(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 119053397 A
(43)申请公布日 2024.11.29

(21)申请号 202380029558.X
(22)申请日 2023.03.15
(30)优先权数据
2022-055518 2022.03.30 JP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2024.09.23
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2023/010052 2023.03.15
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2023/189595 JA 2023.10.05
(71)申请人 三菱综合材料株式会社
地址 日本东京
(72)发明人 龙冈翔 东城俊介
(74)专利代理机构 北京德琦知识产权代理有限公司 11018
专利代理师 辛雪花 朴圣洁
(51)Int.Cl.
B23B 27/14(2006.01)
C23C 16/36(2006.01)

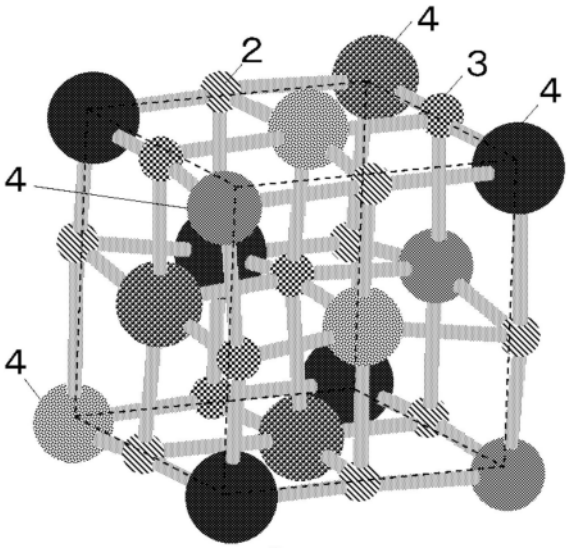
权利要求书1页 说明书15页 附图2页

(54)发明名称

表面包覆切削工具

(57)摘要

一种表面包覆切削工具,具有包覆层,包覆层具有复合碳氮化物层,所述复合碳氮化物层的平均厚度为1.0μm以上且20.0μm以下,在将该复合碳氮化物层的金属成分的含有原子比的合计设为1时,分别以金属成分的含有原子比a_1、a_2、a_3、a_4含有金属成分Ti、V、Zr、Nb,在将该复合碳氮化物层的非金属成分的含有原子比的合计设为1时,分别以非金属成分的含有原子比b_1、b_2含有非金属成分C、N,该复合碳氮化物层进一步含有不可避免的杂质,所述a_1、a_2、a_3、a_4、b_1、b_2为$0.01 \leq a_1 \leq 0.60$、$0.01 \leq a_2 \leq 0.60$、$0.01 \leq a_3 \leq 0.60$、$0.01 \leq a_4 \leq 0.60$、$0.20 \leq b_1 \leq 0.80$、$0.20 \leq b_2 \leq 0.80$,$S_{config} \geq 0.80R$(R为气体常数,ln为自然对数),所述复合碳氮化物层包括具有NaCl型面心立方结构的晶粒。



CN 119053397 A

1.一种表面包覆切削工具,具有基体和在该基体的表面上的包覆层,其特征在于,

所述包覆层具有复合碳氮化物层,

所述复合碳氮化物层的平均厚度为1.0μm以上且20.0μm以下,

在将该复合碳氮化物层的金属成分的含有原子比的合计设为1时,分别以金属成分的含有原子比a_1、a_2、a_3、a_4含有金属成分Ti、V、Zr、Nb,

在将该复合碳氮化物层的非金属成分的含有原子比的合计设为1时,分别以非金属成分的含有原子比b_1、b_2含有非金属成分C、N,

所述复合碳氮化物层进一步含有不可避免的杂质,

所述a_1、a_2、a_3、a_4、b_1、b_2为如下:

$0.01 \leqslant a_1 \leqslant 0.60$

$0.01 \leqslant a_2 \leqslant 0.60$

$0.01 \leqslant a_3 \leqslant 0.60$

$0.01 \leqslant a_4 \leqslant 0.60$

$0.20 \leqslant b_1 \leqslant 0.80$

$0.20 \leqslant b_2 \leqslant 0.80$,

在设为n＝4、m＝2时,由式1表示的S_{config}为0.80R以上,其中,式1中的ln为自然对数,R为气体常数,

所述复合碳氮化物层包括具有NaCl型面心立方结构的晶粒,

$$S_{config} = -\frac{R}{2}\left[\sum_{i=1}^{n} a_i ln(a_i) + \sum_{j=1}^{m} b_j ln(b_j)\right] \qquad (式\ 1)。$$

2.根据权利要求1所述的表面包覆切削工具,其特征在于,

所述复合碳氮化物层进一步含有Hf和Ta中的至少一种作为所述金属成分,Hf和Ta的原子比分别为a_5、a_6,

所述a_5、a_6为如下:

$a_5 < 0.01$

$a_6 < 0.01$,

在设为n＝6、m＝2时,由式1表示的S_{config}为0.80R以上,其中,当i＝5或6的a_i为零即不含有时,$a_i \ln(a_i) = 0$。

3.根据权利要求1或2所述的表面包覆切削工具,其特征在于,

所述复合碳氮化物层包括0.50原子%以下的Cl。

表面包覆切削工具

技术领域

[0001] 本发明涉及表面包覆切削工具(以下,有时称为包覆工具)。本申请基于2022年3月30日申请的日本专利申请特愿2022-55518号要求优先权。该日本专利申请中记载的全部记载内容通过参照被引用到本说明书中。

背景技术

[0002] 已知在碳化钨(以下,用WC表示)基硬质合金等基体的表面形成有包覆层的包覆工具,并且已知该包覆工具发挥优异的耐磨损性。

[0003] 而且,为了提高包覆工具的耐久性,提出了与包覆层的改善有关的各种方案。

[0004] 例如,在专利文献1中记载了一种包覆工具,其具有基体和该基体上的包覆层,该包覆层为具有晶格常数为0.403～0.455nm的面心立方结构的$(Ti_xZr_{1-x})(C_yN_{1-y})$(0.4＜x＜0.95、0.2＜y＜0.9)或具有晶格常数为0.430～0.450nm的面心立方结构的$(Ti_xHf_{1-x})(C_yN_{1-y})$(0.4＜x＜0.95、0.2＜y＜0.9),所述包覆层较硬,具有耐磨损性。

[0005] 另外,例如在专利文献2中记载了一种包覆工具(刀片),其在基体上包覆有晶格常数为0.427～0.453nm的fcc结构的$Ti_{1-x}Me_x$的氮化物(0.1≤x≤0.9,Me为Zr和Hf中的一种以上),该包覆工具的包覆层较硬,适合不锈钢的干式切削。

