

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4028891号
(P4028891)

(45) 発行日 平成19年12月26日(2007.12.26)

(24) 登録日 平成19年10月19日(2007.10.19)

(51) Int. Cl. F I
C 2 3 C 16/36 (2006.01) C 2 3 C 16/36
B 2 3 B 27/14 (2006.01) B 2 3 B 27/14 A

請求項の数 3 (全 11 頁)

<p>(21) 出願番号 特願平9-508812 (86) (22) 出願日 平成8年7月27日(1996.7.27) (65) 公表番号 特表平11-510856 (43) 公表日 平成11年9月21日(1999.9.21) (86) 国際出願番号 PCT/DE1996/001425 (87) 国際公開番号 W01997/007260 (87) 国際公開日 平成9年2月27日(1997.2.27) 審査請求日 平成15年6月20日(2003.6.20) (31) 優先権主張番号 19530517.5 (32) 優先日 平成7年8月19日(1995.8.19) (33) 優先権主張国 ドイツ(DE) (31) 優先権主張番号 19530518.3 (32) 優先日 平成7年8月19日(1995.8.19) (33) 優先権主張国 ドイツ(DE)</p>	<p>(73) 特許権者 ヴィディア ゲゼルシャフト ミット ベ シュレンクテル ハフツング ドイツ連邦共和国 エツセン ミュンヒエ ナー シュトラーセ 90 (74) 代理人 弁理士 矢野 敏雄 (74) 代理人 弁理士 山崎 利臣 (74) 代理人 弁理士 久野 琢也 (74) 代理人 弁護士 ラインハルト・アインゼル</p>
--	--

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 多成分系硬質物層の製造法および複合体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

一方がTiであり、他方がZrまたはHfである、2個の金属を有する単一相多成分系カルボニトリド - 硬質物層の製造法において、硬質物層をCVDによって塗布し、この場合、ガス相は700 ~ 1100 の反応温度および5 ~ 100 kPaの圧力で、H₂ および/またはArならびに前記金属の塩化物とともに、C - N単結合を有する炭素 - 窒素供与物質をも含有することを特徴とする、単一相多成分系カルボニトリド - 硬質物層の製造法。

【請求項2】

一方がTiであり、他方がZrまたはHfである、2個の金属を有する単一相多成分系カルボニトリド - 硬質物層を、硬質金属、サーメット、鋼またはセラミックからなる基体上でプラズマ活性化したCVDによって製造する方法において、調節された反応温度で、反応性ガス雰囲気、水素、アルゴン、前記金属の2つ以上の異なった塩化物、ならびにイオン化され、および/またはイオン化されていない、炭素 - 窒素三重結合を有する供与体含有し、この場合、炭素と窒素との結合の間隔は室温で0.114 nm ~ 0.118 nmであることを特徴とする、単一相多成分系カルボニトリド - 硬質物層の製造法。

【請求項3】

1個の硬質金属基体、サーメット基体、鋼基体またはセラミック基体および少なくとも1個の単層金属カルボニトリド - 硬質物層からなる複合体であり、この層では、金属はTi、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、MoおよびWの群の2個以上の元素を含有し、か

10

20

つこの場合、金属カルボニトリドはCVD法、またはプラズマ活性化したCVD法によって析出されている複合体において、析出した層が、格子定数が0.430~0.455の範囲内にある面心立方格子構造を有する組成： $(Ti_x Zr_{1-x})(C_y N_{1-y})$ [式中、xは0.4を上回り、0.95未満であり、yは0.2を上回り、0.9未満である]を有するか、または析出した層の格子定数が0.430~0.450の範囲内にある面心立方格子構造を有する組成： $(Ti_x Hf_{1-x})(C_y N_{1-y})$ [式中、xは0.4を上回り、0.95未満であり、yは0.2を上回り、0.9未満である]を有することを特徴とする、複合体。

【発明の詳細な説明】

さらに本発明は多成分系硬質物層、殊に、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、MoおよびWの群からの金属少なくとも2個を有する、四成分系の硬質物層の製造法に関する。

10

本発明は、硬質金属基体、サーメット基体、鋼基体またはセラミック基体および少なくとも1個の金属カルボニトリド-硬質物層からなる複合体に関する。

硬質物で被覆された基体は公知技術水準により公知である。場合によっては多層被覆としての、それぞれ塗布された硬質物被覆によって、耐摩耗性の表面被覆は、高い機械的負荷を施された強靱な基体と組み合わせることができる。基本的に硬質物層を塗布するために、2つの異なった方法、いわゆる化学蒸着 (Chemical-Vapour-Deposition (CVD)) または物理蒸着 (Physical-Vapour-Deposition (PVD)) が使用される。殊に素材を切削加工するための切削工具の場合、切削工具の耐用期間を延長するためのこのような被覆は公知

