

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5143571号  
(P5143571)

(45) 発行日 平成25年2月13日(2013.2.13)

(24) 登録日 平成24年11月30日(2012.11.30)

(51) Int. Cl.		F I	
<b>B 2 3 B</b>	<b>27/14</b>	<b>(2006.01)</b>	B 2 3 B 27/14 A
<b>B 2 3 B</b>	<b>51/00</b>	<b>(2006.01)</b>	B 2 3 B 51/00 J
<b>B 2 3 C</b>	<b>5/16</b>	<b>(2006.01)</b>	B 2 3 C 5/16
<b>C 2 3 C</b>	<b>14/06</b>	<b>(2006.01)</b>	C 2 3 C 14/06 P

請求項の数 9 (全 10 頁)

(21) 出願番号	特願2007-554410 (P2007-554410)	(73) 特許権者	507269681
(86) (22) 出願日	平成18年2月7日(2006.2.7)		エーリコン・トレイディング・アーゲー・
(65) 公表番号	特表2008-529809 (P2008-529809A)		トリューバツハ
(43) 公表日	平成20年8月7日(2008.8.7)		スイス・CH-9477・トリューバツハ
(86) 国際出願番号	PCT/CH2006/000076		・ハウプトシュトラッセ・(番地なし)
(87) 国際公開番号	W02006/084404	(74) 代理人	100064908
(87) 国際公開日	平成18年8月17日(2006.8.17)		弁理士 志賀 正武
審査請求日	平成20年12月4日(2008.12.4)	(74) 代理人	100089037
(31) 優先権主張番号	60/651, 916		弁理士 渡邊 隆
(32) 優先日	平成17年2月10日(2005.2.10)	(74) 代理人	100108453
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 村山 靖彦
		(74) 代理人	100110364
			弁理士 実広 信哉

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 切削工具のための高耐摩耗三重被覆

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

基板(1)の表面上の少なくとも主要層(3)、埋込層(4)、および外部表面層(5)を有する硬質被覆層システムであって、表面層(5)はAlCrZを有し、ここで、ZはN、C、B、CN、BN、CBN、NO、CO、BO、CNO、BNO、またはCBNOを表し、

前記表面層(5)は $0.2\mu\text{m} < t_1 < 1.5\mu\text{m}$ の厚さ $t_1$ を持ち、

前記埋込層(4)はダイヤモンド状炭素層であり、

前記主要層(3)は、埋込層(4)の熱伝導率 $Tc^B$ の70%より小さいかあるいはそれに等しい熱伝導率 $Tc^M$ を持った、窒化物、炭化物または炭窒化物、もしくは窒化物、炭化物または炭窒化物材料の多層を有することを特徴とする硬質被覆層システム。

10

【請求項 2】

前記主要層(3)と前記基板(1)の表面の間に付着層(2)が配置されることを特徴とする請求項1に記載の硬質被覆層システム。

【請求項 3】

前記埋込層(4)は $0.1\mu\text{m} < t_2 < 1.5\mu\text{m}$ の厚さ $t_2$ を持つことを特徴とする請求項1または2に記載の硬質被覆層システム。

【請求項 4】

前記主要層(3)は $1\mu\text{m} < t_3 < 10\mu\text{m}$ の厚さ $t_3$ を持つことを特徴とする請求項1から3のいずれか1項に記載の硬質被覆層システム。

20

## 【請求項 5】

前記主要層は、I V B、V BまたはV I B族の遷移金属うちの少なくとも1つ、A l、S iまたはBのうちの少なくとも1つの元素、および、O、CおよびNのうちの少なくとも1つ、を有することを特徴とする請求項 1 から 4 のいずれか 1 項に記載の硬質被覆層システム。

## 【請求項 6】

前記付着層(2)は、I V B、V B、V I B族の遷移金属、または金属窒化物のうちの少なくとも1つを有することを特徴とする請求項 2 から 5 のいずれか 1 項に記載の硬質被覆層システム。

## 【請求項 7】

前記付着層(2)は、V、T i、N b、C r、Z r、A l C r、A l T i、A l C r N、A l T i N、T i N、V NまたはC r Nを有することを特徴とする請求項 6 に記載の硬質被覆層システム。

## 【請求項 8】

前記基板(1)は、高速度鋼、工具鋼、超硬合金、C B Nサーメット、またはセラミックスを有することを特徴とする請求項 1 から 7 のいずれか 1 項に記載の硬質被覆層システム。

