



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 108138306 B

(45)授权公告日 2020.01.03

(21)申请号 201580082833.X
 (22)申请日 2015.09.04
 (65)同一申请的已公布的文献号
 申请公布号 CN 108138306 A
 (43)申请公布日 2018.06.08
 (85)PCT国际申请进入国家阶段日
 2018.03.02
 (86)PCT国际申请的申请数据
 PCT/JP2015/075271 2015.09.04
 (87)PCT国际申请的公布数据
 W02017/037956 JA 2017.03.09
 (73)专利权人 OSG株式会社
 地址 日本爱知县
 (72)发明人 樱井正俊 王嫩
 (74)专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专
 利商标事务所 11038
 代理人 刘强
 (51)Int.Cl.
 C23C 14/06(2006.01) (续)
 (56)对比文件
 EP 0885984 A2,1998.12.23,
 CN 103339282 A,2013.10.02,

CN 102066617 A,2011.05.18,
 CN 103339283 A,2013.10.02,
 CN 104870691 A,2015.08.26,
 WO 2008007165 A1,2008.01.17,
 CN 103339284 A,2013.10.02,
 CN 101678466 A,2010.03.24,
 CN 102791409 A,2012.11.21,
 CN 102099137 A,2011.06.15,
 CN 102099137 A,2011.06.15,
 CN 104540624 A,2015.04.22,
 JP 2010207916 A,2010.09.24,
 WO 2010150411 A1,2010.12.29,
 JP 2011167794 A,2011.09.01,
 CN 104662195 A,2015.05.27,
 JP 2011235393 A,2011.11.24,
 JP 2012035378 A,2012.02.23,
 KR 20030042104 A,2003.05.28,
 JP 2011167792 A,2011.09.01,
 JP 2011167793 A,2011.09.01,
 JP 2011189473 A,2011.09.29,
 JP 2011189472 A,2011.09.29,
 JP 2011189471 A,2011.09.29, (续)

审查员 彭波南

权利要求书1页 说明书9页 附图10页

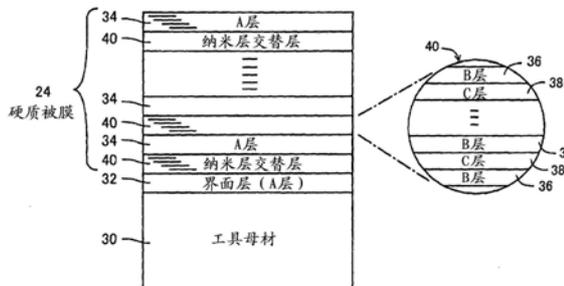
(54)发明名称

硬质被膜和硬质被膜被覆构件

(57)摘要

在工具母材(30)的表面所被覆的硬质被膜(24)采用物理蒸镀法将A层(34)与使B层(36)和C层(38)以纳米级的厚度交替层叠而成的纳米层交替层(40)交替地层叠、以成为0.5~20 μm的总膜厚的方式构成,A层(34)为组成式由 $[Al_{1-w-x}Cr_w(SiC)_x]N$ 表示、原子比W由0.20~0.80表示、原子比X由0.01~0.20表示的AlCr(SiC)氮化物,具有50~1000nm的厚度,B层(36)为组成式由 $[Ti_{1-y}Al_y]N$ 表示、原子比Y由0.30~0.85表示的TiAl氮化物,具有1~100nm的厚度,C层(38)为组成式

由 $[Ti_{1-z}(SiC)_z]N$ 表示、原子比Z由0.05~0.45表示的Ti(SiC)氮化物,具有1~100nm的厚度,纳米层交替层(40)具有50~1000nm的厚度。



CN 108138306 B

[接上页]

(51) Int.Cl.

B23B 27/14(2006.01)

B23B 51/00(2006.01)

B23C 5/16(2006.01)

(56)对比文件

JP 2012035381 A,2012.02.23,

JP 2012035377 A,2012.02.23,

JP 2012035378 A,2012.02.23,

JP 2012061555 A,2012.03.29,

JP 2012061554 A,2012.03.29,

1. 硬质被膜(24),是在母材(30)的表面所被覆的硬质被膜(24),其特征在于,上述硬质被膜(24)采用物理蒸镀法将A层(34)与使B层(36)和C层(38)交替地层叠而成的纳米层交替层(40)交替地层叠、以成为 $0.5\sim 20\mu\text{m}$ 的总膜厚的方式构成;上述A层(34)为组成式由 $[\text{Al}_{1-w-x}\text{Cr}_w(\text{SiC})_x]\text{N}$ 表示、原子比W由 $0.20\sim 0.80$ 表示、原子比X由 $0.01\sim 0.20$ 表示的AlCr(SiC)氮化物,具有 $50\sim 1000\text{nm}$ 的厚度;上述B层(36)为组成式由 $[\text{Ti}_{1-y}\text{Al}_y]\text{N}$ 表示、原子比Y由 $0.30\sim 0.85$ 表示的TiAl氮化物,具有 $1\sim 100\text{nm}$ 的厚度;上述C层(38)为组成式由 $[\text{Ti}_{1-z}(\text{SiC})_z]\text{N}$ 表示、原子比Z由 $0.05\sim 0.45$ 表示的Ti(SiC)氮化物,具有 $1\sim 100\text{nm}$ 的厚度;上述纳米层交替层(40)具有 $50\sim 1000\text{nm}$ 的厚度。

2. 根据权利要求1所述的硬质被膜(24),其特征在于,上述A层(34)的膜厚 T_A 与上述纳米层交替层(40)的膜厚 T_{NL} 之比的值 T_A/T_{NL} 为 $0.2\sim 10$ 。

3. 根据权利要求1或2所述的硬质被膜(24),其特征在于,上述A层(34)含有 $20\text{at}\%$ 以下的包含选自V、Y、Zr、Nb、Mo、Ta和W中的至少1种元素的添加物 α 。

4. 根据权利要求1或2所述的硬质被膜(24),其特征在于,上述B层(36)含有 $10\text{at}\%$ 以下的包含选自B、C、V、Cr、Zr、Nb、Mo、Hf、Ta和W中的至少1种元素的添加物 β 。

5. 根据权利要求1或2所述的硬质被膜(24),其特征在于,上述C层(38)含有 $10\text{at}\%$ 以下的包含选自B、V、Y、Nb、Mo和W中的至少1种元素的添加物 γ 。

6. 根据权利要求1或2所述的硬质被膜(24),其特征在于,上述硬质被膜(24)直接被覆于上述母材(30)。

7. 根据权利要求1或2所述的硬质被膜(24),其特征在于,上述硬质被膜(24)经由界面层(32)被覆于上述母材(30),上述界面层(32)由与上述A层(34)、上述B层(36)或上述纳米层交替层(40)同样的材料形成为 $50\sim 1000\text{nm}$ 的厚度。

8. 硬质被膜被覆构件,其特征在于,用根据权利要求1或2所述的硬质被膜(24)将上述母材(30)的一部分或全部被覆。

硬质被膜和硬质被膜被覆构件

技术领域

[0001] 本发明涉及耐热性、耐熔敷性优异的硬质被膜和硬质被膜被覆构件,特别涉及使作为AlCr(SiC)氮化物的A层与作为TiAl氮化物的纳米级的厚度的B层和作为Ti(SiC)氮化物的纳米级的厚度的C层的纳米层的交替层交替地层叠而成的、耐磨损性和耐熔敷性优异的硬质被膜。

背景技术

[0002] 在钻头、立铣刀、铣刀、刨刀等切削工具、丝攻丝锥(盛上げタップ)、滚压成形工具、冲压模具等非切削工具等各种加工工具、或者需要耐磨损性的摩擦部件等各种工具构件中,提出了通过在超硬合金制或高速工具钢制的母材的表面涂布硬质被膜从而使耐磨损性、耐久性提高。

[0003] 对此,专利文献1和非专利文献1中提出了施以TiAlN系/TiCrN系的硬质被膜的钻头。另外,专利文献2中提出了施以由AlCrN系和TiSiN系的多层结构构成的硬质被膜的钻头。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1:国际公开2013/000557号

