

(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl. <sup>6</sup> C23C 16/02		(45) 공고일자 (11) 등록번호 (24) 등록일자	1999년06월 15일 10-0193546 1999년02월04일
(21) 출원번호	10-1994-0702363	(65) 공개번호	특1994-0703936
(22) 출원일자	1994년07월08일	(43) 공개일자	1994년 12월 12일
번역문제출일자	1994년07월08일		
(86) 국제출원번호	PCT/JP 93/01779	(87) 국제공개번호	WO 94/13852
(86) 국제출원일자	1993년 12월08일	(87) 국제공개일자	1994년06월23일
(81) 지정국	EP 유럽특허 : 그리스 모나코 포르투갈 국내특허 : 아일랜드 일본 대한민국 미국		
(30) 우선권주장	91-351955 1992년 12월08일 일본(JP)		
(73) 특허권자	오사카 다이아몬드 고교 가부시기가이샤 하라 아키오 일본 오사카후 오사카시 오토리키타마치 2-80		
(72) 발명자	마쓰모토 야스시 일본국 오사카후 사카이시 오토리키타마치 2쵸 80반지 오사카 다이아몬드 고교 가부시기가이샤나이 니시무라 가즈히토 일본국 오사카후 사카이시 오토리키타마치 2쵸 80반지 오사카 다이아몬드 고교 가부시기가이샤나이 도미모리 히로시 일본국 오사카후 사카이시 오토리키타마치 2쵸 80반지 오사카 다이아몬드 고교 가부시기가이샤나이 하라 아키오 일본국 오사카후 사카이시 오토리키타마치 2쵸 80반지 오사카 다이아몬드 고교 가부시기가이샤나이		
(74) 대리인	나영환, 이상섭		

심사관 : 이한욱

(54) 초경질막 피복부재 및 그 제조방법

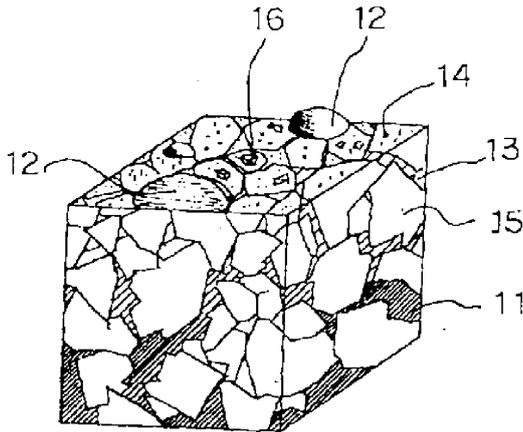
요약

본 발명은 다이아몬드 등의 초경질막과 초경합금기재가 강고하게 부착한 초경질막피복부재와 그 제조방법을 제공하는 것이다.

본 발명은 초경합금기재를 열처리하여 기재표면상에 기재표면부에 가까운 기재중의 결합금속을 반구상으로 석출시킨다. 이 석출물을 그대로 남기던지 또는 그 일부 혹은 전부를 제거하고, 이 표면상에 화학적기상합성법에 의하여 다이아몬드 및/또는 다이아몬드 모양 탄소를 생성하는 것이을 특징으로 하는 것이다.

이 석출물의 생성에 의하여 초경질막과 초경합금기재의 부착력은 현저하게 강하게 되고, 두꺼운 막의 형성이 가능하게 된다.

## 대표도



## 영세서

[발명의 명칭]

초경질막 피복 부재 및 그 제조 방법

[기술분야]

본 발명은 화학적 기상 합성법을 이용하여 초경 합금의 표면에 다이아몬드 및/또는 다이아몬드상의 탄소막을 형성하여 이루어지는 절삭·내마모성 공구, 내마모성 부품, 광학 부품, 전자 재료로서 사용되는 초경질막 피복 부재에 관한 것이다.

[배경기술]

화학적 기상 합성법을 이용하여 초경 합금 표면에 다이아몬드를 피복할 때 결합상(結合相)의 코발트위에 비정질(amorphous) 탄소가 생성되기 쉽고, 다이아몬드의 생성이 저해된다. 그 해결책으로서 산에 의한 에칭 처리로 기재 표면에서 일정한 깊이의 결합상 금속을 제거하는 처리를 하면 다이아몬드 막을 생성할 수 있다는 것과 다이아몬드 막과 기재와의 부착 강도를 현저히 개선할 수 있다는 사실이 개시되어 있고 그 대표 예로서 특공소63-20911호 공보가 있다.

다시 특개소63-100182호 공보에서는 결합상이 되는 코발트를 1~4중량%로 감소한 초경 합금이 다이아몬드 피복 부재로서 적합하다는 것이 개시되어 있는데 이 저(低)코발트 초경 합금에서도 산에 의한 에칭으로 코발트를 제거하는 것이 필요하다고 되어 있다.

또 결합상의 제거법으로서 산에 의한 방법 이외에 불화탄소 플라즈마 중에서 드라이 에칭하는 방법, 수소, 아르곤 가스 등으로 스퍼터 에칭하는 방법이 특개소62-67174호 공보에 개시되어 있다.

다른 한편 상기와 같은 결합상을 제거하지 않고, 부착 강도를 높이는 방법으로서 중간층을 형성하는 방법이 제안되고 있다. 그 예로서 초경 합금 등의 기재의 표면에 IVa, Va, VIa족 원소의 탄화물, 질화물, 붕화물 등 혹은 이들의 화합물, 혼합물로 이루어지는 층을 형성하고 그 위에 다이아몬드 막을 형성하는 특공소63-1280호 공보 등이 있다.

또, 초경질막의 막 두께는, 특개평1-212491호 공보에서는, 20 $\mu$ m를 넘으면 막중의 열응력에 의하여 막이 박리하므로 바람직하지 않다고 기재되어 있다.

상술한 바와 같이 다이아몬드 막의 부착 강도의 향상에 대하여는 많은 제안을 볼 수 있으나 아직 충분한 품질을 갖추고, 공업 생산에도 적합한 방법은 발견되지 않고 있어서 그 확립이 요구되고 있다.

