(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6459073号

(P6459073)

(45) 発行日 平成31年1月30日(2019.1.30)

(24) 登録日 平成31年1月11日 (2019.1.11)

(51) Int.Cl.	FI		
B23B 27/14	(2006.01) B 2 3 B	27/14	А
B23C 5/16	(2006.01) B23C	5/16	
B23B 51/00	(2006.01) B23B	51/00	J
B23F 21/00	(2006.01) B23F	21/00	
B23G 5/06	(2006.01) B23G	5/06	С
			請求項の数 6 (全 30 頁) 最終頁に続く
(21) 出願番号	特願2016-223220 (P2016-223220)	(73)特許権者	503212652
(22) 出願日	平成28年11月16日 (2016.11.16)		住友電工ハードメタル株式会社
(62) 分割の表示	特願2016-557353 (P2016-557353)		兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号
	の分割	(74) 代理人	110001195
原出願日	平成28年6月21日 (2016.6.21)		特許業務法人深見特許事務所
(65) 公開番号	特開2017-71054 (P2017-71054A)	(72)発明者	金岡秀明
(43) 公開日	平成29年4月13日 (2017.4.13)		北海道空知郡奈井江町字奈井江776番地
審査請求日	平成30年2月20日 (2018.2.20)		住友電工ハードメタル株式会社内
(31) 優先権主張番号	PCT/JP2015/078838	(72)発明者	今村 晋也
(32) 優先日	平成27年10月9日 (2015.10.9)		北海道空知郡奈井江町字奈井江776番地
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		住友電工ハードメタル株式会社内
		(72)発明者	パサート アノンサック
			北海道空知郡奈井江町字奈井江776番地
			住友電工ハードメタル株式会社内
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】表面被覆切削工具の製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

•

基材と該基材上に形成された被膜とを備え、

前記被膜は、 - Al₂O₃層を含み、

 前記 - Al₂O₃層は、複数の - Al₂O₃の結晶粒とともに複数の - Al₂O₃の結 晶粒を含み、かつ配向性指数TC(hkl)においてTC(006)が5を超え、 前記被膜に対するX線回折の測定データから得られる前記 - Al₂O₃の結晶粒のピー クカウント数の合計(C)と、前記測定データから得られる前記 - Al₂O₃の結晶粒 のピークカウント数の合計(C)との和に対する前記Cの比率[C / (C + C)×100](%)は、0.05~7%であり、

10

<u>前記</u> - Al₂O₃層は、その表面部より内部方向へ向かって深さ1µm以内の領域を対象とした電子線後方散乱回折装置を用いた解析から得られる測定視野中のすべてのAl₂ O₃の結晶粒に占める前記 - Al₂O₃の結晶粒の面積比率Xが、0.1~20%であり

<u>前記</u> - Al₂O₃層は、その表面部より内部方向へ向かって深さ1µmを超える領域を 対象とした前記電子線後方散乱回折装置を用いた解析から得られる測定視野中のすべての Al₂O₃の結晶粒に占める前記 - Al₂O₃の結晶粒の面積比率Yが、前記面積比率Xよ りも小さい、表面被覆切削工具の製造方法であって、

前記被膜をCVD法により形成する工程を含む、表面被覆切削工具の製造方法。 【請求項2】 前記被膜をCVD法により形成する工程は、

- Al₂O₃の結晶粒の核生成を行なう工程と、

<u>前記 - Al₂O₃層を形成する工程と、を含み、</u>

<u>前記 - Al₂O₃の結晶粒の核生成を行なう工程および前記 - Al₂O₃層を形成する 工程において導入する原料ガスに含まれるCOの配合量を、1~5体積%とする、請求項</u> 1に記載の表面被覆切削工具の製造方法。

(2)

【請求項3】

<u>前記</u> - Al₂O₃の結晶粒の核生成を行なう工程は、前記原料ガスに含まれるCOの配 合量を、瞬間的に130~160%まで増加させる操作を含む、請求項2に記載の表面被 覆切削工具の製造方法。

【請求項4】

<u>前記原料ガスは、CO以外にAlCl₃、HCl、CO₂、O₂およびH₂を含み、</u> <u>前記AlCl₃は1.3~2.5体積%含まれ、前記HClは2.8~6体積%含まれ</u>、前記CO₂は0.4~3体積%含まれ、前記O₂は0.002~0.008体積%含まれ

【請求項5】

<u>前記</u> - A 1₂O₃層を形成する工程は、前記 - A 1₂O₃層を所望とする膜厚の50~ 90%まで成膜した時点で、前記原料ガスに含まれるCO₂の配合を中断し、その後、C O₂の配合量を元に戻して前記原料ガスの導入を再開する操作を含む、請求項2~請求項 4のいずれか1項に記載の表面被覆切削工具の製造方法。

【請求項6】

<u>前記</u> - Al₂O₃の結晶粒の核生成を行なう工程および前記 - Al₂O₃層を形成する 工程は、炉内温度を970~1020 とし、炉内圧力を70~110h Paとした条件 により行なわれる、請求項2~請求項5のいずれか1項に記載の表面被覆切削工具の製造 方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

[0001]

本発明は、表面被覆切削工具に関する。

【背景技術】

[0002]

従来から、基材上に被膜を形成した表面被覆切削工具が用いられている。最近、A1₂ O₃の結晶配向性を変化させることによって被膜の膜質改良を図るなど、表面被覆切削工 具の性能向上を図った様々な技術が提案されている。たとえば、特開2008-2466 64号公報(特許文献1)において、超硬合金を基材とする上に(006)集合組織を有 する - A1₂O₃層を備えた切削工具が提案されている。

【0003】

また、特開平11-335816号公報(特許文献2)において、超硬合金を基材とす る上に - Al₂O₃の粒子が混在する領域を有するAl₂O₃層を備えた切削工具が提案さ れている。

【先行技術文献】

【特許文献】

[0004]

【特許文献1】特開2008-246664号公報

【特許文献2】特開平11-335816号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

[0005]

しかしながら、上記特許文献1、2に記載の切削工具は、耐摩耗性を高めようとすれば 耐チッピング性が十分に高まらず、耐チッピング性を高めようとすれば耐摩耗性が十分に 50

10

20

高まらないといった課題があった。

【0006】

本発明は、上記実情に鑑みてなされ、優れた耐摩耗性と同時に優れた耐チッピング性を もつ被膜を形成することで、長寿命化が達成可能な表面被覆切削工具を提供することを目 的とする。

(3)

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 7 】

本発明の一態様に係る表面被覆切削工具は、基材と該基材上に形成された被膜とを備え 、該被膜は、 - Al₂O₃層を含み、該 - Al₂O₃層は、複数の - Al₂O₃の結晶粒 とともに複数の - Al₂O₃の結晶粒を含み、かつ配向性指数TC(hkl)においてT C(006)が5を超え、該被膜に対するX線回折の測定データから得られる該 - Al ₂O₃の結晶粒のピークカウント数の合計(C)と、該測定データから得られる該 - A l₂O₃の結晶粒のピークカウント数の合計(C)との和に対する該Cの比率[C / (C + C)×100](%)は、0.05~7%である。

【発明の効果】

 $\begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 8 \end{bmatrix}$

上記によれば、優れた耐摩耗性とともに優れた耐チッピング性を発揮し、長寿命化を達成することができる。

【図面の簡単な説明】

[0009]

20

10

【図1】図1は、本発明の一態様に係る表面被覆切削工具における被膜のX線回折(XRD)法によるXRDパターンの一例を示した図である。

【発明を実施するための形態】

[0010]

[本願発明の実施形態の説明]

本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討を重ねて本発明に到達した。 - A 1₂O₃の結晶粒の核生成時に多量のCOをパルス状に変動させながら導入することによっ て、 - A1₂O₃層中に - A1₂O₃の結晶粒を特定の比率で混在させた。これにより、 優れた耐摩耗性とともに優れた耐チッピング性を発揮することを見出した。

【0011】

最初に本発明の実施態様を列記して説明する。

[1]本発明の一態様に係る表面被覆切削工具は、基材と該基材上に形成された被膜と を備え、該被膜は、 - Al₂O₃層を含み、該 - Al₂O₃層は、複数の - Al₂O₃の 結晶粒とともに複数の - Al₂O₃の結晶粒を含み、かつ配向性指数 T C (h k l)にお いて T C (006)が5を超え、該被膜に対するX線回折の測定データから得られる該 - Al₂O₃の結晶粒のピークカウント数の合計(C)と、該測定データから得られる該 - Al₂O₃の結晶粒のピークカウント数の合計(C)との和に対する該Cの比率[C / (C + C) × 100](%)は、0.05~7%である。このような構成によ って表面被覆切削工具は、優れた耐摩耗性とともに優れた耐チッピング性を備えることが できる。

【0012】

[2]上記 - Al₂O₃層は、平均層厚が2~15µmであることが好ましい。これに より、耐摩耗性と耐チッピング性とを両立させることができる。

【0013】

[3]上記被膜は、その表面にTiの炭化物、窒化物または硼化物のいずれかを主成分とする最表面層が配置されることが好ましい。これにより、工具のコーナー識別が容易となる。

【0014】

[4]上記被膜は、上記 - Al₂O₃層と上記基材との間に中間層を有し、該中間層は 、針状のTiCNOまたは針状のTiBNを含み、かつ平均層厚が0.3~1µmであり