[0007] 专利文献2:日本特开2008-534297号公报

[0008] 非专利文献

[0009] 非专利文献1:O.Durdnd-Drouhin,A.E.Santana,A.Karimi,V.H.Derflinger,A.Schutze著,“メカニカルプロパティーズアンドフェイリアーモデルズオブティーアイエーエル(エスアイ)エヌシングルアンドマルチレイヤーシンフィルムズ”(Mechanical properties and failure models of TiAl(Si)N single and multilayer thin films),サーフェスアンドコーティングテクノロジー(Surface and Coatings Technology),(瑞士),エルゼビアサイエンス(Elsevier Science),2003年,第163-164卷,第260-266页

发明内容

[0010] 发明要解决的课题

[0011] 但是,上述专利文献1和非专利文献1中记载的钻头存在着如下问题:如果用于碳钢、铸铁的打孔加工,则无法充分地获得耐磨损性。另外,上述专利文献2中记载的钻头存在着如下问题:如果用于合金钢、不锈钢的打孔加工,则由于耐熔敷性不充分,因此无法获得充分的性能。

[0012] 本发明以以上的实际情况为背景而完成,其目的在于提供如果是碳钢、铸铁等的切削则获得耐磨损性、如果是合金钢、不锈钢等的切削则获得耐熔敷性的硬质被膜被覆工具。

[0013] 本发明人等以以上的实际情况为背景反复进行了各种研究后,发现了如下事实:

如果将由AlCr(SiC)氮化物构成的A层与由TiAl氮化物构成的B层和由Ti(SiC)氮化物构成的C层的纳米层交替层以总膜厚成为20 μ m以下的方式交替地层叠而成的硬质被膜用于工具,则对于碳钢、铸铁的切削而言获得耐磨损性,对于合金钢、不锈钢的切削而言获得耐熔敷性。本发明基于该见识而完成。

[0014] 用于解决课题的方案

[0015] 即,第1发明的要点在于:(a)是在母材的表面所被覆的硬质被膜,(b)上述硬质被膜是采用物理蒸镀法将A层与使B层和C层交替地层叠而成的纳米层交替层交替地层叠、以成为0.5~20 μ m的总膜厚的方式构成的,(c)上述A层为组成式由 $[Al_{1-w-x}Cr_w(SiC)_x]_N$ 表示、原子比W由0.20~0.80表示、原子比X由0.01~0.20表示的AlCr(SiC)氮化物,具有50~1000nm的厚度,(d)上述B层为组成式由 $[Ti_{1-y}Al_y]_N$ 表示、原子比Y由0.30~0.85表示的TiAl氮化物,具有1~100nm的厚度,(e)上述C层为组成式由 $[Ti_{1-z}(SiC)_z]_N$ 表示、原子比Z由0.05~0.45表示的Ti(SiC)氮化物,具有1~100nm的厚度,(f)上述纳米层交替层具有50~1000nm的厚度。

[0016] 另外,第2发明的要点在于:上述A层的膜厚 T_A 与上述纳米层交替层的膜厚 T_{NL} 之比的值 T_A/T_{NL} 为0.2~10。

[0017] 另外,第3发明的要点在于:上述A层含有20at%以下的包含选自V、Y、Zr、Nb、Mo、Ta和W中的至少1种元素的添加物 α 。

[0018] 另外,第4发明的要点在于:上述B层含有10at%以下的包含选自B、C、V、Cr、Zr、Nb、Mo、Hf、Ta和W中的至少1种元素的添加物 β 。

[0019] 另外,第5发明的要点在于:上述C层含有10at%以下的包含选自B、V、Y、Nb、Mo和W中的至少1种元素的添加物 γ 。

[0020] 另外,第6发明的要点在于:将上述硬质被膜直接被覆于上述母材。

[0021] 另外,第7发明的要点在于:将上述硬质被膜经由界面层被覆于上述母材,上述界面层由与上述A层、上述B层、上述C层或上述纳米层交替层同样的材料形成为50~1000nm的厚度。

[0022] 另外,第8发明的要点在于:是用第1发明至第7发明中任一项的硬质被膜将上述母材的一部分或全部被覆的硬质被膜被覆构件。

[0023] 发明的效果

[0024] 根据第1发明,在母材的表面所被覆的硬质被膜是采用物理蒸镀法将A层与使B层和C层交替地层叠而成的纳米层交替层交替地层叠、以成为0.5~20 μ m的总膜厚的方式构成的,上述A层为组成式由 $[Al_{1-w-x}Cr_w(SiC)_x]_N$ 表示、原子比W由0.20~0.80表示、原子比X由0.01~0.20表示的AlCr(SiC)氮化物,具有50~1000nm的厚度,上述B层为组成式由 $[Ti_{1-y}Al_y]_N$ 表示、原子比Y由0.30~0.85表示的TiAl氮化物,具有1~100nm的厚度,上述C层为组成式由 $[Ti_{1-z}(SiC)_z]_N$ 表示、原子比Z由0.05~0.45表示的Ti(SiC)氮化物,具有1~100nm的厚度,上述纳米层交替层具有50~1000nm的厚度,因此使各层的晶粒微细化,膜强度提高,而且具有优异的抗氧化性、高硬度、高韧性,进而由于使A层与纳米层交替层交替地层叠而成的交替层叠结构防止裂纹的前进,因此耐磨损性、耐缺损性提高。作为其结果,得到在碳钢、铸铁等的切削中获得耐磨损性、在合金钢、不锈钢等的切削中获得耐熔敷性的工具。

[0025] 根据第2发明,上述A层的膜厚 T_A 与上述纳米层交替层的膜厚 T_{NL} 之比的值 T_A/T_{NL} 为

0.2~10,因此得到在碳钢、铸铁等的切削中获得耐磨损性、在合金钢、不锈钢等的切削中获得耐熔敷性的工具。

[0026] 根据第3发明,上述A层含有20at%以下的由选自V、Y、Zr、Nb、Mo、Ta和W中的至少1种元素构成的添加物 α ,因此在A层中产生固溶强化,能够提高A层的硬度,另外,变得耐磨损性优异,因此进而利用切削时的发热,获得高温强度的提高和高温韧性的提高,在被膜的表面形成氧化物而获得优异的耐磨损性,与耐熔敷性的平衡变得适宜,获得长工具寿命。

[0027] 根据第4发明,上述B层含有10at%以下的由选自B、C、V、Cr、Zr、Nb、Mo、Hf、Ta和W中的至少1种元素构成的添加物 β ,因此通过产生B层中的固溶强化,从而能够提高TiAl氮化物的硬度,获得优异的耐磨损性。

[0028] 根据第5发明,上述C层含有10at%以下的由选自B、V、Y、Nb、Mo和W中的至少1种元素构成的添加物 γ ,因此通过产生C层中的固溶强化,从而能够提高Ti(SiC)氮化物的硬度,因此获得优异的耐磨损性。特别地,V、Nb、Mo和W利用切削时的高温形成氧化物,获得自润滑作用,因此获得更长的工具寿命。

[0029] 根据第6发明,将上述硬质被膜直接被覆于上述母材,因此不需要上述硬质被膜与上述母材之间的界面层,因此制造变得容易。

[0030] 根据第7发明,将上述硬质被膜经由界面层被覆于上述母材,上述界面层由与上述A层、上述B层、上述C层或上述纳米层交替层同样的材料形成为50~1000nm的厚度。因此进一步提高硬质被膜与母材之间的粘接强度。

[0031] 根据第8发明,是用第1发明至第7发明中任一项的硬质被膜将上述母材的一部分或全部被覆的硬质被膜被覆工具,因此得到在碳钢、铸铁的切削中获得耐磨损性、在合金钢、不锈钢的切削中获得耐熔敷性的工具。

[0032] 在此,优选地,将上述硬质被膜被覆工具优选在钻头、铣刀等旋转切削工具、刨刀等非旋转的切削工具、或者丝攻丝锥、滚压成形工具、冲压模具等非切削工具等各种硬质被膜被覆加工工具中应用。但是,除了这样的加工工具以外也可作为轴承构件等需要耐磨损性、抗氧化性的各种耐磨损性的硬质被膜被覆构件应用。

