

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号

特許第7101178号

(P7101178)

(45)発行日 令和4年7月14日(2022.7.14)

(24)登録日 令和4年7月6日(2022.7.6)

(51)国際特許分類

F I

B 2 3 B 27/14 (2006.01)

B 2 3 B

27/14

A

C 2 3 C 16/34 (2006.01)

C 2 3 C

16/34

C 2 3 C 16/36 (2006.01)

C 2 3 C

16/36

C 2 3 C 16/40 (2006.01)

C 2 3 C

16/40

請求項の数 14 (全15頁)

(21)出願番号 特願2019-539918(P2019-539918)

(86)(22)出願日 平成30年1月26日(2018.1.26)

(65)公表番号 特表2020-506811(P2020-506811
A)

(43)公表日 令和2年3月5日(2020.3.5)

(86)国際出願番号 PCT/EP2018/051950

(87)国際公開番号 WO2018/138255

(87)国際公開日 平成30年8月2日(2018.8.2)

審査請求日 令和2年11月26日(2020.11.26)

(31)優先権主張番号 17153338.3

(32)優先日 平成29年1月26日(2017.1.26)

(33)優先権主張国・地域又は機関
欧州特許庁(EP)

(73)特許権者 506297474

ヴァルター アーゲー

ドイツ連邦共和国 デー・7 2 0 7 2 テ

ューピンゲン デーレンディンガー シュ

トラーセ 5 3

(74)代理人 110002077

園田・小林特許業務法人

(72)発明者 シュティーンズ, デイルク

ドイツ国 7 2 0 7 6 テューピンゲン,

ハインブーヘンヴェーク 1 2

(72)発明者 マンス, トルステン

ドイツ国 7 2 0 7 4 テューピンゲン,

ヘルヴィッヒヴェーク 2

審査官 荻野 豪治

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 コーティング付き切削工具

(57)【特許請求の範囲】

【請求項 1】

基材及びコーティングを含むコーティング付き切削工具であって、コーティングが、厚さ
4 ~ 14 μm の $\text{Ti}_1\text{-xAl}_x\text{N}$ (ここで、0.06 x 0.09) の内層、0.0
5 ~ 1 μm の TiCN の中間層、及び 1 ~ 9 μm の $\text{-Al}_2\text{O}_3$ の少なくとも 1 つの外
層を含み、

前記 $\text{-Al}_2\text{O}_3$ 層が、CuK 線及びシータ - 2 シータスキャンを使用して測定した
場合に X 線回折パターンを示し、テクスチャー係数 $TC(hkl)$ が Harris 式

$$TC(hkl) = \frac{I(hkl)}{I_0(hkl)} \left[\frac{1}{n} \sum_{i=0}^n \frac{I(hkl)}{I_0(hkl)} \right]^{-1}$$

[式中、使用される (hkl) 反射は $(0\ 2\ 4)$ 、 $(1\ 1\ 6)$ 、 $(3\ 0\ 0)$ 、及
び $(0\ 0\ 12)$ であり、

$I(hkl)$ = (hkl) 反射の測定される強度 (ピーク強度)、

$I_0(hkl)$ = ICDD の PDF カード No. 00-042-1468 による標準強度、

n = 計算に使用される反射の数である]

にしたがって定義され、

$3 < TC(0\ 0\ 12) < 4$ であることを特徴とする、コーティング付き切削工具。

【請求項 2】

TiCN の中間層の厚さが $0.05 \sim 0.3 \mu\text{m}$ であることを特徴とする。請求項 1 に記載の工具。

【請求項 3】

TiCN の中間層の $TC(111)$ が 3 超であることを特徴とし、テクスチャー係数 $TC(111)$ が

$$TC(111) = \frac{I(111)}{I_0(111)} \left[\frac{1}{n} \sum_{n=1}^n \frac{I(hkl)}{I_0(hkl)} \right]^{-1}$$

10

[式中、

- $I(hkl)$ は X 線回折により測定される回折反射の強度であり、
- $I_0(hkl)$ は pdf カード 00 - 042 - 1489 による回折反射の標準強度であり、
- n は計算に使用される反射の数であり、
- $TC(111)$ の計算において、反射 (111) 、 (200) 、 (220) 、及び (311) が使用される]

の通りに定義される、請求項 1 又は 2 に記載の工具。

【請求項 4】

20

- Al₂O₃ 層における全粒界長さに対する 3 粒界長さが 30 % 超であることを特徴とする、請求項 1 から 3 の何れか一項に記載の工具。

【請求項 5】

Ti_{1-x}Al_xN 層が少なくとも 90 vol - %、好ましくは少なくとも 95 vol - %、特に好ましくは約 98 vol - % の面心立方 (fcc) 結晶構造を有することを特徴とする、請求項 1 から 4 の何れか一項に記載の工具。

【請求項 6】

Ti_{1-x}Al_xN 層が円柱状の微細構造を有することを特徴とする、請求項 1 から 5 の何れか一項に記載の工具。

【請求項 7】

30

Ti_{1-y}Al_yN の析出物が Ti_{1-x}Al_xN 結晶子の粒界に存在し、前記析出物が内部の結晶子よりも高い Al 含量を有し、六方晶構造 (hcp) を有する AlN を含み、 $y > x$ であることを特徴とする、請求項 1 から 6 の何れか一項に記載の工具。

