

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：96114263

※申請日期：96.4.13

※IPC 分類：B23P 15/28 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

C3C 16/30 (2006.01)

塗覆材料及經塗覆之刀片

COATING AND COATED INSERT

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

以色列商艾斯卡公司

ISCAR LTD.

代表人：(中文/英文)

1. 瑞 塔瑪

TAMAM, RAN

2. 塔默 艾普特

APTER, TAMAR

住居所或營業所地址：(中文/英文)

以色列泰豐省郵政信箱11號

P.O. BOX 11, 24959 TEFEN, ISRAEL

國 籍：(中文/英文)

以色列 ISRAEL

三、發明人：(共 2 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 瑪寇 艾可比

ELKOUBY, MARCEL

2. 賈迪 葛里曼

GREENMAN, GADI

國 籍：(中文/英文)

1. 以色列 ISRAEL

2. 以色列 ISRAEL

四、聲明事項：

主張專利法第二十二條第二項 第一款或 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1.

2.

無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 以色列；2007年04月01日；182344

2.

主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

主張專利法第三十條生物材料：

須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係針對改良之塗覆材料系統，且特定言之並非係專有地針對新穎的厚塗覆材料及其製造方法，該新穎的厚塗覆材料用於塗覆至適當基板以提供具有諸如(例如)較長的工作壽命之增強的性質之切割工具、刀片及可更換切割頭。

【先前技術】

對於藉由切割、車削、銑削、鑽孔及其類似者加工金屬工件而言，係使用切割工具。為確保自工件有效地移除削片，同時確保切割工具之長的工作壽命，需要之切割工具刀片係硬的且堅韌的。

然而，硬度可能與脆性相關。皆係硬的且堅韌的，由金屬基質中之硬陶瓷微粒組成之複合材料為非常風行之刀片選擇。已開發許多此等陶瓷金屬複合物或陶金。所謂的硬質金屬或燒結碳化物(詳言之，由鈷基質中之碳化鎢晶粒組成之WC-Co)為製造用於許多應用之切割工具刀片所選擇之材料。

刀片移除削片並使工件成形但自身在處理中磨損。切割工具刀片之磨損在其與工件之接觸表面處發生，且通常可歸因於與工件之機械、化學及熱相互作用。

更換刀片所致之加工工具之停機時間通常係昂貴的操作。許多研究係針對藉由應用硬質塗覆材料來改良刀片之耐磨性。硬度為對塑性變形之抗性之量測，且在硬度與耐

磨性之間存在相關性。雖然塗覆材料增加耐磨性，但其常容易受到諸如剝落及其類似者之災難性失效模式的影響。

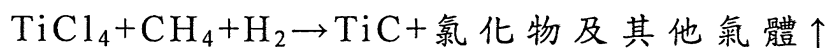
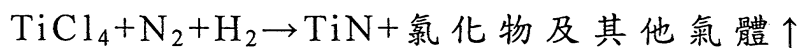
塗覆材料可藉由通常被分類為PVD(物理氣相沈積)或CVD(化學氣相沈積)之範圍的塗覆技術而形成於刀片上。

PVD提供非常好的性質。塗覆材料為僅視線性的。PVD塗覆材料之特徵為藉由來自沈積處理之壓縮性殘餘應力。由於藉由剝落之塗覆材料失效之風險隨著塗覆材料厚度而增加，故PVD通常受限於薄的塗覆材料。

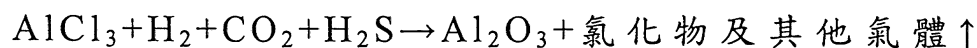
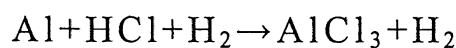
CVD塗覆材料係非視線性的。此外，沈積溫度通常頗高於PVD技術之沈積溫度且此有助於在塗覆材料與基板之間的受擴散誘發之界面之發展，此允許達成良好的黏著。實際上，良好的黏著為刀片之塗覆材料之關鍵要求中之一。

此外，存在僅可藉由一或其他塗覆技術實踐之某些材料及材料-基板組合。

CVD(化學氣相沈積)已用於塗覆刀片藉此改良其加工效能歷時超過40年。TiN、TiC及TiCN之塗覆材料可藉由使四氯化鈦與其他氣體反應且移除因此形成之氣態氯化物而沈積於適當的基板上：



Al_2O_3 塗覆材料可以類似方式產生：



其中 H_2S 用作催化劑；增強 Al_2O_3 塗覆材料之沈積速率及厚度均一性。

應瞭解，在近幾年中，其他化學氣相沈積方法已變得可用於TiN、TiC、TiCN及 Al_2O_3 之沈積，且使用氯化鈦及氯化鋁之以上方法僅藉由非限制性實例而提供。

實際上，諸如各種碳化物、氮化物、氧化物、硼化物及其混合物之廣泛的多種硬質塗覆材料可藉由各種PVD及/或CVD技術中之一者或其他而沈積。在硬質材料(諸如，鑄鐵)之加工中，產生高溫。在此等高溫下，諸如碳化物及氮化物之許多塗覆材料係反應性的，且可能與工件及/或與冷卻流體及空氣反應。 Al_2O_3 (氧化鋁)係非常耐化學藥品的且係非常硬的。因此，氧化鋁為用於增加刀片之壽命之風行的塗覆材料。