즉, 산으로 에칭 처리한 초경 합금에서도 초경 합금 표층부의 결합상이 제거되어 있으므로, 기재와 다이아몬드 막의 계면에 존재하는 텅스텐 카바이드(WC) 입자가 반드시 강고하게 유지되어 있다고는 말할 수 없다. 이러한 표면에 막을 형성하는 다이아몬드 막의 부착 강도는 충분하지 않고 그 절삭 공구로서의 용도는 저(12% 이하)실리콘 알루미늄 합금, 그래파이트, 탄소 섬유 강화 플라스틱, 미소결세라믹 성형체 등으로 한정되고, 18~20%Si-A1 합금의 단속 절삭(interrupted cutting)이나, 장시간에 걸친 고속 절삭(high feed cutting) 및 깊은 절삭(deep cutting) 등의 중절삭에는 견딜 수 없다.

또 산으로 에칭한 초경 합금상에 15 $\mu$ m에 가까운 다이아몬드 막을 피복하면 막은 자연히 박리한다. 따라서 종래법에서의 막의 두께는 박리 대책상 0.1~5 $\mu$ m밖에 할 수 없기 때문에, 설사 다이아몬드 막의 박리가 일어나지 않더라도 공구 수명을 판정하는 프랭크(flank: 선단면) 마모(Vb)량이 소정량에 도달하기 전에 기재가 노출해 버리고 자연히 공구 수명에 한계가 있다.

본 발명은 높은 부착력을 지니는 초경질막 피복 초경 합금을 제공하고 또 두꺼운 막을 피복함으로써 더욱 수명이 긴 초경질막 피복 초경 합금 및 그 제조 방법을 제공하여 종래의 문제를 해결코자 하는 것이다.

[발명의 개시]

발명자들은 초경 합금의 결합상을 에칭에 의하여 제거하는 앞공정을 거치지 않고 열처리를 함으로써 초경

질막의 피복을 가능케 하는 일, 또한 기재 표면부의 열팽창 계수를 다이아몬드의 열팽창 계수에 가깝게 함으로써 부착력이 강한 두꺼운 초경질막을 초경 합금에 피복하는 연구를 하여,

- 1) 초경 합금 기재를 열처리 또는 이를 반복하면, 기재 표면에 결합상 금속을 주성분으로 하는 반구상의 석출물이 생성된다.
- 2) 상기 열처리 공정을 1회 이상 반복하는 전처리를 한 뒤, 초경질막을 피복하면 부착력이 뛰어난 20 $\mu$ m를 넘는 초경질막 피복 초경 합금을 얻을 수 있다.
- 3) 탄소 원자 함유 분위기 중에서 열처리를 하면 기재 표면에 반구상의 석출물과 탄소를 주성분으로 하는 데포짓(deposit)이 생성된다. 열처리와 데포짓의 제거를 1회 이상 반복한 후 막을 형성하면 부착력이 강하고 두꺼운 초경질막을 얻을 수 있다.
- 4) 상기 2 및 3의 열처리를 한 초경 합금 기재의 표면으로부터 30 $\mu$ m내의 범위에 결합상의 함유량이 저하한 부분을 지니고 있으나 경질상 입자간의 간격은 상기 30 $\mu$ m내의 범위를 제외한 다른 영역의 기재에 있어서의 경질상 입자간 간격보다 협소하게 되어 기재의 강도는 저하하고 있지 않으므로 단속 절삭이나 고속 절삭, 깊은 절삭의 중절삭에 견디는 강도를 지닌다. 또 기재 표면의 열팽창 계수는 이것에 의하여 작아지고 다이아몬드의 열팽창 계수에 가까워지는 것이다.
- 5) 초경질막 피복 부재로서는 상기 기재 표면부의 구성이나 초경질막과 기재 표면과의 계면에 존재하는 석출물에 의하여 부착력이 향상된다.

이상(1)~(5)에 보이는 지식을 얻음으로써 다음 실시예에 상술하는 본 발명에 완성하기에 이른 것이다.

또한, 상술한 본 발명에 수단이나 이하의 실시예는 모두 종래 기술과의 비교에 의하여 WC-Co계로 대표되는 시판되고 있는 범용 초경합금을 기재로 하는 것에 대하여 제시하였으나 유리 탄소를 함유하는 것, 소결시 표면 그대로의 것, 나아가서는 코발트 이외의 결합상 금속을 사용한 다른 초경 합금을 기재로 하는 것에 대해서도 실시할 수 있음은 말할 것도 없다. 또 실시예에 제시한 실시 공정에 있어서, 예컨대 후술하는 5의 막을 형성하기 전의 기재 표면에 흡집을 내는 등 이미 알고 있는 혹은 새로운 공정을 부가해도 지장이 없다. 특히 초경 합금의 표면 조도가 0.2 $\mu$ m Ra 이하의 것에 대하여는 열처리에 앞선 흡집 처리가 불가결하다.

#### [도면의 간단한 설명]

제1도는 본 발명의 실시예에 있어서 열처리 및 막을 형성하는데 사용한 열필라멘트 CVD 장치의 개략 단면도이며,

제2도는 초경 합금 기재의 입자 구조를 나타내는 표면부의 2차 전자 현미경 조직이며,

제3도는 제2도를 설명하기 위한 모식도이며,

제4도는 제2도의 표면에 다이아몬드가 생성된 초기의 조직 사진이며,

제5도는 제4도보다 더욱 다이아몬드의 생성이 진행된 상태를 나타내는 조직 사진이며,

제6a,6b,6c도는 초경 합금 기재와 다이아몬드 막의 계면의 조성을 나타내는 조직 사진이며,

제7도는 초경 합금 기재의 표면부의 입자 구조를 대비하여 나타내는 표면부 단면의 2차 전자 현미경 조직 사진이며,

제8도는 열처리 온도와 석출물의 생성 상태를 나타내는 도표이며,

제9도는 열처리 시간과 석출물의 생성 개수, 크기를 나타내는 도표이며,

제10도는 열처리한 초경 합금 기재 표면의 주사 전자 현미경 사진이며,

제11a,11b,11c는 제10도를 확대하여 분석한 사진이며,

제12도, 제13도는 각각 시판되고 있는 제품 및 본 발명 실시예 공구의 절삭 시험후의 절삭날의 2차 전자 현미경 사진이며,

제14도,제15도, 제16도 및 제17도는 모두 비교예 및 본 발명 실시예에 있어서의 절삭 시험 결과를 나타내는 도면이며,

제18도는 비교예 및 본 발명에 실시예에 있어서의 생성막의 두께를 나타내는 도표이다.