20

である。常用の保護層は、例えばTiC、TiNおよび/または酸化アルミニウムからなる。また任意のC:N混合比を有する基体上でのTiN、Ti(C,N)、Ti(C,N)、TiNの層順序を用いた多層被覆は既に推奨されていた。高速度鋼からなる切削工具用の耐摩耗層の製造には、主にPVD法が使用されており、その一方、硬質金属からなる工具には、有利にCVD法が使用されている。これら2つの方法は、利点および欠点を有する。PVD被覆が既に約400 から製造されうる一方、CVD法の場合、はるかに高い温度、一般に約1000 が必要とされる。したがって、被覆すべき、高い温度に弱い基体はPVD法によって被覆されるが、いずれにせよこの被覆の変法の場合、複雑に形成された物体を均一に円形状に周囲被覆することは困難であり、かつ費用が高い。

30

“Surface and Coatings Technology” 33, (1987) 91~103ページの中では、陰極スパッターによって製造された、金属であるチタン、ジルコン、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、クロムおよびアルミニウムの三成分系窒化物およびカルボニトリドの性質が試験されている。 $(Zr, Ti)(C, N)$ 、 $(Zr, Ti)(C, N)$ 、 $(Nb, Ti)(C, N)$ ならびに $(Hf, Ti)C$ および $(Hf, Ti)C$ からなる被覆の場合、粗大な微小硬度が達成されることができた。

その上、ドイツ連邦共和国特許出願公開2505009号明細書の記載から、金属または金属の誘導体と、炭素および窒素を供与する物質とを、場合によっては他の添加剤の存在下に、直接熱反応させることによって、鉄、ホウ素、珪素または、周期律表の第IVa副族~第VIa副族の遷移金属の炭化物、窒化物および/またはカルボニトリドで無機基体を被覆する方法は公知であり、この場合、炭素供与体および窒素供与体としては、特に炭素と窒素との間に三重結合を有するシアン基を含有する化合物が使用されるべきである。これらの化合物の1つとして、アセトニトリルが挙げられる。被覆はCVDを用いて行われるべきである。前記の化合物は専ら単金属炭化物、単金属窒化物またはカルボニトリドであり、この場合、明細書中に挙げられた教示を手本にした試験の際には、 $Zr(C, N)$ はこの方法によれば製造不可能であることが判明した。いずれにせよ、単位時間当たりの析出率は極めて低い。

40

最近では、グロー放電プラズマによって活性化されるCVD法も重要になっている (PCVD)。この方法を用いて、しっかり結合した硬質物層は、PVD法の場合と同様既に約450 から工具上で析出されうる。このような方法は、例えばドイツ連邦共和国特許出

50

願公開第3841731号明細書中に、チタンまたはジルコニウムの炭化物、窒化物またはカルボニトリドを析出するため、記載されている。個々の析出した層は、窒化チタンまたは窒化ジルコニウム、炭化チタンまたは炭化ジルコニウム、またはチタンカルボニトリドまたはジルコニウムカルボニトリドからなる。

このことから出発して、本発明の課題は、カルボニトリド層として、第IVa族～第VIa族の金属少なくとも2個を有する多成分系硬質物層が製造可能である方法を提供することである。被覆時間を相応して短縮させるため、高度の層成長を得ることが目的とされる。得られた層は、簡単な二成分系化合物、例えばチタンまたはジルコニウムの炭化物および窒化物の性質が著しく優れているはずである。

さらに、本発明の課題は、殊に、あらかじめ形成され、焼結された工具の外側輪郭が被覆によってできるだけ不変のままであるように該工具を製造するために、被覆ができる限り平滑な層表面を有する、冒頭に記述されたような複合体を得ることである。

