \sim 0.5 \mu\text{m}$ の粗粒子群に分類した上で、観察視野範囲内の酸化物結晶体の占める面積を1とした場合の微粒子群が占める面積を求めた。

20

また、同時に酸化アルミニウム主体層の平均層厚を透過電子顕微鏡を用いて断面測定したところ、いずれも目標層厚と実質的に同じ平均値（5ヶ所の平均値）を示した。

表6に、測定・算出した観察視野範囲内における酸化物結晶体の平均面積割合（面積%）と平均粒径（ μm ）、観察視野範囲内中の全ての酸化物結晶体の占める面積を1とした場合の微粒子群が占める面積、表面硬化層中の結合相金属量（質量%）の値を示す。

【0046】

[比較例1] 比較のため、以下の製造方法で被覆工具を製造した。

【0047】

（イ）まず、反応原料における各成分の溶液組成はモル比で、

（アルミニウムセカンダリブトキシド）：（水）：（エタノール）：（塩酸）

30

= 1：（80～120）：20：（0.1～1）

になるように調整し、表4に示す条件でアルミナゾルを調製した。また、その際、実施例1で使用したのとは異なるサイズ、量の上記酸化物結晶体をあらかじめエタノールに添加し、実施例1と同様に攪拌しておいた。

（ロ）次いで、前記化学蒸着法によるTi化合物層及び物理蒸着法によるTiAlN層、AlCrN層をそれぞれ形成した上記超硬基体A～Dおよび特別な表面処理を施していない超硬基体E～Iの表面に、上記アルミナゾルを塗布した。

（ハ）ついで、上記塗布したアルミナゾルを、表4に示す条件で大気中で乾燥処理を行い、さらに塗布と乾燥を所定層厚になるまで繰り返した後、大気中800℃で1時間の焼成処理を行うことにより、表7、8に示す比較例の被覆工具1～9（比較例工具1～9という）を製造した。

40

【0048】

比較例工具1～9についても、断面TEM観察を行い、酸化物結晶体の平均面積割合（面積%）と平均粒径（ μm ）、観察視野範囲内中の全ての酸化物結晶体の占める面積を1とした場合の微粒子群が占める面積、表面硬化層中の結合相金属量（質量%）の値を求めた。

表8にその結果を示す。

【0049】

[参考例1] 参考のため、上記酸化物結晶体のいずれをも含有しないアルミナゾルを用いて、前記工具基体A～Iに対して、前記（イ）～（ハ）の工程にしたがって、所定の層厚

50

の酸化アルミニウム主体層を被覆形成することにより、表 7、8 に示す参考例の被覆工具 1 ～ 9 （参考例工具 1 ～ 9 という）を製造した。

【 0 0 5 0 】

つぎに、上記本発明工具 1 ～ 1 8、比較例工具 1 ～ 9 および参考例工具 1 ～ 9 について、次の条件で S U S 3 0 4 の乾式高速断続切削加工試験を行った。

【 0 0 5 1 】

被削材： S U S 3 0 4 の長さ方向等間隔 4 本縦溝入り丸棒、

切削速度： 1 6 0 m / m i n . 、

切り込み： 1 . 2 m m 、

送り： 0 . 2 2 m m / r e v . 、

切削時間： 5 分、

の条件での乾式断続高速切削加工試験（通常の切削速度は 1 2 0 m / m i n . ）、後の、それぞれの工具の摩耗状態について観察を行い、逃げ面摩耗量の測定を行った。

【 0 0 5 2 】

これらの結果を表 9 に示す。

【 0 0 5 3 】

【表 1】

種 別	配 合 組 成 （質量%）								冷却条件	
	Co	TiCN	Cr ₃ C ₂	ZrC	TaC	NbC	WC		圧力(Pa)	冷却時間(分)
超硬基体	A	8.8	4.6	—	0.5	—	3.1	中粒:残	5	40
	B	6.8	5.0	—	0.3	1.0	3.3	中粒:残	5	40
	C	10.3	—	0.8	—	—	—	中粒:残	5	40
	D	6.7	—	0.9	—	—	—	微粒:残	5	40
	E	8.8	4.6	0.8	—	—	4.2	中粒:残	5	40
	F	8.8	4.6	0.8	—	—	4.2	中粒:残	3300	40
	G	8.8	4.6	0.8	—	—	4.2	中粒:残	1000	40
	H	8.8	4.6	0.8	—	—	4.2	中粒:残	2000	10
	I	8.8	4.6	0.8	—	—	4.2	中粒:残	3300	120