## 【請求項 9】

前記表面の少なくとも一部が請求項 1 から 8 のいずれか 1 項に記載の耐摩耗硬質被覆によって被覆された表面(1)を持つ、工具または部品。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

耐摩耗性を必要とする切削工具を保護するための極めて高い酸化耐性を備えた硬質被覆である。それぞれの被覆された工具、特に高速度鋼、超硬合金、または、ミル(mill)、ドリルビット(drill bit)、切削インサート(inserts)、ギアカッター(gear cutter)、およびホブ(hob)のような立方ホウ素窒化物(C B N)被覆された切削工具である。さらに、被覆された耐摩耗部品、特にポンプ、ギア、ピストンリング、燃料噴射器などのような機械部品である。ダイス、パンチ、およびモールドのような耐摩耗性の要求される被覆工具を形成する金属である。

## 【背景技術】

## 【0002】

## [関連する技術]

特許文献 1 は、切削工具上の研磨剤と酸化摩耗の割合を減らしたT i N、T i C N、およびT i A l N被覆に比較して、非常に高い酸化耐性を備えた硬質の陽極のA l C r ベースの被覆に言及している。特許文献 2 および特許文献 3 においては、A l C r S i NとC r S i B N層が、酸化に対する微細な耐性だけでなく高い耐摩耗性を提供する増加させた硬度をも提供する。非特許文献 1 では、T i A l N層および遷移金属窒化物(V NまたはC r N)の微細な層をベースとする超格子構造組み合わせが、低い滑り摩耗と研磨摩耗係数を示す。非特許文献 2 で、その著者は、硬質の炭素表面で被覆されたC r A l Nを組み合わせることによって、(硬度および増加したヤング率のような)機械的特性と摩擦特性の改善とを報告している。このような組み合わせがドリルおよびミルの用途において成功しうる、ということが主張されている。非特許文献 3 で、その著者は、A l、T i、C u、およびA gの延性のある中間膜と組み合わせた多層T i A l Nに言及している。多層は基板に対する改善された付着を呈するが、硬度は延性層の追加によりかなり減少させられる。

【特許文献 1】特開平 10 - 025566 号公報

【特許文献 2】特開 2002 - 337007 号公報

【特許文献 3】特開 2002 - 337005 号公報

【特許文献 4】米国特許出願公開第 2002 / 0053322 号明細書

10

20

30

40

50

【非特許文献1】「陰極アークによって不均衡にされたマグネトロンスパッタリング堆積によって大規模に製造されたTiAlNおよびCrNベースの超格子構造被覆の特性(Properties of large-scale fabricated TiAlN- and CrN based superlattice coatings by cathodic arc-unbalanced magnetron sputtering deposition)」, Surface & Coatings Technology, v.25, pp. 269~277 (2000年)

【非特許文献2】「切削工具に堆積したCrAlN+Cの薄い被覆の機械的および摩擦学的特性の調査」, (Surface & Coatings Technology, v.174-175, pp. 681~686 (2003年))

【非特許文献3】「金属間層を使うTiAlN硬質被覆の改善に向けて(Towards an improvement of TiAlN hard coatings using metal interlayers)」, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. V. 750 (2003年)

10

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

[本発明のバックグラウンド]

TiCN、TiAlN、AlTiNの低耐摩耗性、および類似の硬質被覆、特に高温を含むような高速切削用途における機械材料用途が難しいもの(例えば、工具鋼、オーステナイトステンレス鋼、アルミニウム、およびチタン合金の機械加工)である。既知のCrAlNおよびCrAlSiN被覆の高温用途での有益な効果にもかかわらず、工具、特に、より大きな生産性とさらなる摩耗の減少とを提供することのできる切削、成形工具および部品、による特定の用途のためのさらなる良好な性能を与えることができる代替案が見いだされるべきである。

20

【0004】

CrAlベースの層の切削性能は、機械加工の際に要求されるアルミナベースの表層の形成をもたらすことができる三重被覆形態の使用によって、さらに改善することができる。この被覆のための新しい被覆形態は、工具の有効寿命を増やし、加工製品材料の機械加工性と、さらにその生産性を増やす。本発明で提案された三重のAlCrNベースの被覆は、工業的バルツァース(Balzars)急速被覆システム(RCS)マシンを使って得られた。このマシンは、急速な加熱と高い付着強さを促進する基板のエッチングとを可能にする低電圧アーク放電配置を含む。この機器には、スパッタリング、陰極アーク、およびナノ拡散アークジェットソースから選択できる6つの堆積ソースも設置されている。堆積の際に、固定状またはパルス状のバイアス電源を使うことによって、ある負のバイアス電圧を基板工具または部品に印加することができる。RCS装備の全ての説明および図面は、特許文献4の下で見出すことができる。