この方法に該当する課題は、1つには請求項1に記載された特徴の組み合わせによって解決される。

本発明によれば、多成分系硬質物層はCVDを用いて塗布され、この場合、ガス相は700～1100の反応温度、および有利に5kPa～100kPaの圧力で、H₂および/またはAr(運搬ガスとして)並びに金属塩化物とともに、C-N-分子基を有する炭素供与体および窒素供与体をも含有する。このC-N-分子基は、有利に炭素と窒素との間に三重結合を有し、結合の間隔が室温で0.114nm～0.118nmであるシアン化物基である。このような炭素供与体および窒素供与体としては、有利にアセトニトリルが提供される。しかし、ガス混合物はC-N-単結合を有するCN-分子基を含有していてもよい。カルボニトリド-硬質物が析出される当該ガス混合物中には、シアン化物基を含有する任意の化合物が混入されてよい。この種の化合物は、原理的に公知技術水準により公知であり、かつ例えばドイツ連邦共和国特許願公開第2505009号明細書中に記載されている。また別のガス状媒体も反応容器の中へ入れられてよく、この媒体は反応温度で当該シアン基-CNを形成する状態にある。この処理方法を維持しながら、2個以上の金属塩化物を同時に導入する場合に、有利な熱化学的データを有する金属塩化物だけが層形成の際に反応析出されるという公知技術水準により生じる偏見に反して、2個の金属が相応する一相のカルボニトリドを形成しながら硬質物層中へと導入されることも可能である。驚くべきことに、例えばZrCl₄とTiCl₄とが同時に存在する場合、CVDの際のガス相中に1個の金属塩化物だけが存在する場合に生じる析出率よりも、数倍高い析出率であることが判明した。本発明による方法は、有利に硬質物層(Ti, Zr)(C, N)の析出のため使用される。しかし同様に四成分系(Ti, Hf)(C, N)上で効果的に使用されることができ。相応して、四塩化ジルコニウムの代わりに四塩化ハフニウムがガス相中に入れられなければならない。同様に、元素であるバナジウム、ニオブ、タンタルおよびクロムのその他の塩化物を使用することも可能である。反応温度でシアン遊離基-CNを遊離できる特に適当な物質は、有機化合物、例えばシアン化水素CH₃N、シアナミドH₂N-CN、ジシアンNC-CN、シアノアゼチレンHC≡C-CNおよび既に前記したアセトニトリルCH₃-CNである。-CN-基の結合の全長は0.114～0.118nmである。

また(Ti, Zr)(C, N)のような四成分系硬質物層も、分子がC-N-単結合を有する物質を用いて製造されることができた。これには化合物、例えばメチルアミンH₃C-NH₂およびエチレンジアミンNH₂-CH₂-CH₂-NH₂が属する。しかしこのようなガス混合物中では、存在する四塩化ジルコニウムは完全には変換されない。

さらに課題は、請求項2に記載されたPCVD法によって解決される。試験は、原理的にドイツ連邦共和国特許第3841731号明細書C1の記載から公知のプラズマ活性化されたCVD法を、塩化チタンおよび塩化ジルコニウム、メタン、窒素、水素およびアルゴンからなるガス混合物が反応室内に導入され、かつ必要な反応温度に調節されるようにして、使用することでは不十分であることが判明した。四塩化チタンおよび四塩化ジルコニウムが同一の量で存在したにもかかわらず、Ti(C, N)層だけが形成され、この層中

10

20

30

40

50

には少量のジルコニウム（1%未満）が見出されただけである。

しかし驚くべきことに、前述のガス混合物が2個の金属塩化物とともに水素およびアルゴン、付加的にガス状物質を含有し、このガス状物質がシアン化物の断片または、炭素と窒素との間に三重結合を有するシアン化物遊離基CNを反応温度で形成することができる場合には、四成分系硬質物層（Ti, Zr）（C, N）が析出されることができた。本発明により、2個以上の金属塩化物を同時に導入する場合に、有利な熱化学特性値を有する金属塩化物だけが層形成の際に反応に達するという、CVD工業に一般的にある偏見は克服される。本発明による方法は、殊にTi-Zr-C-NおよびTi-Hf-C-Nの種類の四成分系を析出するため使用されてよいか、または周期律表の第IVa族または第Va族の元素の任意の組合せを有するような多成分系-カルボニトリド硬質物層上で、使用されることができた。

10

さらに本発明による方法の形成は、請求項2に記載されている。

即ち有利に、イオン化されたか、またはイオン化されていないC-N-供与体は、分子断片またはイオン断片として400~700の温度でプラズマ活性化により、シアン化物基を有するガスのイオン化によっておよび/または熱解離によって製造される。有利には反応混合物に、炭素-窒素-供与体としてアセトニトリルが添加された。ガス混合物はまた、炭素と窒素との間に単結合があるようなCN基を有する炭素-窒素-供与体を含有していてもよい。これによって、例えば反応温度で適当なシアン化物基またはシアン化物遊離基を遊離できる、次のような物質が生じる：シアン化水素CHN、シアナミドH₂N-CN、ジシアンNC-CN、シアノアセチレンHC-C-CNおよびアセトニトリルCH₃-CN。CN-遊離基の結合の長さは、それぞれ0.114~0.118nmであるはずである。ガス混合物に化合物、例えばメチルアミンH₃C-NH₂およびエチレンジアミンNH₂-CH₂-CH₂-NH₂が添加される場合、遊離基中のCN-単結合が得られる。しかし、この物質を単独に添加する場合、塩化ジルコニウムは完全には変換されず、その結果、ガス混合物は有利には三重結合を有するCN-断片を少なくとも部分的に含有するはずであった。