【 0 0 5 4 】

【表 2】

硬質被覆層の 構成層種別 (数字は原子比)	形 成 条 件 （反応雰囲気圧力はkPa、温度は℃を示す）		
	反 応 ガ ス 組 成 （容量%）	反 応 雰 囲 気	
		圧力 (kPa)	温度 (℃)
TiC	TiCl ₄ : 4. 1%、CH ₄ : 8. 3%、H ₂ : 残	7	1020
TiN(第1層)	TiCl ₄ : 4. 2%、N ₂ : 30%、H ₂ : 残	30	900
TiN(その他層)	TiCl ₄ : 4. 1%、N ₂ : 34%、H ₂ : 残	50	1030
I-TiC _{0.5} N _{0.5}	TiCl ₄ : 4. 3%、N ₂ : 20%、CH ₃ CN: 0. 4%、H ₂ : 残	6	880
TiC _{0.5} N _{0.5}	TiCl ₄ : 3. 9%、N ₂ : 20%、CH ₄ : 4%、H ₂ : 残	11	1020
TiC _{0.5} O _{0.5}	TiCl ₄ : 4. 2%、CO: 4. 1%、H ₂ : 残	7	1010
TiC _{0.3} N _{0.4} O _{0.3}	TiCl ₄ : 4. 0%、CO: 3%、CH ₄ : 2. 7%、N ₂ : 20%、H ₂ : 残	19	1010

【 0 0 5 5 】

【 表 3 】

添加粒状酸化物 結晶体の種別	添加 結晶体種	※アルミナゾル への添加量の比	平均粒径 (μm)
1	SiO_2	0.30	0.04
2	SiO_2	0.14	0.08
3	SiO_2	0.02	0.06
4	SiO_2	0.11	0.21
5	SiO_2	0.31	0.46
6	Cr_2O_3	0.15	0.05
7	Cr_2O_3	0.11	0.08
8	Cr_2O_3	0.11	0.28
9	Cr_2O_3	0.33	0.49
10	Cr_2O_3	0.06	0.42
11	SiO_2	0.37	0.02
12	Cr_2O_3	0.29	0.64
13	SiO_2	0.03	0.04
14	Cr_2O_3	0.74	0.73

※添加量の比は、添加対象のアルミナゾルの固形分相当量に対する
重量比

【 0 0 5 6 】

10

20

30

【表 4】

ゾル 種別	ゾルの調製					調製条件				乾燥条件	
	アルミニウム セカンダリ ブトキシド (mol)	添加 水量 (mol)	エタノール (mol)	塩酸 (mol)	添加した 結晶体の 種別	撹拌 温度 (°C)	撹拌 時間 (hr)	保持 温度 (°C)	保持 時間 (hr)	温度 (°C)	時間 (min)
a	1	20	30	0.2	1, 4	10	2	20	18	300	20
b	1	30	40	0.2	6, 8	30	2	20	18	200	10
c	1	20	30	0.3	2, 5	10	2	20	18	300	20
d	1	30	40	0.3	7, 9	30	2	20	18	200	10
e	1	20	30	0.3	5, 7	10	2	20	18	300	10
f	1	40	40	0.4	3, 10	30	3	30	24	200	20
g	1	20	30	0.2	5, 11	10	2	20	18	300	10
h	1	30	40	0.2	2, 14	30	2	20	18	300	10
i	1	20	30	0.3	8, 11	10	2	20	18	300	10
j	1	30	40	0.2	13	30	2	20	18	300	10
k	1	40	30	0.3	6, 11	10	2	20	18	300	10
l	1	40	40	0.4	添加なし	30	3	30	24	300	20