[0033] 另外,本发明的硬质被膜优选采用电弧离子镀法、离子束辅助蒸镀法、溅射法等PVD法、其他物理蒸镀法成膜。

[0034] 另外,作为待被覆本发明的硬质被膜的母材,优选使用超合金、高速度工具钢,能够采用金属陶瓷、陶瓷、多晶金刚石、多晶CBN等各种工具材料。

附图说明

[0035] 图1是表示设置了本发明的一实施例的硬质被膜的钻头的正面图。

[0036] 图2是为了说明图1的钻头的构成而从其顶端侧表示的放大底面图。

[0037] 图3是说明被覆于图1的钻头的硬质被膜的层叠结构例的示意图。

[0038] 图4是说明被覆于图1的钻头的硬质被膜的另一层叠结构例的示意图。

[0039] 图5是说明被覆于图1的钻头的硬质被膜的另一层叠结构例的示意图。

[0040] 图6是说明被覆于图1的钻头的硬质被膜的另一层叠结构例的示意图。

[0041] 图7是说明作为将图1的硬质被膜在工具母材上成膜的物理蒸镀装置的一例的电弧离子镀装置的概略图。

[0042] 图8是对于使构成硬质被膜的A层、B层和C层的构成元素的种类和比率、添加物的种类和组成比率以及膜厚变化的试验品1~试验品50分别示出构成A层的AlCr(SiC)氮化物的构成元素的种类和比率的图表。

[0043] 图9是对于图8的试验品1~试验品50分别示出构成B层的TiAl氮化物的构成元素的种类和比率的图表。

[0044] 图10是对于图8的试验品1~试验品50分别示出构成C层的Ti(SiC)氮化物的构成元素的种类和比率的图表。

[0045] 图11是对于图8的试验品1~试验品50分别示出A层、B层和C层的厚度、B层与C层的层叠对数、纳米层交替层的厚度、界面层的厚度、A层与纳米层交替层的层叠对数、硬质被膜的总膜厚的图表。

[0046] 图12是对于图8的试验品1~试验品50分别示出被膜硬度、磨损宽度、切削距离、判定结果的图表。

[0047] 图13是对于图8的试验品1~试验品50中的试验品2、3、12、22、29、37、40、44示出随着切削距离的增加的磨损宽度的增加特性的图。

具体实施方式

[0048] 以下参照附图对本发明的硬质被膜的一实施例详细地说明。

[0049] 实施例

[0050] 图1和图2是表示被覆了本发明的硬质被膜24的硬质被膜被覆工具或硬质被膜被覆构件的一例即钻头10的图。图1为从与轴心0成直角的方向看到的正面图,图2为从设置了切削刃12的顶端侧看到的放大底面图。该钻头10为2片刃的麻花钻,在轴方向上一体地具有柄部14和主体16,在主体16中形成了沿轴心0的向右扭转的一对沟槽18。在主体16的顶端与沟槽18对应地设置了一对切削刃12,通过从柄部14侧观察将其沿轴心0的向右旋转驱动,从而利用切削刃12对孔进行切削加工,同时切屑通过沟槽18被排出到柄部14侧。

[0051] 在主体16的顶端面中,在与一对切削刃12邻接的各个后隙面20中使从柄部14的端面纵向贯通了柄部14和主体16的一对切削液导出孔22开口。应予说明,图1中,斜线部分示出了作为硬质被膜的硬质被膜24的涂覆部分。在本实施例中,硬质被膜24涂覆于作为钻头10的一部分的主体16,但也可将钻头10全体涂覆。

[0052] 图3为将钻头10的硬质被膜24的截面放大进行说明的示意图。图3中,例如在超硬合金制的工具母材30上经由采用物理蒸镀法形成为50~1000nm左右的厚度的界面层32层叠了硬质被膜24。该硬质被膜24是采用物理蒸镀法将以具有50~1000nm的厚度的方式形成了的A层34与使1~100nm的厚度的B层36和1~100nm的厚度的C层38以成为50~1000nm的厚度的方式交替地层叠而成的复层区域即纳米层交替层40交替地层叠、以成为0.5~20 μ m的总膜厚的方式构成的。图3中所示的硬质被膜24中,A层34与纳米层交替层40的层叠数例如为偶数,纳米层交替层40内的B层36与C层38的层叠数例如为3以上的奇数。

[0053] A层34是组成式由 $[Al_{1-w-x}Cr_w(SiC)_x]_n$ 表示、原子比W由0.20~0.80表示、原子比X由0.01~0.20表示的AlCr(SiC)氮化物,具有50~1000nm的厚度。该A层34以20at%以下的比例含有选自V、Y、Zr、Nb、Mo、Ta和W中的至少1种元素即添加物 α 。该添加物 α 具有如下特征:产生固溶强化,提高AlCr(SiC)氮化物的硬度,或利用切削时的高温,在使AlCr(SiC)氮化物

的强度提高的同时在AlCr (SiC) 氮化物的表面形成氧化物,提高耐磨损性。

[0054] B层36是组成式由 $[Ti_{1-y}Al_y]N$ 表示、原子比Y由0.30~0.85表示的TiAl氮化物,具有1~100nm的厚度。该B层36以10at%以下的比例含有由选自B、C、V、Cr、Zr、Nb、Mo、Hf、Ta和W中的至少1种元素构成的添加物 β 。该添加物 β 有助于产生固溶强化而提高TiAl氮化物的硬度,提高耐磨损性。

[0055] C层38是组成式由 $[Ti_{1-z}(SiC)_z]N$ 表示、原子比Z由0.05~0.45表示的Ti (SiC) 氮化物,具有1~100nm的厚度。该C层38以10at%以下的比例含有由选自B、V、Y、Nb、Mo和W中的至少1种元素构成的添加物 γ 。该添加物 γ 有助于产生固溶强化而提高Ti (SiC) 氮化物的硬度,提高耐磨损性。另外,上述添加物 γ 中的V、Nb、Mo和W利用切削时的高温形成氧化物而产生自润滑作用,因此有助于工具寿命。

[0056] 界面层32可采用与硬质被膜24同样的物理蒸镀法以成为50~1000nm的厚度的方式,由构成A层34的AlCr (SiC) 氮化物、构成B层36的TiAl氮化物、构成C层38的Ti (SiC) 氮化物或与纳米层交替层40同样的纳米层层叠结构的材料(TiAl氮化物/Ti (SiC) 氮化物)构成。图3中,作为一例,界面层32由与A层34同样的材料即AlCr (SiC) 氮化物构成。

[0057] 在此,在纳米层交替层40中,B层36和C层38的层叠数可以为偶数,也可以为3以上的奇数,其最上层或最下层可以是B层36和C层38的任一者。另外,在硬质被膜24中,A层34与纳米层交替层40的层叠数可以为偶数,也可以为3以上的奇数,其最上层或最下层可以是A层34和纳米层交替层40的任一者。

[0058] 图4、图5、图6分别表示硬质被膜24的另一构成例。图4的硬质被膜24与图3相比,在A层34与纳米层交替层40的层叠数为奇数的这点、纳米层交替层40内的B层36与C层38的层叠数为奇数的这点以及界面层32由与B层36同样的材料即TiAl氮化物构成的这点上不同。图5中所示的硬质被膜24与图3相比,在介于工具母材30与硬质被膜24之间的界面层32由与纳米层交替层40同样的纳米层层叠结构的材料(TiAl氮化物/Ti (SiC) 氮化物)构成的这点上不同。图6中所示的硬质被膜24与图3相比,在A层34与纳米层交替层40的层叠数为奇数的这点、在硬质被膜24的最上层为纳米层交替层40的这点以及硬质被膜24没有经由界面层32而在工具母材30上直接层叠的这点上不同。

[0059] 图7为说明用于钻头10的制造的电弧离子镀装置50的概略构成图(示意图)。电弧离子镀装置50采用作为物理蒸镀法的一种的电弧离子镀法,在具有与图1和图2中所示的钻头10同样的形状的工具母材30上将界面层32、A层34、B层36、C层38成膜。

