

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5078615号
(P5078615)

(45) 発行日 平成24年11月21日 (2012.11.21)

(24) 登録日 平成24年9月7日 (2012.9.7)

(51) Int. Cl.

F I

C O 4 B 35/10 (2006.01)

C O 4 B 35/10 E

C O 4 B 41/87 (2006.01)

C O 4 B 41/87 N

C O 4 B 41/89 (2006.01)

C O 4 B 41/87 G

C O 4 B 41/87 F

C O 4 B 41/87 D

請求項の数 51 (全 15 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2007-527275 (P2007-527275)
 (86) (22) 出願日 平成17年5月5日 (2005.5.5)
 (65) 公表番号 特表2007-537968 (P2007-537968A)
 (43) 公表日 平成19年12月27日 (2007.12.27)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2005/015720
 (87) 国際公開番号 W02005/121388
 (87) 国際公開日 平成17年12月22日 (2005.12.22)
 審査請求日 平成20年4月14日 (2008.4.14)
 (31) 優先権主張番号 10/848,776
 (32) 優先日 平成16年5月19日 (2004.5.19)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者 500566936
 ティーディーワイ・インダストリーズ・インコーポレーテッド
 アメリカ合衆国ペンシルバニア州 1 5 2 2
 2, ピッツバーグ, シックス・ビービー
 ー・プレイス 1 0 0 0
 (74) 代理人 100140109
 弁理士 小野 新次郎
 (74) 代理人 100075270
 弁理士 小林 泰
 (74) 代理人 100080137
 弁理士 千葉 昭男
 (74) 代理人 100096013
 弁理士 富田 博行

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 拡散結合増強層を有する A I 2 O 3 セラミック工具

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

酸化アルミニウムおよび酸化ジルコニウムを含む基材；および
 拡散結合増強層
 を含んでなり、

該拡散結合増強層が、窒素および塩化アルミニウムを含む気体混合物と酸化アルミニウム及び酸化ジルコニウムの少なくとも一つの間の反応生成物を含み、

該反応生成物が、ジルコニウムの窒化物、酸化ジルコニウム及びアルミニウムの窒化物を含む、切削工具。

【請求項 2】

耐摩耗性被覆をさらに含んでなる、請求項 1 に記載の切削工具。

【請求項 3】

該拡散結合増強層の厚さが 0.25 ~ 2.0 マイクロメートルの範囲である、請求項 1 に記載の切削工具。

【請求項 4】

該基材が 0.5 ~ 4.5 質量%の酸化ジルコニウムを含む、請求項 1 に記載の切削工具。

【請求項 5】

該基材が 0.5 ~ 2.6 質量%の酸化ジルコニウムを含む、請求項 4 に記載の切削工具。

【請求項 6】

該基材が 2 ~ 2.6 質量%の酸化ジルコニウムを含む、請求項 5 に記載の切削工具。

10

20

【請求項 7】

該基材が 9 ~ 11 質量 % の酸化ジルコニウムを含む、請求項 6 に記載の切削工具。

【請求項 8】

該基材が 0.3 ~ 3.5 質量 % のジルコニウムを含む、請求項 1 に記載の切削工具。

【請求項 9】

該基材が 6 ~ 20 質量 % のジルコニウムを含む、請求項 8 に記載の切削工具。

【請求項 10】

該被覆が、周期表の IIIA 族、IVB 族、VB 族、および VIB 族から選択される金属の金属炭化物、金属窒化物、金属ケイ素、および金属酸化物のうちの少なくとも一つを含む、請求項 2 に記載の切削工具。

10

【請求項 11】

該被覆が、窒化チタン (TiN)、炭窒化チタン (TiCN)、窒化アルミニウムチタン (TiAlN)、窒化アルミニウムチタン・プラス炭素 (TiAlN+C)、窒化チタンアルミニウム (AlTiN)、窒化チタンアルミニウム・プラス炭素 (AlTiN+C)、窒化アルミニウムチタン・プラス炭化タングステン/炭素 (TiAlN+WC/C)、窒化チタンアルミニウム・プラス炭化タングステン/炭素 (AlTiN+WC/C)、酸化アルミニウム (Al₂O₃)、二ホウ化チタン (TiB₂)、炭化タングステン/炭素 (WC/C)、窒化クロム (CrN)、および窒化クロムアルミニウム (AlCrN) のうちの少なくとも一つを含む、請求項 10 に記載の切削工具。

【請求項 12】

第二の被覆をさらに含む、請求項 2 に記載の切削工具。

20

【請求項 13】

該第二の被覆が、周期表の IIIA 族、IVB 族、VB 族、および VIB 族から選択される金属の金属炭化物、金属窒化物、金属ケイ素、および金属酸化物のうちの少なくとも一つを含む、請求項 12 に記載の切削工具。

【請求項 14】

該第二の被覆が、窒化チタン (TiN)、炭窒化チタン (TiCN)、窒化アルミニウムチタン (TiAlN)、窒化アルミニウムチタン・プラス炭素 (TiAlN+C)、窒化チタンアルミニウム (AlTiN)、窒化チタンアルミニウム・プラス炭素 (AlTiN+C)、窒化アルミニウムチタン・プラス炭化タングステン/炭素 (TiAlN+WC/C)、窒化チタンアルミニウム・プラス炭化タングステン/炭素 (AlTiN+WC/C)、酸化アルミニウム (Al₂O₃)、二ホウ化チタン (TiB₂)、炭化タングステン/炭素 (WC/C)、窒化クロム (CrN)、および窒化クロムアルミニウム (AlCrN) のうちの少なくとも一つを含む、請求項 13 に記載の切削工具。

30

【請求項 15】

該被覆が 1 ~ 20 マイクロメートルの厚さを有する、請求項 10 に記載の切削工具。

【請求項 16】

該第二の被覆が 1 ~ 20 マイクロメートルの厚さを有する、請求項 13 に記載の切削工具。

【請求項 17】

酸化アルミニウムおよび酸化ジルコニウムを含む基材；

窒素および塩化アルミニウムを含む気体混合物と酸化アルミニウム及び酸化ジルコニウムの少なくとも一つとの反応生成物を含む中間層、ここで該反応生成物はジルコニウムの窒化物、酸化ジルコニウムおよびアルミニウムの窒化物を含む；および

