(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

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

(45) 공고일자 2001년06월01일
(11) 등록번호 10-0292292
(24) 등록일자 2001년03월22일

(21) 출원번호	10-1993-0027386	(65) 공개번호	특1994-0014881
(22) 출원일자	1993년12월13일	(43) 공개일자	1994년07월19일

(30) 우선권주장 9203852-0 1992년12월18일 스웨덴(SE)

(73) 특허권자 산드빅 악티에볼라그 레나르트 태퀴스트
스웨덴 에스-811 81 산드비켄
(72) 발명자 비요른 르윤그버그
스웨덴 에스-122 44 엔스케데 쿨스퇴타르바겐 96
안데르스 레난데르
스웨덴 에스-135 53 티레쇠 소피에베르그스바겐 33에이
(74) 대리인 강명구

심사관 : 김수성

(54) 산화물 코팅된 코팅체

요약

본 발명에 따르면 단일층 또는 다수의 내화층으로 피복하고 각층은 피복체 표면에서 한 방향으로 성장한 결정평면과 미세구조와 상 조성을 조절하는 것을 특징으로 하는 피복체를 제공한다.

코팅은 한층이상이 (012) 방향으로 조직된 치밀한 미립자 α-Al_2O_3 층인 것으로된 하나 또는 수개의 내화층으로 구성된다. 본 발명에 따른 피복 공구는 탁월한 표면완성도를 나타내고 강주철 특히 결절형 주철 가공시 사용할때 공지된 것과 비교하여 내마모성과 강도가 훨씬 개선된다.

대표도

도1

명세서

[발명의 명칭]

산화물 코팅된 코팅체

[도면의 간단한 설명]

제1도는 본 발명에 따른 Al_2O_3 -코팅을 2,000x 배율로 확대한 주사 전자현미경 (SEM) 평면 사진을 보여준다.

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 칩(chip) 형성 가공을 위한 코팅된 절삭공구에 관계한다.

절삭공구상에 알루미나 화학증착법(CVD)은 15년 이상 공업적으로 실행되고 있다. Al_2O_3 나 다른 내화성 물질의 내마모성은 문헌에 광범위하게 연구되고 있다.

CVD-기법은 다른 금속산화물, 탄화물, 또한 질화물 코팅을 생성하는데 사용하며 금속은 주기율표상의 IVB, VB 또한 VIB 족의 전이금속 중 선택한다. 이들 화합물 대부분은 내마모성 또는 보호코팅으로 실제 응용하고 있으나 TiC, TiN 및 Al_2O_3 만큼 중요하게 취급하지 않는다.

각종 Al_2O_3 -코팅 예컨대, 순수한 Al_2O_3 , κ - 및 α -Al_2O_3 혼합물 또한 조립질 α -Al_2O_3 로 코팅된 초경합금 절삭공구를 수년동안 사용해왔다. 이들 산화물 피복된 제품은 구상흑연 주철을 가공할 때 사용할 때 원하는 절삭성을 제공치 않는다. 구상흑연 주철은 공구의 절단날상에 접착하여 코팅을 연속적으로 급속히 제거하고 그 결과 절삭 인서어트의 공구수명을 단축시키므로 가공하기 어려운 가공부품 재료이다.

Al_2O_3 는 수개의 상 α, κ, γ, β, Θ 등으로 결정화된다. 내마모성 Al_2O_3 -코팅의 CVD에서 두가지 가장 일반적으로 생기는 상은 열역학적으로 안정한 6각형 α -상과 또한 준안정성 κ -상을 들 수 있다. 일반적으로 κ -상은 0.5-0.2㎛ 범위의 입자크기로 된 미립자상이며 주상(columnar) 코팅형태를 보여준다. 더욱이 κ -Al_2O_3 코팅은 결정구조학적 결함과 미세공 또는 공극이 없다.

α -Al_2O_3 입자는 용착조건에 따라 1-6㎛ 정도 입자크기의 것으로서 다소 크다. 이 경우 다공성과 결정구조학적 결함이 더 많다.

α -와 κ -상 모두 절삭공구상에 용착된 CVD 알루미나 코팅에 존재한다. 시판하는 절삭공구에서 Al_2O_3 는 항상 세라믹 기질 또는 TiC 피복 탄화물에 적용되므로 (U.S. Pat. No. 3,837,896, U.S. Pat. No. 29,420) TiC-표면과 알루미늄 코팅간 계면 화학반응이 특히 중요하다. 여기서 TiC 층은 TiC내 C 가 완전히 또는 부분적으로 산소 또는 질소로 치환된 식 $TiC_xN_yO_z$의 층도 포함하는 것이다.