【 0 0 5 7 】

10

20

【表 5】

種別		工具 基体 記号	基体表面 硬化層			下地層(括弧内:目標層厚 μm)			
			硬化層 の有無	基体 表面 硬化層 層厚 (μm)	結合相 金属量 (質量%)	第1層	第2層	第3層	第4層
本 発 明 工 具	1	A	なし	-	-	TiN (0.8)	I-TiCN (6.0)	TiCO (2.0)	TiCNO (1.5)
	2	B	なし	-	-	TiN (0.5)	I-TiCN (4.5)	TiC (2.0)	TiCNO (1.0)
	3	C	なし	-	-	TiAlN (3.0)			
	4	D	なし	-	-	AlCrN (2.0)			
	5	E	なし	-	8.8	なし			
	6	F	あり	1.8	0.7	なし			
	7	G	あり	1.5	2.6	なし			
	8	H	あり	0.3	1.7	なし			
	9	I	あり	3.4	0.5	なし			
	10	A	なし	-	-	TiN (0.8)	I-TiCN (6.0)	TiCO (2.0)	TiCNO (1.5)
	11	B	なし	-	-	TiN (0.5)	I-TiCN (4.5)	TiC (2.0)	TiCNO (1.0)
	12	C	なし	-	-	TiAlN (3.0)			
	13	D	なし	-	-	AlCrN (2.0)			
	14	E	なし	-	8.9	なし			
	15	F	あり	1.8	0.7	なし			
	16	G	あり	1.4	2.6	なし			
	17	H	あり	0.3	1.8	なし			
	18	I	あり	3.6	0.5	なし			

【表 6】

種別		工具 基体 記号	酸化 アルミニウム 主体層の 層厚 (μm)	使用 ゾル	塗布回数 (回)	平均 面積割合 (面積%)	酸化物結晶体	
							平均粒径 (μm)	微粒子群 の占める 面積比
本発明 工具	1	A	2.0	a	10	40.8	0.08	0.72
	2	B	3.9	b	19	27.2	0.17	0.54
	3	C	4.1	c	20	42.6	0.35	0.31
	4	D	4.3	d	20	43.1	0.42	0.28
	5	E	3.7	e	18	40.8	0.37	0.30
	6	F	3.6	e	18	39.4	0.36	0.28
	7	G	3.8	e	18	40.2	0.34	0.30
	8	H	3.4	e	18	38.8	0.38	0.29
	9	I	3.5	e	18	41.0	0.34	0.30
	10	A	0.8	a	4	38.4	0.07	0.70
	11	B	2.6	b	14	25.4	0.18	0.57
	12	C	2.4	c	15	43.6	0.28	0.26
	13	D	1.8	d	9	42.1	0.37	0.29
	14	E	2.5	f	12	8.1	0.30	0.27
	15	F	2.3	f	12	7.9	0.29	0.28
	16	G	2.3	f	12	7.5	0.29	0.29
	17	H	2.4	f	12	6.9	0.27	0.27
	18	I	2.4	f	12	7.5	0.31	0.29

【 0 0 5 9 】

10

20

30

【表 7】

種別		工具 基体 記号	基体表面 硬化層			下地層(括弧内:目標層厚 μm)			
			硬化層 の有無	基体 表面 硬化層 層厚 (μm)	結合相 金属量 (質量%)	第1層	第2層	第3層	第4層
比較例 工具	1	A	なし	—	—	TiN (0.8)	I-TiCN (6.0)	TiCO (2.0)	TiCNO (1.5)
	2	B	なし	—	—	TiN (0.5)	I-TiCN (4.5)	TiC (2.0)	TiCNO (1.0)
	3	C	なし	—	—	TiAlN (3.0)			
	4	D	なし	—	—	AlCrN (2.0)			
	5	E	なし	—	8.7	なし			
	6	F	あり	1.5	0.8	なし			
	7	G	あり	1.4	2.8	なし			
	8	H	あり	0.2	1.7	なし			
	9	I	あり	3.4	0.4	なし			
参考例 工具	1	A	なし	—	—	TiN (0.8)	I-TiCN (6.0)	TiCO (2.0)	TiCNO (1.5)
	2	B	なし	—	—	TiN (0.5)	I-TiCN (4.5)	TiC (2.0)	TiCNO (1.0)
	3	C	なし	—	—	TiAlN (3.0)			
	4	D	なし	—	—	AlCrN (2.0)			
	5	E	なし	—	8.8	なし			
	6	F	あり	1.8	0.8	なし			
	7	G	あり	1.6	2.7	なし			
	8	H	あり	0.3	1.7	なし			
	9	I	あり	3.9	0.3	なし			

【表 8】

種別		工具 基体 記号	酸化 アルミニウム 主体層の 層厚 (μm)	使用 ゾル	塗布回数 (回)	平均 面積割合 (面積%)	酸化物結晶体	
							平均粒径 (μm)	微粒子群 の占める 面積比
比較 例 工 具	1	A	3.9	g	20	60.5	0.54	0.55
	2	B	3.5	h	18	80.4	0.64	0.13
	3	C	0.5	i	2	48.0	0.07	0.79
	4	D	1.5	j	7	2.8	0.02	1.00
	5	E	3.7	k	18	54.2	0.05	0.28
	6	F	3.8	k	18	52.4	0.04	0.27
	7	G	3.6	k	18	52.9	0.05	0.26
	8	H	3.5	k	18	52.3	0.03	0.29
	9	I	3.2	k	18	53.8	0.04	0.30
参 考 例 工 具	1	A	4.1	l	21	—	—	—
	2	B	4.0	l	21	—	—	—
	3	C	0.4	l	2	—	—	—
	4	D	2.4	l	12	—	—	—
	5	E	0.9	l	6	—	—	—
	6	F	1.1	l	6	—	—	—
	7	G	1.2	l	6	—	—	—
	8	H	1.3	l	6	—	—	—
	9	I	1.4	l	6	—	—	—