40

第一の耐摩耗性被覆
を含んでなる切削インサート。

【請求項 18】

該第一の耐摩耗性被覆の上に第二の耐摩耗性被覆をさらに含んでなる、請求項 17 に記載の切削インサート。

【請求項 19】

該第一の耐摩耗性被覆と該第二の耐摩耗性被覆の厚さは、合わせて 1 ~ 20 マイクロメートルである、請求項 18 に記載の切削インサート。

50

【請求項 2 0】

該第一の耐摩耗性被覆と該第二の耐摩耗性被覆は、周期表のIIIA族、IVB族、VB族、およびVIB族から選択される金属の金属炭化物、金属窒化物、金属ケイ素、および金属酸化物のうちの少なくとも一つをそれぞれ独立して含む、請求項 1 9 に記載の切削インサート。

【請求項 2 1】

該第一の耐摩耗性被覆と該第二の耐摩耗性被覆は、窒化チタン (TiN)、炭窒化チタン (TiCN)、窒化アルミニウムチタン (TiAlN)、窒化アルミニウムチタン・プラス炭素 (TiAlN+C)、窒化チタンアルミニウム (AlTiN)、窒化チタンアルミニウム・プラス炭素 (AlTiN+C)、窒化アルミニウムチタン・プラス炭化タングステン/炭素 (TiAlN+WC/C)、窒化チタンアルミニウム・プラス炭化タングステン/炭素 (AlTiN+WC/C)、酸化アルミニウム (Al₂O₃)、二ホウ化チタン (TiB₂)、炭化タングステン/炭素 (WC/C)、窒化クロム (CrN)、および窒化クロムアルミニウム (AlCrN) のうちの少なくとも一つをそれぞれ独立して含む、請求項 2 0 に記載の切削インサート。

10

【請求項 2 2】

第三の耐摩耗性被覆をさらに含んでなる、請求項 1 9 に記載の切削インサート。

【請求項 2 3】

該第三の耐摩耗性被覆が、周期表のIIIA族、IVB族、VB族、およびVIB族から選択される金属の金属炭化物、金属窒化物、金属ケイ素、および金属酸化物のうちの少なくとも一つを含む、請求項 2 2 に記載の切削インサート。

20

【請求項 2 4】

該第三の耐摩耗性被覆が、窒化チタン (TiN)、炭窒化チタン (TiCN)、窒化アルミニウムチタン (TiAlN)、窒化アルミニウムチタン・プラス炭素 (TiAlN+C)、窒化チタンアルミニウム (AlTiN)、窒化チタンアルミニウム・プラス炭素 (AlTiN+C)、窒化アルミニウムチタン・プラス炭化タングステン/炭素 (TiAlN+WC/C)、窒化チタンアルミニウム・プラス炭化タングステン/炭素 (AlTiN+WC/C)、酸化アルミニウム (Al₂O₃)、二ホウ化チタン (TiB₂)、炭化タングステン/炭素 (WC/C)、窒化クロム (CrN)、および窒化クロムアルミニウム (AlCrN) のうちの少なくとも一つを含む、請求項 2 3 に記載の切削インサート。

【請求項 2 5】

該第一の耐摩耗性被覆は窒化チタンを含み、該第二の耐摩耗性被覆は炭窒化チタンを含み、そして該第三の耐摩耗性被覆は窒化チタンを含む、請求項 2 2 に記載の切削インサート。

30

【請求項 2 6】

中間層は 0.25 ~ 2 マイクロメートルの厚さを有する、請求項 2 5 に記載の切削インサート。

【請求項 2 7】

第一の耐摩耗性被覆、第二の耐摩耗性被覆、および第三の耐摩耗性被覆のうちの少なくとも一つが化学蒸着法によって施されたものである、請求項 2 6 に記載の切削インサート。

40

【請求項 2 8】

基材中の酸化ジルコニウムの濃度が 0.5 ~ 4.5 質量%である、請求項 2 7 に記載の切削インサート。

【請求項 2 9】

アルミナおよびジルコニアを含む基材を塩化アルミニウムと窒素に曝露すること、ここで塩化アルミニウムと窒素を該基材のアルミナおよびジルコニアの少なくとも一つと反応させる；そして

該基材を化学蒸着法および物理蒸着法のうちの少なくとも一つによって第一の被覆で被覆すること

を含む、切削工具に被覆を施す方法。

50

【請求項 3 0】

該基材が 0.5 ~ 4.5 質量%の酸化ジルコニウムを含む、請求項 2 9 に記載の方法。

【請求項 3 1】

該基材が 0.5 ~ 2.6 質量%の酸化ジルコニウムを含む、請求項 3 0 に記載の方法。

【請求項 3 2】

該基材が 2 ~ 2.6 質量%の酸化ジルコニウムを含む、請求項 3 1 に記載の方法。

【請求項 3 3】

該基材が 0.5 ~ 1.1 質量%の酸化ジルコニウムを含む、請求項 3 2 に記載の方法。

【請求項 3 4】

該基材が 9 ~ 1.1 質量%の酸化ジルコニウムを含む、請求項 3 3 に記載の方法。

10

【請求項 3 5】

基材を塩化アルミニウムと窒素に曝露することが、基材を塩化アルミニウムと窒素を含む気体混合物に曝露することを含む、請求項 3 0 に記載の方法。

【請求項 3 6】

該気体混合物が 200 ミリバール ~ 1500 ミリバールの圧力下にある、請求項 3 5 に記載の方法。

【請求項 3 7】

該気体混合物が 500 ミリバール ~ 1000 ミリバールの圧力下にある、請求項 3 6 に記載の方法。

【請求項 3 8】

20

気体混合物は 50 ~ 1400 の温度を有する、請求項 3 0 に記載の方法。

【請求項 3 9】

該気体混合物が 50 ~ 1200 の温度を有する、請求項 3 8 に記載の方法。

【請求項 4 0】

該気体混合物が 500 ~ 1200 の温度を有する、請求項 3 9 に記載の方法。

【請求項 4 1】

該気体混合物が 1000 ~ 1200 の温度を有する、請求項 3 9 に記載の方法。

【請求項 4 2】

該気体混合物が 2.5 質量% ~ 9.9 質量%の濃度の塩化アルミニウムを含む、請求項 4 1 に記載の方法。

30

【請求項 4 3】

該気体混合物が 7.5 質量% ~ 9.9 質量%の濃度の塩化アルミニウムを含む、請求項 4 2 に記載の方法。

【請求項 4 4】

基材を化学蒸着法および物理蒸着法のうちの少なくとも一つによって被覆することにより、周期表のIIIA族、IVB族、VB族、およびVIB族から選択される金属の金属炭化物、金属窒化物、金属ケイ素、および金属酸化物のうちの少なくとも一つを含む被覆が形成される、請求項 2 9 に記載の方法。