[0006] 专利文献1:日本专利第4028891号公报

[0007] 专利文献2:美国专利申请公开第2016/0298233号说明书

发明内容

[0008] 本发明是鉴于上述情况和上述方案而完成的,其目的是提供一种具有硬度高且韧性得到提高的包覆层的包覆工具。

[0009] 本发明的实施方式所涉及的表面包覆切削工具的特征在于,

[0010] 具有基体和在该基体的表面上的包覆层,

[0011] 所述包覆层具有复合碳氮化物层,

[0012] 所述复合碳氮化物层的平均厚度为1.0μm以上且20.0μm以下,

[0013] 在将该复合碳氮化物层的金属成分的含有原子比的合计设为1时,分别以金属成分的含有原子比a_1、a_2、a_3、a_4含有金属成分Ti、V、Zr、Nb,

[0014] 在将该复合碳氮化物层的非金属成分的含有原子比的合计设为1时,分别以非金属成分的含有原子比b_1、b_2含有非金属成分C、N,

[0015] 所述复合碳氮化物层进一步含有不可避免的杂质,

[0016] 所述a_1、a_2、a_3、a_4、b_1、b_2为如下:

[0017] $0.01 \leqslant a_1 \leqslant 0.60$

[0018] $0.01 \leqslant a_2 \leqslant 0.60$

[0019] $0.01 \leqslant a_3 \leqslant 0.60$

[0020] $0.01 \leqslant a_4 \leqslant 0.60$

[0021] $0.20 \leqslant b_1 \leqslant 0.80$

[0022] $0.20 \leqslant b_2 \leqslant 0.80$,

[0023] 在设为n＝4、m＝2时,由式1(式1中的ln为自然对数)表示的S_{config}为0.80R(R为气体常数)以上,

[0024] 所述复合碳氮化物层包括具有NaCl型面心立方结构的晶粒,

[0025] $$S_{config} = -\frac{R}{2}\left[\sum_{i=1}^{n} a_i ln(a_i) + \sum_{j=1}^{m} b_j ln(b_j)\right] \quad (式\ 1)。$$

[0026] 进一步地,前述实施方式所涉及的表面包覆切削工具可以满足以下事项(1)、(2)中的至少一项。

[0027] (1)所述复合碳氮化物层进一步含有Hf和Ta中的至少一种作为所述金属成分,Hf和Ta的原子比分别为a_5、a_6,

[0028] 所述a_5、a_6为如下:

[0029] $a_5 < 0.01$

[0030] $a_6 < 0.01$,

[0031] 在设为n＝6、m＝2时,由式1表示的S_{config}(其中,当a_i(i＝5或6)为零(不含有)时,$a_i \ln(a_i) = 0$)为0.80R以上。

[0032] (2)所述复合碳氮化物层包括0.50原子%以下的Cl。

[0033] 所述表面包覆切削工具的包覆层具有高硬度和高韧性。

附图说明

[0034] 图1表示TiN的晶体结构的示意图。

[0035] 图2表示(TiVZrNb)(CN)或(TiVZrNbHfTa)(CN)的晶体结构的示意图。

具体实施方式

[0036] 表面包覆切削工具的包覆层为高硬度的情况和为高韧性的情况处于二律背反关系,认为在以往的固溶强化理论中,难以兼顾两者。

[0037] 另一方面,近年来,虽然以被称为高熵合金的将五种以上的元素以大致相等的原子比例混合而成的合金为首,进行了提高被称为多主元合金(Multi Principal Element Alloy)的由三种以上的元素构成且由至少两种以上的主要元素构成的合金等的混合熵的固溶体的研究,但尚未见对包覆工具的包覆层提高混合熵的研究。

[0038] 本发明人对构成包覆工具的包覆层的固溶体(合金)进行了深入研究,以便通过提高混合熵,兼顾以往的包覆层无法实现的处于二律背反关系的高硬度和高韧性。

[0039] 其结果得到如下见解:

[0040] 若在构成包覆工具的包覆层的特定组成的复合碳氮化物层中提高混合熵,则

[0041] (i)特定组成的复合碳氮化物层由原子半径不同的多种原子构成,晶粒内产生畸变,硬度和韧性会提高,

[0042] (ii)高温下的复合碳氮化物层的热稳定性和抗氧化性会提高。

[0043] 下面,对本发明的实施方式所涉及的表面包覆切削工具进行说明。

[0044] 此外,在本说明书和权利要求书中,在使用“L～M”(L、M均为数值)来表现数值范围时,与“L以上且M以下”的含义相同,其范围包括上限值M及下限值L,当仅对上限值记载单位时,上限值M和下限值L的单位相同。

[0045] I、第一实施方式

[0046] 对构成第一实施方式所涉及的包覆层的(TiVZrNb)的复合碳氮化物(有时表示为(TiVZrNb)(CN))进行说明。

[0047] 1、包覆层

[0048] 1-1、(TiVZrNb)(CN)层

[0049] (1)晶体结构

[0050] (TiVZrNb)(CN)是如图2所示的原子排列。即,原子半径分别不同的Ti、V、Zr和Nb原子中的任一原子存在于阳离子位点4,C、N原子在阴离子位点2、3上分别无规则地随机混合,从而形成晶格。该晶格与在图1中示意性地表示的TiN的晶体结构(Ti原子1、N原子2)相比,各原子从理想的晶格点的位置产生位移。由此,晶格内产生畸变(在图2中用偏移虚线表示),由于该畸变而硬度和韧性会提高。另外,在图2中也示意性地表示各原子的位移量。

[0051] (2)平均厚度

[0052] 复合碳氮化物层即(TiVZrNb)(CN)层的平均厚度优选为1.0μm以上且20.0μm以下。其理由是因为如果平均厚度小于1.0μm,则由于(TiVZrNb)(CN)层的平均厚度较薄,因此不能充分确保耐久性,另一方面,如果平均厚度大于20.0μm,则(TiVZrNb)(CN)层的晶粒容易粗大化,容易产生崩刀。(TiVZrNb)(CN)层的平均厚度更优选3.0μm以上且16.0μm以下。

[0053] (3)组成

[0054] 在由式:$(Ti_{a1}V_{a2}Zr_{a3}Nb_{a4})(C_{b1}N_{b2})$表示复合碳氮化物层即(TiVZrNb)(CN)层的组成时,

[0055] 优选所述a_1、a_2、a_3、a_4、b_1、b_2为$a_1+a_2+a_3+a_4=1$、$b_1+b_2=1$,

[0056] 并且所述a_1、a_2、a_3、a_4、b_1、b_2为如下:

[0057] $0.01 \leqslant a_1 \leqslant 0.60$

[0058] $0.01 \leqslant a_2 \leqslant 0.60$

[0059] $0.01 \leqslant a_3 \leqslant 0.60$

[0060] $0.01 \leqslant a_4 \leqslant 0.60$

[0061] $0.20 \leqslant b_1 \leqslant 0.80$

[0062] $0.20 \leqslant b_2 \leqslant 0.80$,

[0063] 在设为n=4、m=2时,由式1(式1中的ln为自然对数)表示的S_{config}为0.80R(R为气体常数)以上。

[0064] 此外,可以含有在制造工序中混入的非有意的不可避免的杂质。

[0065] $$S_{config} = -\frac{R}{2}\left[\sum_{i=1}^{n} a_i ln(a_i) + \sum_{j=1}^{m} b_j ln(b_j)\right] \quad (式\ 1)$$

[0066] 在a_1、a_2、a_3、a_4、b_1和b_2的各值满足上述关系时,(TiVZrNb)(CN)层的混合熵会提高,该(TiVZrNb)(CN)层具有在上述见解中得到的(i)～(ii)的物性。

[0067] 并且,优选以S_{config}更大的方式确定a_1、a_2、a_3、a_4、b_1、b_2。S_{config}的计算上的上限值为

1.04R。

[0068] (4)Cl的含有

[0069] 如果通过以氯化物为原料气体的CVD法进行成膜,则不可避免地含有极微量(通过仅对氯进行单元素检测的分析可确认其存在的量)的Cl。并且,如果Cl含量为0.50原子%以下,则(TiVZrNb)(CN)层因Cl而具有润滑性。

[0070] 在此,Cl含量(原子%)为Cl在Ti、V、Zr、Nb、C、N、Cl的所有原子中所占的比例。

[0071] (5)NaCl型面心立方结构

[0072] (TiVZrNb)(CN)层优选具有NaCl型面心立方结构的晶粒。但是,可以含有NaCl型面心立方结构以外的晶粒,NaCl型面心立方结构以外的晶粒的存在是非有意的存在。在权利要求书和本说明书中,具有NaCl型面心立方结构的晶粒是指,除了NaCl型面心立方结构的晶粒以外,还可以存在该非有意的NaCl型面心立方结构以外的晶粒。

[0073] 1-2、其他层

[0074] (1)下部层

[0075] 可以在基体与(TiVZrNb)(CN)层之间设置下部层,该下部层由Ti的氮化物层、碳化物层和碳氮化物层中的一层以上的Ti化合物(不限于化学计量组成)层构成,该下部层的合计平均厚度为0.1～20.0μm。如果设置下部层,则基材与(TiVZrNb)(CN)层的密接性会提高。

[0076] (2)上部层

[0077] 可以在(TiVZrNb)(CN)层的上部设置上部层,该上部层由Ti的氮化物层、碳化物层、碳氮化物层和氧化物层中的一种以上的Ti化合物(不限于化学计量组成)层和/或氧化铝(不限于化学计量组成)层构成,该上部层的合计平均厚度为0.1～25.0μm。如果设置上部层,则耐崩刀性、耐磨损性会提高。

[0078] (3)非有意地产生的层

[0079] 当CVD炉内的气体压力或温度变得不稳定时,有时非有意地形成与(TiVZrNb)(CN)层、下部层、上部层不同的层。

[0080] 2、基体

[0081] (1)材质

[0082] 如果材质是以往公知的基体的材质,则只要不阻碍实现本发明的目的,就可以使用任何材质。列举一例,材质为WC基硬质合金(除了WC以外,还包括Co,进一步还包括添加Ti、Zr、Ta、Nb、Cr等的碳化物或氮化物而成的合金)、金属陶瓷(以TiC、TiN、TiCN等为主成分的陶瓷)、陶瓷(碳化钛、碳化硅、氮化硅、氮化铝、氧化铝)、cBN烧结体中的任一种。

[0083] (2)形状

[0084] 基体的形状只要是作为切削工具使用的形状就没有特别的限制,可以例示刀片的形状、整体工具的形状。

[0085] 3、测定方法

[0086] 以如下方式求出本实施方式的(TiVZrNb)(CN)层的平均厚度、各元素含量、平均氯含量。

[0087] (1)平均厚度

[0088] (TiVZrNb)(CN)层等的平均厚度可以以如下方式求出。使用截面抛光装置(Cross section Polisher:CP)等制作用于观察包覆层的纵剖面的试样,通过扫描型电子显微镜

(Scanning Electron Microscope:SEM)观察其纵剖面,测定多个部位(例如,五个部位)的层的厚度,取它们的平均值作为(TiVZrNb)(CN)层等的平均厚度。此外,基体的表面的定义将在后面描述。

[0089] 在此,纵剖面是指在刀片中忽略基体的表面上的微小凹凸而将其作为平坦面处理时与基体的表面垂直的剖面。

[0090] 基体的表面是指在纵剖面的观察图像中基体与包覆层的界面粗糙度的平均线(直线)。

[0091] 即,根据前述纵剖面的观察图像,确定包覆层(如果存在下部层,则使用下部层代替(TiVZrNb)(CN)层)与基体的界面,对于得到的包覆层与基体的界面的粗糙度曲线,画出平均线,将其作为基体的表面。并且,将与该平均线垂直的方向设为与基体垂直的方向(层的厚度方向)。

[0092] 另外,即使在基体具有曲面表面的情况下,如果曲面的曲率半径相对于包覆层的厚度足够大,则由于测定区域中的包覆层与基体之间的界面大致为平面,因此也能够通过同样的方法来确定基体的表面。

[0093] (2)包覆层的各元素含量及氯含量

[0094] (TiVZrNb)(CN)层的各元素含量及氯含量以如下方式求出。

[0095] 关于Ti、V、Zr、Nb的含量a_1、a_2、a_3、a_4和C、N的含量b_1、b_2以及氯含量,使用电子射线显微分析仪(Electron Probe Micro Analyser:EPMA),在将包覆层的表面进行研磨的试样中,从试样表面侧照射电子射线,取得到的10个特性X射线的分析结果的平均值。

[0096] (3)(TiVZrNb)(CN)层的晶体结构的鉴定

[0097] 对于(TiVZrNb)(CN)层,使用X射线衍射装置实施X射线衍射试验,确认其具有NaCl型面心立方结构的情况。此外,X射线衍射通过利用CuKα射线的2θ-θ法进行测定,在作为测定条件的测定范围(2θ):15~135度、X射线输出:45kV、40mA、发散狭缝:0.5度、扫描步长:0.013度这种条件下进行测定。

[0098] 4、制造方法

[0099] 关于本实施方式的(TiVZrNb)(CN)层的制造方法,例如可以使用$TiCl_4$、$ZrCl_4$、VCl_4、$NbCl_5$、H_2、HCl、N_2、CH_3CN、Ar、H_2的各气体,通过CVD法进行。

