



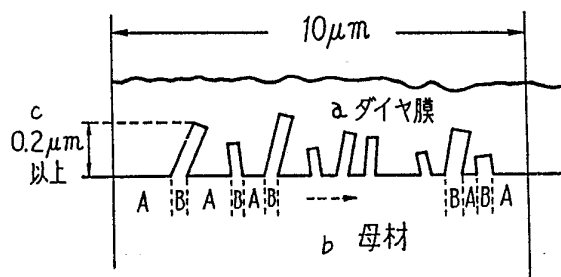
特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類 5 C04B 41/87, 35/58, C30B 29/04 C04B 35/18	A1	(11) 国際公開番号 WO 92/14689 (43) 国際公開日 1992年9月3日 (03. 09. 1992)
(21) 国際出願番号 PCT/JP91/01542 (22) 国際出願日 1991年11月11日 (11. 11. 91) (30) 優先権データ 特願平3/23495 1991年2月18日 (18. 02. 91) JP 特願平3/23496 1991年2月18日 (18. 02. 91) JP PCT/JP91/01359 1991年10月4日 (04. 10. 91) WO (34) 先の出願たる広域出願または国際出願がその国についてされた国の国名 JP et al. (71) 出願人 住友電気工業株式会社 (SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES, LTD) [JP/JP] 〒541 大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号 Osaka, (JP) (71) 出願人; および (72) 発明者 大森直也 (OMORI, Naoya) [JP/JP] 野村俊雄 (NOMURA, Toshio) [JP/JP] 〒664 兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友電気工業株式会社 伊丹製作所内 Hyogo, (JP) (74) 代理人 弁理士 内田 明, 外 (UCHIDA, Akira et al.) 〒105 東京都港区虎ノ門一丁目16番2号 虎ノ門千代田ビル Tokyo, (JP) (81) 指定国 C.A.		添付公開書類 国際調査報告書

(54) Title: DIAMOND-CLAD HARD MATERIAL, THROWAWAY TIP, AND METHOD OF MAKING SAID MATERIAL AND TIP

(54) 発明の名称 ダイヤモンド被覆硬質材料、スローアウェイチップ及びその製造法

a ... diamond coating
 b ... base material
 c ... 0.2 μ m or more



(57) Abstract

A diamond-clad hard material having a high adhesion strength to the base material and a diamond-clad throwaway tip capable of cutting various kinds of light metals such as Al-Si alloy at high speed for a long period of time, wherein said diamond-clad hard material is composed of a material to be sintered which is constituted mainly of Si_3N_4 , sintered at at least a part of the skin thereof, and clad with diamond on at least said sintered skin, and said throwaway tip composed of a base material constituted mainly of Si_3N_4 and clad with a layer in thickness of 0.1-200 μ m of diamond or/and diamond-like carbon separated from vapor phase is characterized by being clad partly or entirely on the sintered skin of the surface of the base material with a layer of diamond or/and diamond-like carbon, thereby enabling the object to be effectively achieved.

(57) 要約

本発明は、高い基材との密着強度を持ったダイヤモンド被覆硬質材料およびAl-Si合金を始めとする各種の軽合金を高速にて長時間切削可能とするダイヤモンド被覆スローアウェイチップを提供することを目的とし、 Si_3N_4 を主成分とする焼結体の、少なくとも1部は焼結肌とし、少なくとも該焼結肌の部分にダイヤモンドを被覆してなるダイヤモンド被覆硬質材料ならびに Si_3N_4 を主成分とするスローアウェイチップ母材の表面に、気相より析出させたダイヤモンドまたは／およびダイヤモンド状カーボンの被覆層を $0.1 \sim 200 \mu\text{m}$ の層厚で有するスローアウェイチップにおいて、表面性状を焼結肌としたスローアウェイチップ母材の一部表面上、または全表面上に、ダイヤモンドまたは／およびダイヤモンド状カーボンの被覆層を有することを特徴とするダイヤモンド被覆スローアウェイチップにより上記目的を効果的に達成することができる。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願のハンフレッツ第1頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AT	オーストリア	ES	スペイン	MG	マダガスカル
AU	オーストラリア	FI	フィンランド	ML	マリ
BB	バルバドス	FR	フランス	MN	モンゴル
BE	ベルギー	GA	ガボン	MR	モーリタニア
BF	ブルキナ・ファソ	GN	ギニア	MW	マラウイ
BG	ブルガリア	GB	イギリス	NL	オランダ
BJ	ベナン	GR	ギリシャ	NO	ノルウェー
BR	ブラジル	HU	ハンガリー	PL	ポーランド
CA	カナダ	IE	アイルランド	RO	ルーマニア
CF	中央アフリカ共和国	IT	イタリア	RU	ロシア連邦
CG	コンゴ	JP	日本	SD	スーダン
CH	スイス	KP	朝鮮民主主義人民共和国	SE	スウェーデン
CI	コート・ジボアール	KR	大韓民国	SN	セネガル
CM	カメルーン	LI	リヒテンシュタイン	SU	ソヴィエト連邦
CS	チェコスロバキア	LK	スリランカ	TD	チャード
DE	ドイツ	LU	ルクセンブルグ	TG	トーゴ
DK	デンマーク	MC	モナコ	US	米国

- 1 -

明 細 書

ダイヤモンド被覆硬質材料、スローア
ウェイチップ及びその製造法

技術分野

本発明は、高い基材との密着強度を持ったダイヤモンド被覆硬質材料およびAl-Si合金を始めとする各種の軽合金を高速にて長時間切削可能とするダイヤモンド被覆スローアウェイチップに関するものである。

背景技術

ダイヤモンドは極めて硬度が高く、化学的に安定し、高い熱伝導率特性、音波伝パン速度を初めとする数多くの優れた特性を持っているため、この特性を生かした硬質材料、あるいはダイヤモンドまたはダイヤモンド状炭素被覆硬質材料として、例えば下記のものが高く実用に供されている。

- ① Al、Cuや実用に供されている各種軽金属、またはその合金とほとんど反応しないので、これらの合金を高速で切削し、しかも極めて良好な仕上げ面とする単結晶ダイヤモンド、焼結ダイヤモンドあるいはダイヤモンド被覆切削工具、例えばスローアウェイチップ、ドリル、マイクロドリル、エンドミルなどの切削工具。
- ② 耐摩耗性が高いため、高い寸法精度での長時間加工を可能としたボンディングツールなどの各種耐摩工具。
- ③ 放熱板を初めとする各種機械部品。