내마모성을 증대하기 위하여 산화물을 초경합금 절삭공구에 피복하는 것도 공지이다(U.S. Reissue No. 29,420 and U.S. Pat. Nos. 4,399,168, 4,018,631, 4,490,191 and 4,463,033). 이 특허는 산화물 피복체를 발표하며 TiC 피복 초경합금 예비처리법이 후속 용착된 산화물층의 접착력을 개선하는지 발표한다. 이 방법을 시행한 결과 초경합금체 혹은 초경합금에 인접한 TiC 내화층에 견고히 접착 결합된 알루미나층이 생성되지만 본 발명과 같은 다형상 α -Al_2O_3 를 생성하지 못한다.

Al_2O_3 층이 α, κ 또는 α/κ 조합인 알루미나 피복체는 공지이다(U.S. Pat. No. 3,736,107 and EP0 Nos. 0 403 461 and 0 408 535). 그러나 이들 특허는 본 발명의 목적대상인 α -다형상 미세구조와 결정학상 구조를 나타내지 않는다.

본 발명의 목적은 따라서, Al_2O_3 층의 성질을 안정화시키는 적당한 핵형성 및 성장조건을 이용하여 원하는 미세구조와 결정학상 구조를 갖는 다형상 α 단상 Al_2O_3 층을 경질 기질 또는 상술한 $TiC_xN_yO_z$ 코팅상에 제공하는 것이다.

또다른 목적은 강, 스텐레스강, 주철, 특히 구상흑연 주철에 대해 개선된 절삭성능을 갖는 알루미나 피복된 절삭공구를 제공하는 것이다.

본 발명에 따르면 내마모성 코팅이 용착된 경질 합금체를 포함한 절삭공구가 제공된다. 코팅은 치밀한 미립자로 구성되고 조직화된 다형상(polymorph)α Al_2O_3 -층을 갖는 내화층을 포함한다.

본 발명에 따른 피복된 절삭공구는 강 또는 주철을 가공하기 위하여 사용할 때 특히 표면이 습식 블라스팅 처리에 의해 더욱 매끄럽게 될 때 종래의 공구와 비교하면 내마모성과 인성이 개선되었음을 보여준다.

특히 코팅된 공구는 금속 결합상속에 하나이상의 금속 탄화물이 들어 있는 세라믹체, 소결된 초경합금체나 서멧으로 된 기질을 포함한다. 코팅구조에서 각층은 TiC 또는 주기율표 VIB, VB 또한 VIB 족 금속중 선택한 금속의 탄화물, 질화물, 탄소질화물, 산소탄화물, 산소탄소질화물이나 이것의 혼합물이다. 이들층의 하나 이상이 기질과 접촉된다. 그러나 코팅구조의 적어도 하나의 층은 입자크기가 다음과 같고 두께는 d=0.5-25㎛ 인 미립 조직화된 단상 α -Al_2O_3 층이다.

0.5㎛ < d < 2.5㎛ 일 때 0.5㎛ < s < 1㎛ 또한

2.5㎛ < d < 25㎛ 일 때 0.5㎛ < s < 3㎛ 이다.

미립 미세구조는 협소한 입자크기 분포를 갖는다. 80%의 Al_2O_3 입자가 평균 입자크기의 ± 50%의 입자크기를 갖는다.

Al_2O_3 -코팅의 입자크기는 5,000 × 배율의 SEM 평면사진에서 측정한다. 임의 방향으로 3개의 직선을 긋고 선을 따라 입자 경계간 평균 거리가 입자크기로 취해진다.

본 발명의 Al_2O_3 층은 X-선 회절(XRD) 측정법으로 방향(012)으로 선호되는 결정성장 방향을 갖는다. 조직계수(TC)를 다음처럼 정의한다:

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

여기서

I(hkl) 반사세기 측정치

I_o(hkl)=ASTM 표준 분말패턴 회절 데이터의 표준세기

n = 계산에 사용되는 반사수, (hkl) 반사는 (012), (104), (110), (113), (024), (116) 이다.

본 발명에 따르면 (012) 결정면에 대한 TC 는 1.3 이상, 특히 1.5 이상이다.