[0100] II、第二实施方式

[0101] 对构成第二实施方式所涉及的包覆层的(TiVZrNbHfTa)的复合碳氮化物(有时表示为(TiVZrNbHfTa)(CN))进行说明。

[0102] 1、包覆层

[0103] 1-1、(TiVZrNbHfTa)(CN)层

[0104] (1)晶体结构

[0105] 晶体结构是在前述第一实施方式的与晶体结构有关的说明中,将“(TiVZrNb)(CN)”、“Ti、V、Zr、Nb原子”分别置换为“(TiVZrNbHfTa)(CN)”、“Ti、V、Zr、Nb、Hf、Ta原子(Hf、Ta根据组成来选择)”时的结构。

[0106] (2)平均厚度

[0107] 平均厚度是在前述第一实施方式的与平均厚度有关的说明中,将“(TiVZrNb)”置换为“(TiVZrNbHfTa)”时的厚度。

[0108] (3)组成

[0109] 在由式:$(Ti_{a1}V_{a2}Zr_{a3}Nb_{a4}Hf_{a5}Ta_{a6})(C_{b1}N_{b2})$表示复合碳氮化物层即(TiVZrNbHfTa)(CN)层的组成时,

[0110] 优选所述a_1、a_2、a_3、a_4、a_5、a_6、b_1、b_2为$a_1+a_2+a_3+a_4+a_5+a_6=1$、$b_1+b_2=1$,并且所述$a_1$、$a_2$、$a_3$、$a_4$、$a_5$、$a_6$、$b_1$、$b_2$为如下:

[0111] $0.01\leqslant a_1\leqslant 0.60$

[0112] $0.01\leqslant a_2\leqslant 0.60$

[0113] $0.01\leqslant a_3\leqslant 0.60$

[0114] $0.01\leqslant a_4\leqslant 0.60$

[0115] $0.00\leqslant a_5<0.01$

[0116] $0.00\leqslant a_6<0.01$

[0117] $0.20\leqslant b_1\leqslant 0.80$

[0118] $0.20\leqslant b_2\leqslant 0.80$,

[0119] 在设为n=6、m=2时,由式1(式1中的ln为自然对数)表示的S_{config}为0.80R(R为气体常数)以上。

[0120] 此外,可以含有在制造工序中混入的非有意的不可避免的杂质。

[0121] $$S_{config}=-\frac{R}{2}\left[\sum_{i=1}^{n}a_i ln(a_i)+\sum_{j=1}^{m}b_j ln(b_j)\right] \quad (式\ 1)$$

[0122] 在此,当a_i(i=5或6)为0.00时(当不含有Hf或Ta时),$a_i ln(a_i)$被处理为0(零)。

[0123] 在a_1、a_2、a_3、a_4、a_5、a_6、b_1和b_2的各值满足上述关系时,(TiVZrNbHfTa)(CN)层的混合熵会提高,该(TiVZrNbHfTa)(CN)层具有在前述见解中得到的(i)~(ii)的物性。

[0124] 并且,优选以S_{config}更大的方式确定a_1、a_2、a_3、a_4、a_5、a_6、b_1、b_2。

[0125] 由于a_5、a_6的上限值均小于0.01,因此S_{config}的计算上的上限值为1.08R。

[0126] (4)Cl的含有

[0127] Cl的含有是在前述第一实施方式的与Cl的含有有关的说明中,将“(TiVZrNb)(CN)”置换为“(TiVZrNbHfTa)(CN)”时的含量。即,Cl含量(原子%)为Cl在Ti、V、Zr、Nb、Hf、Ta、C、N、Cl的所有原子中所占的比例。

[0128] (5)NaCl型面心立方结构

[0129] NaCl型面心立方结构是在前述第一实施方式的与NaCl型面心立方结构有关的说明中,将“(TiVZrNb)”置换为“(TiVZrNbHfTa)”时的结构。

[0130] 1-2、其他层

[0131] 其他层是在前述第一实施方式的与其他层有关的说明中,将“(TiVZrNb)”置换为“(TiVZrNbHfTa)”时的层。

[0132] 2、基材

[0133] 基材与第一实施方式的说明相同。

[0134] 3、测定方法

[0135] 测定方法是在前述第1实施方式的与测定方法有关的说明中,将“(TiVZrNb)”置换为“(TiVZrNbHfTa)”时的方法。并且,Hf、Ta的含量也通过EPMA进行测定。

[0136] 4、制造方法

[0137] 本实施方式的(TiVZrNbHfTa)(CN)层的制造方法例如可以使用在第一实施方式的成膜气体中加入$HfCl_4$、$TaCl_5$而成的气体(即,$TiCl_4$、$ZrCl_4$、VCl_4、$NbCl_5$、$HfCl_4$、$TaCl_5$、H_2、HCl、N_2、CH_3CN、Ar、H_2的各气体),通过CVD法进行。

[0138] 以上的说明包括以下附记的特征。

[0139] (附记1)

[0140] 一种表面包覆切削工具,具有基体和在该基体的表面上的包覆层,其特征在于,

[0141] 所述包覆层具有复合碳氮化物层,

[0142] 所述复合碳氮化物层的平均厚度为1.0μm以上且20.0μm以下,

[0143] 在将该复合碳氮化物层的金属成分的含有原子比的合计设为1时,分别以金属成分的含有原子比a_1、a_2、a_3、a_4含有金属成分Ti、V、Zr、Nb,

[0144] 在将该复合碳氮化物层的非金属成分的含有原子比的合计设为1时,分别以非金属成分的含有原子比b_1、b_2含有非金属成分C、N,

[0145] 所述复合碳氮化物层进一步含有不可避免的杂质,

[0146] 所述a_1、a_2、a_3、a_4、b_1、b_2为如下:

[0147] $0.01 \leq a_1 \leq 0.60$

[0148] $0.01 \leq a_2 \leq 0.60$

[0149] $0.01 \leq a_3 \leq 0.60$

[0150] $0.01 \leq a_4 \leq 0.60$

[0151] $0.20 \leq b_1 \leq 0.80$

[0152] $0.20 \leq b_2 \leq 0.80$,

[0153] 在设为n=4、m=2时,由式1(式1中的ln为自然对数)表示的S_{config}为0.80R(R为气体常数)以上,

[0154] 所述复合碳氮化物层包括具有NaCl型面心立方结构的晶粒,

[0155] $$S_{config} = -\frac{R}{2}\left[\sum_{i=1}^{n} a_i ln(a_i) + \sum_{j=1}^{m} b_j ln(b_j)\right] \quad (式1)。$$

[0156] (附记2)

[0157] 根据附记1所述的表面包覆切削工具,其特征在于,

[0158] 所述复合碳氮化物层进一步含有Hf和Ta中的至少一种作为所述金属成分,Hf和Ta的原子比分别为a_5、a_6,

[0159] 所述a_5、a_6为如下:

[0160] $a_5 < 0.01$

[0161] $a_6 < 0.01$,

[0162] 在设为n=6、m=2时,由式1表示的S_{config}(其中,当a_i(i=5或6)为零(不含有)时,$a_i ln(a_i) = 0$)为0.80R以上。

[0163] (附记3)

[0164] 根据附记1或2所述的表面包覆切削工具,其特征在于,所述复合碳氮化物层包括0.50原子%以下的Cl。

[0165] (附记4)

[0166] 根据附记1～3中任一项所述的表面包覆切削工具,其特征在于,在所述基体与所述复合碳氮化物层之间具有下部层,所述下部层由Ti的氮化物层、碳化物层和碳氮化物层中的一层以上的Ti化合物层构成,该下部层的合计平均厚度为0.1～20.0μm。

[0167] (附记5)

[0168] 根据附记1～4中任一项所述的表面包覆切削工具,其特征在于,在所述复合碳氮化物层的上部具有上部层,所述上部层由Ti的氮化物层、碳化物层、碳氮化物层和氧化物层中的一种以上的Ti化合物层构成,该上部层的合计平均厚度为0.1～25.0μm。

[0169] 实施例

[0170] 下面,列举实施例进行说明。本发明并不限定于实施例。即,虽然列举使用WC基硬质合金作为基体的刀片切削工具,但基体的材质只要是前述材料即可,其形状也可以如前述那样为整体工具等其他形状。

[0171] <第一实施方式的实施例>

[0172] 1、基体的制造

[0173] 作为原料粉末,准备WC粉末、TiC粉末、ZrC粉末、TaC粉末、NbC粉末、Cr_3C_2粉末、TiN粉末和Co粉末,将这些原料粉末按照表1所示的配合组成进行配合,进一步加入蜡并在丙酮中用球磨机湿式混合24小时,在减压干燥后,以98MPa的压力压制成型为规定形状的压坯。

[0174] 然后,将该压坯进行真空烧结,在烧结后,对切削刃部实施R为0.05mm的球磨加工,分别制造出具有三菱综合材料公司制CNMG120408-MA的刀片形状的WC基硬质合金制的基体A～C。

[0175] 2、成膜

[0176] 在基体A～C的表面,使用CVD装置进行(TiVZrNb)(CN)层的成膜,得到表5所示的实施例1～10。成膜条件虽然如表2所示,但大致如下。

[0177] 反应气体组成(气体成分的含量为容量%):

[0178] $TiCl_4$:0.02～0.10%

[0179] $ZrCl_4$:0.10～0.50%

[0180] VCl_4:0.02～0.10%

[0181] $NbCl_5$:0.02～0.10%

[0182] CH_3CN:0.10～0.50%

[0183] HCl:0.10～0.50%

[0184] N_2:0.0～12.0%

[0185] Ar:10.0～50.0%

[0186] H_2:剩余

[0187] 反应气氛压力:4.5～12.0kPa

[0188] 反应气氛温度:800～950℃

[0189] 此外,关于实施例3～10,根据表3所示的条件进行表4所示的下部层和/或上部层的成膜。

[0190] 为了比较,根据表2所示的成膜条件,在基体A～C的表面进行(TiVZrNb)(CN)层的成膜,得到表5所示的比较例1～10。

[0191] 关于比较例的制造工序,原料气体的组成与实施例不同。

[0192] 此外,关于比较例3～10,根据表3所示的条件进行表4所示的下部层和/或上部层的成膜。

[0193] 进一步地,为了与现有技术进行对比,根据表3所示的条件,在基体A、C的表面进行TiCN层和表4所示的下部层、下部层及上部层的成膜,制作表5所示的现有例1～2。

[0194] 关于前述实施例1～10、比较例1～10以及现有例1～2,使用前述的方法,测定各层的平均厚度、各元素含量、氯含量、是否具有NaCl型面心立方结构。

[0195] 将这些结果汇总到表5中。

[0196] [表1]

[0197]

类别		配合组成(质量%)							
		Co	TiC	ZrC	TaC	NbC	Cr_3C_2	TiN	WC
基体	A	6.1	0.0	1.5	0.5	2.8	0.1	1.5	剩余
	B	7.2	2.5	0.0	3.2	0.4	0.0	1.1	剩余
	C	5.5	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	剩余

[0198] [表2]

[0199]

成膜工序类别	形成记号	(TiVZrNb)(CN)层的形成										
		反应气体组成(容量%)									反应气氛	
		$TiCl_4$	VCl_4	$ZrCl_4$	$NbCl_5$	CH_3CN	HCl	N_2	Ar	H_2	压力(kPa)	温度(℃)
实施例工序	A	0.10	0.10	0.10	0.10	0.30	0.30	0.0	35.0	剩余	4.5	900
	B	0.05	0.05	0.30	0.05	0.30	0.50	5.0	50.0	剩余	12.0	800
	C	0.02	0.05	0.30	0.02	0.50	0.30	0.0	10.0	剩余	7.0	950
	D	0.05	0.07	0.50	0.07	0.10	0.10	12.0	35.0	剩余	7.0	900
	E	0.07	0.10	0.50	0.05	0.10	0.30	0.0	25.0	剩余	4.5	950
	F	0.05	0.07	0.30	0.05	0.30	0.50	0.0	25.0	剩余	4.5	900
	G	0.10	0.07	0.20	0.05	0.30	0.30	2.0	25.0	剩余	7.0	900
	H	0.07	0.02	0.30	0.07	0.30	0.50	5.0	35.0	剩余	12.0	950
	I	0.07	0.05	0.10	0.10	0.30	0.10	12.0	50.0	剩余	4.5	800
	J	0.05	0.05	0.20	0.07	0.30	0.50	2.0	10.0	剩余	7.0	950
比较例工序	A'	0.07	0.01	0.70	0.20	0.30	0.50	12.0	50.0	剩余	4.5	950
	B'	0.01	0.07	0.05	0.25	0.30	0.10	2.0	35.0	剩余	7.0	900
	C'	0.03	0.01	0.60	0.01	0.30	0.50	2.0	35.0	剩余	4.5	800
	D'	0.01	0.01	0.03	0.07	0.30	0.30	0.0	35.0	剩余	12.0	950
	E'	0.28	0.02	0.10	0.25	0.30	0.30	0.0	10.0	剩余	7.0	950
	F'	0.01	0.20	0.80	0.01	0.30	0.50	12.0	25.0	剩余	12.0	950
	G'	0.30	0.02	0.50	0.02	0.50	0.10	5.0	25.0	剩余	7.0	800
	H'	0.10	0.30	0.05	0.01	0.30	0.30	0.0	50.0	剩余	4.5	900
	I'	0.05	0.25	0.10	0.02	0.10	0.30	0.0	25.0	剩余	7.0	900
	J'	0.02	0.02	0.10	0.15	0.10	0.50	5.0	10.0	剩余	4.5	900