- 2 -

- ④ スピーカーを初めとする各種振動板。
- ⑤ 各種電子部品。

そして、人工ダイヤモンドの製造法のうち、気相よりダイヤモンド被覆層を形成する方法としては、 μ 波プラズマCVD法、RF-プラズマCVD法、EA-CVD法、誘磁場 μ 波プラズマCVD法、RF熱プラズマCVD法、DCプラズマCVD法、DCプラズマジェットCVD法、フィラメント熱CVD法、燃焼法等数多くの方法が知られており、ダイヤモンド被覆硬質材料製造の有力な方法である。

また表面被覆工具として、超合金基材の表面にPVD法やCVD法によりTi、Hf、Zrの炭化物、窒化物、炭窒化物、およびAlの酸化物の単層もしくは複層を形成させた表面被覆スローアウェイチップが広く実用に供されている。

前述したとおり、ダイヤモンドは極めて硬度が高く、かつ化学的に安定しているため、Al、Cuや実用に供されている軽金属の合金とはほとんど反応しない。そのため、切削工具に適応させた場合、ダイヤモンドを用いてこのような軽金属、もしくはこれらの合金を高速にて切削すると、被削材の仕上げ面が極めて良好に仕上がるため、単結晶、焼結ダイヤモンド切削工具あるいはダイヤモンド被覆切削工具が広く実用に供されている。

ところが、ダイヤモンド被覆工具の多くは基材とダイ

- 3 -

ダイヤモンド被覆層の密着強度が不足しているため、ダイヤモンド被覆層が剝離することにより寿命にいたる場合が多い。この原因として、

- 1) ダイヤモンドは極めて安定な物質であり、あらゆる物質と化合物をつくらないため、ダイヤモンド被覆層と基材は分子間引力にて接合されているためと考えられる。分子間引力は、化学的な化合物を形成することにより接合されている被覆層に比べて、基材との密着強度は低い。
- 2) ダイヤモンドと基材の熱膨張係数が大きく異なり、ダイヤモンド被覆層中に残留応力が発生している。このため、密着強度が低い。

の2つが考えられる。

基材とダイヤモンド被覆層との境界にて、双方の接触面積が大きいほど、分子間引力が強くなり、ダイヤモンド被覆層の基材への密着強度は高くなる。また、基材表面でのダイヤモンドの核発生密度が高いほど、基材とダイヤモンド被覆層との接触面積が大きくなる。

そこで、基材表面のダイヤモンド被覆層形成に悪影響を及ぼす金属をエッチングにより除去し、基材表面のダイヤモンド核の発生密度を高める方法（特開平1-201475号公報では、超硬合金の表面を酸溶液にてエッチングし、Co金属成分を除去し、ダイヤモンド核のグラファイト化を抑止している）（特開昭61-124573号公

- 4 -

報では、ダイヤモンド砥粒または砥石により、基材表面に傷つけ処理を行ない、基材表面でのダイヤモンドの核発生密度を向上させている）が提案されているが、現状ではその密着強度は不十分である。

また、ダイヤモンドとほぼ同じ熱膨張係数を持った基材として特開昭61-291493合公報では、 Si_3N_4 を主成分とする焼結体、および SiC を主成分とする焼結体を提案している。これらを用いることにより、熱残留応力によるダイヤモンド被覆層の剝離現象は見られなくなったが、依然表面処理の問題があり、いまだ母材と十分な密着強度をもったダイヤモンド被覆層は得られていないのが現状である。

発明の開示

そこで、すぐれた耐剝離性を持ったダイヤモンド被覆層および基材を研究、開発する上で、前述の理由により、本発明者たちは基材の表面状態に着目し、研究を重ねた結果、基材を Si_3N_4 を主成分とする混合粉末を成型、焼結し、表面が焼結肌状態となっている基材にダイヤモンド被覆層を形成した場合、高い密着強度を持つことを発見して本発明に到達した。

さらに、本発明者らは焼結後、一度研削した基材に対しても、再度熱処理し、表面状態を研削する前の焼結肌（以後、熱処理肌と呼ぶ）状態にしても、先程同様、ダイヤモンド被覆層を形成した場合に、高い密着強度を持

- 5 -

つことを発見した。

すなわち、本発明は(1) Si_3N_4 を主成分とする焼結体の、少なくとも一部は焼結肌とし、少なくとも該焼結肌の部分にダイヤモンドを被覆してなるダイヤモンド被覆硬質材料および(2) Si_3N_4 を主成分とするスローアウェイチップ母材の表面に、気相より析出させたダイヤモンドまたは／およびダイヤモンド状カーボンの被覆層を $0.1 \sim 200 \mu\text{m}$ の層厚で有するスローアウェイチップにおいて、表面性状を焼結肌としたスローアウェイチップ母材の一部表面上、または全表面上に、ダイヤモンドまたは／およびダイヤモンド状カーボンの被覆層を有することを特徴とするダイヤモンド被覆スローアウェイチップを提供する。

図面の簡単な説明

第1図は、本発明の被覆層－基材界面の状態を模式的に示す概念図である。

第2図は本発明の被覆層－基材界面の状態を模式的に示す概念図である。

第3図は、第2図に示される状態を直線に擬似化した説明図である。

第4図は実施例で用いた刃先処理の例を示す概念図である。

発明を実施するための最良の形態

本発明者は、さらに、基材表面に、機械的、または化

- 6 -

学的に作製され、基材と高い密着強度をもつ凸部が存在する状態を作り出し、この基材表面にダイヤモンド被覆層を形成し、凸部がダイヤモンド被覆層に侵入した状態を作った場合、ダイヤモンド被覆層と基材との密着強度が非常に高くなることを発見した。これは、ダイヤモンド被覆層と基材との接触面積が増大したことと、凸部が、ダイヤモンド被覆層のアンカー作用を持ち、ダイヤモンド被覆層が剥がれにくくなったためと考えられる。