【請求項 4 5】

該被覆が、窒化チタン (TiN)、炭窒化チタン (TiCN)、窒化アルミニウムチタン (TiAlN)、窒化アルミニウムチタン・プラス炭素 (TiAlN+C)、窒化チタンアルミニウム (AlTiN)、窒化チタンアルミニウム・プラス炭素 (AlTiN+C)、窒化アルミニウムチタン・プラス炭化タングステン/炭素 (TiAlN+WC/C)、窒化チタンアルミニウム・プラス炭化タングステン/炭素 (AlTiN+WC/C)、酸化アルミニウム (Al₂O₃)、二ホウ化チタン (TiB₂)、炭化タングステン/炭素 (WC/C)、窒化クロム (CrN)、および窒化クロムアルミニウム (AlCrN) のうちの少なくとも一つを含む、請求項 4 4 に記載の方法。

40

【請求項 4 6】

基材を物理蒸着法および化学蒸着法のうちの一つによって第二の被覆で被覆することをさらに含む、請求項 2 9 に記載の方法。

【請求項 4 7】

50

基材を第二の被覆で被覆することにより、周期表のIIIA族、IVB族、VB族、およびVIB族から選択される金属の金属炭化物、金属窒化物、金属ケイ素、および金属酸化物のうちの少なくとも一つを含む第二の被覆が形成される、請求項46に記載の方法。

【請求項48】

該第二の被覆が、窒化チタン(TiN)、炭窒化チタン(TiCN)、窒化アルミニウムチタン(TiAlN)、窒化アルミニウムチタン・プラス炭素(TiAlN+C)、窒化チタンアルミニウム(AlTiN)、窒化チタンアルミニウム・プラス炭素(AlTiN+C)、窒化アルミニウムチタン・プラス炭化タングステン/炭素(TiAlN+WC/C)、窒化チタンアルミニウム・プラス炭化タングステン/炭素(AlTiN+WC/C)、酸化アルミニウム(Al_2O_3)、二ホウ化チタン(TiB_2)、炭化タングステン/炭素(WC/C)、窒化クロム(CrN)、および窒化クロムアルミニウム(AlCrN)のうちの少なくとも一つを含む、請求項47に記載の方法。

10

【請求項49】

第一の被覆は0.25~20マイクロメートルの厚さを有する、請求項44に記載の方法。

【請求項50】

該第一の被覆が0.25~5.0マイクロメートルの厚さを有する、請求項49に記載の方法。

【請求項51】

全体の被覆は1~20マイクロメートルの厚さを有する、請求項47に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

20

【背景技術】

【0001】

現在、大部分の切削インサート(cutting insert)は焼結炭化物合金(cemented carbide)から製造された基材を有しているが、その理由は、焼結炭化物合金は高度の靱性と良好な耐摩耗性を有するからである。しかし、セラミックの基材を有する切削工具や切削インサート(「セラミック工具」)の使用は増加しつつある。これらのセラミック工具は、広範囲の高速仕上げ作業における用途や切削が困難な材料を高い除去速度で切削加工するための用途が見出されている。セラミック工具の使用の増加は、合金性セラミックスやセラミック-母材複合体の改良およびセラミック加工処理技術の進歩によるものであろう。切削工具に用いられるセラミックスは典型的には、無機材料や非金属材料である。

30

【0002】

セラミック工具の製造は典型的には、粉末セラミックスの固化と焼結を含む。焼結は固化した粉末に必要な緻密化を与え、場合により加圧下で行なわれるだろう。無加圧の焼結においては、粉末は最初にグリーンすなわち未焼結体に成形され、次いでこれを焼結することによって必要な緻密化を達成することができる。セラミックスのホットプレスは、押型の中で粉末を加熱し、それと同時に一軸加圧することを含む。ホットプレスしたセラミックスは高価であるが、それらはコールドプレスした材料よりも微細な粒度、高い密度および高い横破断強度(transverse rupture strength)を有するものに製造することができる。

【0003】

40

切削工具において現在用いられているセラミックスは、酸化アルミニウム(アルミナ、 Al_2O_3)と窒化ケイ素(Si_3N_4)のいずれかを主成分とする。マグネシア、イットリア、ジルコニア、酸化クロム、および炭化チタンなどのその他のセラミックスを、焼結を促進させるかあるいは改善された熱機械的特性を有する合金性セラミックスを形成させるために、添加剤として用いることができる。

【0004】

酸化アルミニウムの基材を含むセラミック工具は、化学的に不活性であることと酸化アルミニウム基材の大きな強度のために、金属を高い切削速度で切削加工するのに用いることができる。商業的には、重要な酸化アルミニウムのセラミック工具は、基本的に、微細な粒度(5 μ m未満)の Al_2O_3 であり、これに焼結補助剤および結晶粒成長抑制剤として

50

マグネシアが添加されていた。酸化アルミニウムセラミックスは、亜酸化物またはチタンまたはクロムと合金化して固溶体を形成してもよい。三つの主要な商業的に入手できる酸化アルミニウム系の工具材料は、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ 、および炭化ケイ素 (SiC) のウィスカ (whisker) で強化された Al_2O_3 である。その他の Al_2O_3 系セラミックスは、添加剤として TiN 、 TiB_2 、 $\text{Ti}(\text{C},\text{N})$ 、および $\text{Zr}(\text{C},\text{N})$ を含んでいてもよい。

【0005】

アルミナ-ジルコニア ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$) は合金性セラミックである。酸化ジルコニウムを添加することによって、酸化アルミニウム基材の高い破壊靱性と耐熱衝撃性が増大する。酸化ジルコニウムによる酸化アルミニウムの靱性化は、特殊な結晶変化であるマルテンサイト型の変態を利用するものであり、これはエネルギー吸収機構から生じる。準安定な正

10

方晶の (tetraorthogonal) ZrO_2 の存在は、応力下で安定な単斜晶系構造に変態するためのポテンシャルを与える。この変態は応力吸収手段として作用し、そして亀裂が存在するときであっても、亀裂がさらに拡大するのを防止する。

【0006】

典型的には、ジルコニア酸化物の粒子は酸化アルミニウムの結晶粒界に集中している。破壊は粒子間に起こるが、これらの粒子の存在は、破壊によって破損が生じる前にいっそうの靱性を与えると考えられる。三つの最も普及している組成物は、10、25、および40質量% (wt.%) の ZrO_2 を含有し、残りは酸化アルミニウムである。40wt.% ZrO_2 の組成は共晶濃度に近い。高 ZrO_2 の組成物は、硬度は低いが高靱性が高い。