頒予Ruppi之標題為"Enhanced Al_2O_3 -Ti(C,N) Multi-Coating Deposited at Low Temperature"之歐洲專利第EP1245700號係關於用作金屬切割工具且具有視情況由碳氮化鈦Ti(C,N)層分散的多層 κ - Al_2O_3 及/或 γ - Al_2O_3 之燒結碳化物、陶金、陶瓷及/或高速鋼的經塗覆主體，其亦可由MTCVD塗覆。

包含基於Ti之層及 Al_2O_3 層兩者之其他已知多層化塗覆材料包括：

JP11269650A2 JP2000119855A2 JP2000107909A2 JP03122280A2
 JP2000096235A2 JP2000096234A2 JP11347806A2 JP11310878A2
 JP2002144109A2 JP2001062604A2 JP2000158208A2 JP2000158207A2

EP0594875A1 JP59025970A2 JP2005246596A2 JP2004188577A2
US6689450 JP2004299023A2 JP2004299021A2 JP2004188576A2
JP2004188575A2 JP2000052130A2 JP11254208A2 JP11090737A2
JP11000804A2 JP10310878A2 JP10310877A2

氧化鋁以許多形式存在。表之頂部 γ -氧化鋁及 κ -氧化鋁為介穩態相。在許多加工情況下，諸如斷續打開車床且當在無冷卻液情況下車削時，(例如)已發現塗覆有 α -氧化鋁之刀片比塗覆有 γ -氧化鋁或 κ -氧化鋁之刀片執行得更好。

自氧化鋁相圖，在標準壓力下於高於 1050°C 之溫度下， γ -氧化鋁及 κ -氧化鋁變換為穩定的 α -氧化鋁同素異形體(剛玉)。歸因於氧化鋁之差的熱擴散性質及在加工中產生的高溫，在某些切割處理中(尤其在乾加工情況下)且在刀片之前刀面上經受之非常高的壓力下，前刀面達到 1050°C 是很可能的，相轉換很可能在較低溫度下出現。刀片之氧化鋁表面在加工處理期間的再結晶可能導致加速之磨損。

亦可能在切割處理期間藉由刀片經受之高溫-壓力條件下，其中 1000°C 之溫度並不罕見，且諸如滑移、雙晶、晶粒邊界滑動及可能地擴散潛變之各種機制在 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 中開始活動且此允許足夠的延展性以防止脆性破裂。參見藉由Ruppi、Laarsson及Flink編著之"Nanoindentation Hardness, Microstructure and Wear Resistance of CVD α -Alumina and κ -Alumina Coatings"。

所沈積之層之成長處理、結構及性質藉由諸如基板的本質及溫度與氣體流量之含量及動能之沈積條件來支配。為

穩定的同素異形體之菱面體 α -氧化鋁相及最硬的各種多晶型物通常在1000-1100°C之沈積溫度下達成。參見(例如)Prenzel等人之Surface Coatings Technology, 68-69, 217 (1994), 雖然在580°C處之沈積已藉由電漿輔助CVD達成。參見Krylov等人之(例如)Appl. Phys. A 80 1657 (2004)。藉由使用適當的模板(亦即,有利的基板)(特定言之Chromia、Andersson), 藉由反應性磁控濺鍍在與280°C一樣低之溫度下達成 α -氧化鋁沈積。參見藉由Jon Martin Andersson編著之由Linköping Universitet, Institute of Technology, Linköping於2005年出版之Ph.D.論文"Controlling the Formation and Stability of Alumina Phases"。

α -氧化鋁之相對較厚之塗覆材料可使用CVD技術來沈積。然而,此等塗覆材料通常顯示通過塗覆材料厚度而定向之晶粒成長,從而導致稍微易受裂痕擴展之影響的柱狀微觀結構。

用於避免 κ -氧化鋁中之柱狀成長之已知技術為,藉由沈積一薄層之不同材料而週期性中斷 κ -氧化鋁之沈積,其後可重新開始 κ -氧化鋁之沈積。TiN為已用以中斷 κ -氧化鋁之成長之一此材料。參見S. Rупpi & A. Larsson Journal de Physique IV France 8 (1999)之"Microstructure and Deposition Characteristics of κ -Al₂O₃" EuroCVD 12第8部分第350-355頁。藉由週期性引入一薄層(0.1 μ m至1 μ m)TiN, κ -氧化鋁晶體成長可被阻止且新的氧化鋁層可成

核。所得 κ -氧化鋁幾乎為等軸的且顯示顯著比CVD κ -氧化鋁之典型柱狀微觀結構對裂痕的抗性好之對裂痕的抗性。

不幸地，由於 κ -氧化鋁-TiN層具有相對較差的黏著從而導致塗覆材料剝落(其可實際上導致加速之磨損)，故技術並未提供用於切割刀片及其類似物之良好結果。

因此，仍存在對厚的、高品質、 α -氧化鋁塗覆材料之需要，其展示高延展性及對裂痕擴展及剝落兩者之低傾向，且本發明解決了此需要。

【發明內容】

本發明之一目標為藉由新穎基板-塗覆材料組合而提供改良的切割工具及用於切割工具之刀片。下文中刀片包括可更換之用於加工金屬之刀片或尖端或鑽頭、切割頭、固體碳化物端銑刀及可被銅焊為匣之切割板。