30

、該中間層の最大厚みと最小厚みとの差が0.3μm以上であることが好ましい。これに より、被膜中における - Al₂O₃層の密着性を向上させることができる。 【0015】

[5]上記 - Al₂O₃層は、その表面部より内部方向へ向かって深さ1µm以内の領 域を対象とした電子線後方散乱回折装置を用いた解析から得られる測定視野中のすべての Al₂O₃の結晶粒に占める上記 - Al₂O₃の結晶粒の面積比率Xが、0.1~20%で あることが好ましい。これにより優れた耐摩耗性、優れた耐チッピング性を維持しながら 、切削加工初期における被膜の亀裂発生を効果的に抑制することができる。

[6]上記 - Al₂O₃層は、その表面部より内部方向へ向かって深さ1µmを超える ¹⁰ 領域を対象とした電子線後方散乱回折装置を用いた解析から得られる測定視野中のすべて のAl₂O₃の結晶粒に占める上記 - Al₂O₃の結晶粒の面積比率Yが、上記面積比率X よりも小さいことが好ましい。これにより、優れた耐摩耗性、優れた耐チッピング性を維 持しながら、切削加工初期における被膜の亀裂発生をより効果的に抑制することができる

[0017]

[0016]

「本発明の実施形態の詳細]

以下、本発明の実施形態(以下「本実施形態」とも記す)についてさらに詳細に説明す る。

[0018]

<表面被覆切削工具>

本実施形態の表面被覆切削工具は、基材と該基材上に形成された被膜とを備える。被膜 は、基材の全面を被覆することが好ましい。しかしながら、基材の一部がこの被膜で被覆 されていなかったり被膜の構成が部分的に異なっていたりしていたとしても、本発明の範 囲を逸脱するものではない。

【0019】

【0020】 <基材>

本実施形態の表面被覆切削工具は、ドリル、エンドミル、ドリル用刃先交換型切削チッ プ、エンドミル用刃先交換型切削チップ、フライス加工用刃先交換型切削チップ、旋削加 工用刃先交換型切削チップ、メタルソー、歯切工具、リーマ、タップなどの切削工具とし て好適に使用することができる。

30

20

基材は、この種の基材として従来公知のものであればいずれも使用することができる。 たとえば、超硬合金(たとえば、WC基超硬合金、WCのほか、Coを含み、あるいはT i、Ta、Nbなどの炭窒化物を添加したものも含む)、サーメット(TiC、TiN、 TiCNなどを主成分とするもの)、高速度鋼、セラミックス(炭化チタン、炭化ケイ素 、窒化ケイ素、窒化アルミニウム、酸化アルミニウムなど)、立方晶型窒化ホウ素焼結体 、またはダイヤモンド焼結体のいずれかであることが好ましい。

[0021]

これらの各種基材の中でも超硬合金、特にWC基超硬合金、またはサーメット(特にT 40 iCN基サーメット)を選択することが好ましい。これらの基材は、特に高温における硬 度と強度のバランスに優れ、上記用途の表面被覆切削工具の基材として優れた特性を有し ている。

【 0 0 2 2 】

表面被覆切削工具が刃先交換型切削チップなどである場合、基材はチップブレーカーを 有するものも、有さないものも含まれる。また、刃先稜線部は、その形状がシャープエッ ジ(すくい面と逃げ面とが交差する稜)、ホーニング(シャープエッジに対してアールを 付与したもの)、ネガランド(面取りをしたもの)、ホーニングとネガランドを組み合わ せたものの中で、いずれのものも含まれる。

[0023]

< 被 膜 >

被膜は、Al₂O₃層を含む。たとえば被膜は、 - Al₂O₃層を1層以上含み、さらに 他の層を含んだ複数の層から構成することができる。

【0024】

上記他の層として、TiCNO層またはTiBN層、TiC層、TiN層、TiA1N 層、TiSiN層、AlCrN層、TiAlSiN層、TiAlNO層、AlCrSiC N層、TiCN層、TiSiC層、CrSiN層、AlTiSiCO層、TiSiCN層 などを例示することができる。ここで本明細書において上記のように化合物を化学式で表 わすとき、原子比を特に限定しない場合は従来公知のあらゆる原子比を含み、必ずしも化 学量論的範囲のものに限定されない。

【0025】

たとえば「TiAlN」と記載されている場合、TiAlNを構成する原子数の比はT i:Al:N=0.5:0.5:1に限られず、従来公知のあらゆる原子比が含まれる。 このことは、「TiAlN」以外の化合物の記載についても同様である。また、本実施形 態において、Ti、Al、Si、ZrまたはCrなどの金属元素と、N(窒素)、O(酸 素)またはC(炭素)などの非金属元素とは、必ずしも化学量論的な組成を構成している 必要がない。

[0026]

被膜は、平均層厚が3~35µm(3µm以上35µm以下、なお本願において数値範囲を「~」を用いて表わす場合、その範囲は上限および下限の数値を含むものとする)で ある。さらに被膜の平均層厚は、5~20µmであることが好適である。この平均層厚が 3µm未満であれば、耐摩耗性が不十分となる恐れがある。この平均層厚が35µmを超 えると、断続加工において被膜と基材との間に大きな応力が加わった際に、被膜の剥離ま たは破壊が高頻度に発生する恐れがある。

【0027】

< - A 1₂O₃層 >

- Al₂O₃層は、複数の - Al₂O₃(結晶構造が 型である酸化アルミニウム)の 結晶粒と複数の - Al₂O₃(結晶構造が 型である酸化アルミニウム)の結晶粒とを含 んでいる。すなわち、この層は、複数の - Al₂O₃の結晶粒を含んだ多結晶の - Al ₂O₃と、複数の - Al₂O₃の結晶粒を含んだ多結晶の - Al₂O₃とを含んでいる。通 常、 - Al₂O₃の結晶粒は、約0.1~2μm程度の大きさの粒径であり、 - Al₂ O₃の結晶粒は、約0.01~1μm程度の大きさの粒径である。

30

10

[0028]

< - Al₂O₃層のTC(006)>

- Al₂O₃層は、下記式(1)で示される配向性指数TC(hkl)においてTC(006)が5を超える。 【0029】

【数1】

$$TC(hkl) = \frac{I(hkl)}{I_0(hkl)} \left\{ \frac{1}{n} \sum_{l=1}^{n} \frac{I(hkl)}{I_0(hkl)} \right\}^{-1} \qquad \dots (1)$$

40

[0030]

式(1)中、I(hkl)は、(hkl)反射面のX線回折強度を示し、I₀(hkl)は、ICDDのPDFカード番号00-010-0173による標準強度を示す。また 式(1)中のnは、計算に用いた反射数を示し、本実施形態では8である。反射に用いた (hkl)面は、(012)、(104)、(110)、(006)、(113)、(0 24)、(116)および(300)である。 【0031】 ICDD(登録商標)とは、International Centre for D iffraction Data(国際回折データセンター)の略称である。また、PD F(登録商標)とは、Powder Diffraction Fileの略称である。 【0032】

(6)

なお、本実施形態の - Al₂O₃層のTC(006)は、下記式(2)で示すことができる。

【0033】

【数2】

$$TC(006) = \frac{I(006)}{I_0(006)} \left\{ \frac{1}{8} \sum_{l=1}^{8} \frac{I(hkl)}{I_0(hkl)} \right\}^{-1} \cdots (2)$$
¹⁰

【0034】

したがって、「配向性指数TC(hk1)においてTC(006)が5を超える」とは 、上記式(1)にTC(006)を代入してなる上記式(2)により求まる数値が5を超 えることを意味する。そして、TC(006)の値が5を超える - Al₂O₃層は、硬度 とヤング率が過酷な切削条件に伴う衝撃および振動に対し優位になるため、耐摩耗性の向 上に資することができる。

【0035】

上記TC(006)の値は、6を超えることが好ましく、より好ましくは7を超える。 TC(006)の値が大きいほど、耐摩耗性を効果的に向上させることができる。TC(006)の値の上限は制限されないが、計算に用いた反射面が8つであるから、8以下と すればよい。

【 0 0 3 6 】

以上のようなTC(hkl)の測定は、X線回折装置を用いた分析により可能となる。 TC(hkl)は、たとえば、リガク株式会社製SmartLab(登録商標)(スキャンスピード:21.7°/分、ステップ:0.01°、スキャン範囲:15~140°) を用いて以下のような条件で測定することができる。なお、本実施形態において、X線回 折装置を用いたTC(hkl)の測定の結果を「XRD結果」と称する。

【0037】 特性X線: Cu-K 管電圧: 45kV 管電流: 200mA フィルター: 多層ミラー

光学系: 集中法

X線回折法: -2 法。

【 0 0 3 8 】

X線回折装置を用いるに際して、表面被覆切削工具の逃げ面にX線を照射してもよく、 すくい面にX線を照射してもよい。しかしながら、通常、すくい面には凹凸が形成され、 40 これに対して逃げ面は平坦になっていることから、外乱因子を排除するため、X線を逃げ 面に照射することが好ましい。特に、刃先稜線部から2~4mm程度の範囲に広がる逃げ 面上の箇所にX線を照射すれば、結果の再現性が高くなるので好ましい。

【 0 0 3 9 】

< - A 1₂O₃の結晶粒の面積比率 >

本実施形態において、被膜に対する X線回折の測定データから得られる - Al₂O₃の 結晶粒のピークカウント数の合計(C)と、該測定データから得られる - Al₂O₃の 結晶粒のピークカウント数の合計(C)との和に対する Cの比率[C / (C + C)×100](%)は、0.05~7%である。