#### [발명을 실시하기 위한 최적의 형태]

초경 합금 기재로서는 시판용의 WC-4% Co의 초경 텀의 제1그룹과 WC-25% Co의 초경 텀의 제2그룹을 사용하여 다음의 실시 공정을 행하였다.

1. 열처리 → 2. 그을음 제거 → 3. 열처리 → 4. 그을음 제거 → 5. 막형성 → 6. 연마

각 실시 공정의 상세에 대하여는 후술하는 바, 각 공정의 주요한 조건은 다음과 같다.

### 1. 3. 열처리 사용 장치 (A군) 제1도에 보이는 열필라멘트 CVD 장치

#### (B군) 가스 칩탄로

	(A군)	(B군)
분위기	H <sub>2</sub> - 1% CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> - 3% C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>
압력	100 Torr	1 atm
온도	900℃	900 ℃
유지시간(분) (공통)	1,3,5,15,30,45,90,180,270	

2, 4. 그을음 제거(공통) 먼봉으로 기계 표면에 생긴 그을음(데포짓)을 닦아 없앤다.

5. 막형성(공통) 사용장치 제1도에 도시한 열필라멘트 CVD 장치  
 분위기 : H<sub>2</sub> - 1% CH<sub>4</sub>  
 압력 : 100 Torr  
 기재 온도 : 900℃

반응 시간 : 15시간

### 6. 연마(공통) #800(30μm) 수지 결합된 다이아몬드 펠로 연마

[각 실시 공정의 상세한 설명]

#### 1.3. 열처리

사용한 장치는 제1도에 도시한 구성의 CVD 장치로서, 1은 반응 용기, 2는 분위기 가스의 도입 밸브, 3은 텅스텐 필라멘트, 4는 기재 지지용 냉각대, 5는 초경 합금 기재, 6은 가스의 배출 밸브이다.

텅스텐 필라멘트에는 AC 120V × 120A를 인가하고, 온도는 2150~2200℃로 하였다.

이 필라멘트와 기재와의 사이의 거리는 10mm이고, 기재 온도는 상기와 같이 900℃이다.

제1그룹의 기재에 A군의 열처리를 시행한 것의 기재 표면부 단면의 2차 전자 현미경 사진을 제2도에 도시한다. 제3도는 그 모식도이다.

열처리에 의하여 결합상(11)의 코발트는 기재 표면에 석출하는데 기재 표면 전체에 퍼지지 않고 반구 모양의 석출물(12)로서 솟아 오른다. 반대로 기재 중에는 석출에 의하여 결합상 금속의 함유량이 적은 부분(13)이 생긴다.

이 함유량이 적은 부분은 기재 표면에서 30μm 이내 정도에서 관찰된다. 이 부분에서는 경질 입자(15)인 WC 입자가 재배열되어, WC 입자의 간격이 내부 보다도 협소하게 되어 있다.

석출물(12)의 생성 상태는 다음 같은 바, A군에서는 열처리 10분 이상에서 코발트의 석출물이 관찰가능하다. 또 14는 기재 표면에 퇴적한 그을음, 16은 생성 다이아몬드이다.

열처리에 대한 석출물의 생성의 유무 및 10 $\mu$ m 막 두께의 형성 여부

열처리시간(분)	0	5	10	15	30	45	90	180	270
----------	---	---	----	----	----	----	----	-----	-----

석출물 형성제1 그룹 기재

A군	무	무	유	유	유	유	유	유	유
B군	무	무	-	무	-	무	-	유	유

제2 그룹 기재

A군	무	무	유	유	유	유	유	유	유
B군	무	무	-	무	-	무	-	유	유

막형성 여부제1 그룹 기재

A군	-	불가	가	가	가	가	가	가	가
B군	무	불가	-	불가	-	불가	-	가	가

제2 그룹 기재

A군	전부 불가
B군	전부 불가

## 2.4. 그을음 제거

그을음 제거에 의하여 데포짓의 거의 전부를 제거한다. 이때 석출물(12)의 대부분은 그대로 남는다.

석출물은 결합상 금속인 코발트를 주성분으로 하고 여기에 미량의 텅스텐이나 탄소등이 함유되는 것으로서 석출물 표면에 데포짓이 붙으면 석출물의 성장이 정지되므로 이 데포짓을 제거하는 그을음 제거를 행하는 것이 바람직한 것이다. 석출물의 생성은 A군의 열처리 90분, 그을음 제거 2회로 충분하다. 그리고, 열처리 온도는 500~1300℃사이에서 열처리의 유지 시간과의 균형으로 적당히 선정되거나 다음 공정의 막형성 온도 보다 높은 것이 좋은 결과를 낳는다.

## 5. 막형성

제4도는 이해되는 바와 같이 다이아몬드의 핵의 발생은 석출물의 주변과 석출물이 없는 부분의 기재 표면에서 시작된다. 그 후, 제5도에 보이는 바와 같이 다이아몬드 막이 석출물을 싸서 기재 표면을 덮는다.

제6a,6b,6c도는 기재와 다이아몬드 막의 계면의 단면의 사진으로서, 각각 동일 장소의 a는 2차 전자 현미경 사진, b는 Co의 K $\alpha$ 1의 X선 이미지 사진, c는 W의 L $\alpha$ L의 X선 이미지 사진이다.

X선 사진은 동일한 LiF 결정으로 수광(受光)하고 있다.

2차 전자 사진에서 기재와 다이아몬드 막과의 경계를 특정할 수 있다. 텅스텐은 다이아몬드와의 경계선이 명확한데 대하여 코발트는 경계면에서 다이아몬드측에 존재한다. 이 다이아몬드 상에서 검출되는 코발트는 석출물의 흔적인 것으로 생각된다.

## 6. 연마

막형성후의 표면 조도는 2 $\mu$ mRa로 연마에 의하여 5nmRa로 마무리 지을 수 있다. 또 30 $\mu$ m의 막 두께의 것이라도 박리하지 않고 막을 형성할 수 있고, 게다가 연마 가능하다. 종래법으로는 20 $\mu$ m 초과 막은 말할 나위도 없고 부착력이 좋은 막을 제작하는 일조차 불가능하였다.

상기한 기재의 제1, 제2 그룹에서 따로 제3의 것으로 실시에 공정을 바꾼 것에 대하여 다시 시작을 한 결과, 탁월한 막을 형성하였다. 이하에 그 제3의 것에 대하여 제시한다.