【請求項 8】

Ti_{1-x}Al_xN 層が、テクスチャー係数 $TC(111) > 3$ 、好ましくは > 3.5 によって特徴づけられる、結晶面 $\{111\}$ に対する結晶成長の好ましい配向を有することを特徴とし、テクスチャー係数 $TC(111)$ が

$$TC(111) = \frac{I(111)}{I_0(111)} \left[\frac{1}{n} \sum_{n=1}^n \frac{I(hkl)}{I_0(hkl)} \right]^{-1}$$

40

[式中、

- $I(hkl)$ は X 線回折により測定される回折反射の強度であり、
- $I_0(hkl)$ は pdf カード 00 - 046 - 1200 による回折反射の標準強度であり、
- n は計算に使用される反射の数であり、
- $TC(111)$ の計算において、反射 (111) 、 (200) 、 (220) 、及び (311) が使用される]

の通りに定義される、請求項 1 から 7 の何れか一項に記載の工具。

50

【請求項 9】

TiCN層がTi_{1-x}Al_xN層とエピタキシャルの関係にあることを特徴とする、請求項 1 から 8 の何れか一項に記載の工具。

【請求項 10】

TiCN層の厚さが0.1～0.3 μm、好ましくは0.1～0.2 μmであることを特徴とする、請求項 1 から 9 の何れか一項に記載の工具。

【請求項 11】

TiCN層のTiCN結晶粒の平均アスペクト比が1以下であることを特徴とする、請求項 1 から 10 の何れか一項に記載の工具。

【請求項 12】

Al₂O₃層の厚さt () に対するTi_{1-x}Al_xN層のコーティング厚さt (Ti_{1-x}Al_xN) の関係が、2:1～3:1のt (Ti_{1-x}Al_xN):t () であることを特徴とする、請求項 1 から 11 の何れか一項に記載の工具。

【請求項 13】

TiNの最内層の厚さが0.1～2 μmであることを特徴とする、請求項 1 から 12 の何れか一項に記載の工具。

【請求項 14】

基材が超硬合金の基材であることを特徴とする、請求項 1 から 13 の何れか一項に記載の工具。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、超硬合金、サーメット、セラミック、鋼、立方晶窒化ホウ素、又は高速度鋼の基体と、CVD法により成膜され厚さが5 μm～24 μmの範囲である単層又は多層の摩耗保護コーティングとを有する工具であって、摩耗保護コーティングが、4 μm～14 μmの範囲の厚さ及び90 vol-%超の面心立方(fcc)結晶構造を有するTi_{1-x}Al_xN(式中、0.40 ≤ x ≤ 0.95)層を少なくとも含む、工具に関する。本発明は、本発明の工具の製造方法にさらに関する。

【背景技術】

【0002】

穿孔、ミリング、及び旋削などの金属切削作業用の切削工具は、典型的には非常に摩耗しやすく熱を発生する作業で利用されるので、耐摩耗性及び耐酸化性が高い必要がある。コーティング付き切削工具は当技術分野において知られており、硬質材料層はPVD及び/又はCVDによって付着させてもよい。

【0003】

米国特許第8389134号はAl₂O₃外層及びTi_{1-x}Al_xN内層を含むCVDコーティング付き切削工具を開示している。

【発明の概要】

【0004】

本発明の目的は、先行技術と比較してドライ加工において並びに冷却材の使用下において耐摩耗性及び耐クラック性が改善された、鋼又は鋳造材料のチップ形成金属加工用の被覆工具を提供することである。別の目的は、鋼の旋削に適したコーティング付き切削工具を提供することである。

【図面の簡単な説明】

【0005】

【図1】試料A1(本発明)のスルーカットの走査電子顕微鏡(SEM)像の図である。

【図2】試料A1(本発明)のスルーカットの走査電子顕微鏡(SEM)像の図である。

【発明を実施するための形態】

【0006】

本発明は、基材及びコーティングを含むコーティング付き切削工具であって、コーティン

10

20

30

40

50

グが、厚さ4～14 μmのTi_{1-x}Al_xNの内層、0.05～1 μmのTiCNの中間層、及び少なくとも1つの1～9 μmの-Al₂O₃の外層を含み、前記-Al₂O₃層がCuK線及びシータ-2シータスキャンを使用して測定した場合にX線回折パターンを示し、テクスチャー係数TC(hkl)がHarris式

$$TC(hkl) = \frac{I(hkl)}{I_0(hkl)} \left[\frac{1}{n} \sum_{i=0}^n \frac{I(hkl)}{I_0(hkl)} \right]^{-1}$$

[式中、使用される(hkl)反射は(0 2 4)、(1 1 6)、(3 0 0)、及び(0 0 12)であり、I(hkl) = (hkl)反射の測定される強度(ピーク強度)、I₀(hkl) = ICDDのPDFカードNo. 00-042-1468による標準強度、n = 計算に使用される反射の数である]