[0040]

20

10

20

30

40

 \cdots (3)

すなわち、被膜に対するX線回折の測定データを用いることにより、 - Al₂O₃層に 存在する - Al₂O₃の結晶粒が占める面積と - Al₂O₃の結晶粒が占める面積との合 計のうち、 - Al₂O₃の結晶粒が占める面積の割合(以下、「 - Al₂O₃の結晶粒の 面積比率」という)を、下記式(3)で規定することができる。そして、 - Al₂O₃の 結晶粒の面積比率は、下記式(3)から導かれ、0.05~7%の範囲となる。 【0041】

【数3】

$$\frac{C_{\kappa}}{C_{\alpha}+C_{\kappa}} \times 100$$

【0042】

式(3)中、C は、被膜に対するX線回折の測定データから得られた - Al₂O₃の 結晶粒のピークカウント数を示し、C は、被膜に対するX線回折の測定データから得ら れた - Al₂O₃の結晶粒のピークカウント数を示す。

【0043】

ピークカウント数は、X線回折装置を用いることで算出可能である。たとえば、上記の TC(hkl)の測定と同様に、リガク株式会社製SmartLab(登録商標)(スキ ャンスピード:21.7°/分、ステップ:0.01°、スキャン範囲:15~140°)を用いて算出可能である。そして、上記したTC(hkl)の測定と同条件で測定し、 得られた被膜に対するX線回折のデータに基づいてピークカウント数を算出することがで きる。ピークカウント数を算出するに際しても上記のTC(hkl)の測定と同様、表面 被覆切削工具の逃げ面にX線を照射してもよく、すくい面にX線を照射してもよい。 【0044】

図1は、X線回折(XRD)法によって測定された被膜のXRDパターンの一例である 。図1のXRDパターンから、 - Al₂O₃の結晶粒のピークは、横軸2 の0°側から 第1ピーク1、第2ピーク2、<u>第3ピーク</u>3、<u>第4ピーク</u>4、<u>第5ピーク</u>5、<u>第6ピーク</u> 6、第7ピーク7の合計7つ存在すると認められる。そして、これらのピークからC を 算出すると、63001となる。一方、 - Al₂O₃の結晶粒のピークは、図1において 矢印で指し示される1つのピークが存在する。そして、このピークからC を算出すると 、2624となる。

【0045】

この C および C の数値を上記(3)式に適用すれば、4%と算出される。すなわち、図1で例示された被膜は、上記(3)式に基づき、 - Al₂O₃の結晶粒が4%の面積 比率で - Al₂O₃層中に存在している、ということができる。

【0046】

上記比率[C / (C + C) × 1 0 0] (%)は、0.05~5%であることが好ましい。さらに好ましくは0.7~4.8%である。これにより、特に優れた耐チッピング性を得ることができる。この比率を0.05%未満とすれば、耐チッピング性が低下する恐れがある。この比率が7%を超えると、耐摩耗性に悪影響が及ぶ恐れがある。 【0047】

- Al₂O₃層は、平均層厚が1~15µmであることが望ましい。これにより、耐摩 耗性と耐チッピング性とを両立させることができる。さらに、平均層厚が2~15µmで あることがより望ましく、平均層厚は3~10µmであることが特に望ましい。この平均 層厚を1µm未満とすると摩耗が進みやすくなる恐れがある。この平均層厚が15µmを 超えると耐チッピング性が低下する恐れがある。

【0048】

< - A 1,03層の2つの領域における - A 1,03の結晶粒の面積比率>

本実施形態において - Al₂O₃層は、その表面部より内部方向へ向かって深さ1µm 以内の領域を対象とした電子線後方散乱回折(EBSD:Electron BackScatter Diffr 50 action)装置を用いた解析から得られる測定視野中のすべてのAl。O3の結晶粒に占める - Al₂O₃の結晶粒の面積比率 X が、0.1~20% であることが好ましい。また -A 1。O。層は、その表面部より内部方向へ向かって深さ1µmを超える領域を対象とした EBSD装置を用いた解析から得られる測定視野中のすべてのAl₂O₃の結晶粒に占める 該 - A 1 ₂O ₃の結晶粒の面積比率 Y が、上記面積比率 X よりも小さいことがさらに好ま しい。

[0049]

これにより - Al₂O₃層は、その表面部側において、すべてのAl₂O₃の結晶粒に占 める - Al₂O₃の結晶粒の割合が高まる。 - Al₂O₃の結晶粒は、 - Al₂O₃の結 晶粒よりも柔らかくしなやかであることが知られるため、 - Al,O,の結晶粒の割合が 高まることにより、切削工具に最も負荷がかかる切削加工の初期において被膜に亀裂が発 生することを効果的に抑制することができる。このように - Al,O,層は、その表面部 より内部方向へ向かって深さ1 μ m 以内の領域と、表面部より内部方向へ向かって深さ1 µmを超える領域の2つの領域からなる。

[0050]

上述したXRD装置は、 - Al₂O₃層を含む被膜を透過したX線を解析するため、 - A 1 ₂ O ₃ 層の全体を対象としたときの上記比率 [C / (C + C) × 1 0 0] (%)が得られることとなる。これに対しEBSD装置は、後述するように - Al₂O₃層を 含む断面に対して電子線を入射し、反射してくる後方散乱電子を解析するため、解析する 断面上の箇所を調整することなどにより、断面に現れている - Al₂Ο₃層の2つの領域 それぞれにおいて、測定視野中のすべてのA1。〇3の結晶粒に占める - А1。〇3の結晶 粒の比率(EBSDであるので面積比率として表される)が得られることになる。 [0051]

- A 1₂O₃層の表面部とは、被膜表面側に位置する - A 1₂O₃層の最上部 ここで、 であって、 - Al,O3層上に他の層が形成されている場合、該他の層と - Al,O3層 との界面をいい、 - A 1,0,層上に他の層が形成されていない場合、被膜の表面をいう 。また、面積比率Yを算出する領域となる - Al, O。層の表面部より内部方向へ向かっ て深さ1µmを超える領域の基材側の終端は、基材側に位置する - Al₂O₃層の最底部 であって、基材との間に他の層が形成されている場合、該他の層と - Al₂O₃層との界 面を指し、 - Al₂O₃層が直接基材と接している場合、基材と - Al₂O₃層との界面 を指す。

【0052】

本実施形態では、上述のように - Al₂O₃層の2つの領域における - Al₂O₃の結 晶粒の面積比率の測定に、EBSD装置を備えた電界放出型走査型電子顕微鏡(FE-S EM)を用いる。具体的には、少なくとも - Al, O3層を基材の表面の法線方向と平行 に切断し、これにより現れた断面を研磨した断面研磨面を測定面とし、この断面研磨面に 含まれる - Al,O3層における - Al,O3の結晶粒の面積比率を測定する。断面研磨 面は、上記断面を耐水研磨紙で研磨し、さらにアルゴンイオンを用いたイオンミーリング 処理を行なうことにより得ることができる。

[0053]

- A 1 2 O 3 の結晶粒の面積比率を測定する断面研磨面を準備するための研磨加工方法 は、次のとおりである。

[0054]

まず、 - Al₂O₃層を後述の製造方法に基づき形成する。この - Al₂O₃層に対し 、基材の表面の法線方向と平行な断面が得られるように切断する。その後、その切断面を 耐水研磨紙(研磨剤としてSiC砥粒研磨剤を含むもの)で研磨する。

[0055]

上記の切断は、たとえば - Al₂O₃層の表面(- Al₂O₃層上に他の層が形成され ている場合は被膜表面とする)を、十分に大きな保持用の平板上にワックスなどを用いて 密着固定した後、回転刃の切断機でその平板に対して垂直方向に切断する(該回転刃と該 10

20



平板とが可能な限り垂直となるように切断する)。基材の表面と - Al₂O₃層の表面(被膜表面)とは平行であると考えられるからである。この切断は、このような垂直方向に 対して行なわれる限り、 - Al₂O₃層の任意の部位で行なうことができ、これにより得 られた断面を以下のように研磨および平滑化することにより、断面研磨面を準備すること ができる。

【0056】

研磨は、上記耐水研磨紙#400、#800、#1500を順に用いて行なう(耐水研 磨紙の番号(#)は研磨剤の粒径の違いを意味し、数字が大きくなるほど研磨剤の粒径は 小さくなる)。

【0057】

10

引続き、上記耐水研磨紙により研磨した断面をArイオンによるイオンミーリング処理 によりさらに平滑化する。イオンミーリング処理の条件は、たとえば以下のとおりである

加速電圧: 6 k V

照射角度: 基材表面の法線方向から0°

照射時間: 6時間。

【0058】

その後、上記の平滑化された - Al₂O₃層の断面研磨面を、EBSD装置を備えたF E-SEMによって観察すればよい。この観察は、集束電子ビームを各ピクセル上へ個別 に配置し、順にEBSDデータを収集することによって行なうことができる。たとえば、 HKL NLO2 EBSD検出器を備えたFE-SEM(商品名:「Zeiss Su pra 35 VP」、CARL ZEISS社製)を用いることができる。