ここで述べる凹凸とは、(1) ダイヤモンド砥石、(2) ダイヤモンド砥粒による傷つけ処理、などにより形成される巨視的にみた凹凸ではなく、微小区間内における凹凸であり、ダイヤモンド被覆層－基材界面において、基準長さを $10\mu\text{m}$ などの微小区間とした、この基準長さ内における凹凸のことである。本発明者たちは種々の凹凸状態を作り出した結果、 $10\mu\text{m}$ の基準長さ内に、少なくとも凸部が1箇所以上存在し、かつ基準長さ内において、凸部の長さの総和 B と、凹部の長さの総和 A の比が、 $0.05 \leq A/B \leq 20$ であり、かつ凸部が、ダイヤモンド被覆層中に $0.2\mu\text{m}$ 以上侵入している状態が、密着強度が高くなることを発見した。これはダイヤモンド被覆後の基材の断面をラッピングし、観察、写真撮影を行ない、ダイヤモンド被覆層、基材の界面を模式化して算出した。

本発明によるダイヤモンドおよび／またはダイヤモンド

- 7 -

ド状炭素被覆層－基材界面の状態を模式的に示すと図 1 のようになる。こゝでは、凸部の長さの総和 A、すなわち ΣA と凹部の長さの総和 B、すなわち ΣB の比は $0.05 \leq \Sigma A / \Sigma B \leq 20$ でなければならず、凸部の侵入長さは $0.2 \mu m$ 以上とするのが好ましい。例えば、 $0.5 \mu m$ の凸部が $10 \mu m$ 中に 1 個あるときに $\Sigma A / \Sigma B = 19$ となる。

いずれにしても、このようにして形成される凸部は、ダイヤモンドおよび／またはダイヤモンド状炭素被覆層－基材界面において、基準長さを $10 \mu m$ とした時、この基準長さ内において、少なくとも 1 箇所以上存在し、凸部の長さの総和 B と凹部の長さの総和 A の比が 0.05 以上、 20 以下の範囲にあることが必要で、かつ該凸部がダイヤモンド被覆層中に侵入していなければならない。この場合、侵入長さは $0.2 \mu m$ 以上であることが好ましい。凸部の長さの総和 B と凹部の長さの総和 A の比が $0.05 \leq A / B \leq 20$ の範囲を逸脱した場合、密着強度の向上が認められない。

さらに本発明者たちは種々の凹凸状態を作り出した結果、 $50 \mu m$ の基準長さ内において、基材界面での面粗度が、 R_{max} にて、 $1.5 \sim 30 \mu m$ にある状態が、密着強度が高くなることを発見した。この表面面粗度は、ダイヤモンド被覆後の基材の断面をラッピング後観察し、写真撮影を行ない、ダイヤモンド被覆層と基材の界面の

境界線を以って被覆後の基材の表面面粗度 (R_{max}) とする。

本発明によるダイヤモンドおよび／またはダイヤモンド状炭素被覆層－基材界面の状態を模式的に示すと図2のようになる。すなわち、該界面には巨視的なうねりが認められるが、図3のようにこれを擬似的に直線とみなし R_{max} を算出する。

いずれにしても、このようにして形成される凸部は、ダイヤモンドおよび／またはダイヤモンド状炭素被覆層－基材界面において、基準長さを $50\ \mu\text{m}$ とした時、この基準長さ内において、基材界面での面粗度が、 R_{max} にて、 $1.0 \sim 30\ \mu\text{m}$ にあることが必要で、該凸部がダイヤモンド被覆層中に侵入長さ $0.2\ \mu\text{m}$ 以上を以って侵入していることが好ましい。基材界面での面粗さが、 R_{max} にて、 1.0 以下の場合、密着強度の向上は見られず、 $30\ \mu\text{m}$ を越えると逆に密着強度の低下が見られた。

基材に凹凸を作る具体的方法としては、

- ① 基材表面に柱状晶および／または針状晶を析出する方法
- ② エッチングによりエッチングされやすいバインダーを取り除く方法
- ③ 基材にマスクを施してからエッチングし、そのあと、マスクを取り除く方法
- ④ レーザー等による物理的加工による方法

など、基材に応じて適当な方法を選択する。

①の方法は基材に何らかの熱処理を施し、表面に基材成分による柱結晶または針状結晶を自由成長させるか、および／または2次結晶発生を促進するものであり、②の方法は、酸、アルカリに対する腐食性の異なる硬質相と結合相により構成する素材に対して有効であり、③の方法はホトマスクを用い任意のパターンにマスクを設けた後、エッチングによりマスクを取り除く方法である。

ここで基材として、 Si_3N_4 を主成分とする硬質材料を選んだ理由は、(1) Si_3N_4 の熱膨張係数がダイヤモンドのそれに近く、熱膨張係数が発生しにくい為であり、(2)

さらに、 Si_3N_4 を主成分とする混合粉末を成形、焼結することにより作成された基材の表面には Si_3N_4 の柱状晶組織が自由成長するため、粗大な柱状晶が存在し、前述した①の方法にて基材表面に凹凸が存在する状態を容易に作ることができるからである。自由成長した柱状晶組織の存在による効果として、以下の2点が考えられる。

- 1) 表面の Si_3N_4 の柱状晶組織が自由成長するため、粗大な柱状晶となる。このため、表面は、研削肌に比べて凹凸があり、基材とダイヤモンド被覆相との接触面積が大きくなる。
- 2) 結晶粒界が特異点となり、ダイヤモンドの核発生が生じ易い。

研削肌においては、自由成長した Si_3N_4 の柱状晶組織

の存在はまったく見られず、また焼結肌ほど面に凹凸はなく、結晶粒の粒界も明瞭ではない。

ここで、コーティング初期、チップ表面全体にダイヤモンド核の発生を促すため、一般に行われているダイヤモンド砥粒による傷つけ処理を行うことが望ましい。この際、砥粒を物理的に押し付け、傷をつける方法では、作製した凸部が欠損、破壊される可能性があるため、本基材とダイヤモンド砥粒を水、エチルアルコール、アセトンなどの溶媒の中に投じ、溶液に超音波振動を与えることにより傷つけ処理を行うことが望ましい。この傷つけ処理により、基材表面の凸部および凸でない部分全体に均等にダイヤモンド核発生する。これにより、凸部がダイヤモンド被覆層に侵入した状態を作ることが可能となった。