20

複合体に関する課題は、請求項3による特徴の組合せによって解決される。

新規の複合体は、1個の硬質金属基体、サーメット基体、鋼基体またはセラミック基体および少なくとも1個の酸素不含の金属カルボニトリド硬質物層からなり、この場合、金属は第IVa族から第VIa族の2個以上の元素からなる。酸素不含のカルボニトリド-硬質物層は、CVD法またはプラズマ活性化されたCVD法を用いて、単一の構造および格子定数を有する単相の層を形成しながら、析出されているはずである。四成分系層としての金属カルボニトリド層は、格子定数が0.430~0.455の範囲内にある面心立法格子構造を有する組成： $(Ti_x Zr_{1-x})(C_y N_{1-y})$ （この場合、xは0.4を上回り、0.95未満であり、yは0.2を上回り、0.9未満である）を有すべきであるか、または析出した層は、格子定数が0.430~0.450の範囲内にある面心立法格子構造を有する組成： $(Ti_x Hf_{1-x})(C_y N_{1-y})$ （この場合、xは0.4を上回り、0.95未満であり、yは0.2を上回り、0.9未満である）を有する。例えば物質系Ti-Zr-C-Nからなる硬質物層は、簡単な二成分系化合物であるTiC、ZrC、TiNおよびZrNの性質を明らかに凌駕する特性値を有する。既に冒頭で引用された“Surface and Coatings Technology”33, (1987)91~103ページの中に記載されているように、既に三成分系混合炭化物（Ti, Zr）Cが、二成分系炭化物TiCおよびZrCよりも高い硬度値を有する（DE刊行物 金属、第35巻、10号、1981年10月、999~1004ページ、H.Holleck, “Ternaere Carbidsysteme der hochschmelzenden Uebergangsmetalle”も参照）。（Ti, Zr）Cのような混合炭化物は、単一相からなり、かつこの炭化物の二元成分と同様の立法格子構造を有する。チタンおよびジルコニウムは統計的には、金属原子の二次元格子の箇所上に分布される。（Ti, Zr）Nのような混合窒化物も同様に作用し、この場合、特に硬質層が、約70:30原子%のTi原子とZr原子との割合で得られる。非金属である窒素が、同時にさらに部分的に炭素によって置換される場合、さらに高い硬度が観察され、この場合、金属原子が統計的には二次元格子上

30

40

50

に分布され、かつ非金属であるCおよびNが同様に秩序なく他の二次元格子に分布されている、(Ti, Zr)(C, N)のようないずれにせよ単一相の硬質物が見出された。同様のことは物質系Ti-Hf-C-N中で観察されることができ、この系中ではジルコニウムが元素ハフニウムによって代替された。この場合にも二成分系炭化物および窒化物の硬度値を明らかに凌駕する硬度値が観察された。いずれにせよこれらに挙げられた硬質物層は、専らPVD法によって薄層として多大な出費を用いて製造されることができた。驚くべきことに、表示された多成分系硬質物層の析出は、CVD法またはプラズマ活性化されたCVD法(PCVD)によっても可能であること、および析出された多成分系層が特に低い表面粗さを有することが判明した。殊に、硬質金属-基体を有し、基体上には1つ以上の層がCVDまたはPCVDによって塗布されるはずであり、それらの層のうち少なくとも一層は多金属系カルボニトリド-硬質物層であるような複合体の特許保護が請求されるべきである。高速度鋼と異なって、硬質金属は存在する組織構造を損なうことなく高い温度に暴露されてよい。

10

CVD法は基本的に文献中に記載されている。例えばTiC層を製造するためには、公知技術水準により、TiCl₄、CH₄およびH₂(運搬ガスとして)からなるガス混合物を約1000で、被覆すべき基体上に導入することが公知である。相応することは、CH₄の代わりにN₂が使用されるTiN層の製造にも当てはまる。