본 발명에 따른 피복체는 측정된 0.25 mm 길이에 걸쳐 내화코팅의 표면거칠기(R_a) 가 0.3 ㎛ 이하인 것을 특징으로 한다. 특히 Al_2O_3-피박은 최외곽층이다.

조직화된 본 발명의 Al_2O_3-코팅은 Al_2O_3 의 핵형성 이전에 20ppm 이하, 특히 5ppm 이하로 수소운반기체인 H_2O 의 산화전위를 신중히 조절하면 얻을 수 있다. Al_2O_3 핵형성은 다음의 차례대로 반응기체를 선택하여 개시된다: CO_2, CO 및 $AlCl_3$. 온도는 핵형성반응중 1000℃ 로 유지된다. 그러나 정확한 조건은 사용장치 형태에 따라 달라진다. 숙련된 전문가라면 필요한 구조를 얻었는지 확인하고 본 발명에 따라 용착조건을 변화시켜 조직의 양에 영향을 줄 수 있다.

본 발명에 따른 α - Al_2O_3 코팅은 치밀하고 미세다공 및 결정학적 결함이 없다. 이것은 α - Al_2O_3 코팅에 대한 공지 문헌 내용과 대비된다.

[실시예 1]

A) 5.5% Co, 8.5% 큐빅 탄화물 또한 나머지가 WC 인 조성으로 된 초경합금 절삭인서어트에 5㎛ 두께의 TiCN 층을 피복한다.

후속단계에서 동일 피복 사이클 중 7㎛ 두께의 미립(1-2㎛) α - Al_2O_3 층을 용착한다. 수소 운반기체의 산화전위, 즉 수증기 농도는 Al_2O_3 핵형성전과 그 과정중 비교적 낮은 10ppm 정도이다(U.S. Pat. No. 5,071,696).

CO_2, CO 와 $AlCl_3$ 로 구성된 반응 기체혼합물이 이 순서대로 수소운반기체에 첨가된다.

Al_2O_3 용착단계 중 기체 혼합물과 다른 처리조건은 다음과 같다:

1		2	
CO_2:	4%	CO_2:	4%
$AlCl_3$:	4%	$AlCl_3$:	4%
CO:	2%	H_2S:	0.2%
H_2:	나머지	H_2:	나머지
공정압력:	65 mbar	공정압력:	65 mbar
공정온도:	1000℃	공정온도:	1030℃
기간:	1 hr	기간:	5.5 hr

XRD-분석 결과 단일 α 상의 Al_2O_3 코팅에서 (012) 면의 조직계수 (TC(012))는 2.1 이었다. Al_2O_3 코팅은 0.25mm 길이에 걸쳐 0.2㎛ 표면거칠기를 갖는다.

B) Al_2O_3 처리가 공지기술에 따라 실행되고 그결과 코팅에 조립 α - 및 미립 κ -Al_2O_3 입자 혼합물이 생성된 것을 제외하고는 A) 에 기술된대로 TiCN(5㎛)와 Al_2O_3(7㎛)가 A)의 탄화물 기질에 코팅된다.

C) Al_2O_3 코팅이 공지의 단일상 κ 다형상을 포함한 것을 제외하고 A) 의 것과 동일한 기질, 코팅조성물 및 코팅두께를 갖는 공구 인서어트이다.

A),B) 및 C)로부터 나온 피복된 공구 인서어트는 모두 150 매쉬 Al_2O_3 분말로 모두 습식 블라스팅 처리되어 코팅표면을 매끄럽게 하였다.

구상흑연 주철(AISI 60-40-18, DIN GGG40)에 대한 단면절삭 공정에서 절삭날 라인 및 경사면 플레이킹(flaking)에 대해서 절삭 인서어트가 테스트된다. 가공된 작업편 모양은 절삭날 회전시 2회 중단되도록 하는 것이다.

절삭 데이터:

속도 = 150m/분

절삭깊이 = 2.0mm

공급속도 = 0.1 mm/회전.

이 인서어트는 작업편의 면위로 절삭을 한다.

하기의 표에서 나타낸 결과는 경사면과 작업편 조각 사이의 총 접촉면적에 대한 박리된 경사면 면적과 플레이킹이 일어나는 절삭날 라인의 백분율로 나타낸다.

