(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第4402171号
(P4402171)

(45)発行日　平成22年1月20日(2010.1.20)　(24)登録日　平成21年11月6日(2009.11.6)

(51)Int.Cl.		F I		
C23C 16/40	(2006.01)	C23C	16/40	
B23B 27/14	(2006.01)	B23B	27/14	A
C04B 41/87	(2006.01)	C04B	41/87	N
C04B 41/89	(2006.01)	C04B	41/89	J
C23C 16/30	(2006.01)	C23C	16/30	

請求項の数 2　(全 7 頁)　最終頁に続く

(21)出願番号　特願平7-518975
(86)(22)出願日　平成7年1月12日(1995.1.12)
(65)公表番号　特表平9-507528
(43)公表日　平成9年7月29日(1997.7.29)
(86)国際出願番号　PCT/SE1995/000018
(87)国際公開番号　WO1995/019457
(87)国際公開日　平成7年7月20日(1995.7.20)
審査請求日　平成13年11月14日(2001.11.14)
審判番号　不服2006-8648(P2006-8648/J1)
審判請求日　平成18年5月1日(2006.5.1)
(31)優先権主張番号　9400089-0
(32)優先日　平成6年1月14日(1994.1.14)
(33)優先権主張国　スウェーデン(SE)

(73)特許権者　505277521
サンドビック　インテレクチュアル　プロパティー　アクティエボラーグ
スウェーデン国，エスイー－８１１　８１　サンドビッケン
(74)代理人　100099759
弁理士　青木　篤
(74)代理人　100077517
弁理士　石田　敬
(74)代理人　100087413
弁理士　古賀　哲次
(74)代理人　100113918
弁理士　亀松　宏
(74)代理人　100111903
弁理士　永坂　友康

最終頁に続く

(54)【発明の名称】酸化物被膜切削工具

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
少なくとも１層がアルミナである１層又は２層以上の耐火物層を少なくとも部分的に被膜した超硬合金、窒化炭素系のチタニウム及びセラミックから選択された１種からなる切削工具であって、
前記アルミナ層がｄ＝２．５～２５μｍの厚さ（ｄ）に対して、０．５μｍ＜Ｓ＜４μｍの結晶粒径（Ｓ）を有し、且つ
２．５より大きい集合組織係数（ＴＣ）を有する（１０４）方向に集合組織化した単一相のα組織からなり、
集合組織係数が、$TC(hkl)=I(hkl)/I_0(hkl)\times[(1/N)\Sigma\{I(hkl)/I_0(hkl)\}]^{-1}$で示され、
式中でＩ（ｈｋｌ）は（ｈｋｌ）反射の測定強度であり、I_0（ｈｋｌ）はＡＳＴＭ標準パウダーパターン回折データーの標準強度あり、ｎは計算に使用した回折数であり、使用した（ｈｋｌ）回折が、（０１２）、（１０４）、（１１０）、（１１３）、（０２４）、（１１６）、で定義され、
前記アルミナ層が、ｘ＋ｙ＋ｚ＝１且つ０≦ｘ、ｙ、ｚ≦１である$TiC_xN_yO_z$層と接触した暴露最外側層であり、且つ０．２５ｍｍの測定長さに渡って０．３μｍ未満の表面荒さ（Ｒａ）を有する、
ことを特徴とする超硬合金、窒化炭素系のチタニウム及びセラミックから選択された１種からなる切削工具。