CH₄およびN₂が同時にガス相中に導入される場合には、Ti(C, N)が生じる。しかし文献中に記載されたすべての炭化物層、窒化物層およびカルボニトリド層は、専ら1つの金属を有する化合物である。このことは、TiCl₄、ZrCl₄、CH₄、N₂およびH₂を反応室のガス相中に同時に導入する場合、望ましい四成分系化合物(Ti, Zr)(C, N)がもたらされないことによって、説明することができる。このことは、反応の化学平衡が、自由反応エンタルピー(またはギブスのエネルギー)と呼ばれるエネルギー均衡Gにより測定されることによって、説明することができる。第1図は、このようなG値をCVD反応に対する温度の関連して示しており、この反応の際に固体TiC、TiN、ZrCおよびZrNが生じる。それぞれ行われた反応の化学平衡は、関連するG値が低くなるほど、右側で多くなる。1300Kの温度の場合、TiCおよびTiNに関する反応の際のこれらの大きさは、ZrCおよびZrNの場合よりも著しく低い。四塩化チタンならびに四塩化ジルコンを含有するガス混合物を、反応室に導入する場合には、必然的にTiC層およびTiN層、ならびに固体反応によるTi(C, N)が生じるが、

20

ジルコンの炭化物または窒化物またはチタン-ジルコン-カルボニトリドは生じない。驚くべきことに、殊に四成分系カルボニトリド層はそれにもかかわらず特殊な試験条件を導入することによって、CVDを用いて製出可能であることが、判明した。

30

PCVD法の記載は、ドイツ連邦共和国特許第3841731号明細書C1中に見出される。400~750の被覆温度で、基体は陰極として接続され、かつこれにパルス化された直流電圧が印加される。200~900Vの電圧を有する強電流のパルスと、20μs~20msのパルス時間との間の休止中に、残留電圧が維持されるが、この残留電圧はプロセスガスのイオン化ポテンシャルよりも幾分大きいはずである(有利に約15~20eV)。反応室内には、荷電原子、分子および分子断片から形成される、グロー放電プラズマが生じる。

40

本発明は、またTi、Cr、Hfの炭化物、窒化物および/またはカルボニトリド、殊にTiC、Ti(C, N)、TiN、および/またはAl₂O₃からなる複数層および少なくとも1層の多金属系カルボニトリド層を有する複合体も包含する。有利に本発明による複合体は、工具、殊に切削加工のための切削工具として、使用される。

本発明の実施例を、また公知技術水準により公知の析出と比較し、次に詳説する。

試験1~5には、その中で逆転式切断板(寸法:12.4×12.4×4mm)約600個を同時に被覆するような、耐熱性スチール合金からなる反応容器を備えたCVD装置を使用した。温度を1100までの数値に調節し、かつ内部圧力を500~100kPaに調節する。ガス混合装置を介して、種々のガスからなる混合物を正確に配量し、反応器中に導入することができる。供給されたガスの主成分は水素である。ガス状四塩化チタ

50

ンは、液体四塩化チタンを蒸発濃縮することによって得られる。ガス状塩化ジルコニウムは、金属ジルコニウムからなるチップ上にHClガスを通すことによって得られる。被覆温度になるまでの試験体の加熱をそれぞれ、例えばアルゴンからなる不活性ガス雰囲気下で行う。被覆を行ったあとの冷却を、水素雰囲気下を実施する。

試験1（公知技術水準）：

1010 の温度および30kPaの圧力で、 $TiCl_4$ 1.5%、 $ZrCl_4$ 1.2%、 CH_4 3%、 N_2 3%、 H_2 残量からなるガス混合物を180分の時間で反応容器内に導入した。冷却後試験体を取り出し、分析した。反応容器内に配置した硬質金属基体上で析出された層は、反応容器内の位置に依存して、7~10 μm 厚さであった。X線回析試験および電子ビームマイクロプローブ(elektronenstrahlmikrosonde)を用いた分析によって、析出した層はTi(C, N)からなることが確認できた。この層中のジルコニウム含量は1%未満であった。これに反して冷たい排気管内には塩化ジルコニウムの固体沈殿物が見られた。四成分系カルボニトリドの製造は、この方法では不可能である。析出したチタンカルボニトリド層の硬度を、微小硬度試験器を用いて測定し、2350HV05が判明した(荷重50gの場合のビッカース硬度)。