20

30

【0059】

EBSD装置を備えたFE-SEMによる断面研磨面の観察は、次のとおりである。EBSD装置は、後方散乱電子によって発生する菊池回折パターンの自動分析に基づき、結晶粒の結晶構造とともに該結晶粒が配向する結晶方位を測定することができる。このため-Al₂O₃の結晶粒の面積比率は、EBSD装置を備えたFE-SEMを用いて断面研磨面を撮影し、この撮影画像(視野)の各ピクセルに現れたAl₂O₃の結晶粒の型を特定し、撮影画像に現れたすべてのAl₂O₃の結晶粒が占める面積(Al₂O₃結晶粒であると特定されたピクセルの数)のうち、型の結晶粒が占める面積(型のAl₂O₃結晶粒であると特定されたピクセルの数)の比率を算出することにより求めることができる。 【0060】

すなわち面積比率Xは、撮影画像(測定視野中)において - Al₂O₃層の表面部より 内部方向へ向かって深さ1µm以内の領域に含まれるすべてのAl₂O₃の結晶粒に占める - Al₂O₃の結晶粒の面積比率を意味することとなる。さらに面積比率Yは、撮影画像 (測定視野中)において - Al₂O₃層の表面部より内部方向へ向かって深さ1µmを超 える領域に含まれるすべてのAl₂O₃の結晶粒に占める - Al₂O₃の結晶粒の面積比率 を意味することとなる。

【0061】

その結果、たとえば本実施形態の - Al₂O₃層において、面積比率Xは0.1~20 40%の範囲となることが好ましい。さらに面積比率Yは、上記面積比率Xよりも小さいことがより好ましい。面積比率Xは0.3~5%の範囲となることがさらに好ましく、面積比率Yは0.01~0.3%の範囲となることがもっとも好ましい。 【0062】

A 1₂O₃層の2つの領域における - A 1₂O₃の結晶粒の面積比率の測定にあたり、その正確性を担保する観点から、FE - SEMの観察倍率を3000~30000倍の範囲から適宜選択し、かつ1視野で観察される面積を10~200µm²の範囲から適宜選択する。より具体的には、1視野内に任意の1µm(- A 1₂O₃層の深さ方向)×10µm(該深さ方向に対して垂直となる方向)の測定箇所が少なくとも含まれるようにする。さらに、 - A 1₂O₃の結晶粒の面積比率Xを算出するにあたっては、 - A 1₂O₃

層の表面部より内部方向へ向かって深さ1µm以内の領域において少なくとも3つの測定 箇所を測定し、これらの測定値の平均値として算出する。 - Al₂O₃の結晶粒の面積比 率Yを算出するにあたっても、 - Al₂O₃層の表面部より内部方向へ向かって深さ1µ mを超える領域において少なくとも3つの測定箇所を測定し、これらの測定値の平均値と して算出する。ただし、上記測定箇所は、同じ視野にあっても別の視野にあってもよい。 また、測定した測定値が明らかに異常である場合は、これを除くこととする。 【0063】

EBSD装置を用いた - Al₂O₃の結晶粒の面積比率の算出は、たとえば市販のソフトウェア(商品名:「Orientation Imaging Microscopy Ver 6.2」、EDAX社製)を用いて行なうことができる。

/5

10

【0064】 <他の層>

被膜は上述のとおり、 - Al₂O₃層以外に他の層を含むことができる。そのような他 の層としてたとえば、TiCN層を挙げることができる。TiCN層は、たとえば、 -Al₂O₃層と基材との間に配置することができる。このTiCN層は耐摩耗性に優れるた め、被膜により好適な耐摩耗性を付与することができる。TiCN層は、とりわけMT -CVD(medium temperature CVD)法により形成することが好ま しい。MT - CVD法は約850~900 という比較的低温で成膜することができ、成 膜時の加熱による基材のダメージを低減することができる。

【0065】

T i C N 層は、平均層厚が2 ~ 2 0 μ m であることが望ましい。この平均層厚を2 μ m 未満とすれば摩耗が進みやすくなる恐れがある。この平均層厚が2 0 μ m を超えると耐チ ッピング性が低下する恐れがある。なお、後述する最表面層、中間層なども他の層に含ま れる。

[0066]

< 最表面層 >

被膜は、その表面にTi(チタン)の炭化物、窒化物または硼化物のいずれかを主成分とする最表面層が配置されることが好ましい。最表面層は、被膜において最も表面側に配置される層である。ただし、刃先稜線部においては形成されない場合もある。最表面層は、たとえば、 - Al₂O₃層上に他の層が形成されていない場合、 - Al₂O₃層の直上に配置される。

【0067】

「Tiの炭化物、窒化物または硼化物のいずれかを主成分とする」とは、Tiの炭化物、窒化物および硼化物のいずれかを90質量%以上含むことを意味する。また、好ましくは不可避不純物を除きTiの炭化物、窒化物および硼化物のいずれかからなることを意味する。

[0068]

Tiの炭化物、窒化物および<u>硼化物</u>のいずれかのうち、特に好ましいのはTiの窒化物 (すなわちTiNで表される化合物)を主成分として最表面層を構成することである。T iNはこれらの化合物のうち色彩が最も明瞭(金色を呈する)であるため、切削使用後の 切削チップのコーナー識別(使用済み部位の識別)が容易であるという利点がある。 【0069】

最表面層は、平均層厚が0.05~1µmであることが好ましい。最表面層の平均層厚の上限を好ましくは0.8µmとし、さらに好ましくは0.6µmとする。また、この平均層厚の下限を好ましくは0.1µmとし、さらに好ましくは0.2µmとする。この平均層厚を0.05µm未満とすれば、圧縮残留応力が被膜に付与される場合に、その効果が十分に得られないで耐チッピング性の向上につながらない恐れがある。この平均層厚が1µmを越えると、最表面層に隣接する層との密着性が低下する恐れがある。

[0070]

<中間層>

30

被膜は、 - Al₂O₃層と基材との間に中間層を有することが好ましい。中間層は、針状のTiCNOまたは針状のTiBNを含んで構成される。たとえば、中間層は - Al₂O₃層と、 - Al₂O₃層および基材の間に配置されるTiCN層との間に配置されることが好ましく、 - Al₂O₃層およびTiCN層の間であって、 - Al₂O₃層およびT iCN層にいずれも接して配置されることがさらに好ましい。被膜中における - Al₂O₃層の密着性が高まるからである。中間層は、公知の方法により形成可能である。なお 、ここでいう「針状」とは、TiCNOおよびTiBNの結晶粒の形状が「針状」である ことをいう。

[0071]

また中間層は、平均層厚が0.3~1µmであることが好ましい。被膜中における - 10 A 1₂O₃層の密着性がさらに高まるからである。中間層の平均層厚は、より好ましくは、 0.4~0.8µmである。また、中間層の最大厚みと最小厚みとの差が0.3µm以上 であることが好ましい。これにより、被膜中における - A 1₂O₃層の密着性を確実に高 めることができる。中間層の最大厚みと最小厚みとの差が0.3µm未満であると、 -A 1₂O₃層の密着性が向上する効果が十分に得られない恐れがある。また、中間層の最大 厚みと最小厚みとの差の上限は、0.9µmである。この上限値0.9µmを超えると、 - A 1₂O₃の結晶粒が不均一となり、中間層と - A 1₂O₃層との密着力が低下する恐 れがある。

【0072】

中間層の層厚は、 - Al₂O₃層の垂直断面に平行な被膜断面をイオンミリング処理に ²⁰より研磨し、その研磨面を電界放出型走査電子顕微鏡で観察することにより測定することができる。

[0073]

上記のイオンミリング処理の条件は、たとえば以下のとおりである。

加速電圧: 6 k V

照射角度: 法線から0-5°

照射時間: 300分。

【0074】

中間層の平均層厚は、たとえば、上記の測定法によって中間層の複数の箇所で層厚が測 定されるので、ここから任意の数か所をピックアップし、この数か所の層厚の平均値を算 出することで決定することができる。中間層の最大厚みと最小厚みも、上記の測定法によ って測定された中間層の複数の箇所の層厚の中から、最大値および最小値をピックアップ することにより決定することができる。

[0075]

< 被膜の製造方法 >

本実施形態の表面被覆切削工具は、基材上に被膜を、化学気相蒸着(CVD)法により 形成することによって好適に製造することができる。CVD法を用いると、成膜温度が8 00~1200 と物理蒸着法と比較して高く、基材との密着性が向上する。被膜のうち 、 -Al₂O₃層以外の層を形成する場合、それらの層は従来公知の条件で成膜すること ができる。

【0076】

- Al₂O₃層は、たとえばCVD法を用い、以下の方法によって形成することができる。

[0077]

まず、基材上に他の層を介して、または介さずに公知の方法でTiCN層を形成し、このTiCN層の表面にTiCNO層を形成する。さらに、TiCNO層の表面を酸化し、 - Al₂O₃の結晶粒の核生成を行なう。そして、引き続き - Al₂O₃層を形成する(- Al₂O₃の結晶を成長させる)。 - Al₂O₃の結晶粒の核生成および - Al₂O₃ 層の形成(- Al₂O₃の結晶成長)を行なう際には、導入する原料ガスに配合されるC Oガスの配合量を1~5体積%から選ばれる配合量に設定する。この原料ガスのCOガス 40

50

以外の各組成ガスの配合量は、AlCl₃が1.3~2.5体積%、HClが2.8~6 体積%、CO₂が0.4~3体積%、O₂が0.002~0.008体積%であり、残部が H₂である。また、CVD装置の炉内温度は、970~1020 、炉内圧力は、70~ 110hPaである。