にしたがって定義され、3 < TC(0 0 12) < 4である、コーティング付き切削工具に関する。

【0007】

切削工具はチップ金属切削用の工具であり、例えばドリル、ミル、又は、穿孔、ミリング、若しくは旋削用インサートであってもよい。切削工具は、好ましくは旋削用、好ましくは鋼の旋削用のインサートである。

【0008】

本発明の切削工具上の耐摩耗性コーティングは、耐摩耗性が高いTi_{1-x}Al_xN層及び非常に耐クレータ摩耗性の-Al₂O₃層を含む。これらの2つの層は切削工具のコーティングの耐摩耗性に最も寄与する層である。コーティングは、例えば層の接着性を改善するため及び/又はコーティング付き切削工具の外観を改善するためのさらなる層を含んでいてもよい。そのようなさらなる層は、例えばTiN、TiCN、TiAlN、TiCO、TiCNO、AlTiCNO、AlTiCOなどであってもよい。

【0009】

TiCNの中間層は比較的薄く、わずか0.05～1 μmである。このTiCN層の目的は、次に続く耐摩耗性の-Al₂O₃層のための良好な接着性及び適切な出発層を提供することである。本発明の一実施態様において、TiCNの中間層の厚さは0.05～0.3 μmである。TiCN層は典型的には、-Al₂O₃層及び/又はTi_{1-x}Al_xN層と比較して非常に薄い。

【0010】

本発明の一実施態様において、TiCNの中間層のTC(111)は3超であり、ここでテクスチャー係数TC(111)は以下

$$TC(111) = \frac{I(111)}{I_0(111)} \left[\frac{1}{n} \sum_{n=1}^n \frac{I(hkl)}{I_0(hkl)} \right]^{-1}$$

[式中、I(hkl)はX線回折により測定される回折反射の強度であり、I₀(hkl)はpdfカード00-042-1489による回折反射の標準強度であり、nは計算に使用される反射の数である]

の通りに定義され、TC(111)の計算において、反射(111)、(200)、(220)、及び(311)が使用される。

【0011】

TiCN中間層は好ましくはTi_{1-x}Al_xN層とエピタキシャルの関係にある、すなわち界面での再核形成の代わりに結晶粒がこれらの層全体を通して同じ配向で成長し続ける。これは接着性が高いことだけでなく高い度合いの配向が認められることから好ましい。高い度合いの配向、すなわち高いTC値は、高い耐摩耗性をもたらすという点で有利

10

20

30

40

50

である。

【 0 0 1 2 】

本発明の一実施態様において、 $-Al_2O_3$ 層における全粒界長さに対する α 粒界長さは30%超である。粒界長さは $-Al_2O_3$ 層の研磨面上でEBSDにより測定される。研磨面は基材の表面に平行である。 α 粒界は $-Al_2O_3$ 層の高い耐摩耗性に寄与すると考えられる。一実施態様において、EBSD測定は $-Al_2O_3$ 層の厚さの30%～70%の残層厚で、好ましくは $-Al_2O_3$ 層厚さのおよそ中央で行われる。

【 0 0 1 3 】

本発明の一実施態様において、 $Ti_{1-x}Al_xN$ 層は少なくとも90vol-%、好ましくは少なくとも95vol-%、特に好ましくは約98vol-%の面心立方(fcc)結晶構造を有する。

10

【 0 0 1 4 】

本発明の一実施態様において、 $Ti_{1-x}Al_xN$ 層は円柱状の微細構造を有する。

【 0 0 1 5 】

本発明の一実施態様において、 $Ti_{1-y}Al_yN$ の析出物は $Ti_{1-x}Al_xN$ 結晶子の粒界に存在し、前記析出物は内部の結晶子よりも高いAl含量を有し、六方晶構造(hcp)を有するAlNを含み、 $y > x$ である。

【 0 0 1 6 】

本発明の一実施態様において、 $Ti_{1-x}Al_xN$ 層は0.60 x 0.90の化学量論係数を有する。

20

【 0 0 1 7 】

本発明の一実施態様において、 $Ti_{1-x}Al_xN$ 層はテクスチャー係数 $TC(111) > 3$ 、好ましくは > 3.5 によって特徴づけられる、結晶面 $\{111\}$ に対する結晶成長の好ましい配向を有し、テクスチャー係数 $TC(111)$ は以下：

$$TC(111) = \frac{I(111)}{I_0(111)} \left[\frac{1}{n} \sum_{n=1}^n \frac{I(hkl)}{I_0(hkl)} \right]^{-1}$$

[式中、

30

- $I(hkl)$ はX線回折により測定される回折反射の強度であり、
- $I_0(hkl)$ はpdfカード00-046-1200による回折反射の標準強度であり、
- n は計算に使用される反射の数である]

の通りに定義され、

- $TC(111)$ の計算において、反射 (111) 、 (200) 、 (220) 、及び (311) が使用される。

【 0 0 1 8 】

本発明の一実施態様において、 $TiCN$ 層の厚さは0.1～0.3 μm 、好ましくは0.1～0.2 μm である。

40

【 0 0 1 9 】

本発明の一実施態様において、 $TiCN$ 層の $TiCN$ 結晶粒の平均アスペクト比は1以下であり、アスペクト比は高さ(すなわち層厚さ)対幅の比と定義される。