[0060] 电弧离子镀装置50例如具有:保持多个工件即被覆硬质被膜24之前的形成了切削刃12、沟槽18等的多个工具母材30、在大致垂直的旋转中心周围被旋转驱动旋转台54;对工具母材30施加负的偏压的偏压电源56;作为将工具母材30等收容于内部的处理容器的腔室58;在腔室58内设置的加热器59;向腔室58内供给规定的反应气体的反应气体供给装置60;用真空泵等将腔室58内的气体排出并减压的排气装置62;第1电弧电源64;第2电弧电源66;第3电弧电源68等。旋转台54形成以上述旋转中心为中心的圆筒形状或多棱柱形状,以顶端向上方突出的姿势将多个工具母材30保持于外周部。另外,反应气体供给装置60具有贮存氩气(Ar)的罐和贮存氮气的罐,在形成界面层32、A层34、B层36、C层38时供给氮气。

[0061] 第1电弧电源64、第2电弧电源66和第3电弧电源68都以由蒸镀材料构成的第1蒸发源70、第2蒸发源74、第3蒸发源78作为阴极,通过在与阳极72、76、80之间选择性地将规定的

电弧电流通电而使其电弧放电,从而从这些第1蒸发源70、第2蒸发源74、第3蒸发源78使蒸发材料选择性地蒸发,蒸发的蒸发材料成为正离子,使其被覆于施加了负(-)的偏压的工具母材30。为了得到界面层32、A层34、B层36、C层38,以选择第1电弧电源64、第2电弧电源66和第3电弧电源68的方式设定以致使规定的组成蒸发,而且确定电弧电流、偏压,同时确定400~550℃的温度、2~10Pa的真空度等成膜条件。对于上述界面层32、A层34、B层36、C层38的厚度,通过成膜时间的控制来调整。

[0062] 例如,第1蒸发源70由A层用蒸发源材料构成,A层用蒸发源材料是组成式由 $[Al_{1-w-x}Cr_w(SiC)_x]_N$ 表示、原子比W由0.20~0.80表示、原子比X由0.01~0.20表示的AlCr(SiC)氮化物,以20at%以下的比例含有选自V、Y、Zr、Nb、Mo、Ta和W中的至少一种元素即添加物 α 。第2蒸发源74由B层用蒸发源材料构成,B层用蒸发源材料是由 $[Ti_{1-y}Al_y]_N$ 表示、原子比Y由0.30~0.85表示的TiAl氮化物,以10at%以下的比例含有由选自B、C、V、Cr、Zr、Nb、Mo、Hf、Ta和W中的至少1种元素构成的添加物 β 。第3蒸发源78由C层用蒸发源材料构成,C层用蒸发源材料是组成式由 $[Ti_{1-z}(SiC)_z]_N$ 表示、原子比Z由0.05~0.45表示的Ti(SiC)氮化物,以10at%以下的比例含有由选自B、V、Y、Nb、Mo和W中的至少1种元素构成的添加物 γ 。

[0063] 在工具母材30上形成界面层32时,例如采用第1电弧电源64使AlCr(SiC)氮化物从第1蒸发源70蒸发,或者采用第2电弧电源66使TiAl氮化物从第2蒸发源74蒸发。在工具母材30上形成A层34时,采用第1电弧电源64使AlCr(SiC)氮化物从第1蒸发源70蒸发。在工具母材30上形成纳米层交替层40时,通过交替地设置采用第2电弧电源66使TiAl氮化物从第2蒸发源74蒸发的区间和采用第3电弧电源68使Ti(SiC)氮化物从第3蒸发源78蒸发的区间,从而使由TiAl氮化物构成的纳米层级的B层36与由Ti(SiC)氮化物构成的纳米层级的C层38交替地层叠。通过这样的动作的选择,例如将图3中所示的硬质被膜24层叠在工具母材30上。

[0064] 本发明人为了确认耐磨损性和耐熔敷性,使用图7的电弧离子镀装置50作成了使在具有与图1和图2中所示的钻头10同样的形状的超硬合金制的工具母材30上形成的图3中所示的硬质被膜24的、界面层32、A层34、B层36、C层38的组成比率(at%)和膜厚(nm)、纳米层交替层40内的B层36和C层38的层叠对数、纳米层交替层40的厚度、A层34和纳米层交替层40的层叠对数如图8、图9、图10、图11中所示那样不同的50种的试验品1~试验品50。然后,按照以下所示的被膜硬度(维氏硬度)测定方法分别测定这些试验品1~试验品50的被膜的硬度,而且按照以下所示的测定方法测定按照以下所示的切削试验条件、使用试验品1~试验品50分别切削时的磨损宽度和切削距离,对切削性能进行了判定。图12表示它们的评价结果。应予说明,图8、图9、图10中所示的组成值的单位为at%(原子%)。

[0065] (被膜硬度测定方法)

[0066] 按照维氏硬度试验法(JISG0202、Z2244),在硬度记号HV0.025所示的条件下测定试验品1~试验品50的硬质被膜的HV值(维氏硬度)。

[0067] (切削试验条件)

[0068] 被削材料:SCM440(30HRC)

[0069] 切削速度:100m/min.

[0070] 旋转速度:5305min⁻¹

[0071] 进给量:0.18mm/rev.

[0072] 加工深度:30mm到头

[0073] 步进量:非步进

[0074] 切削液:水溶性切削油

[0075] (磨损宽度的测定方法)

[0076] 反复进行孔加工直至钻头的顶端切削刃的切削距离到达50m,使用带有标尺的实体显微镜对切削距离到达了50m时的、钻头的顶端后刀面(二番面)处的被膜的磨损宽度即与切削刃邻接的基材的露出宽度进行实测,示于图12的※1。

[0077] (切削距离的测定方法和合格判定方法)

[0078] 基于切削试验条件(旋转速度:5305min⁻¹、进给量:0.18mm/rev、加工深度:30mm)和直至钻头的磨损宽度到达0.2mm的孔加工数(总加工深度)算出钻头的顶端切削刃的切削距离,示于图12的※2。如果该切削距离不到50m,则判定为不合格,标记为×,如果为50m以上,则判定为合格,标记为○,示于图12的※3。

[0079] 如图12中所示那样,与实施例品对应的试验品7~试验品50的被膜硬度为3190~3540(HV0.025),获得了比对应于比较例品的试验品1~试验品6的最大值2510高的被膜硬度。

[0080] 如图12中所示那样,与比较例品对应的试验品1~试验品6由于直至磨损宽度到达0.2mm的切削距离为不到合格判定值50m,因此判定为不合格。试验品1没有设置B层36,因此没有形成B层36和C层38的交替层即纳米层交替层40,界面层32的膜厚超过了1000nm。试验品2没有设置C层38,因此没有形成B层36和C层38的交替层即纳米层交替层40,A层34的膜厚T_A超过了1000nm。试验品3不具有A层34,B层36的膜厚T_B和C层38的膜厚T_C超过100nm,纳米层交替层40的厚度超过1000nm,并且总膜厚超过了20μm。试验品4的B层36的膜厚T_B超过100nm,C层38的膜厚T_C厚度小于1nm,并且界面层32的厚度超过了1000nm。试验品5不具有A层34,B层36的膜厚T_B和C层38的膜厚T_C小于1nm,纳米层交替层40的厚度小于50nm,并且总膜厚小于0.5μm。试验品6的A层34的膜厚T_A薄,小于50nm,B层36的膜厚T_B和C层38的膜厚T_C小于1nm,界面层32的膜厚小于50nm,并且总膜厚小于0.5μm。

[0081] 但是,与实施例品对应的试验品7~试验品50由于直至磨损宽度到达0.2mm的切削距离为合格判定值50m以上,因此判定为合格。再有,图4中所示的钻头、图5中所示的钻头、图6中所示的钻头都获得了与图12同样的结果。即,无论界面层32的有无,硬质被膜24的最上层或最下层是A层34还是纳米层交替层40,硬质被膜24的层叠数是偶数还是奇数,纳米层交替层40的层叠数是奇数还是偶数,都获得了与图12同样的结果。