제3의 것에 있어서 사용한 초경 합금 기재는 시판의 WC-6% Co의 1/2 스퀘어의 초경 합금 팁이다.

## [실시 공정]

0. 기재의 전가공 → 1. 열처리 → 2. 그을음 제거 → 3. 열처리 → 4. 그을음 제거 → 5. 막형성 → 6. 연마 → 7. 절삭 시험

[공정별 조건]

0. 기재의 전가공

스크래칭 : #80의 SiC 입자를 블라스팅(blasting)

탈지 : 아세톤액 중에서 초음파 세정

1.3. 열처리 조건

장치 : 열필라멘트 CVD 장치

분위기 :  $H_2-0.6\%CH_4$ (대기를 로타리 펌프로 배기후 분위기 가스를

도입)

압력 : 100 Torr

온도 : 필라멘트 온도 2180℃

기재 온도 950℃

유지시간 : 90분 × 3회

2;4. 그울음 제거용 면봉으로 기재 표면에 생긴 그울음(베포짓)을 닦아낸다.

5. 막형성

장치 : 열필라멘트 CVD 장치

분위기 :  $H_2-1\%CH_4$

압력 : 100 Torr

온도 : 필라멘트 온도 2180℃

기재 온도 850℃

반응시간 : 15시간

6. 연마(공통) : #800(30 $\mu$ m) 수지 결합된 다이아몬드 펠로 연마.

7. 절삭 시험

사용 기계      모리 제이키(Mori Seiki Co., Ltd. Japan)제 선반

피삭재          Al-18% Si

절삭 조건      절삭 속도 800m/분

                 절삭 깊이 0.5mm

                 공급 속도 0.1mm/회전

                 습식·연속 절삭

## [공정별 내용]

## 1.3. 열처리

제7도는 열처리를 시행한 동일 기재에 대하여 석출물이 있는 곳과 없는 곳의 단면을 상하에 있어서 관찰한 2차 전자 현미경 사진이다.

상측(석출물이 없는 곳)은 열처리를 해도 WC 입자 사이는 결합상 금속으로 충만되고 공간은 존재하지 않는다.

하측(하측에서 상측을 향하는 흰 돌출부)에서는 결합상 금속의 표면에서의 이동(석출)과 WC 입자의 재배열이 일어나고 결합상 금속의 두께가 작아지고 있다. 또 석출물 근방에서는 WC 입자의 재배열시에 메워지지 않았던 작은 틈이 존재하고 있다. 즉 기재 표면부의 적어도 표면에서 30 $\mu\text{m}$  깊이의 범위에 있어서 결합상 금속의 함유량은 적어지고 있다. 또, WC의 경질 결정 입자 사이의 간극은 협소해지고, 기재의 열팽창 계수는 다이아몬드의 열팽창 계수에 가까워져서 경사 기능이 형성되어 있는 것으로 짐작된다.

제8도에 열필라멘트 CVD 장치에 의하여 각종 기재 온도로 열처리를 한때의 석출물 발생수를 도시한다. 필라멘트 온도: 2200 $^{\circ}\text{C}$ , 분위기 가스:  $\text{H}_2 - 1\%\text{CH}_4$ (유량  $\text{H}_2$ : 500 ccm,  $\text{CH}_4$ : 5ccm), 필라멘트와 기재와의 거리: 10mm에서 1시간 열처리한 경우 석출물은 현저히 나타나는데 1000 $^{\circ}\text{C}$ 를 넘으면 격감한다.

또, 제9도에 석출물의 입경(粒經), 수량의 변화와 열처리 시간의 관계를 도시한다.

장치는 열필라멘트 CVD 장치를 사용하고, 기재는 JIS K10종 초경 합금(WC-6%Co), 분위기 가스:  $\text{H}_2 - 1\%\text{CH}_4$ (유량  $\text{H}_2$ : 500 ccm,  $\text{CH}_4$ : 5ccm), 압력: 100 Torr. 기재 온도: 950 $^{\circ}\text{C}$ , 필라멘트 온도: 2200 $^{\circ}\text{C}$ , 필라멘트와 기재간의 거리 10mm로 행하였다.

석출물의 발생수는 50 $\mu\text{m} \times 50\mu\text{m}$ 의 면적에서 1시간에 수십개소에 달한다. 처리시간을 길게하면 그 수는 감소하는데 입경은 커진다.

제10도는 제8도에 있어서의 950 $^{\circ}\text{C}$ 로 열처리한 기재 표면의 반사 전자 현미경 사진이다. 반사 전자 현미경 사진은 원자 번호가 큰 원소일수록 희게 관찰되고 작은 원소일수록 검게 관찰된다. 사진의 검은 점이 석출물이고, 이것을 확대하고 분석한 것이 제11도의 a,b,c인데 석출물은 Co가 주성분이므로 검게 관찰되며 기재 표면은 WC이므로 희게 관찰된다. a는 2차 전자 현미경 사진, b는 코발트의  $K\alpha_1$ 의 X선 사진, c는 텅스텐의  $L\alpha_1$ 의 X선 사진이다.

이어서 메탄 농도 1%에 있어서의 열처리의 최적 조건은 900~1000 $^{\circ}\text{C}$ 이고, 열처리 시간을 1시간 행하면 석출물을 얻을 수 있다.

메탄을 흘린 상태에서의 열처리에서는 먼저 결합상 금속상에 비정질 탄소의 퇴적이 시작되고 이 장소에서 석출물의 생성이 시작된다. 또 열처리를 계속하면 석출물은 비정질 탄소에 덮여진다. 이 상태가 되면 석출물의 성장은 정지되므로 열처리와 그을음 제거의 공정을 반복한다. 이 공정을 반복하는 사이에 그을음의 퇴적이 감소하고 기재 표면에 다이아몬드의 발생이 현저하게 행해지게 된다.

메탄을 흘리지 않고 수소만으로 한 분위기 가스로 제9도와 동일한 조건에서 2시간 열처리를 행하고 석출물을 주사 전자 현미경으로 관찰하였는바, 석출물은 극히 적었다.

이로 말미암아 석출물을 효율 좋게 생성시키기 위해서는 탄소 원자를 공급하는 것이 필요하다고 생각된다.