根據本發明之第一態樣，提供刀片之陶瓷塗覆材料：陶瓷塗覆材料為層化之結構，其包含與第二材料之界面層交替之氧化物材料的子層之組態，該第二材料具有與氧化物材料之良好黏著。塗覆材料藉由化學氣相沈積而沈積。每一隨後沈積之界面層用來終止先前沈積之氧化物材料子層且用作用於沈積後續的氧化物材料子層之表面。界面層之第二材料包含硬質材料中之氧化物材料層之元素中的至少一者之固溶體。

通常，界面層包含硬質材料中之氧化物材料的係選自由TiN、TiC及TiCN組成之群的固溶體。

較佳地，氧化物材料為氧化鋁且界面層之第二材料係選

自包含 TiAlON、TiAlOC 及 TiAlCON 之群。

較佳地，氧化物材料為 Al_2O_3 且界面層為 TiAlCON。

最佳地，氧化物材料為 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。

本發明之較佳塗覆材料結構之特定特徵為，氧化物材料子層之每一層的成長在發展成為柱狀結構之前藉由界面層之沈積而阻止。

根據本發明之另一態樣，多層塗覆材料包含請求項 1 之陶瓷塗覆材料及一在陶瓷層之前的第一硬質材料之底塗層。

通常，底塗層之第一硬質材料係選自由 TiC、TiCN 及 TiN 組成之群。

通常，底塗層具有在 $2\ \mu\text{m}$ 至 $15\ \mu\text{m}$ 範圍內之厚度。

通常，在底塗層與層化之結構之間提供黏結層。

視情況，黏結層包含以下中之一者：(a) 一 TiOCN 層；(b) 一 TiAlOCN 層；(c) 一 TiOCN 層，接著一 TiAlOCN 層，及 (d) 包含一第一 TiOCN 層接著一 TiAlOCN 層接著一第二 TiOCN 層之夾層構造。

其中，底塗層之第一硬質材料包含沈積於鎢燒結碳化物基板上之 TiCN，較佳地在底塗層之沈積之前將諸如 TiN 之基底層沈積於基板的表面上以防止基板表面之脫碳。

通常，基底層具有在 $0.1\ \mu\text{m}$ 與 $1.5\ \mu\text{m}$ 之間的厚度。

陶瓷塗覆材料通常沈積於係選自由硬質金屬、陶金、高速鋼及陶瓷組成之群的基板上。

視情況，在陶瓷塗覆材料上提供 TiN 外部層。

視情況，TiN外部層自前刀面選擇性移除。

根據本發明之第二態樣，提供：

一種切割工具刀片，其包含一鎢燒結碳化物基板及一多層塗覆材料，其包含：(a)一TiN基底層；(b)一TiCN底塗層；(c)一黏結層，其包含TiOCN、TiAlOCN及TiOCN之夾層結構；(d)具有一層化之結構之陶瓷塗覆材料，該層化之結構包含與TiAlOCN界面層交替的 α -Al₂O₃子層。

視情況，在刀片之外表面上提供一另外TiN層。

根據本發明之第三態樣，提供用於輔助將 α -Al₂O₃ CVD層黏結於第一硬質材料之底塗層上的黏結層，該第一硬質材料係選自由TiN、TiC及TiCN組成之群，其中該黏結層係選自包含以下之群：(a)TiOCN；(b)TiAlOCN；(c)包含TiOCN接著TiAlOCN之雙層，及(d)TiOCN、TiAlOCN及TiOCN之夾層結構。

本文中被稱為TiAlOCN或TiAlCON之材料為在TiCN內之Al及O原子之固溶體。同樣，本文中被稱為TiAlON與TiAlOC之材料分別為TiN與TiC內之Al及O原子的固溶體。

請注意，本文中所描述之如TiN、TiC、TiCN及其類似物之材料並非必須為化學計量的。實際上，僅在諸如對於Al₂O₃提供下標之處可假定指示相對比例。

TiOCN係關於具有氧、碳及氮之廣泛不同比例的材料之通用族。

TiAlOCN亦係關於具有氧、碳及氮之廣泛不同比例的材料之通用族。此外，鋁含量可顯著變化。此外，塗覆材料

之微觀結構並未完全特徵化，且可在結晶結構內或沿晶粒邊界包括第二相內含物。

【實施方式】

存在可用於沈積 Al_2O_3 (亦稱為氧化鋁 (aluminum oxide)、剛玉、及氧化鋁 (alumina)) 之許多 CVD 技術。

蒸氣通常包含在基板上發生化學反應從而沈積 Al_2O_3 之揮發性氣體；反應之其他產物為被運走之氣相化學物質。使用習知的熱 CVD， Al_2O_3 要求高於 1000°C 之溫度用於其沈積。電漿 CVD 允許此等塗覆材料在低於 900°C 之溫度下經沈積。在此處理中，化合物使用電漿放電及加熱而分解並一起反應。結果，可在基板表面上產生非常純的氧化鋁薄膜。對於 Al_2O_3 按照慣例使用之 CVD 處理涉及腐蝕性反應物 AlCl_3 。在低壓下使用 $\text{AlCl}_3/\text{CO}_2/\text{H}_2$ 之氣體混合物傾向於導致柱狀成長而非等軸塗覆材料。大氣壓下之 $\text{AlCl}_3/\text{CO}_2/\text{H}_2$ 之氣體混合物可導致大晶粒之成長。