【0078】

ただし、この - Al₂O₃結晶粒の核生成時において、原料ガスに含まれるCOガスに 関し、瞬間的(パルス状)に1~5体積%から選ばれる配合量よりも高めた配合量に変え て原料ガスを導入する。すなわち、まずCOガスの配合量をパルス状に変調させて - A l₂O₃結晶粒の核生成をし、その後、上記した各組成の配合量からなる原料ガスで - A l₂O₃の結晶粒を成長させ、 - Al₂O₃層を形成していく。これにより、多くの - A l₂O₃の結晶粒の中に、 - Al₂O₃の結晶粒が混在する - Al₂O₃層を形成すること ができる。なお、核生成時においてCOガスの配合量を瞬間的に高めるときには、高める 分を原料ガスの残部を占めるH₂ガスの配合量を下げることで調整すればよい。これによ り、その他のガスの配合量およびCVD装置の炉内温度、炉内圧力を不変とすることがで きて便宜である。

【0079】

瞬間的に高めるCOガスの配合量(パルス高さ)は、1~5体積%から選ばれる配合量 に対して130~160%であることが好ましい。130%未満では、上記(3)式に基 づいて算出される - Al₂O₃の結晶粒の面積比率が0.05%未満となり、耐チッピン グ性が低下する恐れがある。また、160%を超えると - Al₂O₃の結晶粒の面積比率 が7%を超え、優れた耐摩耗性が得られない恐れがある。

【0080】

従来、成膜時のCOガスの濃度を過度に高くして導入すると、硬度が低い - Al₂O₃ の結晶粒の面積比率が多くなって、耐摩耗性が低下することが指摘されていた。本実施形 態の表面被覆切削工具では、導入するCOガスが高濃度であっても、これをパルス状に変 調させながら導入することで、 - Al₂O₃の結晶粒の面積比率を制御することができる 。そして、成膜された - Al₂O₃層に関して上記式(1)によりTC(006)を求め たとき、5を超す値が得られるようになって、耐摩耗性を向上させることができる。また 、 - Al₂O₃層に - Al₂O₃の結晶粒を、上記(3)式に基づいて算出される比率に おいて0.05~7%で混在させることができ、耐チッピング性を向上させることができ る。

[0081**]**

さらに、本実施形態の表面被覆切削工具は、 - A 1₂O₃の結晶粒の核生成の後に続く - A 1₂O₃層の形成時に、所望とする膜厚の50~90%まで - A 1₂O₃層が成膜さ れた時点でCO₂ガスの配合を一時的に中断し、その後にCO₂ガスの配合を再開して製造 することが好ましい。これにより、 - A 1₂O₃層における表面部側の - A 1₂O₃の結 晶粒の面積比率を高めることができ、もって切削工具に最も負荷がかかる切削加工の初期 において、被膜の亀裂発生が効果的に抑制される表面被覆切削工具を製造することができ る。

【0082】

CO₂ガスの配合を一時的に中断した後でこれを再開する際には、CO₂ガスの配合量を 上記原料ガスの組成に戻す(すなわち、0.4~3体積%に設定する)。その後、上記原 料ガスの組成により - Al₂O₃層を引き続き形成することにより、所望とする膜厚とす ることができる。CO₂ガスの配合を一時的に中断させる時間は、 - Al₂O₃の結晶粒 の面積比率を適切な範囲とする観点から、25~70秒とすることが好ましい。これによ リ - Al₂O₃層において、その表面部より内部方向へ向かって深さ1μm以内の領域を 対象とした電子線後方散乱回折装置を用いた解析から得られる測定視野中のすべてのAl 2O₃の結晶粒に占める - Al₂O₃の結晶粒の面積比率Xを、0.1~20%とすること ができる。さらに上記面積比率Xを、 - Al₂O₃層の表面部より内部方向へ向かって深 さ1μmを超える領域を対象とした電子線後方散乱回折装置を用いた解析から得られる測 10

20



10

定視野中のすべてのAl₂O₃の結晶粒に占める - Al₂O₃の結晶粒の面積比率Yよりも 大きくすることができる。

【0083】

ここで、原料ガスに含まれるCOガスおよびCO₂ガスの作用についてそれぞれ説明する。本実施形態では、COガスの配合量を制御することにより、 - Al₂O₃結晶粒の核生成時に - Al₂O₃層に - Al₂O₃の結晶粒を混在させている。さらに、 - Al₂O₃層の形成時(粒成長時)には、CO₂ガスの配合量を制御(配合を一時的に中断)することにより、表面部におけるすべてのAl₂O₃の結晶粒に占める - Al₂O₃の結晶粒の 比率を高めている。COガスは、 - Al₂O₃の結晶粒に占める - Al₂O₃の結晶粒の 比率を高めている。COガスは、 - Al₂O₃形成時に反応を抑制する作用を有する。このためCOガスは、 - Al₂O₃結晶粒の核生成時に - Al₂O₃層において - Al₂O₃結晶粒の生成を抑えることになる。よって、 - Al₂O₃結晶粒の核生成時にCOガ スの配合量が制御される(瞬間的に配合量が高まる)ことにより、 - Al₂O₃層全体に わたって所定の比率で - Al₂O₃の結晶粒を混在させることができる。一方、CO₂ガ スは、 - Al₂O₃形成時に反応を促進する作用を有する。このためCO₂ガスは、 -Al₂O₃層において - Al₂O₃結晶粒の生成(成長)を促すことになる。よって、 -Al₂O₃層の形成時(粒成長時)にCO₂ガスの配合量が制御される(配合が一時的に中 断される)ことにより、 - Al₂O₃層の表面部において、すべてのAl₂O₃の結晶粒に 占める - Al₂O₃の結晶粒の比率を高めることができる。

[0084]

なお、 - Al₂O₃層およびその他の層の厚みは、成膜時間を適宜調節することにより ²⁰ 調整することができる(各層の成膜速度は、約0.5~2μm/時間である)。

【実施例】

[0085]

以下、実施例を挙げて本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるもので はない。

[0086]

< 実施例1>

< 基材の調製 >

JIS(Japanese Industrial Standard) B 412 0(1998)に規定されるCNMG120408の形状を有する超硬合金母材(住友電 ³⁰ 気工業製)からなる基材を用意した。用意した基材は、試料A1~A8と名付けた8グル ープに分類される。一つのグループごとに基材を3個準備した。これらの基材は、87. 0wt%のWCと、8.0wt%のCoと、2.5wt%のTiCと、1.5wt%のN bC、1.0%のTaCとからなる組成を有する。

[0087]

なお、後述のとおり、試料A1~A3は実施例となり、試料A4~A8は比較例となる ものである。

[0088]

<被膜の形成>

試料A1~A8の基材を公知の方法でホーニングし、CVD装置内にセットし、その表 40 面にそれぞれCVD法で被膜を形成した。被膜の形成条件に関し、 -A1₂O₃層を除く 各層の形成条件を下記表1に示した。

【 0 0 8 9 】

			中国冬年	
	原料ガス組成(体積%)	道便	臣力	全ガス量
		(°C)	(hPa)	(L/min)
5層)	TiCl4=2%、N2=25%、H2=残り	006	200	60
7	$T_{1}CI_{4}=2\%$, $CH_{3}CN=0.5\%$, $N_{2}=20\%$, $H_{2}=3\%$	850	80	95
0	TiCl ₄ =1%、CO=1%、CH ₄ =5%、N ₂ =10%、H ₂ =残り	1000	250	60
	TiCl4=2%、CH4=7%、H2=残り	1000	500	60
面層)	TiCl4=1.5%、N2=40%、H2=残り	1000	800	06

【表1】

20

10

30

40

 $\begin{bmatrix} 0 & 0 & 9 & 0 \end{bmatrix}$

CVD法で - Al₂O₃層を形成する過程では、TiCN層の表面に形成したTiCN O層の表面を酸化することで - Al₂O₃の結晶粒の核生成を行ない、引き続き - Al ₂O₃層を形成した。特に、 - A l₂O₃の結晶粒の核生成と、これに続く - A l₂O₃層 の形成の際には、導入する原料ガスに含まれるCOガスの配合量を2体積%に設定した。 なお、原料ガスのCOガスを含む各組成のガスの配合量およびCVD装置の炉内温度、炉 内圧力は、下記表2に示すとおりである。

[0091]

ただし、 - Al₂O₃の結晶粒の核生成時には、瞬間的にCOガスの配合量を2体積% よりも高めて導入した。その後、再びCOガスの配合量を2体積%に設定した上記原料ガ スで - Al₂O₃の結晶粒を成長させ、 - Al₂O₃層を形成した。

[0092]

特に実施例1では、試料A1~A7に対し、瞬間的に高めて導入するCOガスの配合量 50

(14)

(パルス高さ)および、瞬間的に配合量を高めてCOガスを導入する時間(パルス幅)、 その回数をそれぞれ異ならせた。具体的には、試料A1~A7に対し、パルス高さを原料 ガスのCOガスの配合量である2体積%の150%または170%とし、パルス幅を0. 5~1.5分の範囲で異ならせ、瞬間的に配合量を高めてCOガスを導入する回数を2回 または3回とした。

(15)

【0093】

また、試料A1~A7と試料A8とでは、原料ガスの組成においてCO2の配合量を異 ならせた。その他の原料ガスの組成およびCVD装置の炉内温度、炉内圧力などは、試料 A1~A7と試料A8とで同じである。また、パルス幅およびパルス高さなど、試料A8 に対して瞬間的に高めて導入するCOガスの条件は、試料A2に対する条件と同じとした 。これらの諸条件は、下記表2に示すとおりである。なお表2中、「パルス周期」とは、 瞬間的に配合量を高めたCOガスの導入を開始する開始点から、次の開始点までの周期を いう。