また、基材の具体的組成として、 α - Si_3N_4 を 50 % 以上含む Si_3N_4 粉末を主成分とし、 Al_2O_3 、 Y_2O_3 、 MgO 、 AlN 、 SiO_2 から選ばれた焼結助剤を少なくとも 1 種以上、計 1 ~ 50 wt% 含有する混合粉末を焼結したものが望ましい。まず、 α - Si_3N_4 を 50 % 以上のは、いかなる条件にて焼結しても、 β - Si_3N_4 の柱状晶組織化が不十分となり、基材そのものの強度、靱性ともに低下するためである。また、 Si_3N_4 は共有結合性物質であり、焼結性が悪いことが知られている。しかし、焼結助剤として Al_2O_3 、 Y_2O_3 、 MgO 、 AlN 、 SiO_2 のうち少なくとも一種

- 11 -

以上、計 1 ~ 50 wt% を混合した場合、良好な焼結性を示し、かつ β - Si_3N_4 の柱状晶組織化も促進されることが判った。

合計での添加量を 50 wt% 以上とした場合、本焼結体そのものの強度が低下するため、50 wt% 以下が望ましい。また、本焼結助剤以外その他の成分として、Ti の炭化物、窒化物または炭窒化物を始めとする各種化合物や、ホウ化物などの硬化物質、または ZrO_2 、 HfO_2 などの高温物性を向上させる添加物を用いることができることは当然である。焼結温度については 1600°C 以下では、粒成長が不十分であり、焼結体の強度が著しく低下し、また 2000°C 以上では、 Si_3N_4 の分解が始まるため、 $1600 \sim 2000^\circ\text{C}$ とした。雰囲気ガスに関しては、ガス種に関しては、 N_2 ガス以外では Si_3N_4 が分解する。また、1 atm 以下では Si_3N_4 が分解し、また 3000 atm 以上は工業的実用化が困難であるため $1 \sim 3000$ atm の N_2 ガス雰囲気中が望ましい。

また、焼結時間に関しては 30 分以下では結晶粒の緻密化が不十分となり、また 5 時間以上では結晶粒が粗大化し、強度が低下するため 30 分 ~ 5 時間の範囲が良好である。

上記の焼結条件にて本基材を焼結した場合、基材表面には Si_3N_4 の柱状晶の存在が認められた。

焼結肌に被覆することは、経済的見地からも、研削仕

- 12 -

上げに用する加工費の分だけ製造費用を安価なものとする事が出来るという利点もある。このようにして得られたダイヤモンド被覆高硬度材料は、スローアウェイチップ、マイクロドリル、ドリル、エンドミル、ルーター、リーマ、耐摩工具、ボンディングツール、砥石、ドレッサーやプリンタヘッドなどの各種機械部品等の広い範囲に応用することができる。

複雑な形状のスローアウェイチップ、高い寸法精度が要求されるスローアウェイチップに関しては、一度焼結したチップの一部、もしくは全面を研削し、必要に応じては刃先処理を施したスローアウェイチップを1300～2000℃の温度範囲でN₂ガスまたは／および不活性ガス雰囲気中にて熱処理した。なお、ガス圧力範囲は1～3000 atm にて行った。これにより、チップの全面を熱処理肌とした。熱処理の条件として、温度が1300℃以下の場合、研削肌の組織の変化は見られず、また、2000℃を越えると、Si₃N₄の分解反応が生じるため、温度範囲を1300～2000℃に限定した。雰囲気ガス種に関してはN₂ガスまたは／および不活性ガス以外ではSi₃N₄の分解反応が生じる。

本基材の研削肌においては、Si₃N₄の柱状晶の存在は認められなかったが、上記の熱処理条件にて、本スローアウェイチップを熱処理した場合、本基材表面の熱処理肌には、焼結肌同様、Si₃N₄の柱状晶の存在が認められ

た。

さらに、寸法精度の必要に応じては全面熱処理肌となったスローアウェイチップの一部を研削した。

熱処理肌に関しても、ダイヤモンド被覆層を形成した場合、研削肌と比べて、はるかに高い密着強度を示し、また焼結肌と同等の密着強度を示した。これは、熱処理肌においても、焼結肌と同様の柱状晶組織が存在するためである。

また、この柱状晶の平均長径／平均短径が1.5以下の場合、および長径が $2\mu\text{m}$ を越える柱状晶が存在しない場合、ダイヤ膜の密着力の向上はほとんどみとめられない。

本発明においては、高い密着強度を持ち、熱残留応力が存在しないダイヤモンド被覆層を形成できたため、一般にされている硬質被覆層の層厚を上回る $200\mu\text{m}$ 以上の層厚を設けることも可能となった。

なお、層厚に関しては、 $0.1\mu\text{m}$ 以下では被覆層による耐摩耗性の向上が認められず、また $200\mu\text{m}$ 以上の被覆層を形成した場合でも、もはや大きな耐摩耗性の向上が認められないため、硬質材料やスローアウェイチップとしては不経済であるため、 $0.1\mu\text{m} \sim 200\mu\text{m}$ の範囲が良好である。

ここまで、被覆層がダイヤモンドである場合を中心に、説明を行ってきたが、ダイヤモンド被覆層中にダイヤモ

- 14 -

ンド状炭素、およびその他の結晶構造をとるダイヤモンドを含む場合、およびこれらの単層または多層以上にて構成されている場合でも、全く同様の効果が認められる。またダイヤモンド被覆層またはダイヤモンド状炭素被覆層がホウ素、窒素などの異種原子を含む場合も同様の効果が得られる。

なお、本願でスローアウェイチップの上面はすくい面を意味し、下面は上面に対向する面を意味する。

以下実施例にて詳細に説明する。

〔実施例 1〕

次に、この発明の表面硬質部材を実施例により、具体的に説明する。

母材として、組成は Si_3N_4 基のセラミック（具体的には $\text{Si}_3\text{N}_4 - 4 \text{ wt} \% \text{Al}_2\text{O}_3 - 4 \text{ wt} \% \text{ZrO}_2 - 3 \text{ wt} \% \text{Y}_2\text{O}_3$ ）混合粉末を 1800°C 、 5 atm の N_2 ガス雰囲気中で 1 hr 焼結し、形状がSPG422のスローアウェイチップ、素材表面に、平均短径 $2 \mu\text{m}$ 、平均長径 $4 \mu\text{m}$ の Si_3N_4 の柱状結晶組織が認められた。