석출물이 비정질 탄소에 덮이면 석출물의 성장이 정지되고, 그을음을 제거하면 그 성장이 다시 시작되므로, 석출물을 열필라멘트에서 방사되는 열전자 등의 여기자(excitons)에 쬐이는 것도 석출물의 성장에 필요하다고 판단한다.

여기자의 존재가 적은 간접 가열의 진공로( $5 \times 10^{-3}$  Torr)에서는 1300 $^{\circ}\text{C}$ 로 가열함으로써 석출물이 관찰되었다.

이로써 여기자의 존재하에서는 탄소의 존재와 더불어 결합상 금속의 표면에서의 이동이 일어나기 쉽게 된다. 이때 기재 표면과 석출물이 탄소 분위기 및 분위기내의 잔존 가스등에 의하여 오염되고 이동한 결합상 금속은 반구상의 석출물로 되는 것으로 추측된다.

열전자에 쬐이고, 플라즈마가 발생하기 쉬운 100Torr 조건하에서 열처리를 행하면 900 $^{\circ}\text{C}$ 에서 석출물의 생성을 볼 수 있었으나 여기자가 적은 가열로에서는 석출물이 발생하는 온도가 높아진다. 따라서 효율 좋게 석출물을 생성시키기 위해서는 열처리 장치는 열필라멘트 CVD 장치가 바람직하나, 마이크로파, 전자비임, 레이저 비임 등의 고에너지에 의한 가열법, 기타의 가열법을 채용해도 좋을 것도 없다.

## 7. 절삭 시험

제12도는 시판의 다이아몬드막 피복 공구에 의하여 알루미늄 합금(A1-18%Si)을 500m 가공한 경우의 공구 절삭날의 2차 전자 현미경 사진이다. 500m의 가공으로 피복막이 박리하고 있다. 막 두께도 10 $\mu\text{m}$  이하로 얇고, 기재 표면의 연삭 조흔이 다이아몬드 막의 위에凹凸로 되어 관찰된다.

제13도는 제9도에서 1.5시간의 열처리를 3회 반복하고, 막형성을  $\text{H}_2-1\%\text{CH}_4$ , 기재 온도 850 $^{\circ}\text{C}$ , 15시간에서 시행한 것으로 제작한 공구로 3500m 가공한 경우의 칼끝의 2차 전자 현미경 사진이다. 박리는 없고, 절삭공구의 선단면에 근소한 마모를 볼 수 있다. 또 막 두께도 두껍기 때문에 기재 표면의凹凸는 막의 표면에서는 모른다.

제14도는 상기 제13도의 공구를 사용하여 이 공구의 칼켜면(Rake face)과 선단면을 연마하여 절삭 시험을 한 결과를 도시한 것이다. 또 여기서 선단면이 막 두께는 25 $\mu\text{m}$ 로 성막하고 연마를 15 $\mu\text{m}$ 로 하였다. 도면중 시판문은 제12도의 공구, 초경 합금의 제3의 기재에서 다이아몬드를 피복시키기 않고 초경 합금을 그대로

사용한 공구의 절삭 성능을 나타낸다.

제15도는 상기 제14도의 연마품과 미연마품의 절삭 성능의 비교를 나타내는 도표로서 연마에 의하여 선단 면 마모가 현저하게 저감되어 있다.

제16도는상기 제15도에 있어서의 본 발명 실시예의 초경질막 피복 부재를 가지고 제작한 드릴과 시판하는 다이아몬드 코팅 드릴과의 성능 비교를 나타낸 도표이다.

제17도는 제15도의 미연마품, 즉 열처리후 석출물을 잔류하여 막을 형성한 것과 열처리 후 석출물을 제거하여 막형성을 10 $\mu$ m 시행한 것과의 절삭 성능의 비교를 나타낸 도표이다.

제18도는 본 발명의 실시예, 비교예와 종래법에 의한 막형성 가능한 막 두께의 비교를 나타낸 도표이다.

석출물을 잔존시킨 것에 있어서는 전술한 바와 같이 다이아몬드 막의 기계면측에 코발트가 함유되고 기재와의 열팽창 계수차에 의한 박리가 억제되는 효과가 더욱 현저하게 되어 있다. 석출물을 제거하면 더욱 좋은 효과는 없지만 종래의 시판품에 비교하면 훨씬 뛰어나 있다.

도면에 있어서 시판품은 시판의 다이아몬드 코팅 팁의 막 두께를 측정된 것이다. 봉산 처리는 발명자들이 시험 제작에 성공한 초경 합금 기재를 봉산중에 침지 처리를 한뒤, 다이아몬드 막을 형성한 것이다.

실시예에 있어서의 석출물 잔존의 것은 석출물이 다이아몬드 막 형성시에 존재하고 다이아몬드의 핵발생은 석출물 위가 아니고, 석출물 위에서는 다이아몬드상 탄소등의 생성이 추측되고, 이 부분에서는 다이아몬드와 기재가 강력하게 부착하고 있지 않은 것으로 생각된다. 반대로, 이것이 다이아몬드 막과 기재의 열응력의 완화에 기여하는 것으로 생각된다. 이것이 다이아몬드 막중에도 흔적으로 남는 효과와 석출물 생성으로 인한 초경 합금 기재 표면부의 결합상 금속의 이동 감소에 의한 열팽창 계수의 경사 기능의 양쪽의 효과를 받아 부착력이 강하고 두꺼운 막이 가능해진 것이다.

석출물 제거의 것은 상기 중 기재 표면부의 결합상 금속의 이동 감소의 효과만을 지니는 것으로서 시판의 종래법이나 봉산 처리의 비교에 보다는 우수하다.

[산업상의 이용가능성]

이상과 같이 본 발명의 초경질막 피복 부재는 종래 거의 불가능이라 했던 초경 합금 기재상에 화학적 기상 합성법에 의하여 다이아몬드 막을 부착력이 강하고, 두껍게 형성하는 것을 가능케한 것으로서 절삭 내마모성 공구, 내마모성 부품등 각종 용도에 사용된다. 그 외에 그 제조에 있어서도 열처리와 막형성은 동일한 CVD 장치에 의하여 행할 수 있으므로 공업 생산에 적합하고 경제적이다.