【0094】

co / / //L	<u>%</u>) およ	150	150	150	150	150	150	170	150
時常定) (体積	2	2	2	2	2	2	2	2
HCI) (体積%	3	ر	e	с	3	e	m	3
AICI) (体積%	2	2	2	2	2	2	2	2
ဝ်) (体積%)	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002
ں 20,	(体積%)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	2
一炉内压力	(hPa)	8	8	80	8	80	80	80	80
何 名 道 時	(°°)	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000
1-1-4	[五年] No.	AI	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8
		Ð	K 祐	逐		Ŧ	ば	Ē	

【0095】

なお、試料A1~A8で形成した被膜の層構造は、基材側から順にTiN層、TiCN 層、TiCNO層、 -Al₂O₃層、TiC層、TiN層である。下記表3に、試料A1 ~A8の層構造およびその層厚(µm)を示した。 【0096】 40

10

20

30

【表2】

【表3】

	試料 No.	層構造および層厚(µm)
-	A1	基材/TiN(0.3)/TiCN(7.5)/TiCNO(1.0)/Al2O3(3.3)/TiC(0.3)/TiN(0.5)
施	A2	基材/TiN(0.3)/TiCN(7.3)/TiCNO(1.1)/Al ₂ O ₃ (3.1)/TiC(0.3)/TiN(0.5)
例	A3	基材/TiN(0.3)/TiCN(8.1)/TiCNO(0.9)/Al ₂ O ₃ (3.0)/TiC(0.3)/TiN(0.5)
	A4	基材/TiN(0.3)/TiCN(7.5)/TiCNO(1.0)/Al2O3(3.3)/TiC(0.4)/TiN(0.5)
H	A5	基材/TiN(0.3)/TiCN(7.5)/TiCNO(1.0)/Al2O3(3.5)/TiC(0.3)/TiN(0.3)
較	A6	基材/TiN(0.3)/TiCN(7.7)/TiCNO(1.0)/Al ₂ O ₃ (3.3)/TiC(0.2)/TiN(0.5)
例	A7	基材/TiN(0.3)/TiCN(7.2)/TiCNO(1.0)/Al ₂ O ₃ (3.7)/TiC(0.3)/TiN(0.4)
	A8	基材/TiN(0.3)/TiCN(7.1)/TiCNO(0.8)/Al ₂ O ₃ (3.6)/TiC(0.3)/TiN(0.4)

[0097]

<試験の内容>

実施例1では上述のとおり、それぞれ3個の試料A1~A8を用意している。この3個 のうち1個に対し、逃げ面(特に、刃先稜線部から3mmの逃げ面上の箇所)にX線を照 射して - A1。O₃層のTC(006)を測定した。また、このX線照射から得られる被 膜のXRDパターンに基づき、 - Al₂O₃の結晶粒のピークカウント数(C)および - A 1,0,の結晶粒のピークカウント数(C)を算出し、これを上記(3)式に適用 して - A 1,0,0,の結晶粒の面積比率を導き出した。また他の1個に対して耐摩耗性を評 価した。残りの1個に対して耐チッピング性を評価した。 [0098]耐摩耗性および耐チッピング性の評価方法は、それぞれ以下に示すとおりである。また 、評価結果を下記表4に示した。 [0099]< 耐摩耗性試験 > 被削材: SCM435(JIS) 切削速度: 270m/min 送り: 0.35mm/rev 切込み: 1.5mm 切削油: 乾式 切削時間: 15min 評価: 切削時間15min後の逃げ面摩耗幅Vb(mm)を測定。 [0100]耐摩耗性は、試料A1~A8の切削工具をそれぞれNC旋盤にセットし、上記の条件で 被削材を所定時間切削した後に当該切削工具の逃げ面に形成される摩耗幅(Vb)を観察 して評価する。摩耗幅(Vb)の値が小さいほど、耐摩耗性に優れていると評価すること ができる。 [0101]< 耐チッピング性試験 > 被削材: SCM435(JIS)溝入材 切削速度: 270m/min 送り: 0.25mm/rev 切込み: 1.5mm 切削油: 湿式 評価: 欠損(チッピング)するまでの時間(分)を測定。 耐チッピング性は、試料A1~A8の切削工具をそれぞれNC旋盤にセットし、上記の 条件で被削材を切削して当該切削工具に欠損(チッピング)が生じるまでの時間を測定し て評価する。欠損が生じるまでの時間が長いほど、耐チッピング性に優れていると評価す

ることができる。

20

10

【 0 1 0 3 】 【 表 4 】

		XRD 結果	$\kappa - Al_2O_3$	切	削性能	
	試料 No.	TC(006)	面積比率 (%)	耐摩耗性 Vb(mm)	欠損するまで の時間(分)	性能ランク
÷	A1	5.32	0.7	0.155	4.5	В
施	A2	7.12	2.2	0.145	6.4	A
例	A3	7.85	4.8	0.142	7.1	A
	A4	5.43	0.03	0.158	2.2	D
H	A5	5.76	7.5	0.201	4.2	D
較	A6	5.45	0.02	0.152	2.4	С
例	A7	5.76	9.8	0.240	5.6	С
	A8	4.53	2.0	0.230	6.1	С

10

[0104]

なお、表4中で記号Aなどで示した性能ランクは、以下のように定義される。

A:耐摩耗性および耐チッピング性が非常に優れている(Vb=0.145以下、および欠損するまでの時間5分以上)

B:耐摩耗性および耐チッピング性が優れている(Vb=0.155以下、および欠損 するまでの時間4.5分以上)

C:耐摩耗性または耐チッピング性が不十分である(Vb=0.155超、または欠損 20 するまでの時間4.5分未満)

D:耐摩耗性および耐チッピング性がさらに不十分である(Vb=0.155超、および欠損するまでの時間4.5分未満)。

[0105]

<評価結果>

表4から理解されるように、試料A1~A3である実施例において、Vb(mm)が0.155以下である性能、かつ欠損までの時間が4.5分以上である性能を示し、優れた 耐摩耗性および耐チッピング性を備えると評価することができた。試料A1~A3はいずれも、 -A1₂O₃層のTC(006)が5を超え、XRDパターンに基づく -A1₂O₃の結晶粒の面積比率が0.7~4.8%だった。

【0106】

これに対し、試料A4~A8である比較例は、Vb(mm)が0.155以下である性 能、または欠損までの時間が4.5分以上である性能を少なくとも示さず、耐摩耗性また は耐チッピング性が不十分であると評価された。試料A4~A7はいずれも、 -A1₂ O₃層のTC(006)が5を超えていた。しかしながら、XRDパターンに基づく -A 1₂O₃の結晶粒の面積比率が0.03以下あるいは7.5%以上だった。試料A8は、X RDパターンに基づく -A1₂O₃の結晶粒の面積比率が2%だった。しかしながら、 -A1₂O₃層のTC(006)が4.53であり、5未満となっていた。

【0107】

<考察>

40

30

表4から明らかなように、実施例の表面被覆切削工具は、比較例の表面被覆切削工具に 比べて耐摩耗性および耐チッピング性が優れ、長寿命化を果たすことができるといえる。 【0108】

< 実施例 2 >

< 基材の調製 >

実施例1と同様のCNMG120408の形状を有する超硬合金母材(住友電気工業製)からなる基材を用意した。用意した基材は、試料B1~B3と名付けた3グループに分類される。一つのグループごとに基材を3個準備した。この基材は、94.0wt%のWCと、5.5wt%のCoと、0.5wt%のCr₃C₂とから構成されている。なお、後述のとおり、試料B1は実施例となり、試料B2~B3は比較例となる。

(18)

【0109】

<被膜の形成>

実施例1と同様な条件で、試料B1~B3の基材をホーニングし、かつCVD装置内に セットしてCVD法で被膜を形成した。

【 0 1 1 0 】

CVD法で - Al₂O₃層を形成する過程では、TiCN層の表面に形成したTiCN O層の表面を酸化することで - Al₂O₃の結晶粒の核生成を行ない、引き続き - Al 2O₃層を形成した。特に、 - Al₂O₃の結晶粒の核生成と、これに続く - Al₂O₃層 の形成の際には、実施例1と異なり、導入する原料ガスに含まれるCOガスの配合量を2 .2体積%に設定した。なお、原料ガスのCOガスを含む各組成のガスの配合量およびC VD装置の炉内温度、炉内圧力は、下記表5に示すとおりである。

【0111】

ただし、 - Al₂O₃の結晶粒の核生成時には、瞬間的にCOガスの配合量を2.2体 積%よりも高めて導入した。その後、再びCOガスの配合量を2.2体積%に設定した上 記原料ガスで - Al₂O₃の結晶粒を成長させ、 - Al₂O₃層を形成した。 【0112】

特に実施例2では、試料B1~B3に対し、瞬間的に配合量を高めてCOガスを導入する周期(パルス周期)を異ならせ、試料B1でパルス周期を3分とし、試料B2でパルス周期を1分とし、試料B3でパルス周期を4分とした。また、試料B1~B3に対し共通し、COガスの配合量である2.2体積%に比べて140%のパルス高さおよび2分間のパルス幅として、配合量を瞬間的に高めてCOガスを2回導入した。これらの諸条件は、下記表5に示すとおりである。