【0061】

【表 9】

種別		逃げ面 摩耗量 (mm)	摩耗状態	種別		逃げ面 摩耗量 (mm)	摩耗状態
本 発 明 工 具	1	0.22	正常摩耗	比 較 例 工 具	1	0.42	正常摩耗
	2	0.20	正常摩耗		2	0.35	正常摩耗
	3	0.21	正常摩耗		3	0.31	正常摩耗
	4	0.19	正常摩耗		4	0.44	正常摩耗
	5	0.24	正常摩耗		5	0.33	正常摩耗
	6	0.18	正常摩耗		6	※判定不可	欠損
	7	0.22	正常摩耗		7	0.42	正常摩耗
	8	0.24	正常摩耗		8	0.42	正常摩耗
	9	0.26	正常摩耗		9	※判定不可	欠損
	10	0.25	正常摩耗	参 考 例 工 具	1	0.43	正常摩耗
	11	0.22	正常摩耗		2	0.46	正常摩耗
	12	0.23	正常摩耗		3	※判定不可	欠損
	13	0.23	正常摩耗		4	0.42	正常摩耗
	14	0.26	正常摩耗		5	※判定不可	欠損
	15	0.19	正常摩耗		6	※判定不可	欠損
	16	0.25	正常摩耗		7	0.45	正常摩耗
	17	0.26	正常摩耗		8	0.43	正常摩耗
	18	0.24	正常摩耗		9	※判定不可	欠損

(注)判定不可とは欠損により摩耗量が測定できない状態を表す。

【実施例 2】

【0062】

原料粉末として、いずれも 0.5～2 μm の平均粒径を有する TiCN（質量比で TiC/TiN=50/50）粉末、Mo₂C 粉末、NbC 粉末、TaC 粉末、WC 粉末、Co 粉末、および Ni 粉末を用意し、これらを表 10 に示す所定の配合組成に配合し、ボールミルで 24 時間湿式混合し、乾燥した後、98 MPa の圧力で圧粉体にプレス成形し、この圧粉体を 1.3 kPa の窒素雰囲気中、温度：1540℃に 1 時間保持の条件で焼結し、焼結後、切刃部分に R：0.07 mm のホーニング加工を施すことにより ISO 規格・CNMG120412 のチップ形状をもった TiCN 基サーメット製の工具基体 J、K、L、M、N、O、P、Q、R（工具基体 J～R という）を製造した。但し、工具基体 O については 1.3 kPa の窒素雰囲気中、昇温速度を 2℃/min とし、室温より 1540℃まで昇温させ 30 分保持した後、13 Pa の真空とし、さらに、1540℃にて 30 分保持後降温させて表面硬化させた。工具基体 P については、常に 13 Pa の真空中にて昇温および 1540℃にて 60 分保持、工具基体 Q については 1.3 kPa の窒素雰囲気中で室温より 1540℃まで昇温させ 30 分保持した後、13 Pa の真空とし、さらに、1540℃にて 5 分保持、工具基体 R については 1.3 kPa の窒素雰囲気中で室温より

1 5 4 0 °C まで昇温させ 3 0 分保持した後、1 3 P a の真空とし、さらに、1 5 4 0 °C にて 9 0 分保持後降温させて表面硬化させた。