三異丙醇鋁為可用以沈積 α -氧化鋁之另一前驅體。另一方法包括氫-氧電漿中之鋁目標的反應性濺鍍。

乙醯基丙酮酸鋁亦已用作在大氣壓下氧化鋁之金屬-有機化學氣相沈積的前驅體，參見藉由 Jun C. Nable 等人之 "MOCVD of Aluminum Oxide Barrier coating" J. Phys. IV France 12 (2002) Pr 4-139。

三-四甲基-庚二酸鋁 [$\text{Al}(\text{thd})_3$] 及三-乙醯基丙酮酸鋁 [$\text{Al}(\text{acac})_3$] 亦已被用於 Al_2O_3 薄膜之 CVD。參見藉由 A. Devi、S.A. Shivashankar 及 A.G. Samuelson 編著之

"Diketonates as Precursors MOCVD of Aluminium Oxide Films Using Aluminium"。

再一方法為乙醯基丙酮酸鋁前驅體之熱解，其可在(假定)435-550°C之相對較低的溫度下執行以沈積氧化鋁薄膜。

在高溫下，晶粒成長勝於成核且藉由CVD處理之 α -氧化鋁之沈積傾向於導致藉由相鄰晶體之間的尖銳邊界及弱的結晶間黏結而特徵化之相對粗略的柱狀晶粒結構。因此，此 α -氧化鋁塗覆材料傾向於易受通過塗覆材料厚度之裂痕擴展的影響。沈積溫度並非係影響晶粒成長及成核速率之唯一參數，且諸如反應物之局部壓力、基板溫度、 H_2S 或其他催化劑之使用之其他參數可影響所得微觀結構且其操縱提供控制因此形成的塗覆材料之特徵之手段。

如下文中所描述之本發明之較佳實施例的特定特徵為具有等軸晶粒之精細微觀結構之良好黏結、厚的、多層化之 α -氧化鋁塗覆材料。此藉由交替沈積氧化鋁子層或層與第二材料之界面層而達成，認為具有與 α -氧化鋁子層的良好黏著之該第二材料如TiAlCON、TiAlON或TiAlOC分別為TiOCN、TiON或TiOC中的氧化鋁之固溶體。第二層藉由來自 $TiCl_4$ 、 $AlCl_3$ 、 N_2 、 CH_4 、 H_2 、 CO_2 及 H_2S 之混合物之化學氣相沈積而沈積。以此方式， α -氧化鋁沈積藉由非常薄的第二材料層之沈積(其中斷先前層之 α -氧化鋁晶粒成長且在新的層中提供新的 α -氧化鋁晶體之成核之位點)而週期性中斷且建置多層化之 α -氧化鋁結構。防止厚的、定

向的柱狀 α -氧化鋁成長之發展，此顯著減小陶瓷塗覆材料對裂痕擴展之敏感度。

與在US 20020176755A1中描述之系統及大多數其他氧化鋁耐磨塗覆材料不同，請注意，較佳實施例之塗覆系統係關於 α -氧化鋁且並非係關於 κ - Al_2O_3 或 γ - Al_2O_3 。應瞭解，除為穩定的同素異性體外， α -氧化鋁亦為最緻密的同素異形體(與其他同素異形體之約 $3.6\text{-}3.8\text{ g cm/m}^3$ 的密度對比， α -氧化鋁密度為約 4 g/cm^3)。已發現，在加工操作期間遭遇之壓力-溫度狀態中， α -氧化鋁證明比其他同素異形體更堅韌且能夠塑性變形以解除應力。另外，已發現第二材料之界面層有助於確保與氧化鋁之良好的界面黏結，從而提供高的塗覆材料完整性。咸信，第二材料之界面層提供新的 Al_2O_3 晶體之成核之高密度位點，藉此導致大量的小晶體。亦咸信，第二材料中間層中之Al及O兩者的存在提供對 Al_2O_3 中之Al及O的化學鍵接且亦提供促進大密度氧化鋁晶粒之成核位點，其促進小晶粒之成長。

現參看圖1，展示刀片10之塗覆材料層的示意圖。刀片10由未塗覆之主體或基板12及一多層塗覆材料14組成。舉例而言，主體12可由一含有(除鐵及碳外)諸如鉻、鎢、鉬及鈦之可變量的耐火金屬之高速鋼合金製成。或者，主體12可包括諸如 Si_3N_4 、 Al_2O_3 、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiC}$ 、 SiAlON 、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$ 晶須複合物及其類似物之陶瓷。更通常，主體12為諸如在金屬性黏合劑中之TiC或TiN之陶金類型複合物。然而，最通常地，主體12為諸如藉由金屬基質(常為

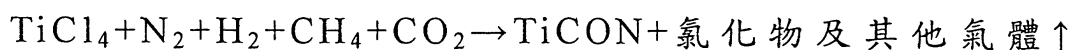
鈷(Co))燒結之碳化鎢(WC)及額外碳化物(下文中稱為鎢燒結碳化物)之所謂的硬質金屬燒結碳化物類型複合物材料。在以引用方式併入本文中之藉由Kluwer Academic/Plenum Publishers於1999年出版之**Tungsten Properties, Chemistry, Technology of the Element, Alloys, and Chemical Compounds**中在第321頁描述燒結碳化物。未塗覆之主體12可為前述已知組合物中之任一者且下文中將被稱為基板12。