まず、焼結肌と研削肌の比較を行うため、以下の母材チップを作製した。なお、チップの刃先処理の概略図を第4図に示した。こゝで α はネガランド角、 β は逃げ角、 ℓ はネガランド巾であり、夫々 α は 25° 、 β は 11° 、 ℓ は 0.05 mm とした。

- 15 -

1. 2. 全面焼結肌のチップ

3. 刃先処理として、 $0.05 \times 25^\circ$ のNL加工を施し、その他の部分は焼結肌のままとしたチップ

4. 上下面研削と前述の刃先処理を施し、逃げ面は焼結肌としたチップ

5. 逃げ面研削と前述の刃先処理を施し、上下面は焼結肌としたチップ

さらに熱処理肌の効果確認を行なうため、前述のチップに対し、上下面および逃げ面を研削し、前述の $0.05 \times 25^\circ$ のNL刃先処理を施したチップを作製した。このとき、スローアウェイチップの研削肌表面には、柱状晶組織が存在しないことを確認した。このチップを 1700°C 、 5 atm N_2 ガス雰囲気にて1 hr、熱処理を行なった。

6. 7. 全面を熱処理肌としたチップ

8. 刃先処理（以下NL面と呼ぶ）のみを研削し、逃げ面、すくい面ともに熱処理肌としたチップ

9. 上下面、およびNL面を研削し、逃げ面のみを熱処理肌としたチップ

10. 逃げ面、およびNL面を研削し、上下面のみを熱処理肌としたチップ

11. 逃げ面、上下面を研削し、NL面のみを熱処理肌としたチップ

12. 逃げ面を研削し、上下面、NL面のみを熱処理

- 16 -

肌としたチップ

13. 上下面を研削し、逃げ面、NL面のみを熱処理

肌としたチップ

本熱処理条件では、熱処理前、柱状晶組織が認められなかったスローアウェイチップの研削肌表面に、平均短径 $1.5 \mu\text{m}$ 、平均長径 $3 \mu\text{m}$ の Si_3N_4 の柱状結晶組織が認められた。

これらの切削チップを 2.45 GHz の μ 波プラズマ CVD 装置を用いて 1000°C に加熱し、全圧を 80 Torr とした水素-メタン 2% の混合プラズマ中にて $4 \sim 100$ 時間保持し、ダイヤモンド被覆層をチップの上面全体、および逃げ面の切れ刃近傍、および NL 面に形成することにより第 1 表に示した本発明ダイヤモンド被覆スローアウェイチップ 1 ~ 13 を作製した。

また、比較のため、同一形状、同一組成で上下面、逃げ面ともに研削し、前述の刃先処理を施した比較チップ 1、およびこれにダイヤモンド被覆層を設けた比較チップ 2 を準備した。

なお、本試験において、基材の表面に析出した被覆層はラマン分光分析法により、ダイヤモンドおよび／またはダイヤモンド状カーボン被覆層の特徴である 1333 cm^{-1} にピークを示すことを確認した。

- 17 -

第 1 表

試料名		チップ表面状態			ダイヤモンド被覆層厚 (μm)
		逃げ面	すくい面	N L 面	
本 発 明 チ ッ プ	1	焼結肌	焼結肌	—	4.5
	2	焼結肌	焼結肌	—	160.0
	3	焼結肌	焼結肌	研削肌	6.0
	4	焼結肌	研削肌	研削肌	5.5
	5	研削肌	焼結肌	研削肌	6.5
	6	熱処理肌	熱処理肌	熱処理肌	5.0
	7	熱処理肌	熱処理肌	熱処理肌	150.0
	8	熱処理肌	熱処理肌	研削肌	6.5
	9	熱処理肌	研削肌	研削肌	7.5
	10	研削肌	熱処理肌	研削肌	7.5
	11	研削肌	研削肌	熱処理肌	7.0
	12	研削肌	熱処理肌	熱処理肌	7.0
	13	熱処理肌	研削肌	熱処理肌	7.0
比較 チップ	1	全面研削肌			—
	2	全面研削肌			7.0

これらの切削チップを用いて

被削材 : A l - 2 4 w t % S i 合金

切削速度 : 3 0 0 m / m i n .

送り : 0 . 1 m m / r e v .

- 18 -

切込み : 0 . 2 m m

の条件にて断続切削を行い、2分後および10分後の逃げ面摩耗量、切り刃の摩耗状態、被削材の溶着状態を観察した。これらの試験結果を第2表に示した。

表2に示した結果より、本発明ダイヤモンド被覆スローアウェイチップ1～11においては、いずれも従来の切削チップ1～2と比べると、良好な耐剥離性、および耐摩耗性をもつことが解かる。

本結果より、NL面および／または逃げ面を研削肌とした場合、微小剥離が認められた。このことから、逃げ面、N1面を焼結肌とした場合、ダイヤモンド被覆層の基材への密着強度はかなり高いことがわかる。

また、本発明ダイヤモンド被覆スローアウェイチップ1～5と6～10を比べてみても、焼結肌と熱処理の間に性能の差がないことも明らかである。

- 19 -

第 2 表

試料名		2 分 後		1 0 分 後	
		逃げ面	摩耗状態	逃げ面	摩 耗 状 態
		摩耗量 (mm)	被削材の溶着状態	摩耗量 (mm)	被削材の溶着状態
本 発 明 チ ッ プ	1	全く摩耗が見られないため 測定不能		0.07	正常摩耗・剥離・溶着無し
	2			0.05	正常摩耗・剥離・溶着無し
	3			0.10	N L面に微少剥離あり
	4			0.12	N L面に微少剥離あり
	5			0.21	逃げ面、N L面に微少剥離あり
	6			0.08	正常摩耗・剥離・溶着無し
	7			0.05	正常摩耗・剥離・溶着無し
	8			0.11	N L面に微少剥離あり
	9			0.12	N L面に微少剥離あり
	10			0.20	逃げ面、N L面に微少剥離あり
	11			0.18	逃げ面に微少剥離あり
	12			0.16	逃げ面に微少剥離あり
	13			0.09	正常摩耗・剥離・溶着無し
比チ ッ 較 プ	1	0.45	正常摩耗・溶着大	2分間切削にて寿命と判断した	
	2	0.23	大きな剥離有り		