플레이킹(%)

	절삭날 라인	경사면
A) 단일상/조직화된 α -Al_2O_3	0	0
(본 발명에 따른)		
B) α /κ -Al_2O_3	40	5
C) κ -Al_2O_3	15	45

[실시예 2]

실시예 1 의 A)에서 나온 피복인서어트는 절삭중단후 외부 거칠기 작업을 하는 기계가공공정에서 테스트된다. 절삭공구 최종 사용자가 테스트를 수행하며 가공된 성분은 구상흑연 주철(AISI 60-40-18, DIN GGG 40)로 제조된 차등 허브(hub)이다.

절삭 데이터:

속도 = 270-290m/분

절삭깊이 = 2mm

공급속도 = 0.4-0.55mm/회전.

실시예 1의 A)와 동일한 탄화물 조성으로 되고 2㎛ TiC와 8㎛ Al_2O_3 코팅을 함유한 시판 초경합금 절삭공구가 절삭테스트 기준으로 사용된다. Al_2O_3 층이 공지방식대로 용착되어 그결과 코팅에 조립 α - 및 미립 κ -Al_2O_3 입자 혼합물이 생성된다.

이 시판 공구 인서어트는 구상흑연 주철 가공에 번번히 사용된다.

차등 허브의 가공시험에서 사용하는 모든 인서어트는 150 매쉬 Al_2O_3 분말로 습식 블라스팅 처리한다.

20개의 성분을 가공한 후, α / κ 코팅을 갖는 시판 공구 인서어트는 절삭시 70% 이상의 절삭날상 코팅이 손실되는 과다한 박리현상을 보여준다. 본 발명에 따르는 실시예 1의 A)에서 나온 피복된 인서어트는 40 성분을 기계가공할 때 10% 미만의 절삭날 라인이 박리현상을 보인다.

[실시예 3]

D) 6.5% Co, 8.8% 큐빅 탄화물 또한 나머지로서 WC 로 구성된 조성을 갖는 초경합금 인서어트가 실시예 1의 A)에 따라 피복된다. (012) 방향으로 조직된 미립자형 치밀한 α -Al_2O_3 코팅을 얻는다.

E) D) 의 탄화물 기질은 실시예 1의 B)에서와 같이 피복되었다. 조립자 α 과 미립자 κ -Al_2O_3 혼합물로 된 알루미나 코팅이 얻어진다.

D)와 E)에서 얻은 코팅된 공구 인서어트는 모두 150 매쉬 Al_2O_3 로 습식 블라스팅 처리되고 그 결과 코팅면을 매끄럽게 한다.

절삭 인서어트는 합금강(AISI 1518, W-no, 1,0580)에 대한 단면절삭 공정에서 절삭날라인 플레이킹 여부가 테스트된다. 가공된 작업편 형태는 각 회전동안 3회 절삭날이 중단되도록 하는 것이다.

절삭 데이터:

속도 = 130-220 mm/분

절삭깊이 = 2mm

공급속도 = 0.2mm/회전.

인서어트는 작업편 표면에 대해 절삭한다. 하기의 결과는 절삭작업에서 플레이킹 현상이 발생한 절삭날라인의 백분율로 표시한다.

	절삭날라인 박편화율(%)
D) 단일상/조직화된 α -Al_2O_3	0
(본 발명의)	
E) α - κ Al_2O_3	40

[실시예 4]

F) 6.5% Co, 8.8% 큐빅 탄화물과 나머지로서 WC 로 구성된 조성의 초경합금 인서어트는 실시예 1의 A)에 따라 코팅한다. (012) 방향으로 조직된 6㎛ 두께의 치밀한 미립자 α -Al_2O_3 코팅을 수득한다.

G) F) 의 탄화물 기질은 실시예 1의 B)에 따라 피복된다. 조립자 α 와 미립자 κ -Al_2O_3 혼합물로 된 알루미나 코팅을 수득한다.

F)와 G)의 코팅 공구 인서어트는 피복면을 매끄럽게 하기 위해 150 매쉬 Al_2O_3 분말로 습식 블라스팅 처리한다.

오스테나이트강(AISI 304L, W-no. 1,4306)에 대한 단면절삭공정에서 경사면 박편화에 관하여 절삭인서어트를 시험한다. 가공된 작업편 형태는 튜브형태이며 인서어트는 작업편 표면에 대해 2회 절삭작업을 행한다.