10

試験2：

試験1と異なって、 CH_4 および N_2 の代わりにガス状のアセトニトリル $CH_3 - CN$ を3.5%の量で供給した。圧力は8kPaであった。3時間の被覆後、基体上に9~12 μm 厚さの、金属性で灰色の層が形成した。X線図によって、析出した積層物が、0.4365nmの格子定数を有する均一な面心立法相からなることを確認した。電子線微量分析によって、層は($Ti_{0.64}Zr_{0.36}$)($C_{0.62}N_{0.38}$)の化学量論的な組成を有することが判明した。さらになお酸素(0.3%未満)およびコバルト(硬質金属基体と塗布した層との界面付近で0.6%)の不可避の汚染物を確認した。前記の試験1と異なって、排気管中には塩化ジルコニウムの積層物は確認されず、その結果、供給された $ZrCl_4$ のほとんど完全な反応から出発することができる。種々の逆転式切断板で測定した微小硬度は、2800~3400HV05であり、即ち公知技術水準により製造可能なTi(C, N)層が有する微小硬度を著しく上回っている。CVDによって製造した四成分系層は、高い表面品質、即ち僅かな粗面深度を有する比較的平滑な表面を有した。

20

試験3：

試験2の中で使用した塩化ジルコニウム $ZrCl_4$ の代わりに、塩化ハフニウム $HfCl_4$ を同一の量で供給した。硬質金属基体上には9~13 μm 厚さの硬質物層が形成され、この物質も、0.4401nmの格子定数を有する均一な面心立法相から形成されていた。分析から($Ti_{0.67}Hf_{0.33}$)($C_{0.58}N_{0.42}$)の化学量論的な組成が判明した。2920~3550HV05の微小硬度を測定した。

30

試験4：

試験2中に記載された条件に相応して、アセトニトリルの代わりにC-N-単結合を有するガス、即ちメチルアミンを使用した。製造された四成分系硬質物層は面心立法構造を有していた。しかし式： $(Ti_{0.86}Zr_{0.14})(C_{0.72}N_{0.18})$ に相応する組成物は、試験2により得られた被覆と比較して、 $ZrCl_4$ の同一の出発物質質量を使用したのにもかかわらず、少ないジルコニウム含量を有していた。

40

試験5：

逆転式切断板上で、まず約1 μm 厚さの、窒化チタンからなる層を、 $TiCl_4$ 1.5%、 N_2 25%、 H_2 残量からなるガス混合物から析出した。引き続き、硬質物(Ti, Zr)(C, N)からなる8 μm 厚さの層を、試験2の記載に相応して析出した。最終層を、 $AlCl_3$ 2%、 CO_2 5%および H_2 -ガス相93%からなるガス混合物から析出し、それぞれ1~5 μm の厚さであった。したがって層順序は、TiN-(Ti, Zr)(C, N)- Al_2O_3 のようになり；基体は硬質金属(WC-Co)であった。このように製造された逆転式切断板を、比較による切削力保持試験のために使用した。回転機上で、種々の試験で得られた被覆した逆転式切断板を試験した。この場合、320HBの硬度を有する自体研磨挙動性の鋳鋼を処理した。逆転式切断板は、CNMG120

50

4 1 2 の名称を有した。試験の場合、次の回転機の設置により作業した。

切断速度 1 0 0 m / 分、

切断深度 1 . 5 mm、

送り 0 . 2 8 r p m .

この比較による試験には、1 0 μ m にほぼ等しい層厚を有する逆転式切断板を選択した。

0 . 3 mm の摩耗標線幅 (Verschleissmarkenbreite) に達するまでの持続時間を測定した。

結果を次にまとめた：

試験	被覆	固定時間 (分)
----	----	-------------

1	T i (C , N)	1 8
---	---------------	-----

2	(T i 0.64 Z r 0.36) (C 0.62 N 0.38)	3 4
---	---	-----

3	(T i 0.67 H f 0.33) (C 0.58 N 0.42)	3 2
---	---	-----

4	(T i 0.86 Z r 0.14) (C 0.72 N 0.18)	2 8
---	---	-----

前述の表は、本発明による被覆が試験 2 ~ 4 に相応して著しく改善された持続時間を有することを示している。

もう一つの試験の中では、硬質金属基体および多層被覆を有する、一連の逆転式切断板を製造した。多層は、試験 5 中に記載した層順序を有し、試験体は幾何学 C N M G 1 2 0 4 1 2 の逆転式切断板であった。前述と同一の試験条件下での関連する試験は、次の結果を提示した：

被覆	持続時間 (分)
----	-------------

T i N + T i (C , N) + A l 2 O 3	4 2
-----------------------------------	-----

(公知技術水準)

T i N + (T i 0.64 Z r 0.36) (C 0.62 N 0.38) + A l 2 O 3	5 1
---	-----

(本発明による)