【 0 0 6 3 】

【表 1 0】

種別	配 合 組 成 (質 量 %)							焼結条件		
	Co	Ni	TaC	NbC	Mo ₂ C	WC	TiCN	昇温時 压力(kPa)	保持条件	
工具基体	J	7.3	4.5	3.1	11.8	6.8	—	残	1. 3	1. 3kPaにて60min
	K	10.3	4.8	2.4	—	7.2	9.8	残	1. 3	1. 3kPaにて60min
	L	8.4	4.1	2.8	—	7.5	8.4	残	1. 3	1. 3kPaにて60min
	M	8.9	5.4	—	10.2	6.8	8.2	残	1. 3	1. 3kPaにて60min
	N	6.4	6.7	—	6.9	—	10.1	残	1. 3	1. 3kPaにて60min
	O	6.4	6.7	—	6.9	—	10.1	残	1. 3	1. 3kPaにて30min⇒13Paにて30min
	P	6.4	6.7	—	6.9	—	10.1	残	0. 013	13Paにて60min
	Q	6.4	6.7	—	6.9	—	10.1	残	1. 3	1. 3kPaにて30min⇒13Paにて5min
R	6.4	6.7	—	6.9	—	10.1	残	1. 3	1. 3kPaにて30min⇒13Paにて90min	

工具基体

ついで、上記工具基体 J～R に対して、下層を形成した。

なお、下層の形成にあたり、上記工具基体 J 及び K については、化学蒸着装置に装入し、表 2 に示す成膜条件を用いて、表 1 1、1 3 の Ti 化合物からなる皮膜構成にて下地層を予め形成した。一方、上記工具基体 L については、物理蒸着装置の一種であるアークイオンプレーティング装置に装入し、表 1 1、1 3 に示す膜厚の $Ti_{0.5}Al_{0.5}N$ 層からなる下地層を予め形成した。

また、上記工具基体 M については、同じくアークイオンプレーティング装置に装入し、表 1 1、1 3 に示す膜厚の $Al_{0.7}Cr_{0.3}N$ 層からなる下地層を予め形成した。

一方、上記工具基体 N，O，P，Q，R については、下地層の形成を特に行わなかった。

【0065】

10

ついで、下地層を形成した上記工具基体 J，K，L，M および、下地層を形成していない上記工具基体 N，O，P，Q，R のいずれに対しても、実施例 1 と同様に表 4 の調製条件及び乾燥条件、表 1 2 の塗布回数におけるゾルーゲル法により、酸化アルミニウム主体層を成膜した。

【0066】

ついで、大気中 800℃ で 1 時間の焼成処理を行うことにより、表 1 1、1 2 に示す本発明の被覆工具 1 9～3 6（本発明工具 1 9～3 6 という）を製造した。

【0067】

本発明工具 1 9～3 6 について実施例 1 と同様に酸化物結晶体の平均面積割合（面積％）と平均粒径（ μm ）、観察視野範囲内中の全ての酸化物結晶体の占める面積を 1 とした場合の微粒子群が占める面積、表面硬化層中の結合相金属量（質量％）を測定・算出した。

20

表 1 1、1 2 に、その結果を示す。

【0068】

【表 1 1】

種別		工具 基体 記号	基体表面 硬化層			下地層(括弧内:目標層厚 μm)			
			硬化層 の有無	基体 表面 硬化層 層厚 (μm)	結合相 金属量 (質量%)	第1層	第2層	第3層	第4層
本 発 明 工 具	19	J	なし	—	—	TiN (0.8)	ト-TiCN (6.0)	TiCO (1.5)	TiCNO (2.0)
	20	K	なし	—	—	TiN (0.5)	ト-TiCN (5.0)	TiC (2.5)	TiCNO (0.5)
	21	L	なし	—	—	TiAlN (2.0)			
	22	M	なし	—	—	AlCrN (3.0)			
	23	N	なし	—	13.4	なし			
	24	O	あり	1.5	0.8	なし			
	25	P	あり	1.6	2.8	なし			
	26	Q	あり	0.3	1.8	なし			
	27	R	あり	3.3	1.1	なし			
	28	J	なし	—	—	TiN (0.8)	ト-TiCN (6.0)	TiCO (1.5)	TiCNO (2.0)
	29	K	なし	—	—	TiN (0.5)	ト-TiCN (5.0)	TiC (2.5)	TiCNO (0.5)
	30	L	なし	—	—	TiAlN (2.0)			
	31	M	なし	—	—	AlCrN (3.0)			
	32	N	なし	—	13.3	なし			
	33	O	あり	1.5	0.7	なし			
	34	P	あり	1.5	2.7	なし			
	35	Q	あり	0.3	1.9	なし			
	36	R	あり	3.6	1.3	なし			