[0082] 在图12的与实施例品对应的试验品7~试验品50中,A层34的组成范围例如如图8的试验品7、13中所示那样,A1为20~79at%的范围内,Cr为78~20at%的范围内,(SiC)为0.5~20at%的范围内,添加物α为选自V、Y、Zr、Nb、Mo、Ta、W中的元素,为0~20at%的范围内。即,A层34的优选的组成是组成式由[Al_{1-w-x}Cr_w(SiC)_x]N表示、原子比W由0.20~0.80表示、原子比X由0.01~0.20表示的AlCr(SiC)氮化物。另外,A层34的膜厚T_A的优选的厚度范围例如如图11的试验品7和试验品11中所示那样为50~1000nm。

[0083] 另外,在图12的与实施例品对应的试验品7~试验品50中,B层36的组成范围例如如图9的试验品7、13中所示那样,Ti为15~70at%的范围内,A1为85~30at%的范围内,添加物β为选自B、C、V、Cr、Zr、Nb、Mo、Hf、Ta和W中的至少一种元素,为0~10at%的范围内。即,B层36的优选的组成是组成式由[Ti_{1-y}Al_y]N表示、原子比Y由0.30~0.85表示的TiAl氮化

物。另外, B层36的膜厚 T_B 的优选的范围例如如图11的试验品10、12中所示那样为1~100nm。

[0084] 另外, 在图12的与实施例品对应的试验品7~试验品50中, C层38的组成范围例如如图10的试验品12、16中所示那样, Ti为53~94.5at%的范围内, (SiC)为5~45at%的范围内, 添加物 γ 为选自B、C、V、Y、Nb、Mo和W中的至少一种元素, 为0~10at%的范围内。即, C层38的优选的组成是组成式由 $[Ti_{1-z}(SiC)_z]_N$ 表示、原子比Z由0.05~0.45表示的Ti(SiC)氮化物。另外, C层38的膜厚 T_C 的优选的范围例如如图11的试验品10、12中所示那样为1~100nm。

[0085] 另外, 在图12的与实施例品对应的试验品7~试验品50中, 纳米层交替层40的厚度范围例如如图11的试验品7、12中所示那样为50~1000nm。另外, A层34的膜厚 T_A 与纳米层交替层40的膜厚 T_{NL} 之比的值 T_A/T_{NL} 为0.2~10的范围。

[0086] 另外, 在图12的与实施例品对应的试验品7~试验品50中, 界面层32的厚度范围例如如图11的试验品7、11中所示那样为50~1000nm。

[0087] 另外, 在图12的与实施例品对应的试验品7~试验品50中, 硬质被膜24的合计厚度(总膜厚)的范围例如如图11的试验品19、20中所示那样为0.5~20 μ m。

[0088] 而且, 在图12的与实施例品对应的试验品7~试验品50中, 将B层36和C层38层叠而成的纳米层交替层40中的重复数即一对的B层36和C层38的对数例如如试验品48、12中所示那样为2~500。另外, 将A层34和纳米层交替层40层叠而成的硬质被膜24中的重复数即一对的A层34和纳米层交替层40的对数例如如试验品7、12中所示那样为2~199。

[0089] 图13对于试验品1~试验品50中的、对应于比较例品的试验品2、3和对应于实施例品的试验品12、22、29、37、40、44示出了上述切削试验中的随着切削距离的增加的磨损宽度的增加特性。与比较例品对应的试验品2、3的磨损宽度的增加率与对应于实施例品的试验品12、22、29、37、40、44相比极大。

[0090] 根据本实施例, 在工具母材30的表面所被覆的硬质被膜24是采用物理蒸镀法将A层34与将B层36和C层38以纳米级的厚度交替地层叠而成的纳米层交替层40交替地层叠、以成为0.5~20 μ m的膜厚的方式构成的, A层34为组成式由 $[Al_{1-w-x}Cr_w(SiC)_x]_N$ 表示、原子比W由0.20~0.80表示、原子比X由0.01~0.20表示的AlCr(SiC)氮化物, 具有50~1000nm的厚度, B层36为组成式由 $[Ti_{1-y}Al_y]_N$ 表示、原子比Y由0.30~0.85表示的TiAl氮化物, 具有1~100nm的厚度, C层38为组成式由 $[Ti_{1-z}(SiC)_z]_N$ 表示、原子比Z由0.05~0.45表示的Ti(SiC)氮化物, 具有1~100nm的厚度, 纳米层交替层40具有50~1000nm的厚度, 因此得到在碳钢、铸铁等的切削中获得耐磨损性、在合金钢、不锈钢等的切削中获得耐熔敷性的钻头10。

[0091] 另外, 根据本实施例, A层34的膜厚 T_A 与纳米层交替层40的膜厚 T_{NL} 之比的值 T_A/T_{NL} 为0.2~10, 因此得到在碳钢、铸铁等的切削中获得耐磨损性、在合金钢、不锈钢等的切削中获得耐熔敷性的工具。

[0092] 另外, 根据本实施例, 由于A层34以20at%以下的比例含有选自V、Y、Zr、Nb、Mo、Ta和W中的至少1种元素即添加物 α , 因此在A层34中发生固溶强化, 能够提高AlCr(SiC)氮化物的硬度, 利用切削时的高温, 在强度提高的同时在表面形成氧化物, 获得优异的耐磨损性, 与耐熔敷性的平衡变得适合, 获得钻头10的长工具寿命。

[0093] 另外, 根据本实施例, 由于B层36以10at%以下的比例含有由选自B、C、V、Cr、Zr、Nb、Mo、Hf、Ta和W中的至少1种元素构成的添加物 β , 因此通过发生B层36中的固溶强化, 从而

能够提高TiAl氮化物的硬度,获得钻头10的优异的耐磨损性。

[0094] 另外,根据本实施例,由于C层38以10at%以下的比例含有由选自B、V、Y、Nb、Mo和W中的至少1种元素构成的添加物 γ ,因此通过发生C层38中的固溶强化,从而能够提高Ti(SiC)氮化物的硬度,因此获得钻头10的优异的耐磨损性。特别地,由于V、Nb、Mo和W利用切削时的高温而形成氧化物,获得自润滑作用,因此获得更长的钻头10的工具寿命。

[0095] 另外,根据本实施例,由于图6中所示的硬质被膜24直接被覆于工具母材30,因此不需要硬质被膜24与工具母材30之间的界面层,因此制造变得容易。

[0096] 另外,根据本实施例,图3、图4、图5中所示的硬质被膜24经由界面层32被覆于工具母材30,界面层32由与A层34、B层36或纳米层交替层40同样的材料形成为50~1000nm的厚度。因此,硬质被膜24与工具母材30之间的粘接强度进一步提高。

[0097] 另外,根据本实施例的钻头10,由于是一部分被硬质被膜24被覆的硬质被膜被覆工具,因此在碳钢、铸铁的切削中获得耐磨损性,在合金钢、不锈钢的切削中获得耐熔敷性。

[0098] 以上基于附图对本发明的实施例详细地进行了说明,但它们终归是一实施方式,就本发明而言,能够基于本领域技术人员知识以各种变形、加以改良的形态进行实施。

[0099] 附图标记的说明

[0100] 10:钻头(硬质被膜被覆工具、硬质被膜被覆构件)

[0101] 30:工具母材(母材)