【0007】

20

切削インサートは、摩耗に対する耐性を高めるために被覆を有していてもよい。化学蒸着法 (CVD) または物理蒸着法 (PVD) による単一または複数の被覆層を、切削工具に付与することができる。窒化チタン (TiN)、炭窒化チタン (TiCN) および酸化アルミニウム (Al_2O_3) は、炭化物系切削工具のためのCVD被覆材料の中でも最も普及している。セラミック基材上の薄い被覆 ($2\text{ }\mu\text{m} \sim 5\text{ }\mu\text{m}$) は、工具と被加工材の間の化学的相互作用を制限するとともに耐摩耗性を改善するために、主に開発された。セラミックの切削インサートに最新のCVD被覆技術を適用することにおけるごく最近の研究努力の例としては、被覆した強化セラミック切削工具 (米国特許6,447,896号)、被覆した窒化ケイ素セラミック切削工具 (米国特許出願2002/0076284号)、アルミナ母相に分散した硬質相を含む被覆複合セラミック切削インサート (公開米国特許出願2002/0054794号) がある。

30

【0008】

セラミック工具の耐摩耗性と化学的耐性をさらに改善して切削加工の生産性に対する常に増大する要求を満足させるために、セラミック工具のための新しい被覆技術を開発する必要がある。

【発明の概要】

【0009】

少なくとも一つの面において、本発明は基材 (substrate) と拡散結合増強層 (diffusion bonding enhanced layer) を有する切削工具を対象とし、このとき基材は酸化アルミニウムと酸化ジルコニウムを含む。本発明はまた、基材上に拡散結合増強層を形成する方法を対象とする。拡散結合増強層は、切削工具に施される耐摩耗性被覆の付着性を増大させる。拡散結合増強層は、窒素と塩化アルミニウムを含む混合物と、基材中に存在する少なくとも酸化ジルコニウムとの間の反応生成物を含む。

40

【0010】

別の面において、本発明は、酸化アルミニウムおよび酸化ジルコニウムを含む基材と、ジルコニウムの窒化物、酸化ジルコニウムおよびアルミニウムの窒化物を含む中間層と、少なくとも一つの耐摩耗性被覆とを有する切削インサートを対象とする

本発明の方法の態様は、基材を塩化アルミニウムと窒素に曝露し、このとき基材はアルミナとジルコニアを含み、そして基材を化学蒸着法または物理蒸着法のうちの少なくとも一つによって被覆することを含む。基材は、基材の総質量の0.5 ~ 45質量%の酸化ジルコニウムを含んでいてもよい。この方法は、塩化アルミニウムと窒素を含む気体混合物

50

に基材を曝露することを含んでいてもよい。

【 0 0 1 1 】

基材上の被覆は、CVDまたはPVDあるいはその他の手段によって施すことができる。各々の被覆は周期表のIIIA族、IVB族、VB族、およびVIB族から選択される金属の金属炭化物、金属窒化物、金属ケイ素、および金属酸化物のうちの少なくとも一つを独立して含んでいてもよく、そのようなものの例は、限定するものではないが、窒化チタン (TiN)、炭窒化チタン (TiCN)、窒化アルミニウムチタン (TiAlN)、窒化アルミニウムチタン・プラス炭素 (TiAlN+C)、窒化チタンアルミニウム (AlTiN)、窒化チタンアルミニウム・プラス炭素 (AlTiN+C)、窒化アルミニウムチタン・プラス炭化タングステン/炭素 (TiAlN+WC/C)、窒化チタンアルミニウム・プラス炭化タングステン/炭素 (AlTiN+WC/C)、酸化アルミニウム (Al_2O_3)、ニホウ化チタン (TiB_2)、炭化タングステン/炭素 (WC/C)、窒化クロム (CrN)、および窒化クロムアルミニウム (AlCrN) のうちの少なくとも一つである。

10

【 0 0 1 2 】

読者は、本発明の態様についての以下の詳細な説明を考察することによって、上記した本発明の詳細と利益およびその他のことを認識するであろう。読者はまた、本発明の範囲内の態様を製造および/または使用することによって、そのようなさらなる本発明の詳細と利益を理解するであろう。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 1 3 】

本発明は、酸化アルミニウムと酸化ジルコニウムを含む基材および拡散結合増強層を有する切削工具に関する。拡散結合増強層は、試剤 (reagent) と、基材中の酸化ジルコニウムと酸化アルミニウムのうちの少なくとも一つとの間の反応の結果として生じる。拡散結合増強層はジルコニウムの窒化物とアルミニウムの窒化物を含んでいてもよく、これらの化合物の存在が後続の被覆の付着性を増大させる。従って、拡散結合増強層は基材と耐摩耗性被覆の間の中間層として用いることができる。拡散結合増強層の存在は、被覆された Al_2O_3 セラミック切削インサートの工具寿命を著しく改善するだろう。本発明の態様は、表面の領域において基材の酸化アルミニウムと酸化ジルコニウムのうちの少なくとも一つと、窒素 (N_2) および塩化アルミニウム ($AlCl_3$) の混合物との間の化学反応を生じさせる。この反応は、 N_2 と $AlCl_3$ の気体混合物と基材の成分との間で起こってもよい。単一または複数の耐摩耗性被覆を、CVDとPVD (これらには限定されない) を含む公知の被覆手段によって施すことができる。

20

30

【 0 0 1 4 】

拡散結合増強層の厚さは基材への反応物質の拡散に依存する。拡散は、分子のランダムな動きの運動エネルギーの結果としてそれら分子が混ざり合う過程であり、言い換えると、それは、基材すなわち本発明における酸化ジルコニウムを伴う酸化アルミニウムセラミック基材の表面領域において個々の原子のランダムな動きの結果として生じる。比較的高い温度において拡散速度は増大し、従って特定の反応物質は表面への一定の深さの所で表面領域に化学的に結合することができる。拡散結合増強層は耐摩耗性被覆として機能することを意図したものではなく、むしろそれは、セラミック基材と高融点金属系CVD被覆との間にあって、付着性を増大させるための中間層である。酸化ジルコニウムを伴う酸化アルミニウムセラミック基材にCVD被覆を直接適用すると、良好な付着はしばしば得られないことが、実験によって一貫して示された。典型的に、被覆は切削加工工程の間に剥離し、また亀裂が生じ、セラミック工具の耐用寿命は短くなる。