【請求項２】
前記ＴｉＣ$_x$Ｎ$_y$Ｏ$_z$層が被膜の最内側層であることを特徴とする請求項１に記載の切削工具。
【発明の詳細な説明】
本発明はチップフォーミング機械加工の被膜切削工具に関する。
被膜切削工具のアルミナの化学蒸着（ＣＶＤ）は１５年以前から工業的に実施されている。Ａｌ$_2$Ｏ$_3$並びに他の耐熱材料の摩耗特性は文献で広範囲に検討されている。
ＣＶＤ技法は、他の金属酸化物、炭化物及び窒化物、周期律表のＩＶＢ、ＶＢ及びＶＩＢ族の遷移金属から選択された金属の被膜を生成するためにも使用されている。これらの化合物の多くは耐摩耗物または保護被膜として実際に適用されているが、ほとんどがＴｉＣ、ＴｉＮ及びＡｌ$_2$Ｏ$_3$のようにはあまり考慮されていない。
種々の種類のＡｌ$_2$Ｏ$_3$被膜、たとえば純κＡｌ$_2$Ｏ$_3$、κ及びαＡｌ$_2$Ｏ$_3$の混合物及び粗い結晶粒のアルファＡｌ$_2$Ｏ$_3$を被膜した超硬合金切削工具が長年商業的に入手されてきた。Ａｌ$_2$Ｏ$_3$は、数種の異なる相すなわちα、κ、γ、β、θ相等に結晶する。耐摩耗物のＡｌ$_2$Ｏ$_3$被膜のＣＶＤにおいて最も頻繁に生じる二つの層は熱力学的に安定な六方晶アルファ層及び準安定κ相である。
一般に、κ層は０．５～２．０μｍ範囲の結晶粒径を有する微細結晶粒であり、かつ柱状晶の被膜形態を頻繁に示す。さらに、κＡｌ$_2$Ｏ$_3$被膜は結晶学的欠陥がなく且つミクロ孔またはボイドが存在しない。
αＡｌ$_2$Ｏ$_3$は蒸着条件に依存する１～６μｍの粗い結晶粒径を有する。この場合、多孔性と結晶学的欠陥とがしばしば生じる。
しばしばαとκの両相が切削工具上に蒸着されたＣＶＤアルミナ被膜に存在する。商業的切削工具おいて、Ａｌ$_2$Ｏ$_3$が、炭化物またはセラミック基材を被膜したＴｉＣに常に付加され（例えば、米国特許第３，８３７，８９６号、なお再発行米国特許第２９，４２０号参照）したがって、ＴｉＣ表面とアルミナ被膜とのあいだの界面化学反応が特に重要である。この接触において、ＴｉＣ層は化学式ＴｉＣ$_X$Ｎ$_Y$Ｏ$_Z$を有する層を含むことを考慮する必要もあり、ＴｉＣ中の炭素は完全にまたは部分的に酸素及び／または窒素と置換される。
耐摩耗物をさらに増すために酸化物を有する被膜超鋼合金切削工具の実施が、例えば再発行米国特許第２９，４２０号及び米国特許第４，３９９，１６８号、第４，０１８，６３１号、第４，４９０，１９１号及び第４，４６３，０３３号に立証されるようにそれ自体は知られている。これらの特許は酸化物被膜ボディーを開示し、例えばＴｉＣ被膜超硬合金の前処理が次に蒸着される酸化物層の密着性を強めるにいかに困難であるかを開示する。アルミナ被覆ボディーがさらに米国特許第３，７３６，１０７号、第５，０７１，６９６号及び第５，１３７，７７４号に開示され、Ａｌ$_2$Ｏ$_3$層はα、κそれぞれα＋κの組合せを含んでなる。
米国特許第４，６１９，８６６号は、ドーパント（ｄｏｐａｎｔ）の影響の下で、たとえば、０．０１～０．２％の濃度範囲、１０００～１０５０℃のＣＶＤ蒸着温度で硫化水素（Ｈ$_2$Ｓ）の作用のもとで金属ハロゲン化物の加水分解反応を利用することにより、最初に成長するＡｌ$_2$Ｏ$_3$層の生成方法を記載する。これらの処理条件の下で、実質的に二つのＡｌ$_2$Ｏ$_3$のα及びκ相が生成される。得られた被膜は比較的小さなκ結晶粒と比較的大きなα結晶流の混合物からなる。この工程は被膜ボディーの周辺に均一な層厚み分布を有する被膜を生じる。
スウェーデン特許願書９１０１９５３－９は微細粒化κアルミナ被膜の成長方法を開示する。
スウェーデン特許出願第９２０３８５２－０号において、微細結晶した（０１２）集合組織のαＡｌ$_2$Ｏ$_3$被膜を得るための方法が開示さいる。超硬合金工具に付加されたこの特別なＡｌ$_2$Ｏ$_3$被膜が、鋳鉄の機械加工に対して特に有効であることが明らかになった。
スウェーデン特許出願第９３０４２８３－６号に、少なくとも１層が（１１０）方向の集合組織のαＡｌ$_2$Ｏ$_3$層である１層また２層以上の耐火物層でなる被膜を有するボディーが