[0102] 24:硬质被膜

[0103] 34:A层

[0104] 36:B层

[0105] 38:C层

[0106] 40:纳米层交替层

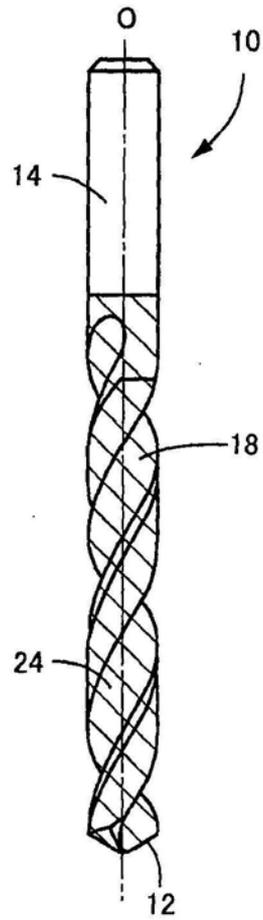


图1

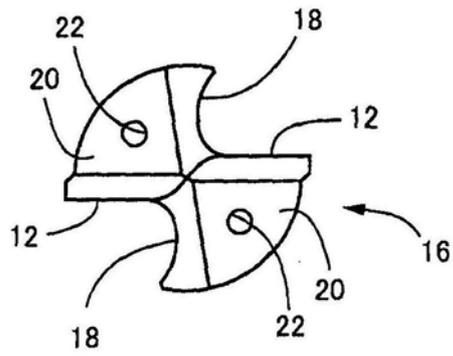


图2

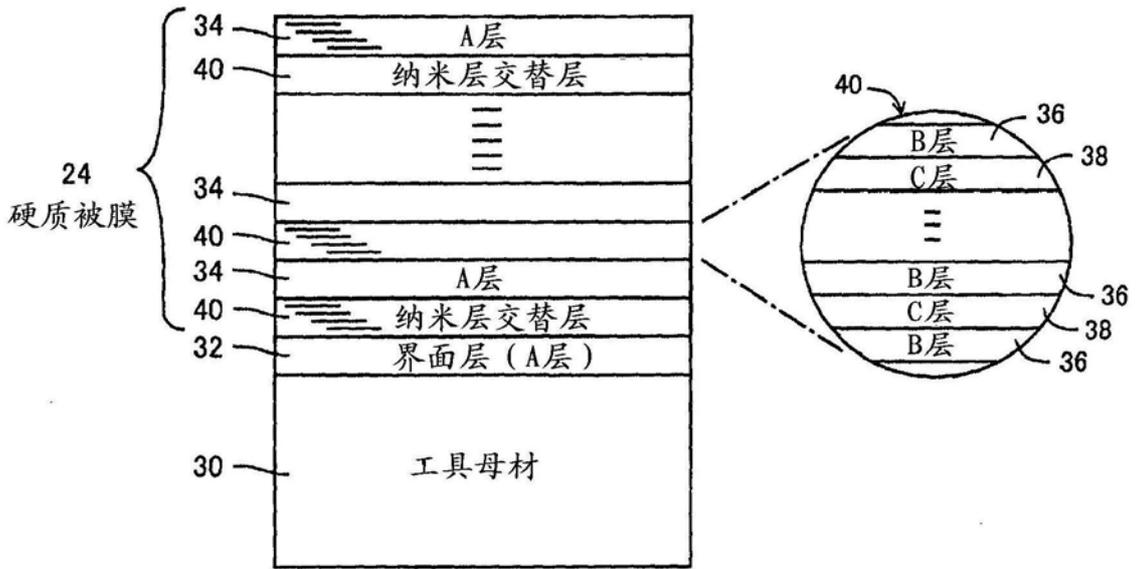


图3

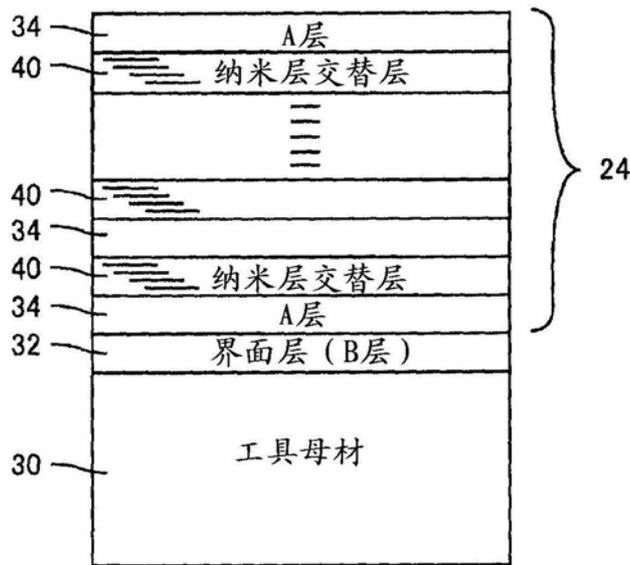


图4

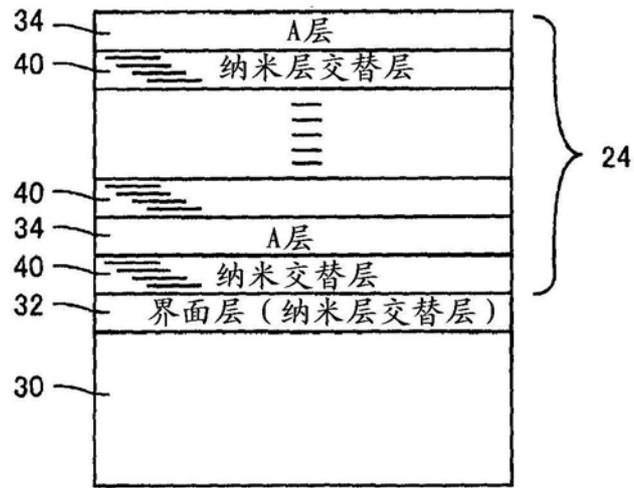


图5

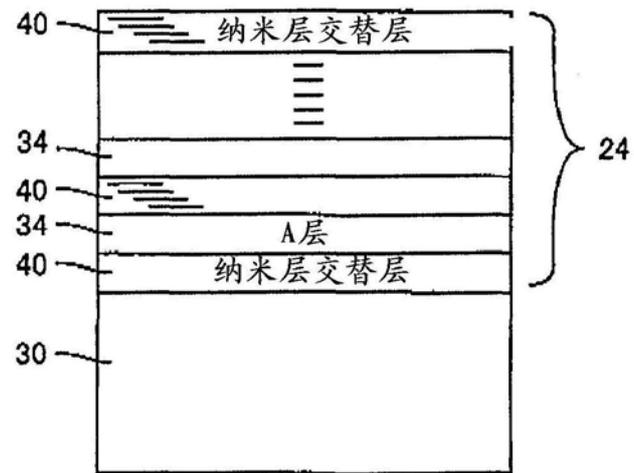


图6

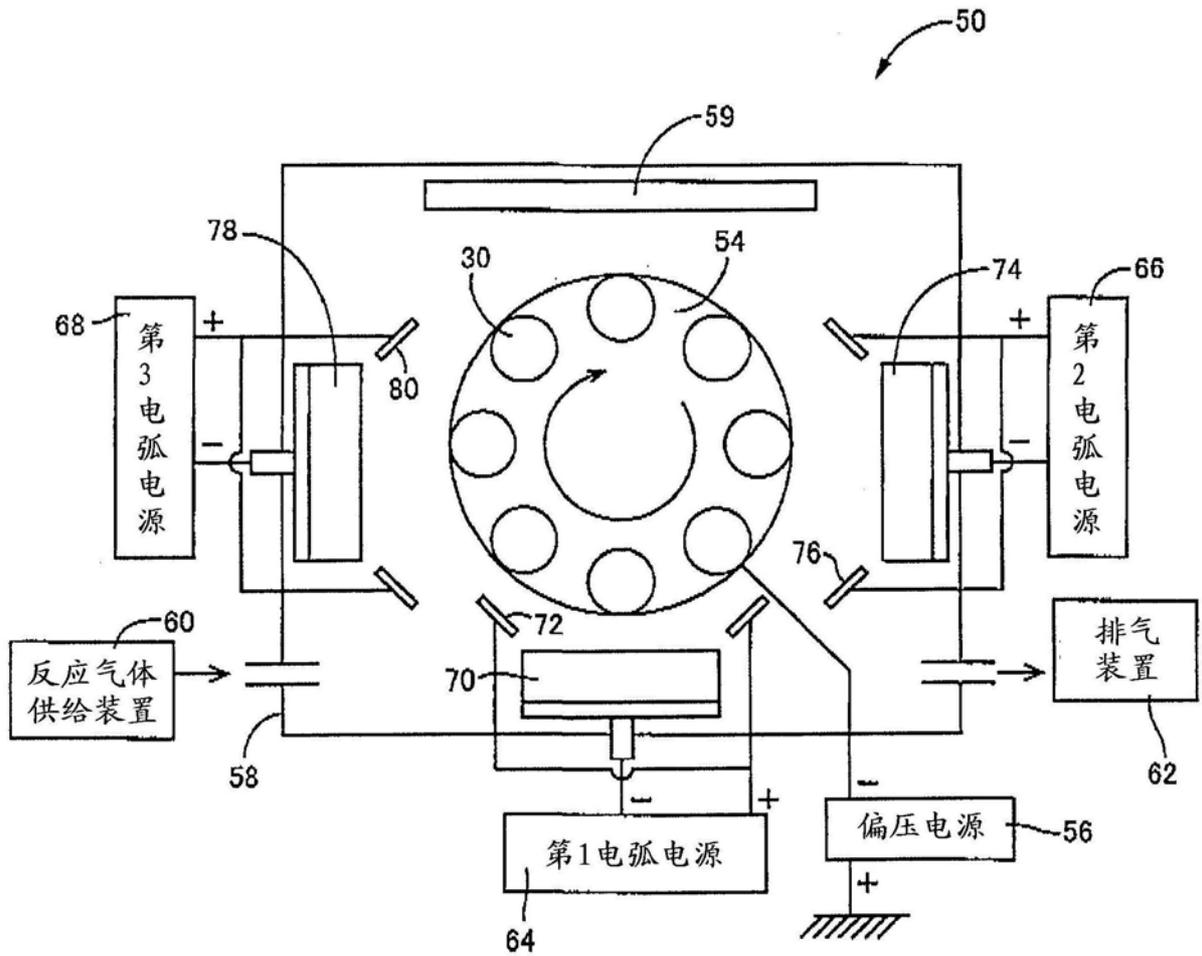


图7

组成	A层 (at%)									
	Al	Cr	SiC	V	Y	Zr	Nb	Mo	Ta	W
试验品1	75	25								
试验品2	80	20								
试验品3	0	0								
试验品4	100									
试验品5	0	0								
试验品6	0	100								
试验品7	79	20	1							
试验品8	40	40	20							
试验品9	25	70	5							
试验品10	66	30	4							
试验品11	45	50	5							
试验品12	60	33	7							
试验品13	20	78	2							
试验品14	75	23	2							
试验品15	33	50	17							
试验品16	40	50	10							
试验品17	50	49	1							
试验品18	62	20	18							
试验品19	60.5	24.5	15							
试验品20	63.5	30	6.5							
试验品21	66	33.5	0.5							
试验品22	27.5	69	3.5							
试验品23	75	23	1		1					
试验品24	45	52	2		1					
试验品25	20	46	15		19					
试验品26	70	24.5	0.5			5				
试验品27	58.3	28	10			3.7				
试验品28	25	53.3	2			19.7				
试验品29	50.5	25.2	20	4.3						
试验品30	30.5	55	10	4.5						
试验品31	20	68.5	10	1.5						
试验品32	46.9	50.2	0.5	2.4						
试验品33	75	20	2				3			
试验品34	45.6	35.9	2.5				16			
试验品35	40.9	45	13.2				0.9			
试验品36	60.5	20	16						3.5	
试验品37	30.5	55.6	5.5						8.4	
试验品38	70.5	20	5.5					4		
试验品39	33	60.2	3.5					0.8	2.5	
试验品40	70.5	20	2.5					2	5	
试验品41	65	28	5					2		
试验品42	55	25	10					10		
试验品43	30.5	64.4	2.5	0.5					2.1	
试验品44	60.5	29	3.2	2.5					4.8	
试验品45	30	55.3	2.5	2.5					9.7	
试验品46	50	44.3	5							0.7
试验品47	65	20	10						1.5	3.5
试验品48	70	20	2			4.5				3.5
试验品49	30	55.8	6.7						5	2.5
试验品50	65	25	2.4					3	2	5.6

图8

组成	B层(at%)											
	Ti	Al	B	C	V	Cr	Zr	Nb	Mo	Hf	Ta	W
试验品1	0	0										
试验品2	70	30										
试验品3	15	85										
试验品4	10	90										
试验品5	80	20										
试验品6	10	90										
试验品7	15	85										
试验品8	25	75										
试验品9	30	70										
试验品10	35	65										
试验品11	50	50										
试验品12	44.5	55.5										
试验品13	70	30										
试验品14	68	32										
试验品15	60	40										
试验品16	25.5	55		9.5		10						