通常，基板12在於其上沈積多層塗覆材料14之前藉由脫脂、噴沙及在超音清洗槽中清潔而製備。

多層塗覆材料14包含一第一硬質材料之相對較厚的底塗層16。底塗層16通常為4 μm至15 μm厚且尤其擅長於抵抗側面磨損及前端磨損。在底塗層16之前，大體沈積薄的(0.1 μm至1.5 μm)可選基底層18(通常為TiN)。基底層18允許刀片10經受相對嚴格的CVD條件(對於底塗層16之沈積而言可能係需要的)而不使其基板12脫碳，藉此最小化接近基板12之表面而形成之非所要、脆的η相(M₁₂C、M₆C，其中M為Co及W)的形成。

薄的黏結層20(0.1 μm至1 μm)沈積於底塗層20上。有用地，黏結層20實際上為一夾層結構，其由分別夾於TiOCN底部黏結層24與TiOCN頂部黏結層26之間的TiAlOCN內部黏結層22組成。

TiCON可藉由許多方法沈積。舉例而言：



TiAlCON亦可藉由許多方法沈積。舉例而言：

$TiCl_4 + N_2 + H_2 + CH_4 + CO_2 + AlCl_3 \rightarrow TiAlCON + \text{氯化物及其他氣體} \uparrow$

厚陶瓷塗覆材料28沈積於黏結層20上。陶瓷塗覆材料28具有一具有界面層32之 $\alpha-Al_2O_3$ 的氧化物層30之層化結構。首先，沈積第一氧化物層30A。咸信，歸因於TiOCN頂部黏結層26，氧化物層30A以高晶粒密度及因此小的晶粒大小來沈積，且良好地黏結至黏結層20。

界面層32為第二材料，其係在TiCN、TiC或TiN之基質中的氧及鋁之固溶體。假定氧化物層30與界面層32之優良的黏結藉由界面層32提供在界面層32上的氧化物層30的成核之更適當的晶格間距及更相容的化學物質黏結可能性而由界面層32與氧化物層30中之Al及O之間的相互作用產生。

若允許不受阻礙之成長，則氧化物層30晶粒通常較大且為柱狀的。在某些狀況下，其亦可具有較佳的定向。然而，在本實施例中，(例如)TiAlCON之非常薄的第一界面層32A沈積於第一氧化物層30A上。第一界面層32A終止第一氧化物層30A之晶粒成長，且咸信提供成核及晶粒成長之新位點(其上可沈積第二氧化物層30B)。第二非常薄的界面層32B可接著沈積於其上。

藉由交替氧化物層30與界面層32，可藉由CVD成長具有小的等軸晶粒大小之厚陶瓷塗覆材料28。每一界面層32阻止先前氧化物層30之晶粒成長且亦可能提供在其上之新的

陶瓷晶體之成核的高密度位點。

應瞭解，發現歸因於Hall-Petch效應而由晶粒大小之減小而改良多數材料之硬度及耐磨性。另外且更顯著地，連續重新成核防止厚的、定向的、柱狀晶體之成長且因此顯著減小因此形成之陶瓷塗覆材料之裂痕擴展敏感度。

陶瓷塗覆材料28內之氧化物層30及界面層32之較佳數目視每一特定應用之設計準則而定。咸信，在某種程度上，界面層32之組份(特定言之，在固溶體界面層32內之Al及O含量)確定晶粒大小。應注意，雖然界面層32之組份由反應性物質之局部壓力而影響，但並不藉此以簡單方式確定界面層32之組份，且塗覆材料中之各種元素的濃度將總是不同於其在反應性氣體中之濃度。

在一較佳實施例中，基板12為鎢燒結碳化物且底塗層16之第一硬質材料為TiCN，其尤其擅長於減小側面磨損及焊口磨損。為避免基板12之脫碳(其將藉由沈積TiCN底塗層16所要求之嚴格的處理條件而另外導致脆的 η 相之形成)，較佳在底塗層16下方提供一基底層18。已發現TiN為用於此目的之基底層18之適當選項且在此項技術中良好建立。

黏結層20沈積於TiCN底塗層16與陶瓷塗覆材料28之間，陶瓷塗覆材料28由依次(30A、32A、30B、32B、30C、32C...)置放之 α -Al₂O₃氧化物層30與TiAlCON界面層32的交替層建置。

用於界面層32A、32B、32C...之TiAlCON的使用促進在界面層32A、32B、32C...上的 α -Al₂O₃氧化物層30B、

30C、30D...之成核。已發現交替之 α - Al_2O_3 氧化物層30A、30B、30C...與TiAlCON界面層32A、32B...具有優良的黏著。

氧化物30與界面32層之數目將視所需要的陶瓷塗覆材料28之厚度而變化。大體而言，藉由改變處理氣體之操作溫度及/或局部壓力及基底層18之活性且具體言之基底層18的上表面之活性，氧化物30之成核可勝於晶粒成長且將導致較小的晶粒大小。亦咸信， α - Al_2O_3 氧化物層30A、30B、30C係幾乎完全等軸的，或以任何速率遠不及由連續CVD α - Al_2O_3 成長產生之柱狀結晶成長的定向。