開示されている。このアルミナ層は実質的に冷却クラックを含まず且つ２～８μｍの長さと１～１０の長さ／幅の比を有する板状の結晶粒でなる。
本発明の目的は、硬質基材上にまたは好ましくは上記$TiC_XN_YO_Z$被膜上に、Al_2O_3層の上記性質が安定であるような適切な核生成と成長条件を使用して、望ましい顕微鏡組織と結晶学的集合組織を有する多形αの単一相Al_2O_3層を少なくとも１層設けることを目的とする。
さらに本発明は、鋼、ステンレス鋼、鋳鉄及びモジュラー鋳鉄に対して切削性能を改良したアルミナ被膜切削工具植刃を提供することを目的とする。
図１は、本発明にしたがう典型的なAl_2O_3被膜の倍率１０００Ｘの走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ）の表面観察顕微鏡組織を示す。
本発明にしたがい耐摩耗物の被膜が蒸着されている超硬合金ボディーを含んでなる切削工具を提供する。被膜は１種または２種以上の耐火物層を含んでなり少なくとも１層が密集した微細結晶化好ましくは集合組織化した多形態αのAl_2O_3である。
本発明にしたがう被膜切削工具は、鋼または鋳鉄を機械加工するに使用する場合、特に表面が湿式吹き付け加工によりさらに滑らかにされたとき、先行技術の工具に比較して改良された摩耗性及び靭性特性を示す。
さらに具体的には被膜工具は、焼結超硬合金ボディーの基材、金属バインダー相に好ましくは少なくとも１種の金属炭化物のサーメットまたはセラミックボディーとを含んでなる。被膜構造中の個々の層はＴｉＣでよく、または、周期律表のＩＶＢ、ＶＢ及びＶＩＢ族の金属からなる群から選択された金属、Ｂ、Ａｌ及びＳｉ及び／またはそれらの混合物の炭化物、窒化物、窒化炭素、オキシ炭化物またはオキシ窒化炭素に関する。少なくとも上記１層は基材と接触する。しかしながら、被膜構造の少なくとも１層は、ミクロ細孔及び結晶学的に欠陥のない微細粒で密な単一相κAl_2O_3被膜を含んでなる。この被膜は、ｄ＝０．５～２５μｍの厚さと、
０．５μｍ＜ｄ＜２．５μｍに対して０．５μｍ＜Ｓ＜１μｍ、
及び
２．５μｍ＜ｄ＜２５μｍに対して０．５μｍ＜Ｓ＜４μｍ、
の平均結晶粒径（Ｓ）を有する優先的集合組織である。
微細結晶した顕微鏡組織は狭い結晶粒分布を含む。最も多くはAl_2O_3結晶粒の８０％が平均結晶粒径の±５０％の結晶粒径を有する。
Al_2O_3被膜の結晶粒径は倍率５０００ＸのＳＥＭの上面組織写真から決定した。任意の方向に３本の直線を引き、その線に沿う粒界間の平均距離を粒径の測定とする。
本発明にしたがうAl_2O_3層は、Ｘ線回折（ＸＲＤ）によって決定される（１０４）方向の好ましい結晶成長方位を有する。集合組織係数ＴＣは次式で定義される。すなわち、
$TC(hkl)=I(hkl)/I_0(hkl)\times[(1/N)\Sigma\{I(hkl)/I_0(hkl)\}]^{-1}$
式中で
Ｉ（ｈｋｌ）＝（ｈｋｌ）反射の測定強度
I_0（ｈｋｌ）＝ＡＳＴＭ標準パウダーパターン回折データーの標準強度
ｎ＝計算に使用した回折数であり、使用した（ｈｋｌ）回折が、（０１２）、（１０４）、（１１０）、（１１３）、（０２４）、（１１６）である。
本発明にしたがい（１０４）結晶面の組のＴＣは、１．５より大きく好ましくは２．５より大きく及び最も好ましくは３．０より大きい。
本発明にしたがう被膜ボディーは、０．２５ｍｍの測定長さに渡って０．３μｍ未満の耐火物被膜の表面荒さ（Ｒａ）によってさらに特徴付けられる。
本発明にしたがう集合組織のAl_2O_3被膜は、Al_2O_3の核生成以前のＣＶＤ反応器の雰囲気酸化ポテンシャルの注意深い制御によって得られる。H_2Oまたは他の酸化種の総濃度水準は好ましく５ｐｐｍ以下にする必要がある。しかしながら、Al_2O_3の核生成は次のように反応ガスの制御された序列化によって開始する。すなわち、CO_2及びＣＯがH_2のない雰囲気例えばN_2または／及びＡｒの存在する反応器にまず入れられ、その後H_2及