## (57) 청구의 범위

### 청구항 1

초경 합금 기재의 표면에 다이아몬드 및/또는 다이아몬드상 탄소를 이루어지는 초경질막을 형성하여 구성되는 피복 부재에 있어서, 이 기재는 기재 표면으로부터 30 $\mu$ m내의 범위에 있어서의 경질상 입자간 간격이 상기 30 $\mu$ m내의 범위를 제외한 다른 기재 영역에 있어서의 경질 입자간 간격보다 협소하고 결합상(結合相) 금속의 함유량이 적은 부분을 지니는 것을 특징으로 하는 초경질막 피복 부재.

### 청구항 2

제1항에 있어서, 초경질막 표면은 연마되어 있는 것을 특징으로 하는 초경질막 피복 부재.

### 청구항 3

초경 합금 기재 표면에 열처리를 하고, 이 기재 표면에 결합상 금속을 주성분으로 하는 반구상의 석출물을 생성하는 공정을 거친 후 이 표면에 화학적 기상 합성법에 의하여 다이아몬드 및/또는 다이아몬드상 탄소를 생성하는 것을 특징으로 하는 초경질막 피복 부재의 제조 방법.

### 청구항 4

탄소 원자가 존재하는 분위기 중에서 초경 합금 기재 표면에 열처리를 시행하고, 이 표면에 결합상 금속을 주성분으로 하는 반구상의 석출물 및 탄소를 주성분으로 하는 데포짓을 생성시키고, 이 표면에 생긴 데포짓을 제거하든가 또는 다시 석출물의 일부 또는 전부를 제거한 뒤, 이 표면에 화학적 기상 합성법에 의하여 다이아몬드 및/또는 다이아몬드상 탄소를 생성하는 것을 특징으로 하는 초경질막 피복 부재의 제조 방법.

### 청구항 5

제4항에 있어서, 기재를 열처리하고, 데포짓이나 또는 데포짓 및 석출물을 제거하는 단계를 2회 이상 행하는 것을 특징으로 하는 초경질막 피복 부재의 제조 방법.

### 청구항 6

수소 원자가 존재하는 분위기 중 또는 저진공중에서 초경 합금 기재의 열처리를 시행하고, 이 기재 표면에 결합상 금속을 주성분으로 하는 반구상 석출물을 생성하는 공정을 거친 뒤, 이 표면에 화학적 기상 합성법에 의하여 다이아몬드 및/또는 다이아몬드상 탄소를 생성하는 것을 특징으로 하는 초경 질막 피복의 부재의 제조 방법.

### 청구항 7

제3항에 있어서, 초경 합금의 열처리를 열필라멘트 CVD 장치로 행하는 것을 특징으로 하는 초경질막 피복

부재의 제조 방법.

### 청구항 8

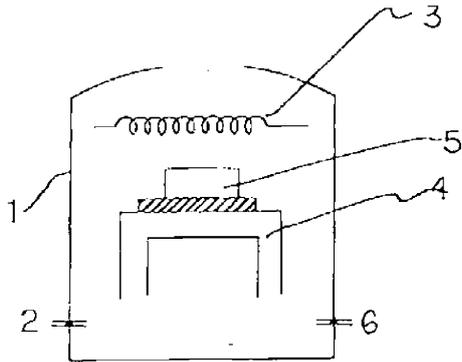
제4항 또는 제5항에 있어서, 초경 합금의 열처리를 열필라멘트 CVD 장치로 행하는 것을 특징으로 하는 초경질막 피복 부재의 제조 방법.

### 청구항 9

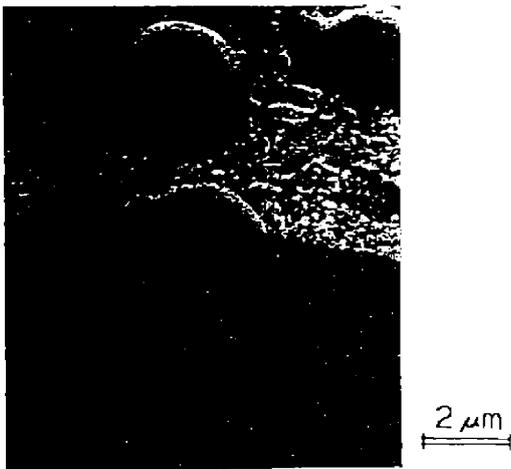
제6항에 있어서, 초경 합금의 열처리를 열필라멘트 CVD 장치로 행하는 것을 특징으로 하는 초경질막 피복 부재의 제조 방법.