有用地，為提供有吸引力之表面光度，可將一外部層34沈積於上文所述之塗覆材料14上。如已知，TiN可用於此目的，藉此提供有吸引力的金色表面光度。視情況，TiN外部層34可自刀片之至少一前刀面移除。

實例1

藉由概念之驗證，參看圖2，展示根據本發明之一較佳實施例的包含一基板112及一多層塗覆材料114之刀片100的橫截面之SEM顯微照片。在影像之底部，展示燒結碳化鎢基板112。碳化鎢之有角晶體具有約1 μm 之平均晶粒大小。多層塗覆材料114包含約1 μm 之薄的TiN基底塗覆材料118。在TiN基底塗覆材料118之頂部上，沈積約7 μm 之底塗部分的相對較厚的柱狀TiCN底塗層116。黏結層120沈積於底塗層116上。黏結層系統120實際上為TiOCN、TiAlOCN及TiOCN之夾層結構，但由於相互擴散，存在差

的對比度且在SEM顯微照片中未解析出不同子層。

展示與厚度約0.1 μm 之TiAlOCN界面層132A、132B、132C交替之厚度約1 μm 的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 氧化物層130A、130B及130C之交替子層的層化、厚陶瓷塗覆材料128。亦可見厚度約0.5 μm 之TiN外部層134。

用於化學氣相沈積之氣體的溫度、壓力及流動速率在表1中展示。此等細節提供用於產生本發明之一較佳實施例的完全賦能描述。

圖2中展示之塗覆材料使用來自Cu-K α 源之X-射線而藉由X-射線繞射(XRD)來檢驗。在圖4中，展示X-射線繞射光譜。所有主要尖峰標記如下：1為 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ；2為TiN；3為TiCN (MT)；且4為WC。如清楚地展示，氧化物層實際上為 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 且非其他同素異形體。此外，自尖峰之銳度及相對較低的背景雜訊，可見塗覆材料具有唯一的結晶結構，該結晶結構具有大於100 nm之晶體大小。

步驟	持續時間 [分鐘]	溫度 [°C]	壓力 [mbar]	N ₂ [%]	CH ₄ [%]	TiCl ₄ [%]	CH ₃ CN [%]	CO ₂ [%]	CO [%]	H ₂ S [%]	HCl [%]	AlCl ₃ [%]	H ₂ [%]
1. TiN	60	900	160	39.0		1.4							平衡
2. TiCN	140	880	90	24.3		1.8	0.8						平衡
3. TiOCN	10	880	90	23.9		1.8	0.8		1.6				平衡
4. TiAlOCN	15	980	150	2.5	4.5	1.2			0.6			2	平衡
5. TiOCN	5	980	150	2.2	4.5	0.9			1.6				平衡
6. Al ₂ O ₃	10	1010	65					2.7			2.2	3.9	平衡
7. Al ₂ O ₃	50	1010	65					3.5		0.3	2.1	5.6	平衡
8. TiAlOCN	15	1010	160	10.4	3.8	1.1			1.9			2.9	平衡
9. Al ₂ O ₃	10	1010	65					3.5			1.9	4.8	平衡
10. Al ₂ O ₃	50	1010	65					3.5		0.3	1.9	5.2	平衡
11. TiAlOCN	15	1010	160	10.4	3.8	1.1			1.9			2.9	平衡
12. Al ₂ O ₃	10	1010	65					3.5			1.9	4.8	平衡
13. Al ₂ O ₃	50	1010	65					3.5		0.3	1.9	5.2	平衡

表 1

實例 2 至 實例 4 例示根據本揭示案塗覆之等級 A 刀片之優勢，該刀片在等同條件下與由已知塗覆材料塗覆之等級 B 刀片一起被測試。等級 B 刀片塗覆材料自最內層至最外層之細節如下：使用 MTCVD 技術之厚度約 0.6 μm 的最內 TiN 層接著厚度約 6 μm 的具有柱狀晶粒之第二較厚層 TiCN MT。第三層為厚度約 0.15 μm 之 TiN 層且第四層為厚度約 0.3 μm 的 TiC 層。第五層為厚度約 0.1 μm 之 TiOCN 層且第六層為厚度約 3 μm 的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 較厚層。頂部外部層為厚度約 0.8 μm 厚之 TiN 層。

此等實例以表形式經概述。

實例 2

操作	銑削
材料	GG25
刀片類型	ADKT1505
切割速度	300 m/min
走刀 (Feed)	0.2 mm/t
齒之數目	1
切口深度	4 mm
切口寬度	30 mm
冷卻液	無

結果	工具壽命 (分鐘)
等級 A (根據本發明之塗覆材料)	86.5
等級 B (先前技術)	57

實例 3

操作	銑削
材料	GGG50
刀片類型	ADKT1505
切割速度	220 m/min
走刀	0.15 mm/t
齒之數目	1
切口深度	3 mm
切口寬度	30 mm
冷卻液	無

結果	工具壽命(分鐘)
等級 A(根據本發明之塗覆材料)	30
等級 B(先前技術)	20

實例 4

操作	銑削
材料	SAE4340
刀片類型	ADKT1505
切割速度	200 m/min
走刀	0.15 mm/t
齒之數目	1
切口深度	3 mm
切口寬度	30 mm
冷卻液	無