30

【課題を解決するための手段】

【0005】

[発明の概要]

本発明は、革新的な被覆三層システム、および対応する被覆された工具と部品に関連する。ある表面を有し、該表面の少なくともいくつかの部分が耐摩耗性の硬質被覆で覆われ、その硬質被覆は、外部表面層およびそれに続く第2の埋込層を有し、そして埋込層は表面層と主要層の間に配置され、主要層は直接に、または差し挟む付着層を介して、加工製品上に堆積される。

40

【0006】

表面層はAlCrZを有し、ここで、Zは、 $0.2\mu\text{m} < t_1 < 2\mu\text{m}$ の厚さ( $t_1$ )を持ったN、C、B、CN、BN、CBN、NO、CO、BO、CNO、BNO、またはCBNOを表す。

【0007】

埋込層は、以下の材料またはそれらの組み合わせのいずれかの1つを有する：金属窒化物、炭化物または炭窒化物(例えば、Ti(C)N、Ta(C)N、Nb(C)N、W(C)N、WTa(C)N、WTi(C)Nなど)、もしくは金属ケイ素窒化物、炭化物ま

50

たは炭窒化物（例えば、 $TiSi(C)N$ 、 $TaSi(C)N$ 、 $WSi(C)N$ 、 $TiWSi(C)N$ ）。ここで、それら少なくとも1つの金属は少なくとも1つのIVB、VBまたはVIB族の遷移金属、あるいは少なくとも1つの金属または炭素、好ましくはダイヤモンド状（ダイヤモンドライク）炭素層、を有する材料の多層、または材料、または材料の組み合わせが多層である。また、埋込層は $0.1\mu m < t_2 < 1.5\mu m$ の厚さ（ $t_2$ ）を持つ。

#### 【0008】

主要層は、埋込層の熱伝導率（ $Tc^B$ ）の70%より小さいかあるいはそれに等しい熱伝導率（ $Tc^M$ ）を持った、窒化物、炭化物または炭窒化物、もしくは窒化物、炭化物または炭窒化物材料の多層を有する。主要層は、好ましくは、IVB、VBまたはVIB族の遷移金属うちの少なくとも1つ、Al、SiまたはBのうちの少なくとも1つの元素、および、O、CおよびNのうちの少なくとも1つ、を有する。その層は $1\mu m < t_3 < 10\mu m$ の厚さ（ $t_3$ ）を持つ。主要層は、直接または差し挟む付着層によって加工製品上に堆積させることができる。その付着層は、上述のような遷移金属または金属窒化物、好ましくはAlCr、AlTi、Cr、Ti、AlCrN、AlTiN、TiNまたはCrNが可能である。

#### 【発明を実施するための最良の形態】

#### 【0009】

本発明に関連する実験において、6つの堆積ソースのうちの2つがTiSiNまたはTiN埋込層（約 $0.3\mu m$ 厚さ）を含めるために使われたが、一方で、残りの4つのソースは、焼結されたアルミニウム-クロムターゲット（70Al:30Cr）およびイオンプレーティング堆積プロセスを使う第1および第3のAlCrN層を堆積するために利用された。

#### 【0010】

Al-Cr系をベースとする窒化物、炭化物、および炭窒化物被覆は酸化に対する優れた保護を提供することができ、これは、広い見地から、クロムの高い耐食性に因るものであり、アルミニウムと混合されたものが、酸化に対する強い保護層と被覆中への酸素の分散を形成する薄い保護アルミニウム酸化物の薄い表面層を形成することができる。Ti-Al系をベースとする窒化物、炭化物、および炭窒化物に比較して、AlCrX（X=N、C、CN）タイプの被覆は、クロムとアルミニウムの両方が高温においてさえも安定な酸化物を形成しないで、透過性のルチル(rutile)タイプのチタン酸化物層を形成することができない。アルミナとクロミア(chromia)の表面層の両方は、被覆とそれに続く工具に高い保護を提供できるが、アルミナは、拡散に対するバリアとしてより良好に働くことができ、耐久性の増加を与える機械加工の際にはより低い摩擦係数を持つことができるので、2つのうちで最も望ましいものである。