【表 1 2】

種別		工具 基体 記号	酸化 アルミニウム 主体層の 層厚 (μm)	使用 ゾル	塗布回数 (回)	平均 面積割合 (面積%)	酸化物結晶体	
							平均粒径 (μm)	微粒子群 の占める 面積比
本発明 工具	19	J	1.6	a	8	39.4	0.11	0.71
	20	K	2.7	b	13	25.4	0.20	0.61
	21	L	3.8	c	19	44.3	0.35	0.35
	22	M	2.2	d	11	44.5	0.34	0.28
	23	N	3.9	e	19	41.6	0.40	0.30
	24	O	3.2	f	19	42.8	0.37	0.28
	25	P	3.3	g	19	41.5	0.35	0.30
	26	Q	3.4	h	19	41.8	0.38	0.31
	27	R	3.5	i	19	40.8	0.37	0.27
	28	J	0.5	a	4	37.9	0.10	0.72
	29	K	4.9	b	26	29.4	0.18	0.51
	30	L	0.5	c	3	42.6	0.37	0.31
	31	M	3.3	d	16	9.4	0.32	0.29
	32	N	2.6	e	14	44.9	0.34	0.28
	33	O	2.8	f	14	44.0	0.31	0.27
	34	P	2.7	g	14	45.2	0.34	0.28
	35	Q	2.8	h	14	43.4	0.33	0.28
	36	R	2.8	i	14	43.3	0.32	0.26

【0070】

[比較例 2]

前記実施例 2 で用いたのと同じ工具基体 J～R を用いて、実施例 2 と同様に、ゾルーゲル法により、表 1 4 に示す所定目標層厚になるまで酸化アルミニウム主体層を成膜し、ついで、大気中 800℃で 1 時間の焼成処理を行うことにより、表 1 4 に示す比較例の被覆工具 10～18（比較例工具 10～18 という）を製造した。

【0071】

酸化物結晶体の平均面積割合（面積%）、平均断面径（ μm ）、表面硬化層層厚（ μm ）、表面硬化層中の結合相金属量（質量%）を表 1 3 に示す。

【0072】

[参考例 2]

参考のため、表 3 に示す Si または Cr の微粒および粗粒の組み合わせからなる酸化物結晶体を含有しないアルミナゾルを用いて、前記工具基体 J～R に対して、前記（イ）～（

10

20

30

40

50

ハ) の工程にしたがって、所定の層厚の酸化アルミニウム主体層を被覆形成することにより、表 1 3、1 4 に示す参考例の被覆工具 1 0 ～ 1 8 (参考例工具 1 0 ～ 1 8 という) を製造した。

【 0 0 7 3 】

表面硬化層層厚 (μm) 、表面硬化層中の結合相金属量 (質量 %) を表 1 3 に示す。

【 0 0 7 4 】

【表 1 3】

種別		工具 基体 記号	基体表面 硬化層			下地層(括弧内:目標層厚 μm)			
			硬化層 の有無	基体 表面 硬化層 層厚 (μm)	結合相 金属量 (質量%)	第1層	第2層	第3層	第4層
比較 例 工 具	10	J	なし	—	—	TiN (0.8)	I-TiCN (6.0)	TiCO (1.5)	TiCNO (2.0)
	11	K	なし	—	—	TiN (0.5)	I-TiCN (5.0)	TiC (2.5)	TiCNO (0.5)
	12	L	なし	—	—	TiAlN (2.0)			
	13	M	なし	—	—	AlCrN (3.0)			
	14	N	なし	—	13.1	なし			
	15	O	あり	1.5	0.7	なし			
	16	P	あり	1.6	2.8	なし			
	17	Q	あり	0.2	1.8	なし			
	18	R	あり	3.5	1.0	なし			
参 考 例 工 具	10	J	なし	—	—	TiN (0.8)	I-TiCN (6.0)	TiCO (1.5)	TiCNO (2.0)
	11	K	なし	—	—	TiN (0.5)	I-TiCN (5.0)	TiC (2.5)	TiCNO (0.5)
	12	L	なし	—	—	TiAlN (2.0)			
	13	M	なし	—	—	AlCrN (3.0)			
	14	N	なし	—	13.3	なし			
	15	O	あり	1.7	0.6	なし			
	16	P	あり	1.5	2.7	なし			
	17	Q	あり	0.3	1.8	なし			
	18	R	あり	3.8	1.4	なし			