절삭 데이터:

속도 = 140m/분

절삭깊이 = 0-3 mm

공급속도 = 0.36mm/회전.

하기의 결과는 인서어트 경사면과 칩간 총 접촉면적에 관하여 박편화된 경사면의 면적 백분율을 표시한 것이다.

	경사면 박편화율(%)
F) 단일상/조직화된 α -Al_2O_3	25
(본 발명의)	
G) α / κ Al_2O_3	65

[실시예 5]

H) 6.5% Co, 8.8% 큐빅 탄화물 또한 나머지인 WC 으로 된 조성이 초경합금 인서어트는 실시예 4의 F)에서처럼 코팅된다. (012) 방향으로 조직된 6㎛ 두께의 치밀한 미립자 α -Al_2O_3 코팅을 수득한다.

k) H) 의 탄화물 기질은 실시예 4에서와 같이 피복된다. 조립 α - 및 미립 κ -Al_2O_3 의 혼합물로 구성된 알루미나 코팅을 수득한다.

H)와 k)에서 얻은 피복공구 인서어트는 매끄러운 코팅면을 얻기 위하여 150 매쉬 Al_2O_3 분말로 습식 블라스팅 처리된다.

냉간 단조강(AISI 5015, W-no. 1,7015)의 단면절삭공정에서 절삭날라인의 박편하에 대해 절삭 인서어트를 시험한다. 가공된 작업편은 기어휠이며 인서어트는 작업편 표면을 16회 절삭한다.

절삭 데이터:

속도 = 180m/분

절삭깊이 = 1.5 mm

공급속도 = 0.25mm/회전.

하기의 결과는 상술한 실시예에 따라 절삭날 라인의 박편화 백분율을 표시한 것이다.

	절삭날라인 박편화율(%)
H) 단일상/조직화된 α -Al_2O_3	0
(본 발명의)	
K) α / κ Al_2O_3	55

(57) 청구의 범위

청구항 1

알루미나층 함유 내화층이 코팅된 코팅체에 있어서, 알루미나층의 두께는 d=0.5-25㎛ 이고 다음과 같은 입자크기를 같은 단일상 α-알루미나 구조를 가짐을 특징으로 하는 코팅체:

0.5㎛ < d < 2.5㎛ 일 때 0.5㎛ < s < 1㎛ 이고

2.5㎛ < d < 25㎛ 일 때 0.5㎛ < s < 3㎛.

청구항 2

제1항에 있어서, 내화코팅의 표면거칠기(R_a)가 0.25mm의 길이에 걸쳐 0.3㎛ 인 것을 특징으로 하는 코팅체.

청구항 3

제1항에 있어서, 알루미나층은 결정학상 평면의 (012) 성장방향에서 1.3 이상의 다음과 같이 정의된 조직계수(TC)를 보임을 특징으로 하는 코팅체.

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

여기서 I(hkl)=(hkl) 반사세기 측정치 I_o(hkl)=ASTM 표준 분말패턴 회절 데이터의 표준세기 n = 계산에 사용되는 반사수, (hkl) 반사는 (012), (104), (110), (113), (024), (116) 이다.

청구항 4

제1항에 있어서, 알루미나층이 최외곽층임을 특징으로 하는 코팅체.

청구항 5

제1항에 있어서, 알루미나층이 $TiC_xN_yO_z$ 층과 접촉하는 것을 특징으로 하는 코팅체.

청구항 6

제5항에 있어서, $TiC_xN_yO_z$ 층이 코팅의 가장 안쪽층인 것을 특징으로 하는 코팅체.

청구항 7

제1항에 있어서, 코팅체가 초경합금, 티타늄 기초 탄소질화물이나 세라믹으로 된 절삭공구 인서어트인 것을 특징으로 하는 피복체.

청구항 8

코팅체를 알루미늄 할로겐화물과 가수분해제 또는 산화제를 함유하는 수소운반 기체와 고온에서 접촉시키는 단계를 포함한 α -알루미나 코팅방법에 있어서, 수소 운반기체의 산화전위, 즉 H_2O의 농도가 Al_2O_3 의 핵형성에 앞서 20 ppm 이하이고 Al_2O_3 의 핵형성은 반응체 CO_2, CO 및 $AlCl_3$ 를 차례대로 공급하여 개시되고 온도는 핵형성시 1000℃ 인 것을 특징으로 하는 α -알루미나 코팅방법.

도면

도면1