#### 【0011】

他方で、結晶性の二成分遷移金属窒化物、炭化物、および炭窒化物は、一般に、それらが酸化および拡散摩耗に対するより低い耐性を提供し、またより高い熱伝導率を持つので、アルミニウムを含んだ準安定な系ほどに望ましい機械的および物理的特性を持たない。本発明では、表面近くに位置する高い熱伝導層により、埋込層の構想に関して飛躍的に進歩した被覆設計が存在する。それは、主要層を提供する他の金属元素の拡散阻止に因るアルミナ表面層の形成のために必要な条件を提供し、そして、被覆/チップ界面において熱と熱伝導率を増やすことができるが、工具に対する耐熱性を維持する。保護層は、形成される酸化物層に保護を提供するために硬く、そして高温において安定でなければならないが、表面付近温度を上げて適切な表面酸化物を形成する可能性を備える。

#### 【0012】

図1は基板(1)を示し、それは何らかの既知の工具バルク材料（例えば高速度鋼、工具鋼、炭化物、超硬合金、CBNサーメット(cermet; 陶性合金)、セラミックスなど...）から作ることができ、その材料は埋込層より低い熱伝導率および良好な硬度を持つ主要被覆層(3)で覆われる（例えば、少なくとも遷移金属と、さらにAl、Si、または

10

20

30

40

50

Bのうちの少なくとも1つの元素を含む炭化物、炭窒化物、または窒化物被覆)。主要被覆層(3)と基板(1)の間には、任意選択的に、薄い付着層(2)を、主要層(3)をさらに良好に保護し、そして基板(1)の熱膨張と主要層(3)の熱膨張との間の緩やかな移り変わりを提供するために配置することができる。付着層は純粋な金属(V、Ti、Nb、Cr、またはZrのような)、または窒化物(CrN、TiN、VNなど...のような)を有することができる。表面近くでは、埋込まれた保護層(4)が、Al-Cr-X-C-O-N系をベースとする外部表面層(5)の酸化挙動の変化を誘発するCrAlNよりも大きな熱容量を持つ。ここに、Xは遷移金属、または遷移金属の組み合わせである。最適化されない被覆設計の酸化を、比較の理由から図2に示す。環境雰囲気中で3時間酸化させた後、比較のサンプル#5のみがクロムをベースとする表面酸化層を生成した反面、比較のサンプル#6はアルミニウムをベースとする薄い酸化層を生成したがクロム酸化物で覆われた。一方、同じ処理条件下のAlCrN-TiN-AlCrNの最適化された厚さの層で構成した三重被覆は、図3に示すようなAlO<sub>x</sub>とAlCrO<sub>x</sub>層の形成をもたらす。図2および図3における、グロー放電光学発光分光(glow discharge optical emission spectroscopy; GDOES)によって得られた深さ方向分布は、表面中へのクロム拡散が埋込層の後から開始することを示し、それはクロムの表面への濃縮を減らすことになり、従ってAl/Crの比率を増やし、そしてAlO<sub>x</sub>とAlCrO<sub>x</sub>の交互層を形成する。これら薄い表層は、それらの接触面の好ましい摩擦化学に起因して、工具とチップとの間の潤滑層の役割を果たすことができる。埋込層は表面への遷移金属原子の拡散を減らすだけでなく、結局は保護層を薄く離層しうるような界面への酸素原子の流れを防止することもする。様々な埋込み深さにおける三重AlCrN-TiN-AlCrN層の酸化試験結果を図4に示す。その結果は、1.5マイクロメートル未満だけ表面から離れて埋込まれたTiNの層が、まさに耐酸化性を改善した、ということを示している。

10

20

【0013】

[いくつかの通常の被覆材料の熱伝導率と拡散バリア特性]

【0014】

【表 1】

被覆材料	熱伝導率 (W/cm*K)	高温での 拡散バリア (特性)
TiN	27	++
MoN	20	+
CrN	25	+
WN	20	++
WTiN	18	+++
WTaN	19	+++
TiCrN	25	++
TiSiN	18	+++
TaSiN	19	+++
WSiN	17	+++
TiCN	14	++
CrC	11	+
WC	10	+
CrAlN	5	+
TiAlN(75:25)	5	++
TiAlN(50:50)	7	++