【0113】

10

											94 E
		何内温度	恒内圧力	ဝိပ္ပ	ő	AlCI,	НĊ	定点時 CO	バルス高さ	バンス間	バルス周期
	武称 No.	() ()	(hPa)	(体積%)	(体積%)	(体積%)	(体積%)	(体積%)	および回数	(头)	(头)
実施例	B1	980	85	1.5	0.007	1.5	4	2.2	140%、2 回	2.0	3
	B2	980	85	1.5	0.007	1.5	4	2.2	140%、2 回	2.0	+-
比較例	B3	980	85	1.5	0.007	1.5	4	2.2	140%、2 回	2.0	4

(0 1 1 4 **)**

試料B1~B3で形成した被膜の層構造は、基材側から順にTiN層、TiCN層、T
 iCNO層、 - Al₂O₃層、TiC層、TiN層である。下記表6に、試料B1~B3
 の層構造及びその層厚(μm)を示している。

40

50

(20)

10

30

【0115】 【表6】

	試料 No.	層構造および層厚(μm)
実施例	B1	基材/TiN(0.3)/TiCN(9.8)/TiCNO(1.0)/Al2O3(6.2)/TiC(0.3)/TiN(0.5)
	B2	基材/TiN(0.3)/TiCN(9.8)/TiCNO(1.0)/Al ₂ O ₃ (6.2)/TiC(0.4)/TiN(0.5)

比較例 B3 基材/TiN(0.2)/TiCN(9.7)/TiCNO(1.1)/Al₂O₃(6.5)/TiC(0.2)/TiN(0.6)

- 【0116】
- <試験の内容>

実施例2では上述のとおり、それぞれ3個の試料B1~B3を用意している。この3個 10
 に対して実施例1と同様に、 - A1₂O₃層のTC(006)測定およびXRDパターン
 に基づく - A1₂O₃の結晶粒の面積比率の算出、耐摩耗性評価、耐チッピング性評価を
 行なった。

【0117】

ただし、耐摩耗性および耐チッピング性の評価方法は、それぞれ以下に示すとおりである。また、評価結果を下記表7に示した。

【0118】

< 耐摩耗性試験 >

被削材: FCD700(JIS)

切削速度: 150m/min

送り: 0.3mm/rev

切込み: 1.5mm

切削油: 湿式

切削時間: 10min

評価: 切削時間10min後の逃げ面摩耗幅Vb(mm)を測定。

【0119】

耐摩耗性は、試料B1~B3の切削工具をそれぞれNC旋盤にセットし、上記の条件で 被削材を所定時間切削した後に当該切削工具の逃げ面に形成される摩耗幅(Vb)を観察 して評価する。摩耗幅(Vb)の値が小さいほど、耐摩耗性に優れていると評価すること ができる。

30

20

ľ	0	1	2	0]																						
	<	耐	チ	ッ	ピ	ン	グ	性	試	験	>																
	被	削	材	:		F	С	D	4	5	0	(J	Ι	S)	溝	λ	材								
	切	削	速	度	:		2	0	0	m	/	m	i	n													
	送	IJ	:		0		2	m	m	/	r	е	v														
	切	込	み	:		1		5	m	m																	
	切	削	油	:		湿	式																				
	評	価	:		欠	損	(チ	ッ	ピ	ン	グ)	す	る	ま	で	Ø	時間	(分)	を	三浿	り定	o	
-	~		~																								

【 0 1 2 1 】

耐チッピング性は、試料B1~B3の切削工具をそれぞれNC旋盤にセットし、上記の 40 条件で被削材を切削して当該切削工具に欠損(チッピング)が生じるまでの時間を測定し て評価する。欠損が生じるまでの時間が長いほど、耐チッピング性に優れていると評価す ることができる。

【 0 1 2 2 】

【表7】

		XRD 結果	$\kappa - Al_2O_3$	切肖	川性能	
	試料 No.	TC(006)	面積比率 (%)	耐摩耗性 Vb(mm)	欠損するまで の時間(分)	性能ランク
実施例	B1	6.58	1.8	0.145	5.4	A
11.++/ml	B2	5.75	7.2	0.179	3.2	D
比較例	B3	5 53	0.03	0.221	4.5	С

[0123]

なお、表7中で記号Aなどで示した性能ランクは、以下のように定義される。 A:耐摩耗性および耐チッピング性が非常に優れている(Vb=0.145以下、および欠損するまでの時間5分以上)

B:耐摩耗性および耐チッピング性が優れている(Vb=0.155以下、および欠損 するまでの時間4.5分以上)

C:耐摩耗性または耐チッピング性が不十分である(Vb=0.155超、または欠損 するまでの時間4.5分未満)

D:耐摩耗性および耐チッピング性がさらに不十分である(Vb=0.155超、および欠損するまでの時間4.5分未満)。

【0124】

<評価結果>

表7から理解されるように、試料B1である実施例において、Vb(mm)が0.14 5である性能、かつ欠損するまでの時間が5.4分である性能を示し、優れた耐摩耗性お よび耐チッピング性を備えると評価することができた。試料B1は - A1₂O₃層のTC (006)が5を超え、XRDパターンに基づく - A1₂O₃の結晶粒の面積比率が1. 8%だった。これに対し、試料B2~B3である比較例において、Vb(mm)が0.1 55以下である性能、または欠損するまでの時間が4.5分以上である性能を示さず、耐 摩耗性または耐チッピング性が不十分であると評価された。試料B2~B3はいずれも、 - A1₂O₃層のTC(006)が5を超えていた。しかしながら、XRDパターンに基

づく - A1₂O₃の結晶粒の面積比率が0.03%あるいは7.2%だった。

【 0 1 2 5 】

< 考察 >

表7から明らかなように、実施例の表面被覆切削工具は、比較例の表面被覆切削工具に 比べて耐摩耗性および耐チッピング性が優れ、長寿命化を果たすことができるといえる。

【0126】

< 実施例 3 >

<基材の調製>

実施例1と同様のCNMG120408の形状を有する超硬合金母材(住友電気工業製)からなる基材を用意した。用意した基材は、試料C1~C6と名付けた6グループに分類される。一つのグループごとに基材を4個準備した。この基材は、89.0wt%のWCと、6.0wt%のCoと、2.5wt%のTiCと、1.5wt%のNbCと、1.0wt%のZrCとからなる組成を有する。後述のとおり、試料C1~C4は実施例とな り、試料C5~C6は比較例となる。

40

【0127】

<被膜の形成>

実施例1と同じ条件で、試料C1~C6の基材をホーニングし、かつCVD装置内にセットしてCVD法で被膜を形成した。

【0128】

CVD法で - Al₂O₃層を形成する過程では、TiCN層の表面に形成したTiCN O層の表面を酸化することで - Al₂O₃の結晶粒の核生成を行ない、引き続き - Al ₂O₃層を形成した。 - Al₂O₃の結晶粒の核生成と、これに続く - Al₂O₃層の形成

(22)

20

10

(結晶粒の成長)の際には実施例1と同様に、導入する原料ガスに含まれるCOガスの配合量を2体積%に設定し、かつ - Al₂O₃の結晶粒の核生成時に3回、瞬間的にCOガスの配合量を2体積%よりも高めて(2.8体積%、すなわちパルス高さ140%)導入した。さらにパルス幅を0.9分とし、パルス周期を5分とした。原料ガスの各組成のガス配合量およびCVD装置の炉内温度、炉内圧力を、下記表8に示す。ここで試料C1~ C6において、 - Al₂O₃の結晶粒の核生成時の瞬間的に高めたCOガスの配合量および回数、パルス幅ならびにパルス周期は同じである。

【0129】

続いて、 - Al₂O₃層の形成(結晶粒の成長)時に、各試料に応じて所望とする膜厚 の50~90%となる厚みまで - Al₂O₃層が成膜された時点で、上記原料ガスに含ま れるCO₂ガスの配合(1体積%)を一時的に中断した。その後、CO₂ガスの配合量を1 体積%に戻し、上記原料ガスの組成で - Al₂O₃層を引き続き形成することにより、所 望とする膜厚とした。たとえば、試料C1の場合、所望とする - Al₂O₃層の膜厚が5 .4µmであるので、 - Al₂O₃層の形成時において、その81.5%である4.4µ mの厚みとなるまで - Al₂O₃層を成膜した時点で、上記原料ガスに含まれるCO₂ガ スの配合を30秒間中断した。その後、CO₂ガスの配合量を1体積%に戻し、表8に示 すとおりの組成の原料ガスで - Al₂O₃層を引き続き形成することにより、その膜厚を 5.4µmとした。試料C1~C6においてCO₂ガスの配合を一時的に中断した時間は 、それぞれ表8の「CO₂中断時間(秒)」の欄に示した。

【0130】

CO ₂ 中断時間 (秒)	60	40	30	70	20	80
CO (体積%)	2	2	2	2	2	2
HCI (体積%)	3	e	3	3	с С	с
AICI ₃ (体積%)	2	2	2	2	2	2
O ₂ (体積%)	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003
CO ₂ (体積%)	1			-	-	1
炉内压力 (hPa)	70	70	70	70	70	70
炉内温度 (°C)	970	970	970	970	970	970
試料 No.	<u>c</u>	C2	c	C4	C5	C6
		₽KI	地向	.	1. ±+ mi	凡教例