結果	工具壽命(分鐘)
等級 A(根據本發明之塗覆材料)	67.5
等級 B(先前技術)	45

雖然上文提供一較佳實施例之材料組合，但其他材料及組合係可能的且可取代另外的合金元素。

因此，本發明之範疇藉由隨附申請專利範圍來界定且包括本文所描述之各種特徵的組合及子組合以及熟習此項技術者在研讀前述實施方式後即想到之其變化及修改。

在申請專利範圍中，詞"包含"及其變化型式指示列出之組件被包括，但通常不排斥其他組件。

【圖式簡單說明】

圖1為本發明之一實施例之示意性橫截面；

圖2為展示通過根據本發明之實驗性塗覆材料之橫截面的SEM顯微照片；及

圖3為展示塗覆材料內識別之結晶相之X射線繞射光譜。

【主要元件符號說明】

1	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$
2	TiN
3	TiCN (MT)
4	WC
10	刀片
12	未塗覆之主體/基板
14	多層塗覆材料
16	底塗層

18	基底層
20	黏結層
22	TiAlOCN內部黏結層
24	TiOCN底部黏結層
26	TiOCN頂部黏結層
28	陶瓷塗覆材料
30A	第一氧化物層
30B	第二氧化物層
30C	氧化物層
30D	氧化物層
32A	第一界面層
32B	界面層
32C	界面層
34	外部層
100	刀片
112	基板
116	TiCN底塗層
118	TiN基底塗覆材料
120	黏結層
128	陶瓷塗覆材料
130A	α -Al ₂ O ₃ 氧化物層
130B	α -Al ₂ O ₃ 氧化物層
130C	α -Al ₂ O ₃ 氧化物層
132A	TiAlOCN界面層

132B TiAlOCN界面層
134 TiN外部層

五、中文發明摘要：

本發明係關於一種用於刀片之陶瓷塗覆材料，該陶瓷塗覆材料為多層結構，其包含一交替之氧化物材料之子層與第二材料之界面層所構成的層化結構，該第二材料具有與該氧化物材料之良好黏著。該陶瓷塗覆材料藉由化學氣相沈積來沈積；每一隨後沈積之界面層用來終止先前沈積的氧化物材料子層，且作為沈積後續氧化物材料子層之表面。該第二材料包含在硬質材料中之該氧化物材料的至少一元素之固溶體。

本發明係關於一種切割工具刀片，其包含基本上係鎢燒結碳化物之基板及一多層塗覆材料，該多層塗覆材料包含：

- (a) 一 TiN 基底層；
- (b) 一 TiCN 底塗層；
- (c) 一黏結層，其包含 TiOCN、TiAlOCN 及 TiOCN 之夾層結構；及
- (d) 一多層化塗覆材料組態，其包含與 TiAlOCN 界面層交替之 α -Al₂O₃ 子層，及視需要具有在其前刀面上之外部 TiN 層。

六、英文發明摘要：

A ceramic coating for an insert, the ceramic coating being a multilayer structure comprising a stratified structure of alternating sub layers of an oxide material and interfacial layers of a second material having good adhesion with the oxide material. The ceramic coating being deposited by chemical vapor deposition; each subsequently deposited interfacial layer serving to terminate a previously deposited oxide material sub layer and to serve as a surface for deposition of a subsequent oxide material sub layer. The second material comprises a solid solution of at least one element of the oxide material in a hard material.

A cutting tool insert comprising a substrate that is typically tungsten cemented carbide, and a multilayer coating comprising:

- (a) a base layer of TiN;
- (b) an undercoat of TiCN;
- (c) a bonding layer comprising a sandwich structure of TiOCN, TiAlOCN and TiOCN, and
- (d) a multilayered coating configuration comprising sub layers of α -Al₂O₃ alternating with interfacial layers of TiAlOCN, perhaps with outer TiN layer on the rake faces thereof.

十、申請專利範圍：

1. 一種用於刀片之陶瓷塗覆材料，該陶瓷塗覆材料為層化之結構，該層化之結構包含氧化物材料之子層及第二材料之界面層之交替層化組態，該第二材料具有與該氧化物材料之良好黏著；該陶瓷塗覆材料藉由化學氣相沈積來沈積；每一隨後沈積之界面層用來終止先前沈積的氧化物材料子層，且作為沈積後續氧化物材料子層之表面，其中該第二材料包含在硬質材料中之該氧化物材料的至少一元素之固溶體。
2. 如請求項1之陶瓷塗覆材料，其中該硬質材料係選自由TiN、TiC及TiCN組成之群。
3. 如請求項1之陶瓷塗覆材料，其中該氧化物材料為氧化鋁且該第二材料係選自由TiAlON、TiAlOC及TiAlCON組成之群。
4. 如請求項1之陶瓷塗覆材料，其中該氧化物材料為 Al_2O_3 且該第二材料為TiAlCON。
5. 如請求項1之陶瓷塗覆材料，其中該氧化物材料為 $\alpha-Al_2O_3$ 。
6. 如請求項1之陶瓷塗覆材料，其中每一氧化物材料子層之成長受在發展成為一柱狀結構之前由該界面層之該沈積阻止。
7. 一種多層塗覆材料，其包含如請求項1之該陶瓷塗覆材料及在該陶瓷塗覆材料之前沈積之第一硬質材料的底塗層。