도면

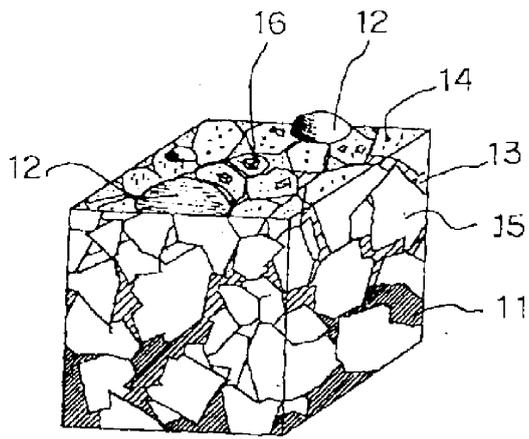
도면1



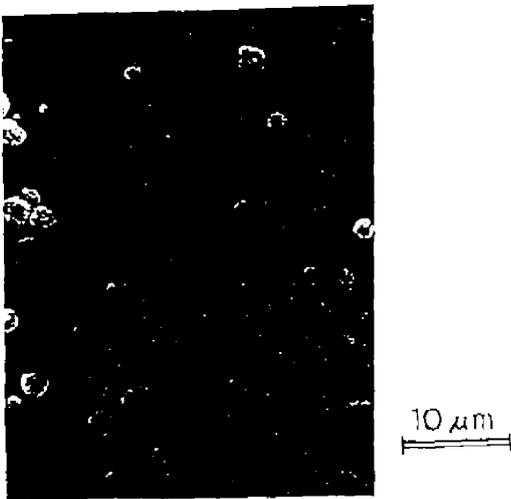
도면2



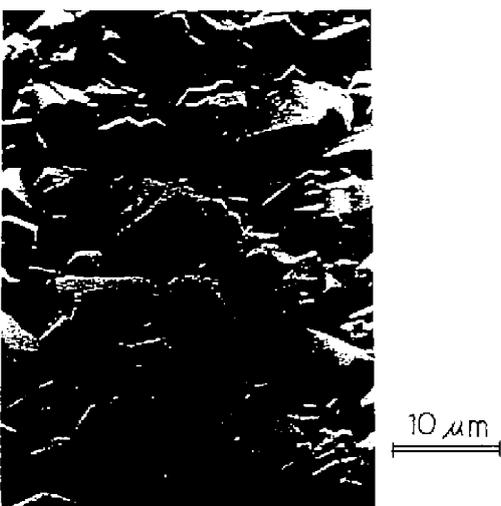
도면3



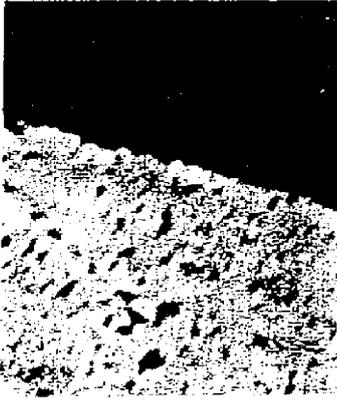
도면4



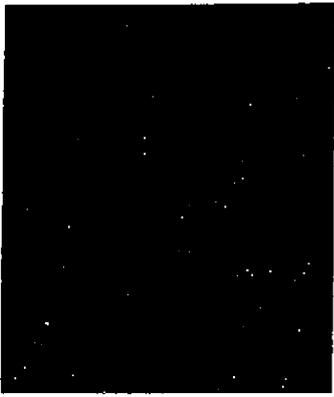
도면5



도면6a



도면6b



도면6c

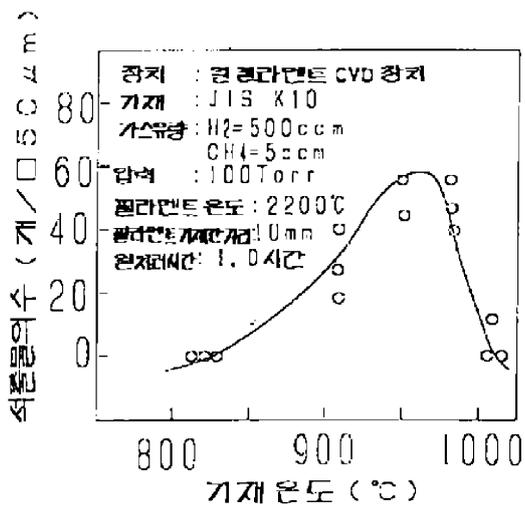


도면7

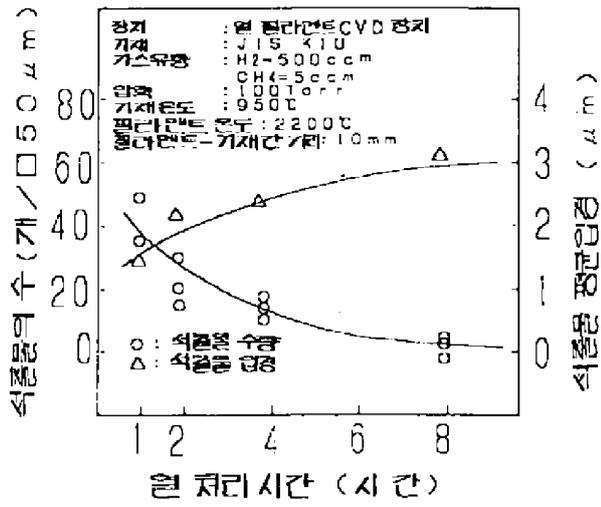


1 μm

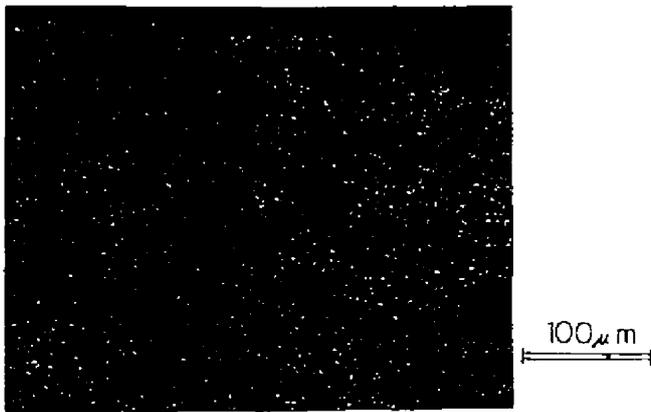
도면8



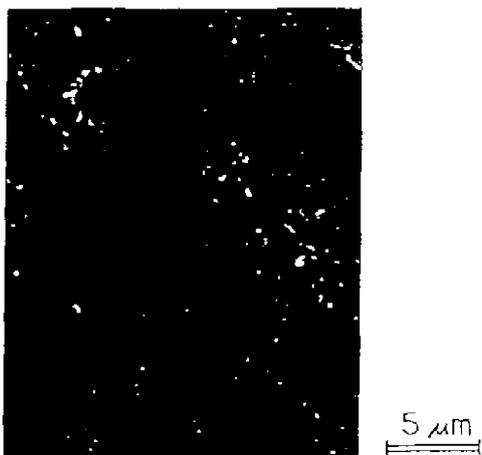