【表8】

40

30

10

20

[0131**]**

試料C1~C6で形成した被膜の層構造は、基材側から順にTiN層、TiCN層、T i C N O 層、 - A l₂O₃層、T i C 層、T i N 層である。下記表9に、試料C 1 ~ C 6 の層構造及びその層厚(µm)を示している。 **[**0132**]**

【表9】

	試料 No.	膜構造および膜厚(μm)
	C1	基材/TiN(0.2)/TiCN(7.9)/TiCNO(1.0)/Al ₂ O ₃ (5.4)/TiC(0.3)/TiN(0.5)
実	C2	基材/TiN(0.2)/TiCN(8.0)/TiCNO(1.0)/Al ₂ O ₃ (5.3)/TiC(0.3)/TiN(0.5)
施 例	C3	基材/TiN(0.2)/TiCN(7.8)/TiCNO(0.9)/Al ₂ O ₃ (5.6)/TiC(0.3)/TiN(0.5)
	C4	基材/TiN(0.3)/TiCN(7.5)/TiCNO(0.9)/Al2O3 (6.0)/TiC(0.2)/TiN(0.4)
いたたのに	C5	基材/TiN(0.2)/TiCN(8.1)/TiCNO(0.9)/Al ₂ O ₃ (5.2)/TiC(0.2)/TiN(0.6)
C 戦例	C6	基材/TiN(0.2)/TiCN(8.0)/TiCNO(0.9)/Al ₂ O ₃ (5.0)/TiC(0.2)/TiN(0.5)

[0133]

<試験の内容>

実施例3では上述のとおり、それぞれ4個の試料C1~C6を用意している。この4個のうち3個を用いて、それぞれ実施例1と同様に - A1₂O₃層のTC(006)測定およびXRDパターンに基づく - A1₂O₃の結晶粒の面積比率の算出と、耐摩耗性評価と、耐チッピング性評価とを行なった。

【0134】

耐摩耗性および耐チッピング性の評価方法は、それぞれ以下に示すとおりである。 <耐摩耗性試験 >

被削材: SCM435(JIS)
切削速度: 320m/min
送り: 0.25mm/rev
切込み: 1.5mm
切削油: 乾式
切削時間: 15min
評価: 切削時間15min後の逃げ面摩耗幅Vb(mm)を測定。
【0135】

耐摩耗性は、試料C1~C6の切削工具をそれぞれNC旋盤にセットし、上記の条件で 被削材を所定時間切削した後に当該切削工具の逃げ面に形成される摩耗幅(Vb)を観察 して評価する。摩耗幅(Vb)の値が小さいほど、耐摩耗性に優れていると評価すること ができる。

30

10

20

【0136】
< 耐チッピング性試験 >
被削材: SCM435(JIS)溝入材
切削速度: 250m/min
送り: 0.2mm/rev
切込み: 1.5mm
切削油: 湿式

評価: 欠損(チッピング)するまでの時間(分)を測定。

【0137】

耐チッピング性は、試料C1~C6の切削工具をそれぞれNC旋盤にセットし、上記の 40 条件で被削材を切削して当該切削工具に欠損(チッピング)が生じるまでの時間を測定し て評価する。欠損が生じるまでの時間が長いほど、耐チッピング性に優れていると評価す ることができる。

【0138】

さらに実施例3では、試料C1~C6の残りの各1個について、それぞれ被膜を基材の 表面の法線方向に沿って切断して現れた断面に対し、EBSD装置を備えたFE-SEM (商品名:「SU6600」、株式会社日立ハイテクノロジーズ製)を用いて上述した方 法により解析した。これにより、 - A1₂O₃層の2つの領域における測定視野中のすべ てのA1₂O₃の結晶粒に占める - A1₂O₃の結晶粒の面積比率XおよびYを算出した。 以上の評価結果を下記表10に示した。 【0139】

本実施例において面積比率Xは、 - Al₂O₃層の表面部(すなわち、TiC層との界 面)より内部方向へ向かって深さ1µm以内の領域における測定視野中のすべてのAl₂ O₃の結晶粒に占める - Al₂O₃の結晶粒の面積比率である。面積比率Yは、 - Al₂ O₃層の表面部(すなわち、TiC層との界面)より内部方向へ向かって深さ1µmを超 えてからTiCNO層との界面までの領域における測定視野中のすべてのAl₂O₃の結晶 粒に占める - Al₂O₃の結晶粒の面積比率である。

[0140**]**

- Al₂O₃の結晶粒の面積比率 X および Y を算出するために形成した被膜の断面に対し、上述のとおり耐水研磨紙で研磨し、引続き、Arイオンによるイオンミーリング処理 ¹⁰によりさらに平滑化して準備した。イオンミーリング装置とその処理の条件は以下のとおりである。

[0141]

イオンミーリング装置(商品名:「SM-09010」、日本電子株式会社製)

加速電圧: 6 k V

照射角度: 基材表面の法線方向から0°

照射時間: 6時間。

【0142】

		XRD 結果		ドアルミナ		切肖	性能	
	試料 No.	TC(006)	全体比率 (%)	面積比率 X(%)	面積比率 Y(%)	耐摩耗性 Vb(mm)	欠損するまで の時間(分)	性能ランク
	CI	7.12	0.9	4.86	<0.001	0.165	6.4	A
Balda	5 5	7.34	0.08	0.42	<0.001	0.157	4.6	в
-)-	ទ	5.01	0.06	0.09	0.054	0.168	4.7	в
	C4	5.5	3.5	21	<0.001	0.186	4.8	В
Ē	C5	4.23	0.02	0.03	0.017	0.157	2.1	υ
[6]	C6	5.64	0.6	45	<0.001	0.234	5.6	v

【表10】

JP 6459073 B2 2019.1.30

10

20

30

[0143]

表10中で記号Aなどで示した性能ランクは、以下のように定義される。 A:耐摩耗性および耐チッピング性が非常に優れている(Vb=0.165以下、およ び欠損するまでの時間5分以上)

B:耐摩耗性および耐チッピング性が優れている(Vb=0.165超0.200以下 、および欠損するまでの時間3分以上5未満)

C:耐摩耗性または耐チッピング性が不十分である(Vb=0.200超、または欠損 するまでの時間3分未満)。

[0144]

<評価結果>

表10から理解されるように、試料C1~C4である実施例において、Vb(mm)が 50

(27)

0.200以下である性能、かつ欠損までの時間が3分以上である性能を示し、優れた耐 摩耗性および耐チッピング性を備えると評価することができた。試料C1~C4はいずれ も、 - A1₂O₃層のTC(006)が5を超え、XRDパターンに基づく - A1₂O₃ の結晶粒の面積比率が0.06~3.5%だった。

【0145】

特に、試料C1~C2は、 -A1₂O₃層の表面部より内部方向へ向かって深さ1µm 以内の領域における測定視野中のすべてのA1₂O₃の結晶粒に占める -A1₂O₃の結晶 粒の面積比率Xが、0.1~20%であったため、試料C3~C4よりも、さらに優れた 耐摩耗性および耐チッピング性を備えると評価することができた。

【0146】

10

これに対し、試料C5~C6である比較例は、試料C1~C4である実施例よりも性能 が劣り、耐摩耗性または耐チッピング性が不十分であると評価された。試料C5は、 -A1₂O₃層のTC(006)が5未満であった。さらに、XRDパターンに基づく - A 1₂O₃の結晶粒の面積比率も0.03以下であった。試料C6は、 - A1₂O₃層のTC (006)が5以上であったものの、XRDパターンに基づく - A1₂O₃の結晶粒の面 積比率が9%だった。試料C5~C6はいずれも、 - A1₂O₃層の表面部より内部方向 へ向かって深さ1µm以内の領域における測定視野中のすべてのA1₂O₃の結晶粒に占め る - A1₂O₃の結晶粒の面積比率Xが、0.1~20%の範囲から外れていた。

【0147】 <考察>

表10から明らかなように、実施例の表面被覆切削工具は、比較例の表面被覆切削工具 に比べて耐摩耗性および耐チッピング性が優れ、長寿命化を果たすことができるといえる

[0 1 4 8 **]**

以上のように本発明の実施の形態および実施例について説明を行なったが、上述の各実 施の形態および実施例の構成を適宜組み合わせたり、様々に変形したりすることも当初か ら予定している。

【0149】

今回開示された実施の形態および実施例はすべての点で例示であって、制限的なもので はないと考えられるべきである。本発明の範囲は上記した実施の形態ではなく請求の範囲 によって示され、請求の範囲と均等の意味、および範囲内でのすべての変更が含まれるこ とが意図される。

30

20

【符号の説明】

【0150】

1 第1ピーク、2 第2ピーク、3 第3ピーク、4 第4ピーク、5 第5ピーク 、6 第6ピーク、7 第7ピーク。



フロントページの続き

- (51) Int.CI.
 F I

 B 2 3 D
 77/00
 (2006.01)
 B 2 3 D
 77/00

 C 2 3 C
 16/40
 (2006.01)
 C 2 3 C
 16/40
- (72)発明者 出谷 隆典 北海道空知郡奈井江町字奈井江776番地 住友電工ハードメタル株式会社内

審査官 村上 哲

(56)参考文献 特開2007-125686(JP,A) 米国特許出願公開第2007/0104945(US,A1) 特開2011-083877(JP,A) 特開2005-298239(JP,A) 特開2000-024808(JP,A) 特開2012-245583(JP,A) 特開平03-138368(JP,A) 防開平11-335816(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)