〔実施例 2〕

母材として、窒化珪素基のセラミック（具体的には A 組成： $\text{Si}_3\text{N}_4 - 4 \text{ wt} \% \text{Al}_2\text{O}_3 - 4 \text{ wt} \% \text{ZrO}_2 - 3 \text{ wt} \% \text{Y}_2\text{O}_3$ 、B 組成： $\text{Si}_3\text{N}_4 - 2 \text{ wt} \% \text{Al}_2\text{O}_3 - 5 \text{ wt} \% \text{Y}_2\text{O}_3$ ）で形状が SPG 422 のスローアウエイチップを作製した。本チップを、第 3 表に示した条件にて熱処理を行った。そのとき発生した柱状晶の状態も併せて第 3 表に示した。ここで本発明チップ 9、10 は本発明の範囲をはずれるものである。これらのチップを、2 g の粒径 $8 \sim 16 \mu\text{m}$ のダイヤモンド砥粒とともにエチルアルコール中に投じ、15 分間超音波振動を与えた。このようにして作製したチップ母材を、2.45 GHz の μ 波プラズマ CVD 装置を用いて、 1000°C に加熱し、全圧を 80 Torr とした水素-メタン 2% の混合プラズマ中にて 4 ～ 20 時間保持し、第 3 表に示したように層厚さ $4 \sim 20 \mu\text{m}$ の本発明ダイヤモンド被覆切削チップ 14 ～ 23 を作製した。また、比較のため、同一形状、同一組成で熱処理を行わなかったため、表面に窒化珪素の柱状晶が存在しないチップにダイヤモンド被覆層を設けた比較チップ 3 を準備した。これらも併せて第 3 表に示した。（比較チップには、超音波処理は行わなかった）

- 21 -

第 3 表

	組 成	熱処理条件			柱状晶の状態				ダイヤ モンド 被覆層 層厚 (μm)	切削試験結果	
					平均	平均	最大	平均		逃げ面 摩耗量 (mm)	切れ刃の 状態
		温度	時間	雰囲気	短径	長径	長径	アスペ クト 比			
14	A	1800	30	5atm N ₂	2	8	10	4	10	0.03	正常摩耗
15	A	1800	40	同上	2	8	12	4	10	0.04	同上
16	B	1820	60	同上	2.5	9	14	3.6	12	0.03	同上
17	B	1750	60	10atm N ₂	2	5	7	2.5	8	0.05	同上
18	B	1750	60	10atm N ₂	2	5	7	2.5	4	0.07	同上
19	B	1820	30	100atm N ₂	2	8	11	4	20	0.03	同上
20	A	1700	120	同上	1	5	7	5	10	0.04	同上
21	B	1650	120	1000 atm N ₂	0.8	4	5	5	10	0.05	同上
22	A	1750	10	5atm N ₂	0.5	1.5	1.8	3	10	0.08*	ダイヤ膜が 大きくハリ*
23	B	1800	5	100atm N ₂	0.8	1.2	1.5	1.5	10	0.10*	同上 *
比較 チップ 3	A	—	—	—	—	—	—	—	10	0.12*	同上 *

(注) *は30分後のデータ、その他は10分後のデータ

- 22 -

なお、本試験において、基材の表面に析出した被覆層は、ラマン分光分析法によって、ダイヤモンドの特徴である 1333 cm^{-1} にピークの存在することを確認した。

これらの切削チップを用いて

被削材 : A l - 2 4 w t % S i 合金 (ブロ
ック材)

切削速度 : 4 0 0 m / m i n

送り : 0 . 1 m m / r e v .

切込み : 0 . 5 m m

の条件にて断続切削を行い、3分後および10分後の逃げ面摩耗量、切り刃の摩耗状態、被削材の溶着状態を観察した結果を併せて第3表に示した。

切削試験後のチップを切断、ラッピング後、基材 - ダイヤモンド被覆層界面を光学顕微鏡及び電子顕微鏡にて観察した所、本発明切削チップ14～21においては、窒化珪素の柱状晶がダイヤモンド被覆層に最大 $1 \sim 5\text{ }\mu\text{m}$ の深さにて侵入し、また $10\text{ }\mu\text{m}$ の基準長さ内に、3～5箇所の凸部が存在し、 A/B は $0.1 \sim 1.0$ となっていること、またはダイヤモンド被覆層 - 基材の界面において基準長さを $50\text{ }\mu\text{m}$ としたとき、この基準長さの面粗度は R_{max} が $1 \sim 8\text{ }\mu\text{m}$ になっていることを確認した。なお本発明チップ22、23においては、いずれも本発明の範囲を逸脱していることを確認した。比較チップにおいては、基材 - ダイヤモンド被覆層界面に、窒化珪素の

- 23 -

柱状晶は存在せず、また基材のダイヤモンド被覆層中への侵入は観察されなかった。

産業上の利用可能性

本発明は、スローアウェイチップのみでなく、ドリル、マイクロドリル、エンドミル、リーマー、ルーターなどの各種切削工具やT A B ツール、キャピラリなどの耐摩工具、各種砥石、機械部品などに応用可能である。

- 24 -

請 求 の 範 囲

1. Si_3N_4 を主成分とする焼結体の、少なくとも1部は焼結肌とし、少なくとも該焼結肌の部分にダイヤモンドを被覆してなるダイヤモンド被覆硬質材料。
2. Si_3N_4 を主成分とする硬質材料の表面に、ダイヤモンド被覆層を形成してなる被覆硬質材料において、
 - (1) 基材表面に微視的凹凸が存在し、
 - (2) 凸部が、ダイヤモンド被覆層－基材界面において、基準長さを $10\ \mu\text{m}$ とした時、この基準長さ内において少なくとも1箇所以上存在し、
 - (3) 界面における基準長さ内において、凸部の長さの飽和 B と、凹部の長さの総和 A の比が、 $0.05 \leq A/B \leq 2.0$ であり、
 - (4) かつ凸部が、ダイヤモンド被覆層中に侵入している、ことを特徴とするダイヤモンド被覆硬質材料。
3. Si_3N_4 を主成分とする硬質材料の表面に、ダイヤモンドおよび／またはダイヤモンド状炭素被覆層形成してなる被覆硬質材料において、
 - (1) 基材表面に微視的凹凸が存在し、
 - (2) 凸部が、ダイヤモンド被覆層－基材界面において、基準長さを $50\ \mu\text{m}$ としたとき、この基準長さ内の面粗度が R_{max} にて $1.0 \sim 30\ \mu\text{m}$ であることを特徴とするダイヤモンドまたはダイヤモンド状