试验品17	15	77		3		5						
试验品18	35	55		2							8	
试验品19	69.5	30				0.5						
试验品20	65	30.4				4.6						
试验品21	15	83.5				1.5						
试验品22	64.5	30	5.5									
试验品23	45	45	10									
试验品24	15	80	5									
试验品25	35	57		8								
试验品26	38.3	55.2		6.5								
试验品27	68.8	30			1.2							
试验品28	68.1	30			1.9							
试验品29	15	82.6			2.4							
试验品30	35	56.3					8.7					
试验品31	41.9	51.1					7					
试验品32	68.4	31.5					0.1					
试验品33	25	67				0.5	7.5					
试验品34	15	80				4.5	0.5					
试验品35	20	70.2						9.8				
试验品36	67.5	30.5						2				
试验品37	42	45				5		8				
试验品38	30	68							2			
试验品39	56	41.3							2.7			
试验品40	39	54.5								6.5		
试验品41	32	62.5									5.5	
试验品42	68.4	30									1.6	
试验品43	36	61									3	
试验品44	40	55.4										4.6
试验品45	60	35										5
试验品46	55	44							0.5		0.5	
试验品47	15	80				2					3	
试验品48	33	59				3.5					3	1.5
试验品49	65	30	0.5	0.5								4
试验品50	64.9	30							3.2		0.5	1.4

图9

组成	C层(at%)								
	Ti	SiC	B	C	V	Y	Nb	Mo	W
试验品1	80	20							
试验品2	0	0							
试验品3	55	45							
试验品4	95	5							
试验品5	85	15							
试验品6	55	45							
试验品7	85	15							
试验品8	80	20							
试验品9	60	40							
试验品10	85	15							
试验品11	80	20							
试验品12	53	45				2.0			
试验品13	65	35							
试验品14	55	45							
试验品15	75	25							
试验品16	94.5	5				0.5			
试验品17	85	5				10.0			
试验品18	85	13.5				1.5			
试验品19	90	5.5			4.5				
试验品20	85.3	14.2			0.5				
试验品21	94	5			1				
试验品22	80.2	15.2			4.6				
试验品23	93.5	5.0					1.5		
试验品24	60	35.0					5.0		
试验品25	55	44.5					0.5		
试验品26	85.5	12.5						2.0	
试验品27	80.8	9.2						10.0	
试验品28	72.3	27.5						0.2	
试验品29	55	42			1.5			1.5	
试验品30	85	14							1
试验品31	55	35.0							10
试验品32	79	20.5							0.5
试验品33	66.8	32.5						0.5	0.2
试验品34	55	44.5	0.5						
试验品35	76.4	13.6	10.0						
试验品36	65.8	29.3	4.9						
试验品37	81.2	18.7		0.1					
试验品38	90.5	5.5		4					
试验品39	89.5	5		2					3.5
试验品40	56.5	40		3					0.5
试验品41	80	12.5		5	2.5				
试验品42	55.2	33.5		4.8				6.5	
试验品43	89.9	5		5.1					
试验品44	56	42.9		1.1					
试验品45	80.6	9.5		9.9					
试验品46	55	40.3		0.7		0.5			3.5
试验品47	70	28.9	0.8	0.3					
试验品48	80	15.4						4.6	
试验品49	91	5.5			0.32	1.5		1.7	
试验品50	65.1	23.4			2.4	3.5	5.6		