10

20

## 【 0 0 1 5 】

一方、埋込層は、通常、外部および第3の(主要)層よりも高い熱伝導率を持つであろう。上記の表は、通常の被覆材料に対する拡散バリア特性と熱伝導率の概要を提供する。外部および主要層に対する埋込層の高い熱伝導率は、表面近くのチップに向かう縦方向の熱流の改善を促進するが、それによって工具中への横方向の熱流は、第3の主要被覆層の低い熱伝導率に起因して減少する。その結果が、減少した研磨剤、拡散、および酸化摩耗特性を備えた機構部品と切削工具のための保護被覆システムである。

30

## 【 0 0 1 6 】

[ 実験結果 ]

[ 例 1 ] :

工具鋼のミリング加工(Milling) - 荒削り

切削工具: エンドミル(End Mill)超硬合金荒削り

直径  $D = 10 \text{ mm}$ 、歯数  $z = 4$ 

試片: 工具鋼, X40CrMoV51, DIN 1.2344 (36HRC)

切削パラメータ: 切削速度  $v_c = 120 \text{ m/min}$  ( $S = 3820 \text{ 1/min}$ )搬送速度  $f_z = 0.090 \text{ mm/U}$  ( $f = 1375 \text{ mm/min}$ )切削径方向深さ  $a_e = 2.5 \text{ mm}$ 切削軸方向深さ  $a_p = 5.5 \text{ mm}$ 

冷却: エマルジョン 6%

プロセス: ダウン・ミリング(down milling)

工具寿命判定基準: 側面摩耗ランド幅  $VB > 0.10 \text{ mm}$ 

40

## 【 0 0 1 7 】

【表 2】

実験番号	第1の層 (基板付近)		第2の層		第3の層		摩耗寿命 (m)
	材料	厚さ ( $\mu\text{m}$ )	材料	厚さ ( $\mu\text{m}$ )	材料	厚さ ( $\mu\text{m}$ )	
1 <sup>c</sup>	TiCN	3.6	-	-	-	-	35
2 <sup>c</sup>	TiAlN	3.7	-	-	-	-	55
3 <sup>c</sup>	TiAlN/TiN	4.0	-	-	-	-	57
4 <sup>c</sup>	AlTiN	3.6	-	-	-	-	63
5 <sup>c</sup>	AlCrN	3.3	-	-	-	-	67
6 <sup>c</sup>	AlCrN	1.5	TiN	0.3	AlCrN	1.6	65
7 <sup>*</sup>	AlCrN	2.7	TiN	0.3	AlCrN	0.3	<b>77</b>
8 <sup>*</sup>	AlCrN	2.5	TiSiN	0.2	AlCrN	0.5	<b>80</b>

\*:新規な被覆を示す。<sup>c</sup>:比較例を示す。

## 【0018】

例1は、標準的なTiCN、TiAlN、AlCrN単一層およびTiAlN/TiN多層と比較した、最適化された新規な三重被覆の増加した工具寿命を呈する。

## 【0019】

[例2]:

硬化鋼のミリング加工(Milling)

切削工具: ボールノーズエンドミル(Ball nose end mill)超硬合金

直径D = 10 mm、歯数z = 2

試片: K340(62HRC)C1.1%, Si0.9%, Mn0.4%, Cr8.3%, Mo2.1%, Mo2.1%, V0.5%

切削パラメータ: 切削速度 $v_c = 0 \sim 120 \text{ m/min}$

搬送速度 $f_z = 0.10 \text{ mm/U}$

切削径方向深さ $a_e = 0.2 \text{ mm}$

切削軸方向深さ $a_p = 0.2 \text{ mm}$

冷却: 乾燥

プロセス: フィニッシング(Finishing)

工具寿命判定基準: 側面摩耗ランド幅VB > 0.30 mm

## 【0020】

【表 3】

実験番号	第1の層 (基板付近)		第2の層		第3の層		摩耗寿命 (m)
	材料	厚さ ( $\mu\text{m}$ )	材料	厚さ ( $\mu\text{m}$ )	材料	厚さ ( $\mu\text{m}$ )	
1 <sup>c</sup>	TiCN	3.6	-	-	-	-	31
2 <sup>c</sup>	TiAlN	3.7	-	-	-	-	52
3 <sup>c</sup>	TiAlN/TiN	4.0	-	-	-	-	62
4 <sup>c</sup>	AlTiN	3.6	-	-	-	-	83
5 <sup>c</sup>	AlCrN	3.3	-	-	-	-	73
6 <sup>c</sup>	AlCrN	1.5	TiN	0.3	AlCrN	1.6	78
7 <sup>*</sup>	AlCrN	2.7	TiN	0.3	AlCrN	0.3	<b>93</b>
8 <sup>*</sup>	AlCrN	2.5	TiSiN	0.2	AlCrN	0.5	<b>93</b>