[0200] [表3]

[0201]

包覆层的构成层		形成条件(反应气氛的压力表示为kPa，温度表示为℃)		
类别		反应气体组成(容量%)	反应气氛	
			压力	温度
Ti化合物层	TiN	$TiCl_4$:4.2%, N_2:30%, H_2:剩余	7.0	900
	TiCN	$TiCl_4$:2%, CH_3CN:0.7%, N_2:10%, H_2:剩余	7.0	900
	TiCNO	$TiCl_4$:2%, CH_3CN:0.7%, CO:1%, N_2:10%, H_2:剩余	7.0	1000
Al_2O_3层	Al_2O_3	$AlCl_3$:2.2%, CO_2:5.5%, HCl:2.2%, H_2S:0.2%, H_2:剩余	7.0	1000

[0202] [表4]

[0203]

类别		基体记号	包覆层 (下段的数值表示该层的平均厚度(μm))			
			下部层		上部层	
			第一层	第二层	第一层	第二层
实施例和比较例	3	C	TiN (0.3)	-	-	-
	4	A	TiN (0.1)	-	TiCNO (0.8)	Al_2O_3 (3.2)
	5	B	TiN (0.3)	TiCN (2.2)	TiCNO (0.3)	Al_2O_3 (8.1)
	6	C	TiN (1.5)	TiCN (3.7)	-	-
	7	A	-	-	Al_2O_3 (6.3)	-
	8	B	TiN (1.0)	TiCN (3.2)	TiCNO (0.2)	Al_2O_3 (4.2)
	9	C	TiN (0.4)	TiCN (2.0)	Al_2O_3 (3.4)	—
	10	A	TiN (0.3)	TiCN (3.8)	TiCNO (0.2)	Al_2O_3 (5.7)
现有例	1	C	TiN (0.2)	-	-	-
	2	A	TiN (0.2)	-	TiCNO (0.6)	Al_2O_3 (3.5)

[0204] [表5]

[0205]

类别		基体	形成记号	含量						S_{config}/R	Cl含量(原子%)	平均厚度(μm)
				a_1	a_2	a_3	a_4	b_1	b_2			
实施例	1	A	A	0.29	0.05	0.31	0.35	0.59	0.41	0.96	0.02	5.5
	2	B	B	0.19	0.25	0.14	0.42	0.41	0.59	0.99	0.05	7.1
	3	C	C	0.10	0.38	0.27	0.25	0.51	0.49	1.00	0.06	4.1
	4	A	D	0.15	0.30	0.20	0.35	0.20	0.80	0.92	0.02	7.3
	5	B	E	0.18	0.23	0.23	0.36	0.59	0.41	1.01	0.36	3.2
	6	C	F	0.17	0.22	0.30	0.31	0.65	0.35	1.00	**	10.4
	7	A	G	0.38	0.13	0.22	0.27	0.30	0.70	0.97	0.30	8.5
	8	B	H	0.29	0.23	0.07	0.41	0.33	0.67	0.94	0.06	1.0
	9	C	I	0.27	0.02	0.20	0.51	0.20	0.80	0.80	**	20.0
	10	A	J	0.19	0.18	0.18	0.45	0.35	0.65	0.97	0.04	6.5
比较例	1	A	A'	0.14	0.29	0.02	0.55	0.10	0.90	0.68	0.22	5.4
	2	B	B'	0.01	0.02	0.19	0.78	0.52	0.48	0.66	0.03	6.7
	3	C	C'	0.16	0.66	0.01	0.17	0.38	0.62	0.79	0.08	4.6
	4	A	D'	0.08	0.01	0.09	0.82	0.48	0.52	0.66	**	7.0
	5	B	E'	0.46	0.03	0.01	0.50	0.50	0.50	0.77	**	2.8
	6	C	F'	0.01	0.33	0.59	0.07	0.39	0.61	0.79	0.05	10.5
	7	A	G'	0.67	0.19	0.01	0.13	0.45	0.55	0.79	0.46	7.6
	8	B	H'	0.20	0.01	0.76	0.03	0.66	0.34	0.66	0.03	1.2
	9	C	I'	0.11	0.01	0.70	0.18	0.59	0.41	0.76	0.04	19.6
	10	A	J'	0.09	0.09	0.06	0.76	0.37	0.63	0.73	0.11	6.2
现有例	1	C	I'	1.00	0.00	0.00	0.00	0.62	0.38	0.33*	0.04	4.9
	2	A	J'	1.00	0.00	0.00	0.00	0.63	0.37	0.33*	0.04	7.6

[0206] 在表5中,由于现有例1～2不包含V、Zr、Nb,因此S_{config}是由$-R/2[b_1\ln(b_1)+b_2\ln(b_2)]$算出的结果。

[0207] 由于“**”是分析装置的定量精度以下的含量,因此表示通过仅对氯进行单元素检测的分析,确认了氯的特性X射线光谱的峰,并且确认了含有微量的氯。

[0208] 另外,确认了实施例、比较例和现有例中的任一例实质上都具有NaCl型面心立方结构的晶粒。

[0209] 接着,关于实施例1～10、比较例1～10和现有例1～2,均用固定夹具螺纹紧固到工具钢制车刀的前端部的状态下,实施合金钢SCM440的等间隔带有两个槽的中空圆棒的湿式端面切削加工试验,测定切削刃的后刀面磨损宽度。

[0210] 由于该切削试验为后刀面磨损容易进展的加工,并且包括断续加工,因此刀尖容易崩刀。因此,由于该切削试验为要求耐磨损性和耐崩刀性这两者的加工,从而适合于硬度和韧性的评价。

[0211] 切削试验

[0212] 工件:JIS·SCM440

[0213] 等间隔带有两个槽(宽20mm)的中空圆棒

[0214] (外径Φ180、内径Φ50)

[0215] 切削速度:250m/分钟

[0216] 切削深度:1.5mm

[0217] 进给量:0.4mm/rev.