【0075】

【表 1 4】

種別		工具 基体 記号	酸化 アルミニウム 主体層の 層厚 (μm)	使用 ゾル	塗布回数 (回)	平均 面積割合 (面積%)	酸化物結晶体	
							平均粒径 (μm)	微粒子群 の占める 面積比
比較例 工具	10	J	3.7	g	18	62.3	0.56	0.51
	11	K	4.3	h	21	88.1	0.62	0.11
	12	L	0.9	i	5	48.3	0.09	0.81
	13	M	0.3	j	2	3.3	0.02	1.00
	14	N	0.8	k	4	66.6	0.55	0.43
	15	O	0.9	k	4	64.5	0.56	0.44
	16	P	0.9	k	4	65.1	0.61	0.46
	17	Q	1.1	k	4	67.0	0.58	0.45
	18	R	1.0	k	4	66.7	0.54	0.46
参考例 工具	10	J	4.2	l	21	—	—	—
	11	K	4.7	l	23	—	—	—
	12	L	1.2	l	6	—	—	—
	13	M	1.4	l	8	—	—	—
	14	N	2.2	l	11	—	—	—
	15	O	2.3	l	11	—	—	—
	16	P	2.4	l	11	—	—	—
	17	Q	2.5	l	11	—	—	—
	18	R	2.4	l	11	—	—	—

【0076】

つぎに、上記本発明工具 19～36、比較例工具 10～18、参考例工具 10～18 に

10

20

30

40

50

ついて、次の条件で乾式高速断続切削加工試験を行った。

被削材：J I S・F C 3 0 0 の長さ方向等間隔 4 本縦溝入り丸棒、

切削速度： 3 3 0 m/min、

切込み： 1. 3 mm、

送り： 0. 2 3 mm/rev、

切削時間： 5 分

切削加工試験（通常の切削速度は 2 5 0 m/min. ）後の、それぞれの工具の摩耗状態について観察を行い、逃げ面摩耗量の測定を行うとともに、硬質被覆層の損傷状況を観察した。

これらの結果を表 1 5 に示す。

【 0 0 7 7 】

【表 1 5】

種別		逃げ面 摩耗量 (mm)	摩耗状態	種別		逃げ面 摩耗量 (mm)	摩耗状態
本 発 明 工 具	19	0.25	正常摩耗	比 較 例 工 具	10	0.44	正常摩耗
	20	0.24	正常摩耗		11	※判定不可	欠損
	21	0.20	正常摩耗		12	0.35	正常摩耗
	22	0.22	正常摩耗		13	0.40	正常摩耗
	23	0.19	正常摩耗		14	0.42	正常摩耗
	24	0.20	正常摩耗		15	※判定不可	欠損
	25	0.26	正常摩耗		16	0.45	正常摩耗
	26	0.20	正常摩耗		17	0.42	正常摩耗
	27	0.18	正常摩耗		18	0.39	正常摩耗
	28	0.23	正常摩耗	参 考 例 工 具	10	0.42	正常摩耗
	29	0.24	正常摩耗		11	0.42	正常摩耗
	30	0.22	正常摩耗		12	※判定不可	欠損
	31	0.20	正常摩耗		13	※判定不可	欠損
	32	0.20	正常摩耗		14	※判定不可	欠損
	33	0.19	正常摩耗		15	※判定不可	欠損
	34	0.25	正常摩耗		16	0.45	正常摩耗
	35	0.22	正常摩耗		17	0.46	正常摩耗
	36	0.24	正常摩耗		18	0.42	正常摩耗

(注)判定不可とは欠損により摩耗量が測定できない状態を表す。

【 0 0 7 8 】

表 5 ～ 9、表 1 1 ～ 表 1 5 に示される結果から、この発明の被覆工具 1 ～ 3 6 は、工具基体の表面層として被覆形成された酸化アルミニウム主体層には、S i または C r の微粒および粗粒の組み合わせからなる酸化物結晶体が 5 ～ 5 0 面積%分散含有され、酸化物結晶体の平均粒子径が 0. 0 3 μm ～ 0. 1 μm の微粒子群と 0. 2 ～ 0. 5 μm の粗粒子群

とからなり、上記酸化アルミニウム主体層を縦断面観察した場合に、層中に含有される酸化物結晶体の占める面積を1とした場合に、微粒子群の占める面積が0.25～0.75であり、これを、ステンレス鋼、鋳鉄等の高速断続切削加工に用いた場合、チッピング、欠損、剥離等の異常損傷を発生することなく、長期の使用に亘ってすぐれた耐摩耗性を発揮するのである。