40

【 0 0 1 5 】

本発明において設けられる拡散結合増強層は、比較的均一で安定であり、そしてセラミック基材に対して高い付着性を有する層とすることができる。拡散結合増強層は、窒素と塩化アルミニウム、および基材中に存在する酸化ジルコニウムとの間の反応の生成物を含むと考えられる。拡散結合増強層の厚さは、温度、圧力、反応時間、基材の表面粗さ、あるいは所望の厚さの被覆を得るためのその他パラメーターのうちの少なくとも一つを調整す

50

ることによって制御することができる。

【0016】

本発明の切削工具の態様は、酸化アルミニウムと酸化ジルコニウムを含む基材を有する。典型的に、そのような現在商業的に入手できる基材は0.5～45質量%の酸化ジルコニウムを含む。例えば硬度の高い基材が望ましい場合のような特定の態様においては、基材は、質量基準で、0.5～26%の酸化ジルコニウム、または好ましくは2～26%の酸化ジルコニウム、またはさらに好ましくは9～11%の酸化ジルコニウムを含んでいてもよい。

【0017】

切削工具の態様は、単一または複数の耐摩耗性または化学的に耐性の被覆を含んでいてもよく、ここではそれらをまとめて「耐摩耗性被覆」と呼ぶ。最初の耐摩耗性被覆および複数の被覆と基材を介在する結合境界面としての拡散結合増強層の上の単一または複数の耐摩耗性被覆は、被覆と、酸化ジルコニウムを伴う酸化アルミニウムセラミック基材との付着性の向上をもたらす。切削工具はCVDまたはPVDによって堆積することのできるいかなる被覆を有していてもよい。特に、耐摩耗性被覆は周期表のIIIA族、IVB族、VB族、およびVIB族から選択される金属の金属炭化物、金属窒化物、金属炭窒化物、金属ケイ素、および金属酸化物、あるいはこれらの組合せのうちの少なくとも一つを独立して含んでいてもよく、そのようなものの例は、限定するものではないが、窒化チタン(TiN)、炭窒化チタン(TiCN)、窒化アルミニウムチタン(TiAlN)、窒化アルミニウムチタン・プラス炭素(TiAlN+C)、窒化チタンアルミニウム(AlTiN)、窒化チタンアルミニウム・プラス炭素(AlTiN+C)、窒化アルミニウムチタン・プラス炭化タングステン/炭素(TiAlN+WC/C)、窒化チタンアルミニウム・プラス炭化タングステン/炭素(AlTiN+WC/C)、酸化アルミニウム(Al_2O_3)、ニホウ化チタン(TiB_2)、炭化タングステン/炭素(WC/C)、窒化クロム(CrN)、および窒化クロムアルミニウム(AlCrN)である。切削工具のための典型的な商業用の複数層被覆は、例えば、窒化チタンからなる第一の耐摩耗性被覆、炭窒化チタンからなる第二の耐摩耗性被覆、および窒化チタンからなる第三の耐摩耗性被覆を有していてもよい。

【0018】

各々の耐摩耗性被覆の厚さは、特定の切削加工用途または切削加工すべき材料のために望ましいいかなる厚さであってもよい。基材の表面上の被覆の全体の厚さは、典型的には約1～約20マイクロメートル、あるいはより典型的には1～5マイクロメートルであろう。個々の耐摩耗性被覆は、典型的には、0.25～2マイクロメートルの厚さを有していてもよい。

【0019】

本発明の切削工具の態様はまた、酸化アルミニウムと酸化ジルコニウムを含む基材と、ジルコニウムの窒化物、酸化ジルコニウムおよびアルミニウムの窒化物を含む中間層と、少なくとも一つの耐摩耗性被覆を有していてもよい。

【0020】

本発明はまた、切削工具に被覆を施す方法に関する。その方法の態様は、基材を塩化アルミニウムと窒素に曝露し、このとき基材は酸化アルミニウムと酸化ジルコニウムを含み、そして基材をCVDとPVDから選択される少なくとも一つの方法によって被覆することを含む。本発明のこの方法の態様は、0.5～45質量%の酸化ジルコニウムを含む基材を用いてもよい。もっと硬度の高い基材が望ましい場合の特定の態様においては、基材は、0.5～26質量%の酸化ジルコニウム、または好ましくは2～26質量%の酸化ジルコニウム、またはさらに好ましくは9～11質量%の酸化ジルコニウムを含んでいてもよい。

【0021】

塩化アルミニウムと窒素を含む気体混合物に基材を曝露してもよい。気体混合物は、塩化アルミニウムを25質量%～99質量%、より好ましくは75質量%～99質量%の濃度で含んでいてもよい。気体混合物は不活性または本質的に不活性な他の成分を含んでいてもよく、「本質的に不活性」とは、その追加の成分が拡散結合増強層の形成を妨げない

10

20

30

40

50

ことを意味する。塩化アルミニウムと窒素を含む気体混合物を用いて拡散結合増強層を形成するとき、いかなる圧力を用いてもよいが、より高い圧力は気体相と固体相の相互作用を促進するであろう。拡散工程において用いられる気体混合物の圧力を、拡散結合増強層を形成するための反応を制御するために用いることができる。圧力が高いほど、酸化ジルコニウムと窒素との間の高いレベルの反応が促進されるだろう。従って、適切な制御を与えるために、200ミリバール～1500ミリバールの圧力、あるいはさらには400ミリバール～1000ミリバールの圧力を維持するのが好ましいだろう。

【0022】

拡散はいかなる温度であっても固体の中で起こるだろう。拡散の速度を増大させるために、気体混合物と基材のいずれかを加熱してもよい。温度が高いほど高い速度の拡散が起こるであろうが、しかし操作温度は固体の基材に何らかの望ましくない変化が生じるほどに高くあってはならない。従って、酸化アルミニウムと酸化ジルコニウムを含む基材に対しては、気体混合物または基材を50～1400あるいは50～1200の温度にするのが好ましいだろう。商業的に許容できる拡散速度を維持するとともに基材に影響を与えないためにはもっと狭い温度範囲が望ましいかもしれない、従って、気体混合物または基材を500～1200、あるいはより好ましくは1000～1200の温度にするのが望ましいだろう。

【0023】

特に示さない限り、本明細書および特許請求の範囲において用いられている成分、時間、温度などの量を表わす全ての数値は、全ての場合において「約」という用語によって修正されるものと理解されるべきである。従って、反対のことを示さない限り、以下の明細書および特許請求の範囲において表わされる数値のパラメーターは、本発明によって得られると考えられる所望の特性に応じて変化しうる近似値である。少なくとも、また特許請求の範囲についての均等物の原則の適用を制限する試みとしてではなく、各々の数値のパラメーターは、少なくとも、報告された重要な数字の数に照らして、そして通常の四捨五入のやり方を適用することによって解釈されるべきである。