[0218] 切削次数:20道次

[0219] 在表6中示出切削试验的结果。另外,关于比较例1～10和现有例1～2,由于崩刀或后刀面磨损(寿命判定基准:后刀面磨损宽度0.4mm)的原因,在切削次数达到20道次之前达到寿命,因此示出达到该寿命的切削道次数。

[0220] [表6]

[0221]

类别		后刀面磨损宽度(mm)	类别		达到寿命的切削道次数	类别		达到寿命的切削道次数
实施例	1	0.16	比较例	1	15	现有例	1	8
	2	0.27		2	14		2	9
	3	0.17		3	9			
	4	0.18		4	5			
	5	0.21		5	16			
	6	0.16		6	8			
	7	0.25		7	10			
	8	0.26		8	18			
	9	0.23		9	16			
	10	0.27		10	10			

[0222] 由表6所示的结果可知,实施例1～10的磨损量都少,不产生崩刀,硬度和韧性均会提高,长期发挥优异的切削性能。

[0223] 与此相对,比较例1～10和现有例1～2的磨损量都多,或者产生崩刀,在短时间内达到使用寿命。

[0224] <第二实施方式的实施例>

[0225] 1、基体的制造

[0226] 分别制造出具有与第一实施方式相同的三菱综合材料公司制CNMG120408-MA的刀片形状的WC基硬质合金制的基体A～C。

[0227] 2、成膜

[0228] 在基体A～C的表面,使用CVD装置进行(TiVZrNbHfTa)(CN)层的成膜,得到表9所示的实施例11～15。成膜条件虽然如表7所示,但大致如下。

[0229] 反应气体组成(气体成分的含量为容量%):

[0230] $TiCl_4$:0.02～0.10%

[0231] VCl_4:0.02～0.10%

[0232] $ZrCl_4$:0.10～0.50%

[0233] $NbCl_5$:0.02～0.10%

[0234] *$HfCl_4$:0.00～0.02%

[0235] *$TaCl_5$:0.00～0.01%

[0236] CH_3CN:0.10～0.50%

[0237] HCl:0.10～0.50%

[0238] N_2:0.0～12.0%

[0239] Ar:10.0～50.0%

[0240] H_2:剩余

[0241] *$HfCl_4$、*$TaCl_5$根据(TiVZrNbHfTa)(CN)层的组成进行选择。

[0242] 反应气氛压力:4.5～12.0kPa

[0243] 反应气氛温度:800～950℃

[0244] 此外,关于实施例13～15,根据表3所示的条件进行表8所示的下部层和/或上部层的成膜。

[0245] 为了比较,根据表7所示的成膜条件,在基体A～C的表面进行(TiVZrNbHfTa)(CN)层的成膜,得到表9所示的比较例11～15。

[0246] 在比较例的制造工序中,原料气体的组成与实施例不同。

[0247] 此外,关于比较例13～15,根据表3所示的条件进行表8所示的下部层和/或上部层的成膜。

[0248] 对于前述实施例11～15及比较例11～15,使用前述的方法测定各层的平均厚度、各元素含量、氯含量、是否具有NaCl型面心立方结构。将这些结果汇总到在表9中。

[0249] [表7]

[0250]

成膜工序类别	形成记号	(TiVZrNbHfTa)(CN)层的形成												
		反应气体组成(容量%)											反应气氛	
		$TiCl_4$	VCl_4	$ZrCl_4$	$NbCl_5$	$HfCl_4$	$TaCl_5$	CH_3CN	HCl	N_2	Ar	H_2	压力(kPa)	温度(℃)
实施例工序	K	0.07	0.02	0.30	0.07	0.01	0.01	0.30	0.50	5.0	35.0	剩余	12.0	950
	L	0.05	0.05	0.30	0.05	0.02	0.00	0.30	0.50	5.0	50.0	剩余	12.0	800
	M	0.07	0.05	0.10	0.10	0.00	0.01	0.30	0.10	12.0	50.0	剩余	4.5	800
	N	0.10	0.10	0.50	0.05	0.01	0.00	0.10	0.30	0.0	25.0	剩余	4.5	950
	O	0.02	0.05	0.30	0.02	0.00	0.01	0.50	0.30	0.0	10.0	剩余	7.0	950
比较例工序	K'	0.10	0.30	0.05	0.01	0.01	0.01	0.30	0.30	0.0	50.0	剩余	4.5	900
	L'	0.01	0.07	0.05	0.25	0.02	0.00	0.30	0.10	2.0	35.0	剩余	7.0	900
	M'	0.05	0.25	0.10	0.02	0.00	0.01	0.10	0.30	0.0	25.0	剩余	7.0	900
	N'	0.28	0.02	0.10	0.25	0.01	0.00	0.30	0.30	0.0	10.0	剩余	7.0	950
	O'	0.03	0.01	0.60	0.01	0.00	0.01	0.30	0.50	2.0	35.0	剩余	4.5	800

[0251] [表8]

[0252]

类别		基体记号	包覆层 (下段的数值表示该层的平均厚度(μm))			
			下部层		上部层	
			第一层	第二层	第一层	第二层
实施例和比较例	13	C	TiN (0.5)	-	-	-
	14	A	TiN (1.0)	TiCN (3.5)	TiCNO (0.4)	Al_2O_3 (4.5)
	15	B	TiN (0.3)	-	TiCNO (0.5)	Al_2O_3 (3.0)

[0253] [表9]

[0254]

类别		基体	形成记号	含量								S_{config}/R	Cl含量(原子%)	平均厚度(μm)
				a_1	a_2	a_3	a_4	a_5	a_6	b_1	b_2			
实施例	11	A	K	0.292	0.231	0.076	0.394	0.003	0.004	0.32	0.68	0.96	0.09	3.8
	12	B	L	0.197	0.242	0.135	0.421	0.005	0.000	0.44	0.56	1.01	0.06	6.7
	13	C	M	0.270	0.021	0.211	0.494	0.000	0.004	0.22	0.78	0.83	**	12.4
	14	A	N	0.223	0.228	0.235	0.312	0.002	0.000	0.55	0.45	1.04	0.27	5.7
	15	B	O	0.103	0.384	0.261	0.244	0.000	0.008	0.49	0.51	1.01	0.08	4.5
比较例	11	A	K'	0.203	0.010	0.758	0.022	0.002	0.005	0.63	0.37	0.68	0.07	4.1
	12	B	L'	0.012	0.024	0.188	0.772	0.004	0.000	0.55	0.45	0.68	0.05	6.9
	13	C	M'	0.113	0.012	0.689	0.181	0.000	0.005	0.62	0.38	0.78	0.03	13.1
	14	A	N'	0.468	0.028	0.011	0.491	0.002	0.000	0.48	0.52	0.78	**	5.1
	15	B	O'	0.160	0.671	0.019	0.141	0.000	0.009	0.33	0.67	0.79	0.09	4.8

[0255] 在表9中,“**”表示由于为分析装置的定量精度以下的含量,因此通过仅对氯进行单元素检测的分析,确认了氯的特性X射线光谱的峰,并且确认了含有微量的氯。

[0256] 另外,确认了所有的实施例、比较例和现有例中的任一种都具有NaCl型面心立方结构的晶粒。

[0257] 接着,对于实施例11～15及比较例11～15,均用固定夹具螺纹紧固到工具钢制车刀的前端部的状态下,实施合金钢SCM440的等间隔带有两个槽的中空圆棒的湿式端面切削加工试验,测定切削刃的后刀面磨损宽度。

[0258] 由于该切削试验为后刀面磨损容易进展的加工,并且包括断续加工,因此刀尖容易崩刀。因此,由于该切削试验为要求耐磨损性和耐崩刀性这两者的加工,从而适合于硬度和韧性的评价。

[0259] 切削试验

[0260] 工件:JIS·SCM440

[0261] 等间隔有两个槽(宽20mm)的中空圆棒

[0262] (外径Φ180、内径Φ50)

[0263] 切削速度:250m/分钟

[0264] 切削深度:1.5mm

[0265] 进给量:0.4mm/rev.