\*:新規な被覆を示す。<sup>c</sup>:比較例を示す。

## 【 0 0 2 1 】

例 2 は、最適化された両方の新規な三重被覆に対して 9 3 m の工具寿命を呈する。最も近い状況の当技術の層 A l T i N のみが 8 3 m の寿命を有していた。

## 【 図面の簡単な説明 】

## 【 0 0 2 2 】

【 図 1 】 本発明の概略図。

【 図 2 】 9 0 0 でのアニーリング後の比較例の G D O E S 深さ方向分布 (Depth Profile Spectrum)。

【 図 3 】 9 0 0 でのアニーリング後の最適化された被覆の G D O E S 深さ方向分布 (Depth Profile Spectrum)。

【 図 4 】 9 0 0 でのアニーリング後の三重層の酸化層厚。

## 【 符号の説明 】

## 【 0 0 2 3 】

- 1 基板
- 2 薄い付着層
- 3 主要被覆層 ( 主要層 )
- 4 保護層
- 5 外部表面層



【 図 1 】

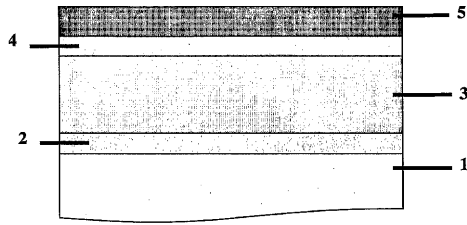


Fig.1

【 図 2 】

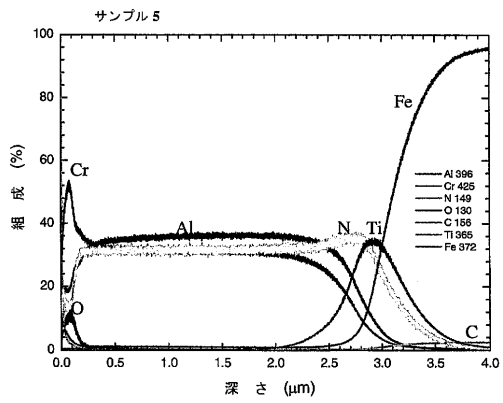


FIG.2: 900°Cのアニーリング後の比較サンプル5のGDOES深さ分布

【 図 3 】

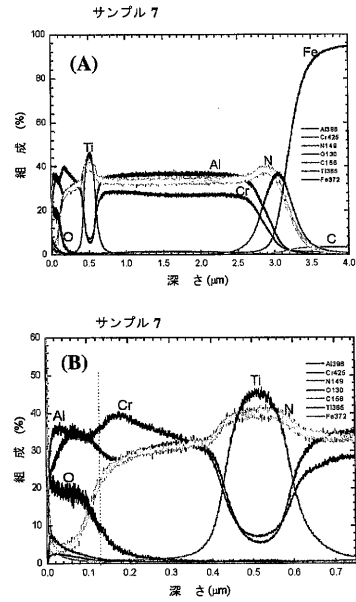


FIG.3: 900°Cのアニーリング後の最適化された被覆のGDOES深さ分布

【 図 4 】

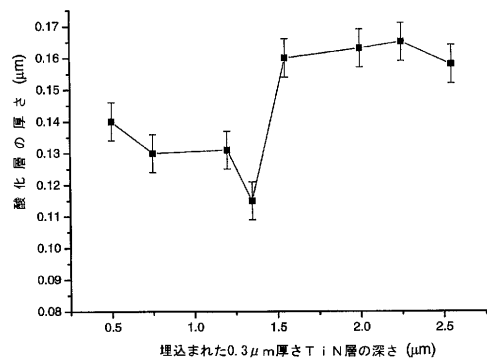


FIG.4: 900°Cのアニーリング後の三重層の酸化層厚さ

---

フロントページの続き

(72)発明者 ホセ・エンドリノ

アメリカ合衆国・カリフォルニア・バークリー・アディソン・ストリート・2002

審査官 小川 真

(56)参考文献 特開2006-188736(JP,A)

特開2002-113604(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B23B 27/14

B23B 51/00

B23C 5/16

C23C 14/06