【0024】

本発明の広い範囲で示される数値範囲とパラメーターは近似値であるけれども、具体的な実施例で示される数値はできるだけ正確に報告されている。しかし、いかなる数値であっても、それぞれの試験の測定において見出される標準偏差から必然的に生じる一定の誤差を本来含んでいるだろう。

【実施例】

【0025】

以下の実施例は、酸化アルミニウムと酸化ジルコニウムを含む基材の上への拡散結合増強層の形成と、基材上の耐摩耗性被覆の向上した付着性を実証する。この実施例のセラミック基材は、質量パーセントで90%の Al_2O_3 と10%の ZrO_2 を含んでいた。この基材は4.0g/cm³の密度、1800Hvの硬度、4.5MN/m^{3/2}の靱性、および0.07cal/cm.secの熱伝達係数を有していた。

【0026】

基材は、500ミリバールの圧力の下で塩化アルミニウムと窒素を含む気体混合物に曝露された。基材は約1020の温度に加熱された。気体混合物における AlCl_3/N_2 の比率は約7であった。

【0027】

図1は、本発明の切削工具10の調製された断面を1000倍にして撮影した顕微鏡写真であり、配景として最上部12と断面13の間に縁部11が示されている。気体混合物に曝露した後に基材15の上に拡散結合増強層14が明瞭に示されている。図1でわかるように、拡散結合増強層14は基材15の表面に沿って均一に形成されている。図1の基材15の上の拡散結合増強層14の厚さは約1/2マイクロメートル(0.5マイクロメートル)である。

【0028】

図2Aと図2Bは、被覆した $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ セラミック基材の断面を1000倍にして撮影

10

20

30

40

50

した顕微鏡写真であり、基材の上に複数の耐摩耗性被覆が施されている。図 2 A は、被覆したセラミック基材20の断面の顕微鏡写真を示していて、基材20は、基材21の上に直接付着されたTiNの第一の被覆22、TiCNの第二の被覆23、およびTiNの第三の被覆24を有し、中間の拡散結合増強層を有さない。図 2 B は、被覆したセラミック基材25の断面の顕微鏡写真を示していて、基材25はTiNの第一の被覆27と基材26の間に拡散結合増強層30を有する。また、被覆したセラミック基材25はTiCNの第二の被覆28とTiNの第三の被覆29も有している。図 2 A でわかるように、TiNの第一の被覆22は $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ セラミック基材21に良好に付着してはならず、また基材21に沿って均一に分布してもならず、TiNの第一の被覆22と基材21の間の顕微鏡写真の薄黒い領域31によって、付着性が低いことが明白であろう。それに対して、拡散結合増強層30はTiNの第一の被覆27と基材26の両者に良好に付着して、また均一に分布している。図 2 A と図 2 B の基材20と25の両者において示されている複数の被覆はTiN -TiCN -TiNであり、これらは全てCVDによって堆積されたものであり、全体の厚さは3マイクロメートルである。下地の $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ セラミック基材26の上に形成された拡散結合増強層は、窒化ジルコニウム、酸化ジルコニウム、および窒化アルミニウムを含めた様々な化学成分または化合物からなることができ、これらは共に溶解することによって、混合した金属の均一な分布を生成している。

10

【 0 0 2 9 】

被覆された切削工具の試験

引掻き試験

基材と最初の耐摩耗性被覆とを介在する拡散結合増強層を有する切削工具がCVD被覆またはPVD被覆（単一の層または複数の層）に対して強い付着を与えるかどうかを測定するために、性能評価試験が行なわれた。二つの切削工具が用意され、一つは基材に直接付着された複数の耐摩耗性被覆を有していて、第二のものは基材と上記の方法によって形成された複数の耐摩耗性被覆とを介在する拡散結合増強層を有していた。両者の切削インサートは、CVDによってTiN -TiCN -TiNで同様にして3マイクロメートルの厚さに被覆された。図 3 A と図 3 B は、10 kgの一定荷重の下で引掻き試験を行なった後の、被覆したセラミック基材の各々の写真である。図 3 A の切削インサート40は拡散結合増強層を有しておらず、図 3 B の切削インサート50は拡散結合増強層を有している。図 3 A に示されるように、CVD被覆41は、加えられた引掻き圧力の下で引掻きの痕跡42に沿って剥離して削り取られていて、白いセラミックの表面43が露出している。実際に、図 3 A における幅広の引掻き痕42を図 3 B における狭い引掻き痕52と比較することによって、拡散結合増強層を伴わないCVD被覆の弱い付着力も示されている。図 3 A において広い引掻き42が形成されたのは、耐摩耗性被覆41が、試験の間に加えられた引掻き荷重（両者のケースについて同じ10 kgの一定圧力）による削り取りと剥離に対して低い耐性を有しているためである。一方、図 3 B における狭い引掻き痕52の形成は、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ セラミック基材と付着されたCVD被覆との間にある拡散結合増強層へのCVD被覆51の強い付着力の結果である。拡散結合増強層は $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ セラミック基材の上へのCVD被覆の付着性を改善する、ということが引掻き試験によって明確に示されている。

20

30

【 0 0 3 0 】

切削加工試験

中間の拡散結合増強層と複数の耐摩耗性被覆を有する切削工具の利点を実証するために、様々な切削条件の下で様々な被加工材を用いて、一連の切削加工比較試験が行なわれた。

40

【 0 0 3 1 】

ケース 1：自動車部品のための鉄材料の切削加工

表 1 に示すように、切削加工比較試験のために三つの $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ セラミック切削工具が選ばれた。全ての切削インサートはSNEN120412として指定された通りの同じ型と形状を有し、その指定は、ISO規格に従って1.2 mmの内接直径（inscribed diameter）を有する正方形、4.76 mmの厚さ、および1.20 mmのコーナーノーズ半径（corner nose radius）を示す。ケース 1 の切削インサートは、刃先の周囲に単一のT領域（T-Land）を有する。

50

【 0 0 3 2 】

【表 1】

表 1 比較試験において用いられた Al_2O_3 セラミック切削インサートケース 1

識別名	被覆の説明
C 1 A	被覆を施さないもの
C 1 B	TiN の CVD 被覆を施したもの
C 1 C	TiN-TiCN-TiN の CVD 被覆を施し、 拡散結合増強層を有するもの