【 0 0 2 0 】

本発明の一実施態様において、 $-Al_2O_3$ 層の厚さ $t(\quad)$ に対する $Ti_{1-x}Al_xN$ 層の厚さ $t(Ti_{1-x}Al_xN)$ は、2:1～3:1の $t(Ti_{1-x}Al_xN) : t(\quad)$ である。これらの厚さの関係は耐摩耗性の向上において有利であることを示している。

【 0 0 2 1 】

本発明の一実施態様において、コーティングは、好ましくは0.1～2 μm 、好ましくは

50

0.2 ~ 1 μm 、又は0.2 ~ 0.5 μm の厚さを有するTiNの最内層を含む。この最内層は基材上に直接成膜される。この最内層は好ましくは $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ 層と直接接触している。

【0022】

本発明の一実施態様において、コーティングは $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ とTiCNの間にTiNの中間層を含む。この中間TiN層の厚さは好ましくは0.05 ~ 0.1 μm である。この中間TiN層は好ましくは $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ 層と直接接触している。この中間TiN層は好ましくはTiCN層と直接接触している。

【0023】

基材は超硬合金、サーメット、鋼、セラミック、立方晶窒化ホウ素、又は高速度鋼でできていてもよい。本発明の一実施態様において基材は超硬合金のものである。超硬合金は好ましくはバインダー相含量が4 ~ 9 wt %である。超硬合金は好ましくは80 ~ 90 wt %のWCを含む。超硬合金は好ましくはバインダー相中にCoを含む。

10

【実施例】

【0024】

成膜方法

本発明の実施例において、切削インサートの形状CNMA120408を有する超硬合金の基材を使用した。超硬合金の組成は、86.1 wt %のWC、5.5 wt %のCo、8.0 wt %の(NbC、TaC、及びTiC)、及び0.4 wt %の他の炭化物であった。基材はバインダー相が豊富な約20 μm の表面ゾーンを有する。

20

【0025】

反応器高さが1250 mm、反応器直径が325 mm、充填の容量が40リットルであるBernex BPX325S型のCVDコーティングチャンバー中で、基材をCVDによりコーティングした。

【0026】

本発明及び参照による実施例のコーティングは、以下の表1a、1b、2a、及び2bに示すような本明細書に記載される装置及びプロセス条件を使用して得られた。しかし、CVDコーティングを生成させるためのプロセス条件は使用する装置によってある程度変動してもよいことが当技術分野において良く知られている。したがって、本発明のコーティング特性を実現するのに使用される成膜条件及び/又は装置を変更することは当業者の権限内である。

30

【0027】

試料A1（本発明）：

基材の表面から始まって以下の層：0.25 μm のTiN、9.0 μm の $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ 、0.075 μm のTiN、0.3 μm のTiCN、3.2 μm の $-\text{Al}_2\text{O}_3$ のコーティングを基材に成膜した。成膜条件を表1a1及び1b1に示す。

【0028】

ベースのTiN層を基材上に850 の温度で成膜した。反応ガスは TiCl_4 、 N_2 、 H_2 を含む。

【0029】

$\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ 層を725 の温度で成膜した。反応ガスは TiCl_4 、 AlCl_3 、 NH_3 、 H_2 を含む。

40

【0030】

次いで中間TiN層を $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ 層の上に直接725 の温度で成膜する。反応ガスは TiCl_4 、 NH_3 、 H_2 を含む。

【0031】

次いでTiCN層を中間TiN層の上に直接850 の温度で成膜する。反応ガスは TiCl_4 、 CH_3CN 、 N_2 、 H_2 を含む。

【0032】

接着層として、CO、 CO_2 、及び H_2 を使用した酸化工程でTiCN層を酸化させた。

50

【 0 0 3 3 】

次いで - Al_2O_3 層を接着層の上に 850 の温度で成膜する。反応ガスは AlCl_3 、 CO_2 、 H_2 、 HCl 、 H_2S 、 CO を含む。 - Al_2O_3 層の成膜は 2 つの成膜工程において行われ、第 1 の工程では核形成層を成長させ、第 2 の工程では - Al_2O_3 層を所望の厚さまで成長させる。

表 1 a 1. 試料 A 1 における成膜中のプロセスパラメーター

層	温度 [°C]	圧力 [mbar]	時間 [分]
TiN	850	150	60
$\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$	725	8	90
TiN	725	8	3
TiCN	850	75	5
酸化	850	75	5
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	850	75	20
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	850	75	210

10

表 1 b 1. 試料 A 1 における成膜中の反応ガス

層	TiCl_4	N_2	H_2	CH_3CN	NH_3	AlCl_3	CO_2	CO	H_2S	HCl
	[vol%]									
TiN	1.03	44.0	55.0	0	0	0	0	0	0	0
$\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$	0.019	0	99.4	0	0.41	0.17	0	0	0	0
TiN	0.15	0	99.1	0	0.72	0	0	0	0	0
TiCN	1.60	9.8	88.2	0.42	0	0	0	0	0	0
酸化	0	0	87.7	0	0	0	8.8	3.5	0	0
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	0	0	93.5	0	0	1.47	2.06	0	1.47	1.47
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	0	0	93.1	0	0	1.12	2.68	0.40	1.34	1.34