图10

组成	膜厚							总膜厚 (μm)
	A层 (nm)	B层 (nm)	C层 (nm)	B层和C层的 层叠对数	纳米层 交替层 (nm)	界面层 (nm)	A层和纳米层 的层叠对数	
试验品1	50	0	15	20	300	1300	8	4.1
试验品2	2000	1000	0	300	300	30	4	9.2
试验品3	0	200	300	3000	1500	40	16	23.7
试验品4	80	1200	0.5	200	240	1200	15	6.0
试验品5	0	0.5	0.6	500	0.6	40	250	0.2
试验品6	40	0.3	0.4	100	70	10	3	0.3
试验品7	50	2	3	10	50	50	199	20.0
试验品8	400	5	5	20	200	100	12	7.3
试验品9	600	10	5	28	420	200	16	16.5
试验品10	400	100	100	4	800	500	11	13.7
试验品11	1000	5	1	166	996	1000	3	7.0
试验品12	1000	1	1	500	1000	200	2	3.8
试验品13	550	7	2	9	81	90	25	15.9
试验品14	850	10	5	7	105	1000	5	5.8
试验品15	350	15	15	10	300	500	12	8.3
试验品16	200	20	5	2	50	200	44	11.2
试验品17	200	5	12	6	102	50	35	10.6
试验品18	250	4	2	9	54	60	15	4.6
试验品19	50	1	1	25	50	70	4	0.5
试验品20	415	11	15	32	832	50	16	20.0
试验品21	600	3	2	10	50	100	15	9.9
试验品22	1000	30	10	3	120	200	3	3.6
试验品23	980	40	10	4	200	300	3	3.8
试验品24	450	50	5	8	440	500	2	2.3
试验品25	950	100	20	6	720	200	2	3.5
试验品26	990	50	50	10	1000	200	2	4.6
试验品27	1000	15	80	9	855	350	2	3.7
试验品28	820	1	99	10	1000	400	2	3.9
试验品29	1000	6	50	17	952	550	2	4.3
试验品30	990	12	30	15	630	53	5	8.2
试验品31	870	24	60	11	924	50	7	12.6
试验品32	940	30	10	10	400	200	6	8.2
试验品33	920	30	30	15	900	350	3	5.8
试验品34	850	50	15	12	780	450	4	7.0
试验品35	750	100	50	3	450	950	2	3.2
试验品36	50	1	1	25	50	60	4	0.5
试验品37	500	2	3	70	350	250	12	10.5
试验品38	450	5	5	30	300	50	6	4.6
试验品39	810	6	4	28	280	1000	9	10.8
试验品40	480	7	3	30	300	50	8	6.3
试验品41	400	10	15	20	500	85	5	4.6
试验品42	400	2	2	60	240	400	7	4.9
试验品43	400	2	6	45	360	150	10	7.8
试验品44	400	4	8	40	480	100	8	7.1
试验品45	1000	8	12	45	900	200	3	5.9
试验品46	50	15	5	32	640	50	28	19.4
试验品47	350	3	3	25	150	110	19	9.6
试验品48	500	50	100	2	300	450	15	12.5
试验品49	1000	100	5	5	525	500	4	6.6
试验品50	800	30	15	6	270	1000	3	4.2

图11

组成	被膜硬度 (HV0.025)	磨损宽度 (mm)※1	切削距离 (m)※2	判定 ※3	备注
试验品1	2310	0.455	19.9	×	以往品
试验品2	2010	0.365	25.4	×	以往品
试验品3	2230	0.455	74.5	×	以往品
试验品4	2020	0.335	40.9	×	以往品
试验品5	2510	0.350	35.4	×	以往品
试验品6	2230	0.441	30.9	×	以往品
试验品7	3190	0.145	85.5	○	本发明品
试验品8	3320	0.149	134.4	○	本发明品
试验品9	3270	0.133	125.9	○	本发明品
试验品10	3340	0.187	133.8	○	本发明品
试验品11	3510	0.147	125	○	本发明品
试验品12	3340	0.179	165.8	○	本发明品
试验品13	3540	0.124	148.3	○	本发明品
试验品14	3200	0.189	150	○	本发明品
试验品15	3300	0.088	150.1	○	本发明品
试验品16	3370	0.193	135.9	○	本发明品
试验品17	3450	0.088	149.5	○	本发明品
试验品18	3200	0.119	133.5	○	本发明品
试验品19	3400	0.134	153.9	○	本发明品
试验品20	3260	0.194	155.8	○	本发明品
试验品21	3200	0.144	135.4	○	本发明品
试验品22	3400	0.183	189.1	○	本发明品
试验品23	3390	0.142	100.3	○	本发明品
试验品24	3250	0.049	134.4	○	本发明品
试验品25	3310	0.122	155.9	○	本发明品
试验品26	3490	0.158	156.9	○	本发明品
试验品27	3300	0.199	135.4	○	本发明品
试验品28	3350	0.196	155.9	○	本发明品
试验品29	3200	0.200	180	○	本发明品
试验品30	3340	0.135	139.9	○	本发明品
试验品31	3370	0.099	130.4	○	本发明品
试验品32	3290	0.145	119.9	○	本发明品
试验品33	3310	0.199	126.9	○	本发明品
试验品34	3300	0.184	120.5	○	本发明品
试验品35	3400	0.155	135.4	○	本发明品
试验品36	3340	0.097	199.2	○	本发明品
试验品37	3380	0.194	149.3	○	本发明品
试验品38	3420	0.125	120.6	○	本发明品
试验品39	3540	0.122	119.9	○	本发明品
试验品40	3480	0.190	122.7	○	本发明品
试验品41	3400	0.199	134.3	○	本发明品
试验品42	3480	0.093	144.5	○	本发明品
试验品43	3300	0.197	119.3	○	本发明品
试验品44	3310	0.195	185	○	本发明品
试验品45	3260	0.199	156.9	○	本发明品
试验品46	3310	0.189	151.3	○	本发明品
试验品47	3510	0.194	149.9	○	本发明品
试验品48	3340	0.147	144.2	○	本发明品
试验品49	3490	0.135	139.4	○	本发明品
试验品50	3410	0.145	149.6	○	本发明品

图12

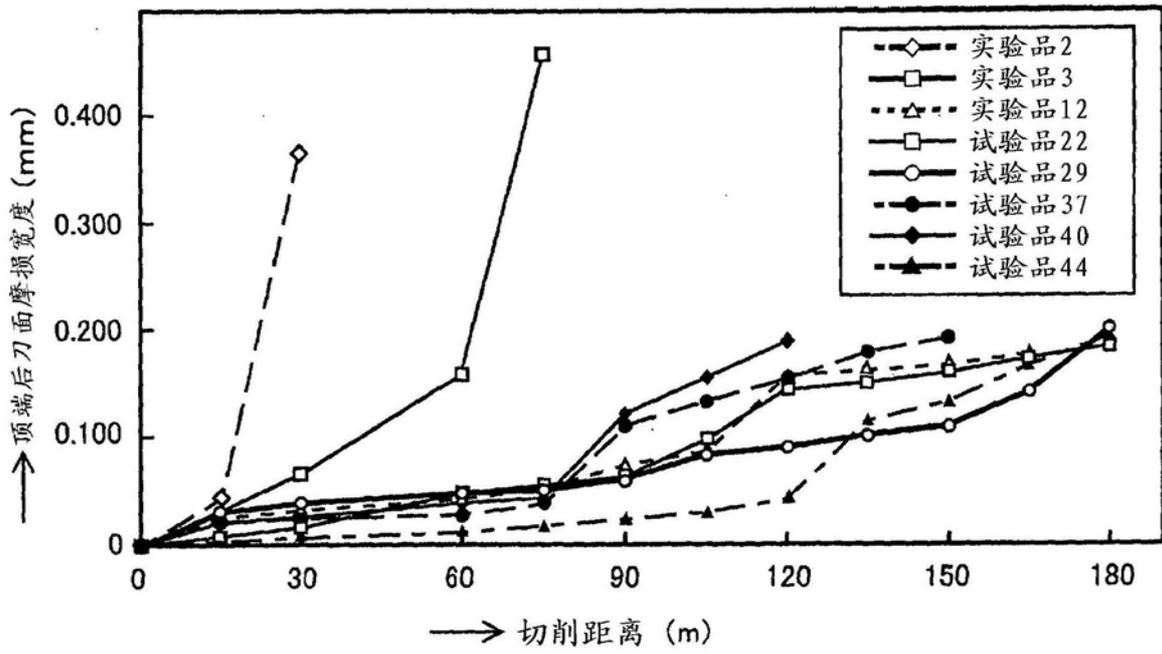


图13