10

【 0 0 3 3 】

ケース 1 の切削加工試験は下記の切削条件の下で行なわれた：

切削速度 = 1 6 0 0 フィート/分 (4 8 0 メートル/分)

送り速度 = 0 . 0 1 インチ/回転 (0 . 2 5 mm/回転)

切削深さ = 0 . 0 2 0 インチ (0 . 5 mm)。

【 0 0 3 4 】

C1Bと呼称されるインサートは基材の上に直接被覆が施され、一方、C1Cと呼称されるインサートは、本発明の方法に従って、上述したようにして被覆が施された。試験の結果を図 4 A に示す。拡散結合増強層を有する切削インサートC1C (TiN -TiCN -TiNのCVD被覆が施されたもの) は最良の性能を示すことが明らかである。拡散結合増強層は、切削インサートC1B (TiNのCVD被覆を施したもの) と比較して 8 0 % を超える工具寿命の増大をもたらし、そして被覆を施さない切削インサートC1Aと比較してほぼ 2 0 0 % の工具寿命の増大をもたらした。

20

【 0 0 3 5 】

ケース 2 : 合金鋼の切削加工

表 2 に示すように、切削加工比較試験のために三つの $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ セラミック切削工具が選ばれた。全ての切削インサートはRCGX251200として指定された通りの同じ型と形状を有し、その指定は、ISO規格に従って 2 5 mm の直径を有する丸い形状、7 度の側面逃げ角、および 1 2 . 7 mm の厚さを示す。ケース 2 の切削インサートは、刃先の周囲に二重の T 領域 (T-Land) を有するようにして製造された。

30

【 0 0 3 6 】

【表 2】

表 2 比較試験において用いられた Al_2O_3 セラミック切削インサートケース 2

識別名	被覆の説明
C 2 A	TiN の CVD 被覆を施したもの
C 2 B	TiN の CVD 被覆を施し、 拡散結合増強層を有するもの
C 2 C	TiN-TiCN-TiN の CVD 被覆を施し、 拡散結合増強層を有するもの

40

【 0 0 3 7 】

ケース 2 の切削加工試験は下記の試験条件の下で行なわれた：

切削速度 = 1 0 0 0 フィート/分 (3 0 5 メートル/分)

送り速度 = 0 . 0 3 ~ 0 . 0 5 5 インチ/回転 (0 . 7 6 ~ 1 . 4 0 mm/回転)

切削深さ = 0 . 0 2 7 ~ 0 . 0 5 5 インチ (0 . 6 9 ~ 1 . 4 0 mm)。

【 0 0 3 8 】

ケース 2 の切削加工試験の結果を図 4 B に示す。TiNのCVD被覆を有する切削インサートC2BとTiN -TiCN -TiNのCVD被覆を有する切削インサートC2Cの両者とも、先行技術のTiNの

50

CVD被覆を有する切削インサートC2Aよりも、工具寿命の点で良好な性能を示すことが明白である。

【 0 0 3 9 】

この説明は、本発明を明瞭に理解することに関して本発明の態様を例示している、ということを理解すべきである。当業者にとって明らかであろう本発明の特定の態様であって、従って本発明のさらなる理解を促進しないであろう態様は、この説明を簡単にするために提示していない。本発明の態様を説明したが、当業者であれば、以上の説明を考慮して、本発明の多くの修正や変形を用いることを理解するだろう。本発明のそのような修正や変形の全てが、以上の説明と特許請求の範囲によって保護されることが意図されている。

10

【図面の簡単な説明】

【 0 0 4 0 】

【図 1】図 1 は、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ セラミック基材の表面上に形成された拡散結合増強層を示す調製された断面の 1 0 0 0 倍拡大顕微鏡写真である。

【図 2】図 2 A と図 2 B は、拡散結合増強層を有していないCVD被覆した $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ セラミック基材（図 2 A ）と拡散結合増強層を有するCVD被覆した $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ セラミック基材（図 2 B ）とを比較するための 1 0 0 0 倍拡大顕微鏡写真である。

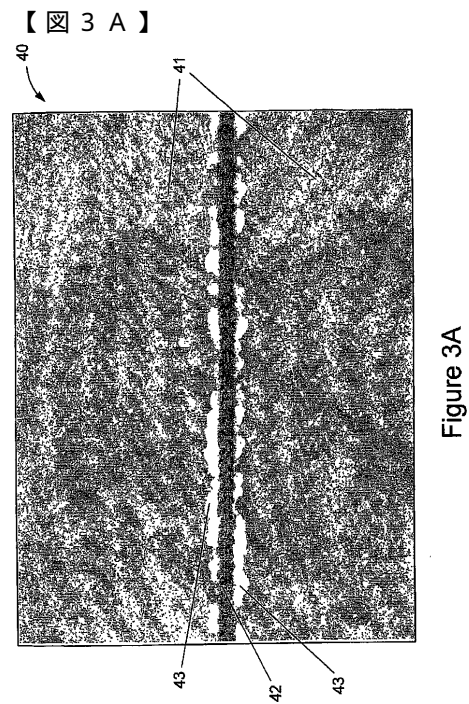
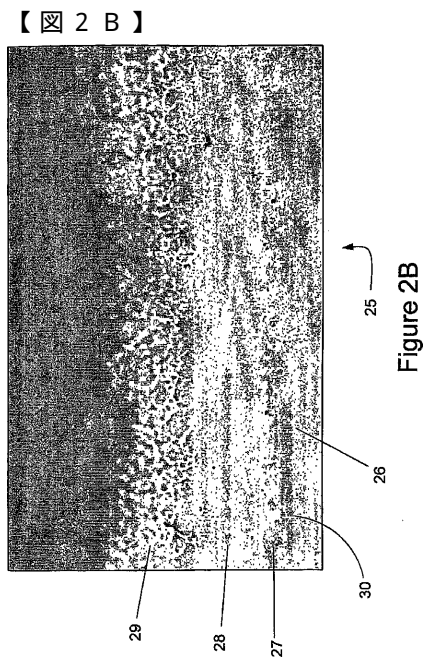
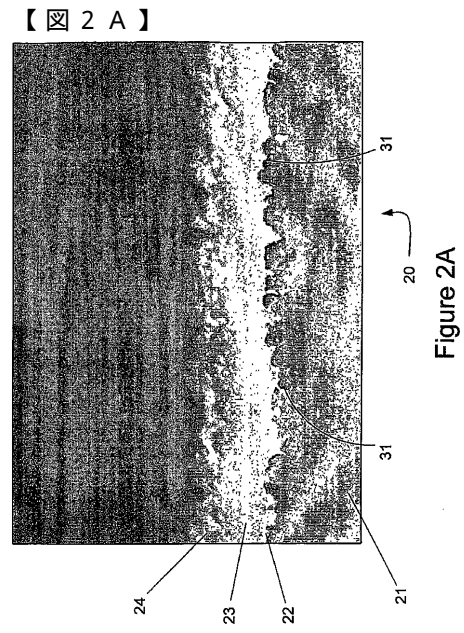
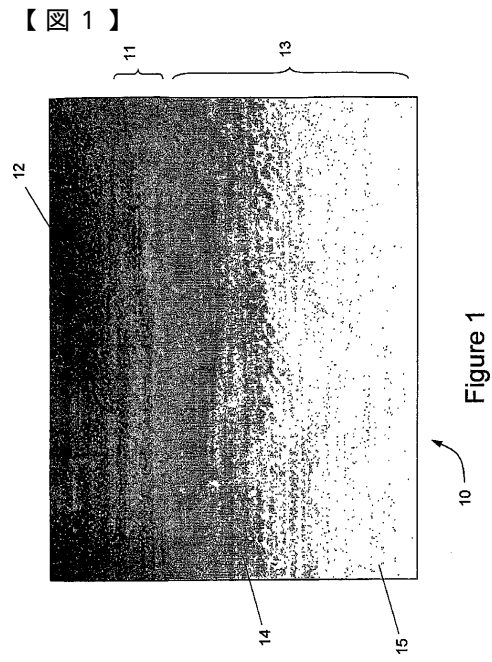
【図 3】図 3 A と図 3 B は、二つの $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ セラミック切削インサートのCVD被覆について 1 0 kg の一定荷重の下で引掻き試験を行なった後の $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ セラミック切削インサートの顕微鏡写真であり、一方の切削インサートは拡散結合増強層を有さないように調製され（図 3 A ）、そして他方の切削インサートは拡散結合増強層を有するように調製された（図 3 B ）。