【0079】

これに対して、表面の酸化アルミニウム主体層に上記結晶体を含有しないもの、あるいは、含有したとしても、その平均面積割合、平均粒径、層中に含有される酸化物結晶体の占める面積を1とした場合の微粒子群の占める面積が本発明で規定する範囲外である比較例の被覆工具1～18、参考例の被覆工具1～18は、耐異常損傷性、特に溶着によるチッピングが発生しやすく、短時間で工具寿命に至ることは明らかである。なお、前記実施例では、インサート形状の工具を用いて硬質被覆層の性能を評価したが、ドリル、エンドミルなどでも同様の結果が得られることはいうまでもない。

【産業上の利用可能性】

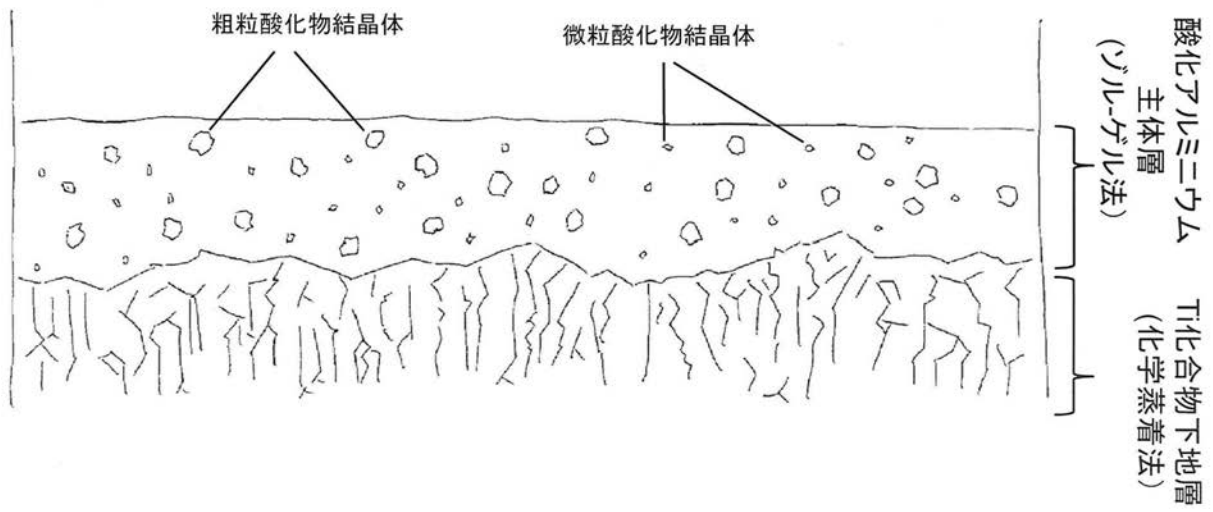
【0080】

この発明の被覆工具によれば、表面に、例えば、ゾルーゲル法によって酸化アルミニウム主体層が被覆形成され、該酸化アルミニウム主体層は高い高温硬さを有するとともに優れた潤滑性と耐酸化性を有するCr、Siから選ばれる少なくとも一種以上の元素の酸化物結晶体の微粒および粗粒の組み合わせからなる酸化物結晶体を含有するため、ステンレス鋼、鋳鉄等の難削材の高速断続切削加工において、チッピング、欠損、剥離等の異常損傷を発生することなく、長期の使用に亘ってすぐれた耐摩耗性を発揮するものであり、工具寿命の長寿命化を図ることができ、実用上の効果が大きい。

10

20

【図 1】



フロントページの続き

(74)代理人 100076679

弁理士 富田 和夫

(72)発明者 柿沼 宏彰

茨城県那珂市向山 1 0 0 2 - 1 4 三菱マテリアル株式会社中央研究所内

(72)発明者 高岡 秀充

茨城県那珂市向山 1 0 0 2 - 1 4 三菱マテリアル株式会社中央研究所内

(72)発明者 長田 晃

茨城県那珂市向山 1 0 0 2 - 1 4 三菱マテリアル株式会社中央研究所内

(72)発明者 脇谷 尚樹

静岡県浜松市中区城北 3 丁目 5 - 1 国立大学法人 静岡大学 工学部内

(72)発明者 鈴木 久男

静岡県浜松市中区城北 3 丁目 5 - 1 国立大学法人 静岡大学 創造科学技術大学院内

(72)発明者 篠崎 和夫

東京都目黒区大岡山 2 - 1 2 - 1 国立大学法人 東京工業大学内

Fターム(参考) 3C046 FF03 FF05 FF09 FF13 FF18 FF25 FF27 FF32 FF39 FF53

4K030 AA01 AA03 AA10 AA14 AA17 AA18 BA18 BA35 BA36 BA38

BA41 BB12 CA03 CA11 FA10 LA22