したがって、一層が多成分系層(この場合、(T i , Z r) (C , N))である、多層被覆した逆転式切断板の場合も、チップを除去する工具で十分に良好な切断性が得られる。試験 6 ~ 1 1 には、ドイツ連邦共和国特許第 3 8 4 1 7 3 1 C 1 号明細書中に記載されたプラズマ - C V D - 法を使用した。この場合に記載された処理技術は本発明の場合も使用される。4 0 0 ~ 7 5 0 の被覆温度で、基体は電極として接続され、かつこれにパルス化された直流電圧が印加される。2 0 0 ~ 9 0 0 V の電圧を有する強電流のパルスと、2 0 μ s ~ 2 0 m s のパルス連続時間との間の休止中に、残留電圧が維持されるが、この残留電圧はプロセスガスのイオン化ポテンシャルよりも幾分大きいはずである(有利に約 1 5 ~ 2 0 e V)。反応室内には、荷電原子、分子および分子断片から形成される、グリム放電プラズマが生じる。実施したに、残留電圧が維持されるが、この残留電圧はプロセスガスのイオン化ポテンシャルよりも幾分大きいはずである(有利に約 1 5 ~ 2 0 e V)。反応室内には、荷電原子、分子および分子断片から形成される、グリム放電プラズマが生じる。実施した、金属ジルコニウムからなるチップ上に H C l ガスを通すことによって得られる。被覆温度になるまでの試験体の加熱を、それぞれ不活性ガス、例えばアルゴン中で行う。

試験 6 (公知技術水準) :

550 の温度および 80 Pa の圧力で、 $TiCl_4$ 1.8%、 $ZrCl_4$ 1.8%、 CH_4 5%、 N_2 20%、 H_2 40% および Ar 31.4% からなるガス混合物を 120 分の時間で反応容器内に導入する。冷却後試験体を取り出し、分析する。硬質金属基体上で析出した層の厚さは、 $3.8 \sim 4.6 \mu m$ である。X線回析試験、および電子ビームマイクロプローブ (elektronenstrahlmikrosonde) を用いた分析によって、 $Ti(C, N)$ からなる層であることが確認される。この層中のジルコニウム含量は 1% 未満である。これに反して冷たい排気管内には $ZrCl_4$ の固体沈殿物が見られる。微小硬度試験器を用いて、約 2400 HV05 を有する製造した層の硬度値を測定する (荷重 50 g の場合のピッカース硬度)。

10

試験 7 :

試験 6 と異なって、 CH_4 および N_2 の代わりにガス状のアセトニトリル $CH_3 - CN$ を 3.5% の量で反応室内に導入する。金属塩化物のパーセント量を、試験 6 に相応して保持し、運搬ガス H_2 および Ar の含量は、同様に試験 6 中に記載したパーセント値に対してそれぞれ 21.25% 上昇した。圧力は 300 Pa である。2 時間の被覆後基体上に、X線回析試験によって確認されうる、 $0.4450 nm$ の格子定数を有する均一な面心立法相を有する、金属性で灰色の層が形成した。電子線微量分析によって、層は $(Ti_{0.62}Zr_{0.38})(C_{0.60}N_{0.40})$ の化学量論的な組成を有することが明らかである。試験 6 と異なって、排気管中には四塩化ジルコニウムの積層物は確認されず、このことから実際供給された四塩化ジルコニウムの完全な反応が推論される。種々に被覆した逆転式切断板の微小硬度は、 $3200 \sim 3500 HV05$ である。

20

試験 8 :

試験 7 の中で使用した四塩化ジルコニウム $ZrCl_4$ の代わりに、塩化ハフニウム $HfCl_4$ を同一の量で供給する。同一の条件の場合、 $3.6 \sim 4.2 \mu m$ 厚さの硬質物が得られ、この物質も、 $0.4396 nm$ の格子定数を有する均一な面心立法相から形成されている。分析から $(Ti_{0.65}Hf_{0.35})(C_{0.56}N_{0.44})$ の化学量論的な組成が明らかである。製造した被覆の微小硬度は、 $3250 \sim 3650 HV05$ である。

試験 9 :

試験 7 中に記載された条件に相応して、アセトニトリルの代わりに、炭素と窒素との間に単結合を有するメチルアミンを供給する。この場合も、式： $(Ti_{0.84}Zr_{0.16})(C_{0.70}N_{0.29})$ に相応する組成物を有する、面心立法構造を有する四成分系硬質物層が得られる。いずれにせよ、試験 7 による結果との比較は、 $TiCl_4$ および $ZrCl_4$ の同一の量から出発するのにも関わらず、少ないジルコニウム含量を示す。

30

試験 10 :