8. 如請求項7之多層塗覆材料，其中該第一硬質材料係選自由TiC、TiCN及TiN組成之群。
9. 如請求項8之多層塗覆材料，其中該底塗層具有介於2 μm 至15 μm 之範圍內之厚度。
10. 如請求項7之多層塗覆材料，其進一步包含一在該底塗層與該陶瓷塗覆材料之間的黏結層。
11. 如請求項10之多層塗覆材料，其中該黏結層包含以下中之一者：
 - (a) TiOCN層；
 - (b) TiAlOCN層；
 - (c) TiOCN層接著TiAlOCN層；及
 - (d) 夾層構造，其包含第一TiOCN層接著TiAlOCN層接著第二TiOCN層。
12. 如請求項8之多層塗覆材料，其中該第一硬質材料包含沈積於一鎢燒結碳化物基板上之TiCN，且一基底層在該底塗層沈積之前沈積於該基板之表面。
13. 如請求項12之多層塗覆材料，其中該基底層包含TiN。
14. 如請求項12之多層塗覆材料，其中該基底層具有0.1 μm 與1.5 μm 之間的厚度。
15. 如請求項1之陶瓷塗覆材料，其係沈積於選自由硬質金屬、陶金、高速鋼及陶瓷所組成之群的基板上。
16. 如請求項1之陶瓷塗覆材料，其包含TiN外部層。
17. 如請求項1之陶瓷塗覆材料，其中該TiN外部層自前刀面選擇性移除。

18. 一種包含基板及多層塗覆材料之刀片，其包含：
- (a) TiN基底層；
 - (b) TiCN底塗層；
 - (c) 黏結層，其包含TiOCN、TiAlOCN及TiOCN之夾層結構；及
 - (d) 具有層化結構之陶瓷塗覆材料，該層化結構包含與TiAlOCN界面層交替之 α -Al₂O₃子層。
19. 如請求項18之刀片，其進一步包含可選TiN外部層。
20. 一種用於輔助 α -Al₂O₃之CVD層黏結於第一硬質材料之底塗層上之黏結層，該第一硬質材料係選自由TiN、TiC及TiCN組成之群，其中該黏結層包含以下中之一者：
- (a) TiOCN；
 - (b) TiAlOCN；
 - (c) 包含TiOCN接著TiAlOCN之雙層
 - (d) TiOCN、TiAlOCN及TiOCN之夾層結構。

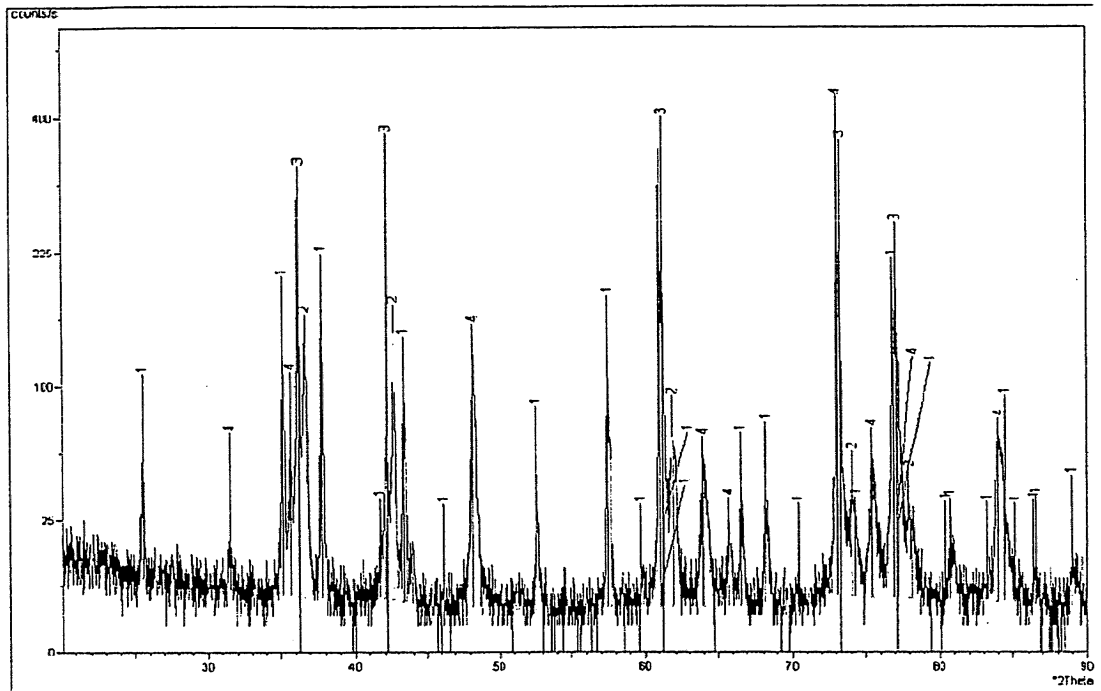


圖3

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第(1)圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

10	刀片
12	未塗覆之主體/基板
14	多層塗覆材料
16	底塗層
18	基底層
20	黏結層
22	TiAlOCN內部黏結層
24	TiOCN底部黏結層
26	TiOCN頂部黏結層
28	陶瓷塗覆材料
30A	第一氧化物層
30B	第二氧化物層
30C	氧化物層
30D	氧化物層
32A	第一界面層
32B	界面層
32C	界面層
34	外部層

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)