20

30

【 0 0 3 4 】

試料 A 2 (本発明) :

基材の表面から始まって以下の層 : 0.5 μm の TiN、4.7 μm の $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ 、0.25 μm の TiN、0.6 μm の TiCN、3.0 μm の - Al_2O_3 のコーティングを基材に成膜した。成膜条件を表 1 a 2 及び 1 b 2 に示す。

40

【 0 0 3 5 】

ベースの TiN 層を基材上に 850 の温度で成膜した。反応ガスは TiCl_4 、 N_2 、 H_2 を含む。

【 0 0 3 6 】

$\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ 層を 700 の温度で成膜した。反応ガスは TiCl_4 、 AlCl_3 、 NH_3 、 H_2 を含む。

【 0 0 3 7 】

次いで中間 TiN 層を $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ 層の上に直接 700 の温度で成膜する。反応ガスは TiCl_4 、 NH_3 、 H_2 を含む。

【 0 0 3 8 】

50

次いでTiCN層を中間TiN層の上に直接850 の温度で成膜する。反応ガスはTiCl₄、CH₃CN、N₂、H₂を含む。

【0039】

接着層として、CO、CO₂、及びH₂を使用した酸化工程でTiCN層を酸化させた。

【0040】

次いで - Al₂O₃層を接着層の上に850 の温度で成膜する。反応ガスはAlCl₃、CO₂、H₂、HCl、H₂S、COを含む。 - Al₂O₃層の成膜は2つの成膜工程において行われ、第1の工程では核形成層を成長させ、第2の工程では - Al₂O₃層を所望の厚さまで成長させる。

表1a2. 試料A2における成膜中のプロセスパラメーター

層	温度 [°C]	圧力 [mbar]	時間 [分]
TiN	850	150	90
Ti _{1-x} Al _x N	700	7	75
TiN	700	7	10
TiCN	850	75	10
酸化	850	75	5
α-Al ₂ O ₃	850	75	30
α-Al ₂ O ₃	850	100	240

表1b2. 試料A2における成膜中の反応ガス

層	TiCl ₄	N ₂	H ₂	CH ₃ CN	NH ₃	AlCl ₃	CO ₂	CO	H ₂ S	HCl
	[vol%]									
TiN	1.03	44.0	55.0	0	0	0	0	0	0	0
Ti _{1-x} Al _x N	0.019	0	99.5	0	0.35	0.17	0	0	0	0
TiN	0.20	0	98.8	0	1.0	0	0	0	0	0
TiCN	1.60	9.8	88.2	0.42	0	0	0	0	0	0
酸化	0	0	87.7	0	0	0	8.8	3.5	0	0
α-Al ₂ O ₃	0	0	93.5	0	0	1.47	2.06	0	1.47	1.47
α-Al ₂ O ₃	0	0	93.1	0	0	1.12	2.68	0.40	1.34	1.34

【0041】

試料B1（参照）：

基材の表面から始まって以下の層：0.4 μmのTiN、7.8 μmのTiCN、1.3 μmのTiAlCN、3.4 μmの - Al₂O₃のコーティングを超合金基材に成膜した。TiCN及び - Al₂O₃層の成膜は何れも2つの成膜工程において行われ、第1の工程では核形成層を成長させ、第2の工程では層を所望の厚さまで成長させる。成膜条件を表2a1及び2b1に示す。

10

20

30

40

50

表 2 a 1. 試料 B 1 における成膜中のプロセスパラメーター

層	温度 [°C]	圧力 [m b a r]	時間 [分]
TiN	920	160	45
TiCN	900	60	44
TiCN	900	90	110
TiAlCN	1010	120	35
酸化	1010	65	5
α -Al ₂ O ₃	1015	65	30
α -Al ₂ O ₃	1015	65	180

10

表 2 b 1. 試料 B 1 における成膜中の反応ガス

層	TiCl ₄	N ₂	H ₂	CH ₃ CN	AlCl ₃	CO ₂	CO	H ₂ S	HCl	CH ₄
	[vol%]									
TiN	1.08	39.1	59.8	0	0	0	0	0	0	0
TiCN	2.68	41.4	55.2	0.68	0	0	0	0	0	0
TiCN	1.65	12.8	85.5	0.55	0	0	0	0	0	0
TiAlCN	0.84	2.76	91.8	0	0.74	0	1.11	0	0	2.76
酸化	0	0	98.5	0	0	0.71	0.79	0	0	0
α -Al ₂ O ₃	0	0	90.9	0	2.57	2.97	1.58	0	1.98	0
α -Al ₂ O ₃	0	0	91.0	0	2.38	3.97	0	0.32	2.38	0

20

30

【 0 0 4 2 】

試料 B 2 (参照) :