20

【図 4 A】図 4 A と図 4 B は、拡散結合増強層と耐摩耗性被覆を伴う酸化アルミニウムと酸化ジルコニウムの基材を有するセラミック切削インサートの有利性を証明するために、異なる切削条件の下で被加工材を用いて行なった比較切削加工試験（ケース 1 およびケース 2 ）の結果を示すグラフである。

【図 4 B】図 4 A と図 4 B は、拡散結合増強層と耐摩耗性被覆を伴う酸化アルミニウムと酸化ジルコニウムの基材を有するセラミック切削インサートの有利性を証明するために、異なる切削条件の下で被加工材を用いて行なった比較切削加工試験（ケース 1 およびケース 2 ）の結果を示すグラフである。

30



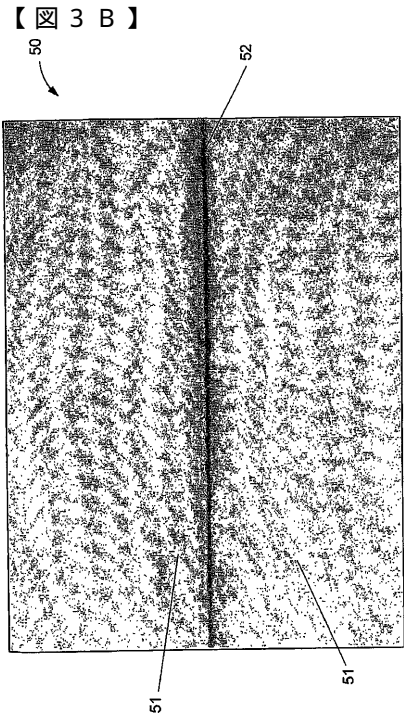
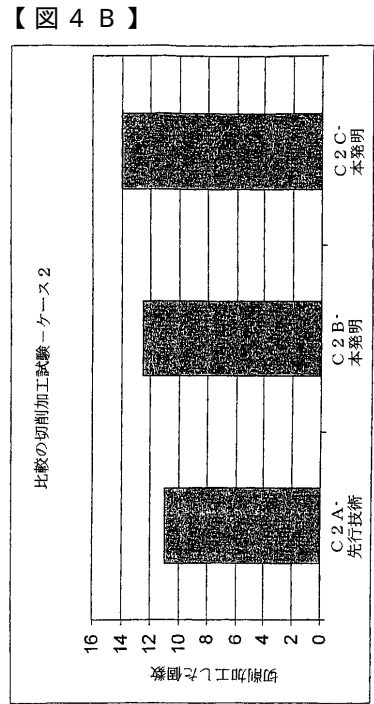
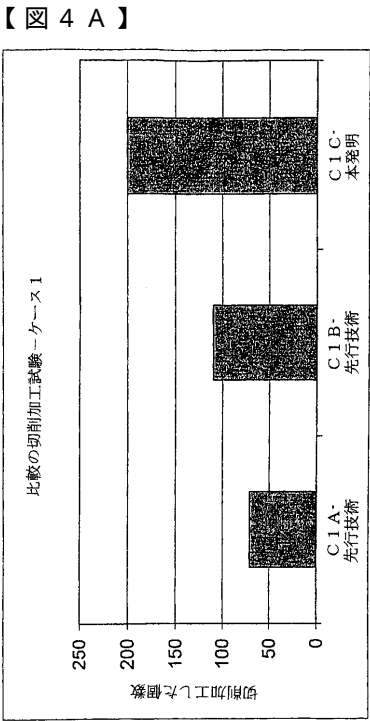


Figure 3B



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 0 4 B 41/89 J

(74)代理人 100112634

弁理士 松山 美奈子

(72)発明者 ファン, エックス・ダニエル

アメリカ合衆国テネシー州 3 7 0 6 7 , フランクリン, ホッジズ・コート 5 0 9

(72)発明者 ウィルズ, デイヴィッド・ジェイ

アメリカ合衆国テネシー州 3 7 0 2 7 , プレントウッド, フォールズウッド・レイン 9 0 5 1

(72)発明者 フェストー, ギル

アメリカ合衆国テネシー州 3 7 0 6 9 , フランクリン, エセックス・パーク・サークル 4 5 6

審査官 押見 幸雄

(56)参考文献 特開平 0 5 - 0 1 6 0 3 1 (J P , A)

特開昭 6 0 - 1 2 7 9 0 5 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C04B 35/10

C04B 41/87

C04B 41/89

C23C 16/00-16/56