逆転式切断板上で、まず約 $0.5 \mu m$ 厚さの、 TiN からなる層を、 $TiCl_4$ 2%、 N_2 20%、 H_2 40%、 Ar 残量からなるガス混合物から析出する。他の層として、 TiN からなる $0.5 \mu m$ 厚さの層を塗布し、その結果、約 $0.6 \mu m$ の全体の厚さを有する 3 つの個々の層からなる多層が判明する。このように被覆された逆転式切断板を、比較による切削力保持試験のために使用する。

フライス盤上で、種々の試験で得られた、SEKN1203AF TN 型の逆転式切断板を、試験する。作業材料として、熱処理鋼 42CrMo4V ($1100 N/mm^2$) からなる幅 60 mm 長さ 600 mm のブロックを前面フライス削りすることによって処理する。

40

試験を、フライス盤の次のような調節を用いて実施する :

切断速度 220 m / 分、切断深度 5 mm、送り 0.25 mm / 歯。

比較試験には、それぞれほとんど同一の層厚 (約 $5 \sim 6 \mu m$) を有する逆転式切断板を選択する。切削力保持試験の場合、メインカッターの摩耗標線幅が 0.5 mm を上回るまで軌道ごとにフライス削りする。次に示した、意図したフライス長さは、そのつどの逆転式切断板の作業能力の判定基準である :

試験被覆

フライス長さ

		(m)	
1	Ti (C, N)	10.8	
2	(Ti _{0.62} Zr _{0.38}) (C _{0.60} N _{0.40})	14.4	
3	(Ti _{0.65} Hf _{0.35}) (C _{0.56} N _{0.44})	15.6	
4	(Ti _{0.86} Zr _{0.14}) (C _{0.72} N _{0.18})	12.0	10

前記の表は、試験7～9による本発明による被覆が著しく改善された持続力を表わすことを示している。

試験11:

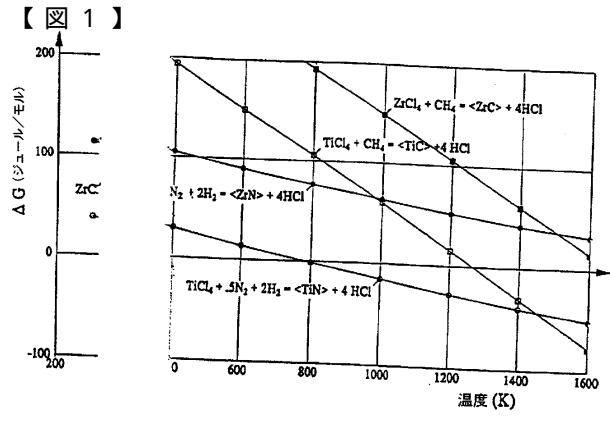
逆転式切断板の使用期間が(切削工具の摩耗過程にもたらされる多様な影響の要素のため)、多重被覆を塗布することによって延長されることができるとは、公知である。試験10と異なって、一層が多成分系 - カルボニトリド層である多重被覆を用いて、逆転式切断板を製造する。したがって本発明による試験の場合、逆転式切断板幾何学および全層厚が同一である場合には、下記の表から引用可能な、TiN - Ti(C, N)およびTiNの層順序を有する被覆が、選択される。結果を次の表にまとめた:

被覆

フライス長さ

	(m)	
TiN + Ti(C, N) + TiN (公知技術水準)	13.8	
TiN + (Ti _{0.62} Zr _{0.38}) (C _{0.60} N _{0.40}) + TiN (本発明による)	18.6	30

中間層がチタン - ジルコニウム - カルボニトリド層からなる多重に被覆した逆転式切断板の場合も、良好な摩耗安定性が得られた。



フロントページの続き

- (72)発明者 ラルフ ターベルスキー
ドイツ連邦共和国 ポットロップ イン デン ヴァイヴィーゼン 54
- (72)発明者 ハルトムート ヴェストファー
ドイツ連邦共和国 デルムバッハ シュールシュトラッセ 16
- (72)発明者 ヘンドリクス ヴァン デン ベルク
オランダ国 ベーテール フェンロー - ブレリック リグスターパット 41
- (72)発明者 ウド ケーニヒ
ドイツ連邦共和国 エツセン ヘルゴラントリング 31
- (72)発明者 フォルクマール ソトケ
ドイツ連邦共和国 ミュールハイム グリューンエック 6

審査官 牟田 博一

- (56)参考文献 特開昭55-120936(JP,A)
特開昭50-117809(JP,A)
特開平04-221057(JP,A)
特開平03-130364(JP,A)
特表平06-502352(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C23C 16/00 ~ 16/56
JSTPlus(JDream2)
REGISTRY(STN)