炭素被覆硬質材料。

4. ダイヤモンド被覆層中に、凸部が少なくとも $0.2 \mu\text{m}$ 侵入していることを特徴とする請求の範囲 2 ～ 3 記載のダイヤモンドまたはダイヤモンド状炭素被覆硬質材料。
5. 凸部が、窒化珪素結晶および／または窒化珪素を含む結晶および／またはサイアロンであることを特徴とする請求の範囲 2 ～ 4 記載のダイヤモンド被覆硬質材料。
6. Si_3N_4 を主成分とするスローアウェイチップ母材の表面に、気相より析出させたダイヤモンドまたは／およびダイヤモンド状カーボンの被覆層を $0.1 \sim 200 \mu\text{m}$ の層厚で有するスローアウェイチップにおいて、表面性状を焼結肌としたスローアウェイチップ母材の一部表面上、または全表面上に、ダイヤモンドまたは／およびダイヤモンド状カーボンの被覆層を有することを特徴とするダイヤモンド被覆スローアウェイチップ。
7. 焼結されたスローアウェイチップ母材の上下面、もしくはすくい面のみを研削し、逃げ面は焼結肌の状態にて、少なくともチップのすくい面、および逃げ面のそれぞれの一部表面もしくは全表面にダイヤモンドまたは／およびダイヤモンド状カーボンの被覆層を有することを特徴とする請求の範囲 6 記載のダイヤモンド

被覆スローアウェイチップ。

8. 焼結されたスローアウェイチップ母材に、刃先処理を施し、上下面もしくはすくい面のみを研削し、逃げ面は焼結肌の状態にて、チップのすくい面、および刃先処理面、および逃げ面のそれぞれの一部表面もしくは全表面にダイヤモンドまたは／およびダイヤモンド状カーボンの被覆層を形成したことを特徴とする請求の範囲6記載のダイヤモンド被覆スローアウェイチップ。
9. 焼結されたスローアウェイチップ母材に、刃先処理を施し、上下面もしくはすくい面のみを研削し、逃げ面は焼結肌の状態にて、チップのすくい面、および刃先処理面、および逃げ面のそれぞれの一部表面もしくは全表面にダイヤモンドまたは／およびダイヤモンド状カーボンの被覆層を形成したことを特徴とする請求の範囲6記載のダイヤモンド被覆スローアウェイチップ。
10. 焼結されたスローアウェイチップ母材の一部表面、もしくは全表面を研削し、必要であれば刃先処理も施したスローアウェイチップ母材を熱処理し、チップの全表面を熱処理肌としたチップのすくい面、および刃先処理面、および逃げ面のそれぞれの一部表面もしくは全表面にダイヤモンドまたは／およびダイヤモンド状カーボンの被覆層を形成したことを特徴とする請求

の範囲 6 記載のダイヤモンド被覆スローアウェイチップ。

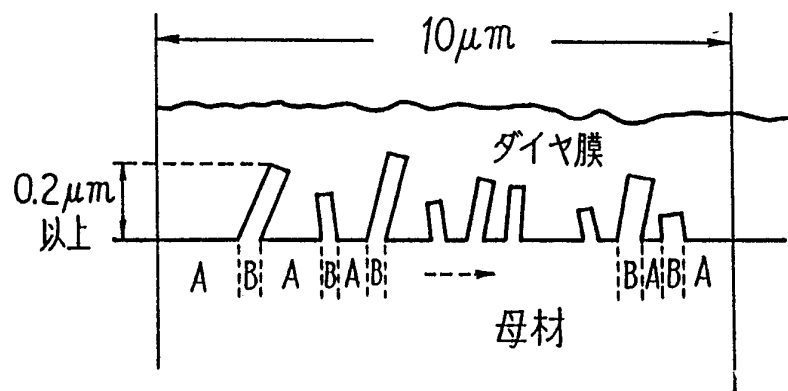
11. 焼結されたスローアウェイチップ母材の一部表面、もしくは全表面を研削し、必要であれば刃先処理も施し、再びこのスローアウェイチップ母材を熱処理し、全面を熱処理肌としたのち、チップの一部表面、もしくは全表面を研削した後、チップのすくい面、および刃先処理面、および逃げ面のそれぞれの一部表面もしくは全表面にダイヤモンドまたは／およびダイヤモンド状カーボンの被覆層を形成したことを特徴とする請求の範囲 6 記載のダイヤモンド被覆スローアウェイチップ。
12. ダイヤモンドチップ母材表面に自由成長した Si_3N_4 の柱状晶組織が存在することを特徴とする請求の範囲 1 ～ 11 記載のダイヤモンド被覆硬質材料またはダイヤモンド被覆スローアウェイチップ。
13. Si_3N_4 の柱状晶が平均長径／平均短径の比 1.5 を有する請求の範囲 12 に記載のダイヤモンド被覆硬質材料またはダイヤモンド被覆スローアウェイチップ。
14. Si_3N_4 の柱状晶の少なくとも一部が $2\text{ }\mu\text{m}$ 以上の長径を有する請求の範囲 12 に記載のダイヤモンド被覆硬質材料またはダイヤモンド被覆スローアウェイチップ。
15. 基材として $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ を 50% 以上含む Si_3N_4 粉末

- 28 -

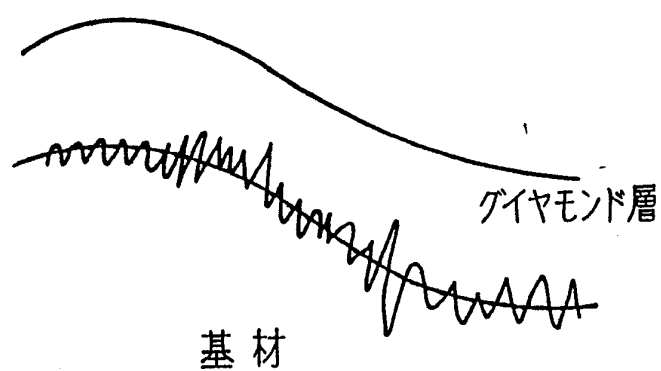
を主成分とし、 Al_2O_3 、 Y_2O_3 、 MgO 、 AlN 、 SiO_2 から選ばれた焼結助剤を少なくとも1種以上、計1～50 wt%含有する混合粉末を、1600～2000℃の温度範囲にて、1～3000 atmの N_2 ガス雰囲気中にて30分～5時間焼結し、少なくとも逃げ面は焼結肌もしくは熱処理面とし、少なくとも該逃げ面にダイヤモンドを被覆することを特徴とするダイヤモンド被覆スローアウェイチップの製造法。