基材の表面から始まって以下の層 : 0 . 3 μ m の T i N 、 4 . 6 μ m の T i C N 、 < 0 . 1 μ m の T i A l C N O 、 2 . 4 μ m の α -A l ₂ O ₃ のコーティングを超合金基材に成膜した。成膜条件を表 2 a 2 及び 2 b 2 に示す。

40

50

表 2 a 2. 試料 B 2 における成膜中のプロセスパラメーター

層	温度 [°C]	圧力 [m b a r]	時間 [分]
TiN	800	600	90
TiCN	800	80	120
TiAlCNO	800	70	20
酸化	800	75	4
α -Al ₂ O ₃	800	55	30
α -Al ₂ O ₃	800	200	240

10

表 2 b 2. 試料 B 2 における成膜中の反応ガス

層	TiCl ₄	N ₂	H ₂	CH ₃ CN	AlCl ₃	CO ₂	CO	H ₂ S	HCl	CH ₄
	[vol%]									
TiN	1.80	29.5	68.7	0	0	0	0	0	0	0
TiCN	2.63	32.2	64.4	0.83	0	0	0	0	0	0
TiAlCNO	2.59	26.4	64.5	0.57	0.66	0	3.97	0	1.32	0
酸化	0	31.8	57.1	0	0	3.17	7.94	0	0	0
α -Al ₂ O ₃	0	14.6	80.7	0	1.17	2.05	0	0	1.46	0
α -Al ₂ O ₃	0	0	95.7	0	1.02	2.16	0	0.38	0.76	0

20

30

【 0 0 4 3 】

断面 S E M 顕微鏡写真をコーティングから作成し、試料 A 1 の断面を図 1 及び 2 に示す。試料 A 1 及び試料 A 2 の T i _{1 - x} A l _x N 層は T i _{0 . 1 5} A l _{0 . 8 5} N 層、すなわち x = 0 . 8 5 である。

【 0 0 4 4 】

コーティングの分析及び結果

コーティングを X 線回折測定において分析した。

【 0 0 4 5 】

G E S e n s i n g a n d I n s p e c t i o n T e c h n o l o g i e s の X R D 3 0 0 3 P T S 回折計において C u K 線を使用して X 線回折測定を行った。X 線管を 4 0 k V 及び 4 0 m A において点焦点で作動させた。固定サイズの測定アパーチャーを有するポリキャピラリーコリメーティングレンズを使用した平行ビーム光学系を第 1 の面において使用し、それにより、試料の照射される面積は、試料のコーティング面上の X 線ビームがはみ出さないように定められた。第 2 の面において、0 . 4 ° の広がりを持つソーラスリット及び厚さ 2 5 μ m の N i K フィルターを使用した。薄膜補正及び吸収補正を行い、使用した線吸収係数は μ - A l ₂ O ₃ = 0 . 0 1 2 5 8 μ m - 1 及び μ T i C N = 0 . 0 8 0 4 8 μ m - 1 及び μ T i A l N = 0 . 0 2 9 7 9 μ m - 1 であった。上層の吸収を考慮し、補正した。

40

50

表 3. TC 値

$Ti_{1-x}Al_xN$ 層	TC(1 1 1)	TC(2 0 0)	TC(2 2 0)	TC(3 1 1)
試料 A 1	3.77	0.02	0.06	0.15
試料 A 2	3.04	0	0.07	0.89
TiCN層	TC(1 1 1)	TC(2 0 0)	TC(2 2 0)	TC(3 1 1)
試料 A 1	3.43	0.02	0.06	0.15
試料 A 2	3.51	0.19	0.10	0.20
試料 B 1	1.34	0.11	0.35	2.21
試料 B 2	2.63	0.12	0.62	0.63
$\alpha-Al_2O_3$ 層	TC(0 2 4)	TC(1 1 6)	TC(3 0 0)	TC(0 0 12)
試料 A 1	0.05	0.05	0	3.90
試料 A 2	0.01	0.04	0	3.95
試料 B 1	1.64	0.55	0.16	1.65
試料 B 2	0.01	0.01	0	3.98

【 0 0 4 6 】

さらに、コーティングのテクスチャー及び粒界方位を後方散乱電子回折 (EBSD) により分析した。この目的のために、平均粒径がそれぞれ $6\ \mu m$ 、 $3\ \mu m$ 、及び $1\ \mu m$ であるダイヤモンドのスラリーを続けて使用して、まずコーティング表面 (試料) を研磨した。次いで、平均粒径が $0.04\ \mu m$ であるコロイダルシリカを使用して試料を研磨した。最後の研磨工程は手作業で行い、試料の品質が EBSD マップを行うのに十分良好となるまで、すなわち 15 ~ 35 フレーム毎秒の典型的なスキャン速度で平均信頼性指数 (CI) > 0.2 において EBSD パターンのインデックス作成を実現するようになるまで、研磨時間を段階的に増やした。正確な調製条件は個々の試料及び装置に依存することになり、当業者によって容易に決定できる。研磨表面が滑らかであり元のコーティング表面と平行であることを確実にするように注意した。最後に、試料を EBSD 試験の前に超音波洗浄した。