[0266] 切削次数:20道次

[0267] 在表10中示出切削试验的结果。另外,关于比较例11～15,由于崩刀或后刀面磨损(寿命判定基准:后刀面磨损宽度0.4mm)的原因,在切削次数达到20道次之前达到寿命,因此示出达到该寿命的切削道次数。

[0268] [表10]

[0269]

类别		后刀面磨损宽度(mm)	类别		达到寿命的切削道次数
实施例	11	0.22	比较例	11	18
	12	0.23		12	17
	13	0.21		13	17
	14	0.23		14	16
	15	0.18		15	8

[0270] 由表10所示的结果可知,实施例11～15的磨损量都少,不产生崩刀,硬度和韧性均会提高,长期发挥优异的切削性能。

[0271] 与此相对,比较例11～15的磨损量都多,或者产生崩刀,在短时间内达到使用寿命。

[0272] 前述公开的实施方式在所有方面只是示例性的,而不是限制性的。本发明的范围是由权利要求书表现,而不是由前述的实施方式表现,旨在包括与权利要求书等同的意义及范围内的所有变更。

[0273] 附图标记说明

[0274] 1Ti原子

[0275] 2 阴离子位点(N原子)

[0276] 3 阴离子位点(C原子)

[0277] 4 阳离子位点(Ti、V、Zr和Nb中的任一原子或Ti、V、Zr、Nb、Hf和Ta(Hf、Ta根据组成来选择)中的任一原子)

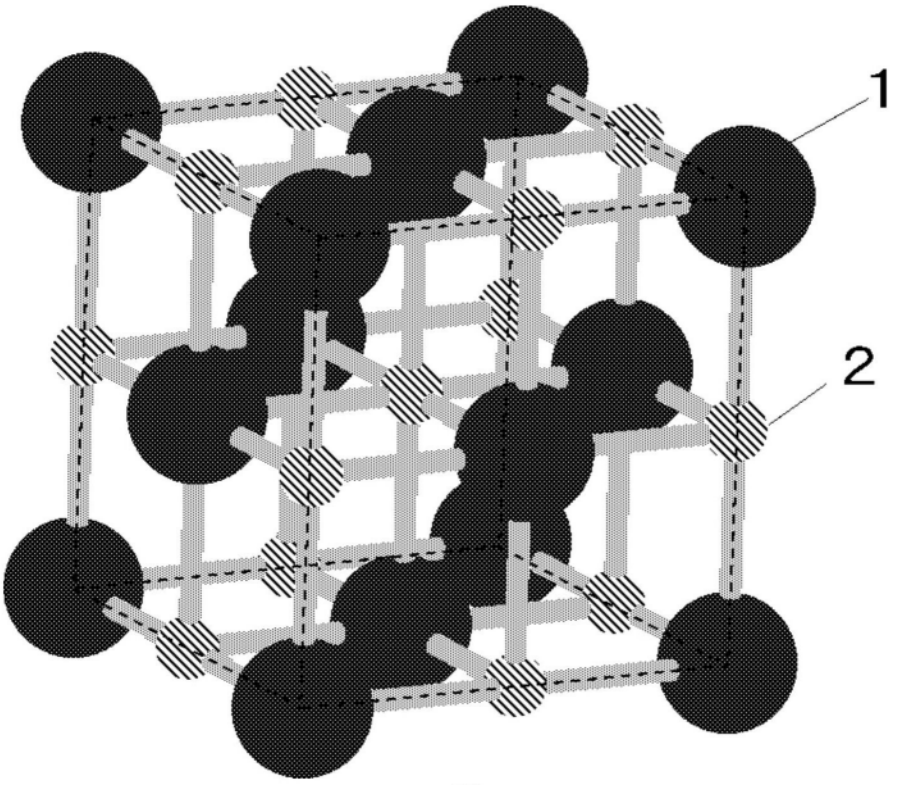


图1

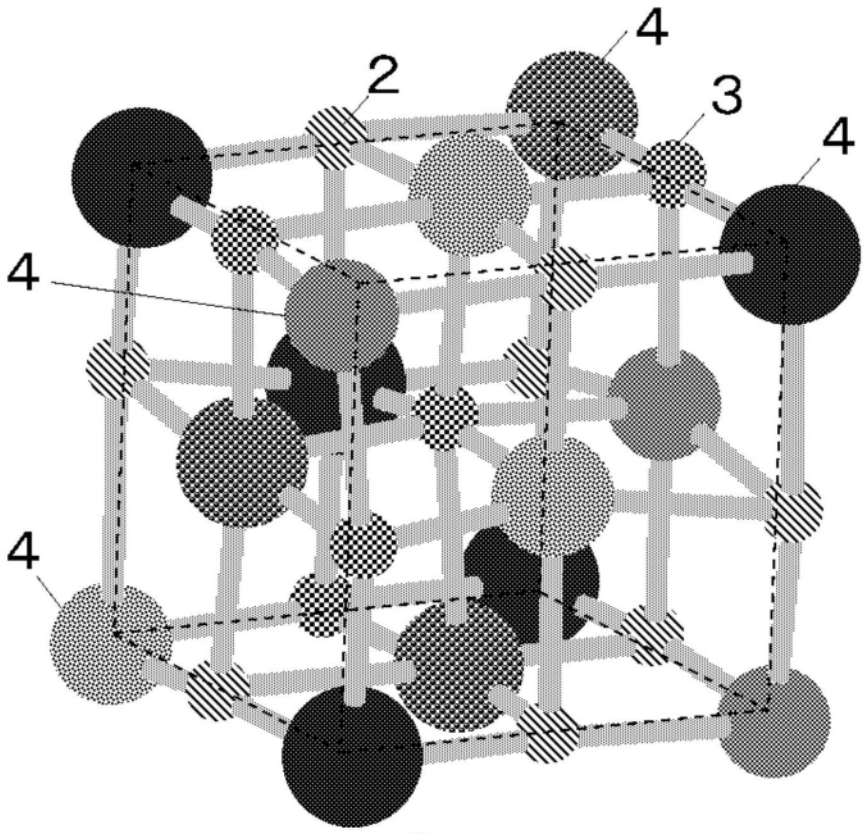


图2