びＡｌＣｌ$_3$が反応器に入れることができる。核生成中は、温度は８５０～１１００℃好ましくは９５０～１１００℃にする必要がある。しかしながら、正確な条件は使用する装置の形式にある程度依存する。必要な集合組織及び被膜形態が得られるかどうかを決定すること、及び本明細書にしたがう核生成条件と蒸着条件とを修正すること、必要であるならば、集合組織の量及び被膜形態を達成することは当業者の理解範囲内にある

実施例１

Ａ）　６．５％のＣｏ、８．５％の立方晶炭化物及び残余ＷＣの組成の超硬合金切削植刃が、５．５μｍの厚さのＴｉＣＮで被膜された。その後の処理段階において同一被膜期間中に、６μｍ厚さのαＡｌ$_2$Ｏ$_3$層が蒸着された。核生成以前に水素キャリアーガスの酸素ポテンシャル、すなわち水蒸気濃度は５ｐｐｍ未満の低水準に実質的に調整された（米国特許第５，０７１，６９６号も参照）。

Ｎ$_2$、ＣＯ$_2$及びＣＯを含んでなる水素を含まない反応ガス混合物がまずＣＶＤ反応器に導入された。この反応ガスは所定の順に連続して添加された。この後に、Ｈ$_2$及びＡｌＣｌ$_3$が反応器に入れられた。Ａｌ$_2$Ｏ$_3$の蒸着中、Ｈ$_2$Ｓがドーパントとして使用された。

Ａｌ$_2$Ｏ$_3$蒸着工程中のガス混合物と他の処理条件は次の通りである。

工程	１	２
ＣＯ$_2$	４％	４％
ＡｌＣｌ$_3$	４％	４％
ＣＯ	２％	－
Ｈ$_2$Ｓ	－	０．２％
ＨＣｌ	１％	４％
Ｈ$_2$	残余	残余
圧力	５５ミリバール	１００ミリバール
温度	１０００℃	１０００℃
期間	１時間	７．５時間