【 0 0 4 7 】

すくい面上の平面表面を研磨に使用し、インサートの切削端から $250\ \mu m$ 未満の距離で EBSD 測定を行った。超合金基材が粗いので、上記の実施例によるコーティングの下側の TiCN 又は $Ti_{1-x}Al_xN$ 層の領域も露出した。8 × 8 以下のピニング及び 15 ~ 35 フレーム毎秒の典型的なスキャン速度を使用して、 $60\ \mu m$ のアパーチャー、15 kV の加速電圧、高電流モード、及び 6 mm ~ 15 mm の作動距離を使用した Zeiss Supra 40 VP 電界放出型走査電子顕微鏡において、EDAX システム (Digiview IV カメラ) により EBSD マップを取得した。上側の $\alpha-Al_2O_3$ 層、TiCN 層、又は $Ti_{1-x}Al_xN$ 層の EBSD 測定の領域は、原子番号コントラストによる SEM での表面の検査によって選択された。マップのサイズは少なくとも $10 \times 10\ \mu m$ 、ステップのサイズは $0.04\ \mu m$ 以下であった。そのため上側の $\alpha-Al_2O_3$ 層の測定は、成長厚さの 30 % ~ 70 % の残層厚さで行った。これは、研磨及び EBSD 測定後に、集束イオンビーム (FIB) を使用して EBSD マップが取得された領域を通る断面を調製し、EBSD マップの幅にわたって均等に分布した 5 箇所を超える厚さ測定の平均を取ることににより、チェックされた。電子回折パターンの情報深さは層厚さと比

較して浅い（およそ数十ナノメートル）。試料B 1及びB 2のTiCN層の測定深さは、TiCNと γ -Al₂O₃の界面の0.5～1μm下であった。試料A 2については、厚さ0.6μmのTiCN層のEBSDマップを取得及び処理することができた。このようにして得られたテクスチャーの情報は、TiCN層厚さにわたるおよそその平均を表す。試料A 2のTiCN層のテクスチャーは下にあるTi_{1-x}Al_xN層とのエピタキシーによって得られるため、TiCN層には顕著なテクスチャーの勾配はない。テクスチャー及びエピタキシャル関係は断面におけるEBDS分析によりチェックした。試料A 1については、TiCN層のEBSDマップは厚さが薄すぎたため取得できなかった。この場合も、EBSD断面分析によって及び表3-1に示されるXRDの結果によって示されるように、TiCN層のテクスチャー及び粒界方位は下にあるTi_{1-x}Al_xN層によって規定される。

10

【0048】

データ取得及び分析については、EDAX社のソフトウェアパッケージOIM Data Collection 7.3.1及びOIM Analysis 7.3.1をそれぞれ使用した。データから、配向分布関数を計算し、001逆極点図としてプロットして、優先結晶方位を評価した。試料A 1、A 2、及びB 2の γ -Al₂O₃層は強い{0001}の繊維テクスチャーを有していたが、一方試料B 1は逆極点図において{0001}及び{01-12}付近で強度の最大値を示す弱い二峰性のテクスチャーを有していた。本発明によるコーティングのTiCN層は強い{111}テクスチャーを有していたが、一方比較用試料のTiCN層は{211}テクスチャーを有していた。繊維テクスチャーの強度及び鮮明さは、優先結晶方位の方向で現れる001逆極点図における最大強度によって特徴づけられる。

20

【0049】

粒界方位の評価において、N粒界を特定した。ブランドン基準($\cos^2\theta - 0.5$ 、ここで $\theta_0 = 15^\circ$)を使用して、理論値からの実験値の許容されるずれを計算した(D. Brandon, Acta metall. 14 (1966) 1479～1484頁)。層中の3粒界の量は、 γ -Al₂O₃層について3/N(N-49)の割合として計算された。 γ -Al₂O₃についての計算に使用されるN(N-49)粒界は、H. Grimmer, Acta Crystallographica A (1989)、A 45、505～523頁に示される、菱面体晶格子材料の一般的な格子回転に相当する。さらに、3粒界の量は、全粒界長さに対する3粒界長さの割合として計算された。

30

【0050】

本発明及び本明細書における定義において、ODFの計算及びテクスチャーの計算、並びに型粒界の計算のための値は、EBSDデータに基づいており、インデックス作成及び配向データを変化させるノイズ除去又は他のクリーンアップの手順は行わない。本明細書で記載されるように、十分な滑らかさを有するように試料調製を行うことに注意すべきである。

【0051】

EBSD測定の結果を表4に示す。本発明によるコーティングにおいて、 γ -Al₂O₃層は全粒界長さに対する3粒界の割合が大幅に高いことに注目すべきである。

40

表 4 : EBSDデータ

試料	層	テクスチャー	001逆極点図における最大強度 [倍数の平均]	$\Sigma 3/\Sigma N$ [%]	$\Sigma 3$ / 全粒界長さ [%]
A1	α -Al ₂ O ₃	001	28.0	98	37
	TiCN	111	測定不能	測定不能	測定不能
A2	α -Al ₂ O ₃	001	35.0	97	41
	TiCN	111	6.53	12	3
B1	α -Al ₂ O ₃	001	2.4	78	9
	TiCN	211	2.60	49	20
B2	α -Al ₂ O ₃	001	30.8	91	14
	TiCN	211	4.51	51	22