도면9



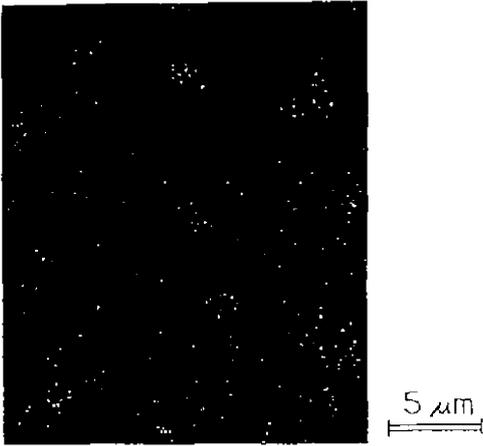
도면10



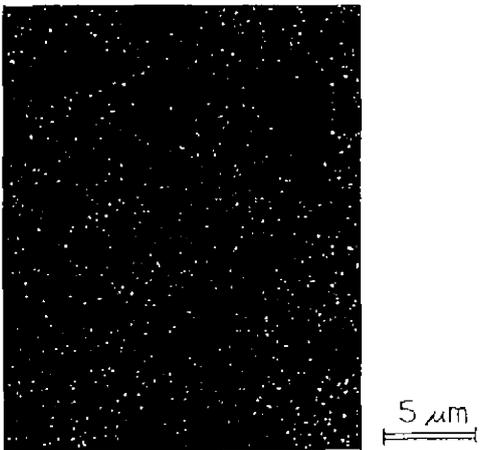
도면11a



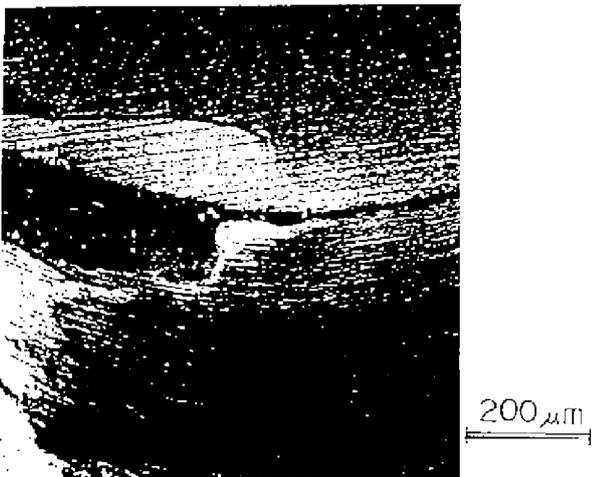
도면11b



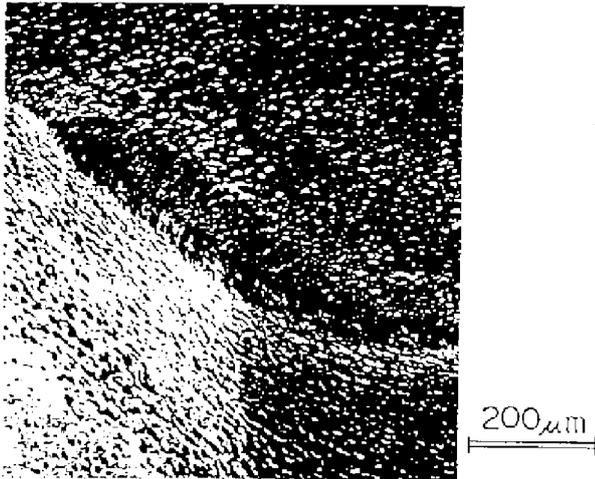
도면11c



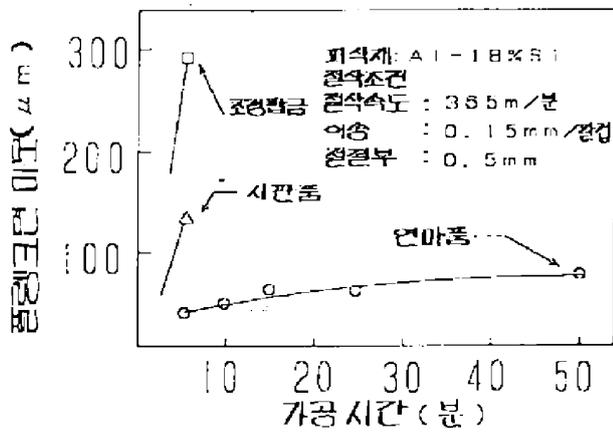
도면12



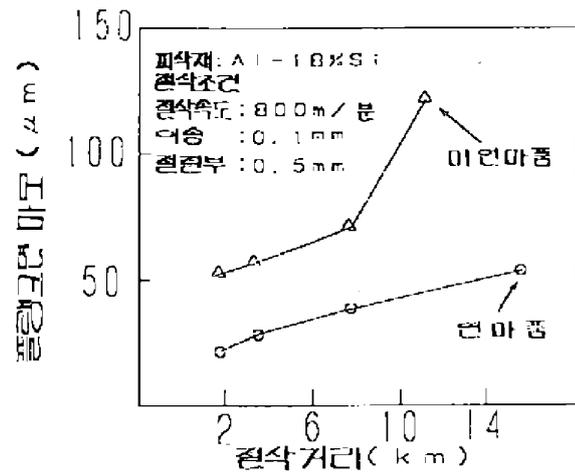
도면13



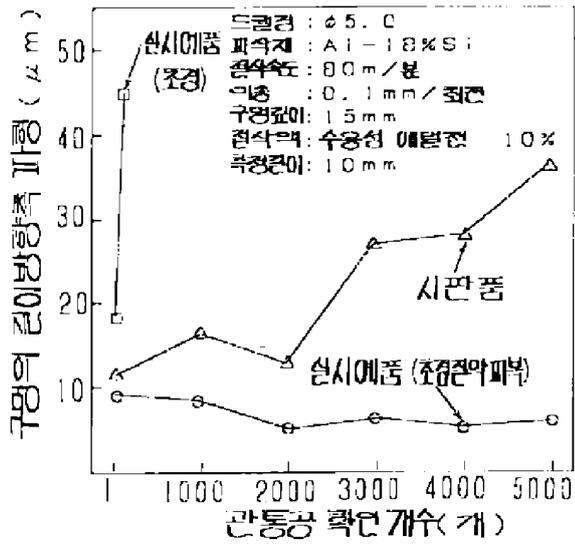
도면14



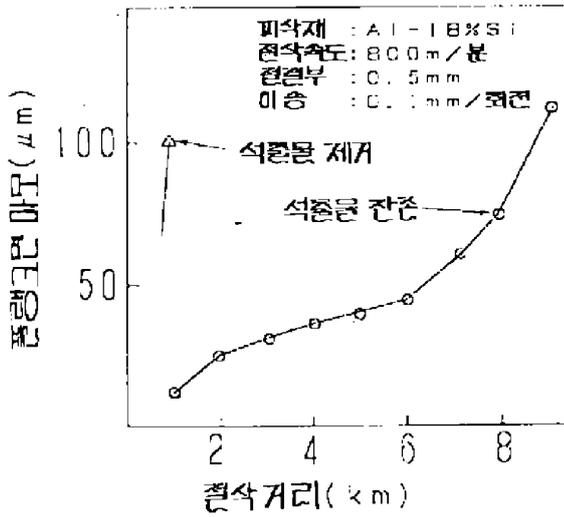
도면15



도면16



도면17



도면 18