ＸＲＤ分析が、Ａｌ$_2$Ｏ$_3$被膜の単一α相中の（１０４）面の集合組織係数ＴＣ（１０４）が３．２を示した。

ＳＥＭの研究は微細に結晶した６μｍ厚さのＡｌ$_2$Ｏ$_3$被膜を示し、２．１μｍの平均結晶粒径を有した。

Ｂ）　Ａｌ$_2$Ｏ$_3$工程が被膜中に粗いαと微細なκＡｌ$_2$Ｏ$_3$結晶粒の混合物を得る先行技法にしたがって実行したことを除き、Ａ）の超硬合金基材が、Ａ）に示すようなＴｉＣＮ（５．５μｍ）及びＡｌ$_2$Ｏ$_3$（６μｍ）で被膜された。

Ａ）とＢ）の切削植刃は全て１５０メッシュのＡｌ$_2$Ｏ$_3$粉末で湿式吹き付け加工がされ、被膜表面を滑らかにした。

切削植刃はその後ノジュラー鋳鉄（ＡＩＳＩ　６０－４０－１８、ＤＩＮ　ＧＧ４０）の正面削り作業中のエッジラインとすくい面剥離とに関して試験がされた。機械加工された加工部片の形状は、切削エッジが各回転中に２回中断されるようにした。

切削データー

速度＝１５０ｍ／分

切削深さ＝２．０ｍｍ、及び

送り＝０．１ｍｍ／回転

この植刃は加工部片の正面に渡って一切断した。

その結果を、剥離が起こる切断に係わるエッジラインのパーセンテージ、並びにすくい面と加工部片の切粉の間の総接触領域に関する剥離を被るすくい面領域のパーセンテージとして以下の表に示す。

剥離（％）

	エッジライン	すくい面
A）単一相／集合組織 αAl_2O_3	5	6（回転当たりの数）
B）$\alpha+\kappa Al_2O_3$	90	86

実施例２

A）とB）の切削植刃は合金鋼（ＡＩＳＩ　１５１８、Ｗ－ｎｏ．１，０５８０）の正面削り作業中のエッジライン剥離に関しても試験がされた。機械加工された加工部片の形状は、切削エッジが各回転中に３回中断されるようにした。

切削データー

速度＝１３０～２２０ｍ／分

切削＝２．ｍｍ、及び

送り＝０．２ｍｍ／回転

この植刃は加工部片の正面に渡って一切断した。

その結果を、剥離が起こる切断のエッジラインのパーセンテージとして以下の表に示す。

剥離（％）

	エッジライン
A）単一相／集合組織 αAl_2O_3	0
B）$\alpha+\kappa Al_2O_3$	28

【図１】

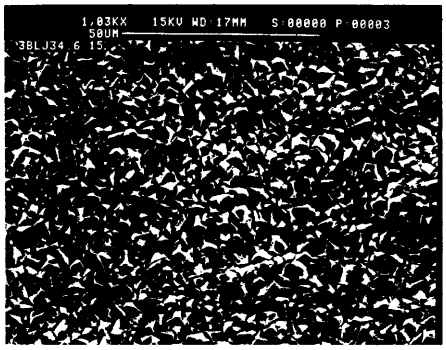

Fig. 1

フロントページの続き

(51)Int.Cl. FI
C30B 29/20 (2006.01) C30B 29/20

(72)発明者 ルジュンクベルイ, ビイョルン
スウェーデン国, エヌ－１２２ ４４ エンスケート, カルステタルベーゲン ９６

合議体
審判長 松本 貢
審判官 木村 孔一
審判官 安齋 美佐子

(56)参考文献 特開平５－１２３９０４（JP, A）
JAE－GON KIM et al, EFFECT OF PERTIAL PRESSURE OF THE REACTANT GAS ON THE CHEMICAL VAPOUR DEPOSITION OF Al2O3, THIN SOLID FILMS, 1982年, vol. 97, p. 97－106
Chul－Soon PARK et al, The effect of Reaction Condition on the Crystallographic Orientation and Surface Morphology of Chemical Vapor Deposited Al2O3, Proceedings of the Fourth European Conference on CVD, 1983年5月31日, p. 410－420

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C23C14/00-16/00
B23B27/14