16. 熱処理面が窒化珪素焼結体の研削後1300～2000℃の温度範囲にて、1～3000 atmの N_2 ガスまたは／および不活性ガス雰囲気中にて行うことを特徴とする請求の範囲15記載のダイヤモンド被覆スローアウェイチップの製造法。

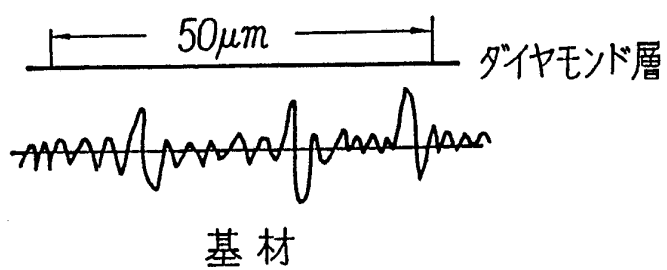
第 1 図



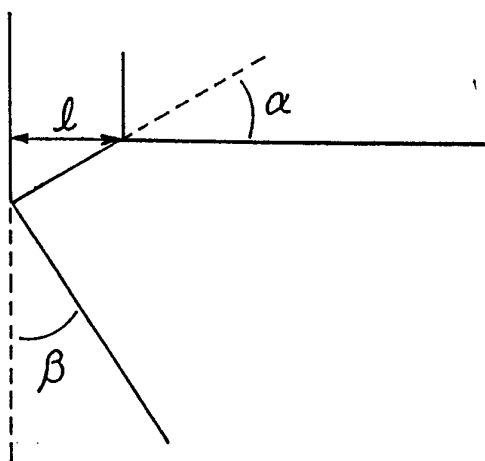
第 2 図



第 3 図



第 4 図



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/JP91/01542

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (if several classification symbols apply, indicate all) ⁶		
According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC		
Int. Cl ⁵ C04B41/87, C04B35/58, C30B29/04, C04B35/18		
II. FIELDS SEARCHED		
Minimum Documentation Searched ⁷		
Classification System	Classification Symbols	
IPC	C04B41/87, C04B35/58	
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched ⁸		
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT ⁹		
Category [*]	Citation of Document, ¹¹ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹²	Relevant to Claim No. ¹³
X	JP, A, 60-122785 (Mitsubishi Metal Corp.), July 1, 1985 (01. 07. 85), Lines 1 to 15, lower right column, page 2 (Family: none)	1-16
X	JP, A, 02-275788 (Idemitsu Petrochemical Co., Inc.), November 9, 1990 (09. 11. 90), Pages 8 to 9, Examples 7 to 10 (Family: none)	1-16
X	JP, A, 61-124573 (Toshiba Tungaloy Co., Ltd.), June 12, 1986 (12. 06. 86), Line 15, lower left column to line 18, lower right column, page 3 (Ex. and Comp. Ex.), (Family: none)	1-16
Y	JP, A, 61-291493 (Sumitomo Electric Industries, Ltd.), December 22, 1986 (22. 12. 86)	1-16
[*] Special categories of cited documents: ¹⁰ "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
IV. CERTIFICATION		
Date of the Actual Completion of the International Search		Date of Mailing of this International Search Report
January 30, 1992 (30. 01. 92)		February 18, 1992 (18. 02. 92)
International Searching Authority		Signature of Authorized Officer
Japanese Patent Office		

FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM THE SECOND SHEET

Procedure correction sheet as of
February 2, 1990 (issued on 08.06.90)

V. ☐ OBSERVATIONS WHERE CERTAIN CLAIMS WERE FOUND UNSEARCHABLE ¹

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2) (a) for the following reasons:

1. ☐ Claim numbers , because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claim numbers , because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claim numbers , because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of PCT Rule 6.4(a).

VI. ☐ OBSERVATIONS WHERE UNITY OF INVENTION IS LACKING ²

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application as follows:

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims of the international application.

2. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims of the international application for which fees were paid, specifically claims:

3. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claim numbers:

4. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, the International Searching Authority did not invite payment of any additional fee.

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by applicant's protest.
☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

国 際 調 査 報 告

国際出願番号PCT/JP 91/01542

I. 発明の属する分野の分類		
国際特許分類 (IPC)		
Int. Cl. ⁸ C04B41/87, C04B35/58 C30B29/04, C04B35/18		
II. 国際調査を行った分野		
調 査 を 行 っ た 最 小 限 資 料		
分 類 体 系	分 類 記 号	
I P C	C04B41/87, C04B35/58	
最小限資料以外の資料で調査を行ったもの		
III. 関連する技術に関する文献		
引用文献の カテゴリー※	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	請求の範囲の番号
X	J P, A, 60-122785 (三菱金属株式会社), 1. 7月. 1985 (01. 07. 85), 第2頁右下欄, 第 1行-同15行, (ファミリーなし)	1-16
X	J P, A, 02-275788 (出光石油化学株式会社), 9. 11月. 1990 (09. 11. 90), 第8頁-同9頁, 実施例7-10, (ファミリーなし)	1-16
X	J P, A, 61-124573 (東芝タンガロイ株式会社), 12. 6月. 1986 (12. 06. 86), 第3頁左下欄, 第15行-同右下欄, 第18行 (実施例及び比較例), (ファミリーなし)	1-16
Y	J P, A, 61-291493 (住友電気工業株式会社), 22. 12月. 1986 (22. 12. 86), 及び2. 2月. 1990付手続補正書 (08. 06. 90発行)	1-16
※引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日の後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリーの文献		
IV. 認 証		
国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日	
30. 01. 92	18.02.92	
国際調査機関	権限のある職員	4 6 8 8 2 1
日本国特許庁 (ISA/JP)	特許庁審査官	鈴木 紀子 ®