10

20

【 0 0 5 2 】

摩耗試験

形状 C N M A 1 2 0 4 0 8 の超硬合金インサートを上記で開示されるようにコーティングした。5 6 N i C r M o 鋼に対する旋回試験において冷却液を使用せずにインサートを試験した。以下の切削パラメーターを使用した：

切削速度、 v_c : 1 5 0 m / m i n

送り、 f : 0 . 3 2 m m

切削の深さ、 a_p : 2 . 5 m m

【 0 0 5 3 】

試料 A 1 及び B 1 を長手方向の旋削において試験した。全く同一の切削端を 3 分間作動させ、取り出して L O M において分析し、再び取り付け、再び 3 分間作動させた。1 2 分の合計切削時間に到達するように、これを 4 回繰り返した。2 回の繰り返しの平均としての切削端の逃げ面摩耗 ($V B_{max}$) を表 5 に示す。

30

表 5

工具	逃げ面摩耗、 $V B_{max}$ [mm]
A 1 (本発明)	0.16
B 1 (参照)	0.25

40

【 0 0 5 4 】

本発明は様々な例示的な実施態様に関して説明されているが、本発明は開示される例示的な実施態様に限定されず、反対に、添付の特許請求の範囲で様々な修正物及び等価の改変物を対象とすることを意図していることを理解するべきである。さらに、本発明の任意の開示される形態又は実施態様は、任意の他の開示される若しくは記載される若しくは提案される形態又は実施態様に、設計選択の一般的な事柄として組み込まれてもよいことを認識すべきである。したがって、本明細書に添付される特許請求の範囲によって示されるようにのみ限定されることを意図している。

50

【図面】

【図 1】

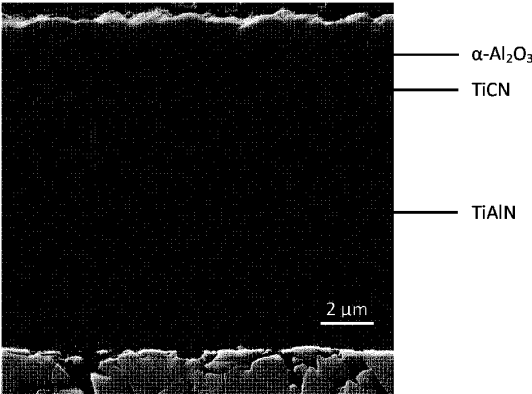


Fig. 1

【図 2】

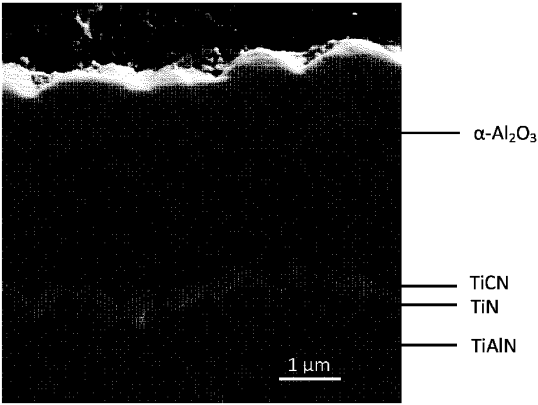


Fig. 2

10

20

30

40

50

フロントページの続き

(56)参考文献 国際公開第 2 0 1 5 / 1 1 4 0 4 9 (W O , A 1)
特表 2 0 1 1 - 5 1 6 7 2 2 (J P , A)
特表 2 0 1 4 - 5 3 0 1 1 2 (J P , A)
国際公開第 2 0 1 6 / 0 4 5 9 3 7 (W O , A 1)
特開 2 0 1 6 - 0 0 5 8 6 2 (J P , A)
特開 2 0 1 6 - 0 6 8 2 5 2 (J P , A)
特開 2 0 1 2 - 0 0 1 7 4 4 (J P , A)
国際公開第 2 0 1 5 / 1 1 3 8 6 6 (W O , A 1)
国際公開第 2 0 0 6 / 1 1 2 2 2 1 (W O , A 1)
特開 2 0 1 6 - 1 5 5 2 0 0 (J P , A)
特開 2 0 0 9 - 0 9 0 4 6 1 (J P , A)
特表 2 0 0 8 - 5 4 5 0 6 3 (J P , A)
特開 2 0 1 6 - 0 0 3 3 6 8 (J P , A)
特開 2 0 0 1 - 2 7 7 0 0 6 (J P , A)

(58)調査した分野 (Int.Cl. , D B 名)
B 2 3 B 2 7 / 1 4
B 2 3 B 5 1 / 0 0
B 2 3 C 5 / 1 6 - 5 / 2 4
B 2 3 P 1 5 / 2 8
B 2 3 F 2 1 / 1 6 - 2 1 / 1 8
B 2 3 F 2 1 / 2 8
B 2 3 D 4 3 / 0 0 - 4 3 / 0 8
C 2 3 C 1 4 / 0 0 - 1 6 / 5 6