

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2019年5月23日(23.05.2019)



(10) 国際公開番号
WO 2019/098130 A1

(51) 国際特許分類:
B23B 27/14 (2006.01) *C23C 16/44* (2006.01)
B23C 5/16 (2006.01) *C23C 16/455* (2006.01)
C23C 16/34 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2018/041620

(22) 国際出願日: 2018年11月9日(09.11.2018)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2017-221016 2017年11月16日(16.11.2017) JP

(71) 出願人: 三菱日立ツール株式会社 (MITSUBISHI HITACHI TOOL ENGINEERING, LTD.) [JP/JP]; 〒1300026 東京都墨田区両国4丁目3番11号 ヒューリック両国ビル8階 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 福永 有三 (FUKUNAGA Yuuzoh); 〒5202323 滋賀県野洲市三上35-2 三菱日立ツール株式会社野洲工場内 Shiga (JP).

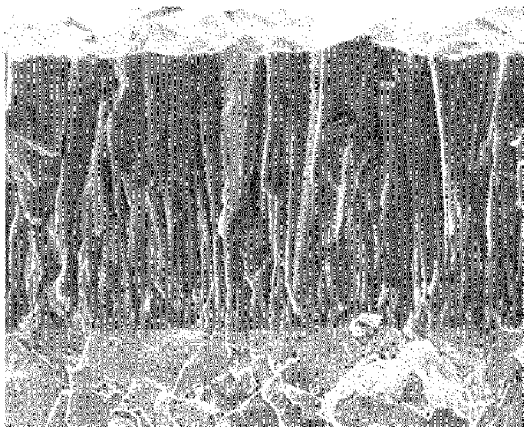
今井 真之 (IMAI Masayuki); 〒2860825 千葉県成田市新泉13-2 三菱日立ツール株式会社成田工場内 Chiba (JP).

(74) 代理人: 影山 秀一, 外 (KAGEYAMA Shuichi et al.); 〒1010047 東京都千代田区内神田1丁目5番16号 アルテ大手町5階 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(54) Title: COATED CUTTING TOOL, AND MANUFACTURING METHOD AND CHEMICAL VAPOR DEPOSITION DEVICE FOR SAME

(54) 発明の名称: 被覆切削工具ならびにその製造方法および化学蒸着装置



× 10000

1 μm

(57) Abstract: A coated cutting tool characterized in: having a hard coating that is a nitride having an Al content of at least 60 atom%, a Cr content of at least 10 atom%, and a combined Al/Cr content ratio of at least 90 atom% in relation to the total amount of metal elements that also includes semimetals; the peak intensity caused by an fcc structure exhibiting maximum intensity in X-ray diffraction; the hard coating being composed of an aggregation of columnar particles grown in the film thickness direction; and the value of the X-ray diffraction intensity ratio TC (311) of the hard coating being at least 1.30. Also provided are a manufacturing method and a chemical vapor deposition device for applying the nitride as a coating.

(57) 要約: 硬質皮膜が、半金属を含む金属元素の総量に対して、Alが60原子%以上、Crが10原子%以上を含み、AlとCrの合計の含有比率が90原子%以上の窒化物であり、X線回折においてfcc構造に起因するピーク強度が最大強度を示し、膜厚方向に成長した柱状粒子の集合から構成され、硬質皮膜X線回折強度比TC(311)の値が1.30以上であることを特徴とする被覆切削工具ならびに前記窒化物を被覆するための製造方法および化学蒸着装置である。



WO 2019/098130 A1

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類 :

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

明 細 書

発明の名称：

被覆切削工具ならびにその製造方法および化学蒸着装置

技術分野

[0001] 本発明は、化学蒸着法で被覆したAlとCrを含有する窒化物を含む硬質皮膜を工具の表面に有する被覆切削工具ならびにその製造方法および化学蒸着装置に関する。

背景技術

[0002] 従来、切削工具の寿命を向上させるために、物理蒸着法または化学蒸着法により工具の表面に硬質皮膜を被覆した被覆切削工具が用いられている。各種の硬質皮膜のなかでもAlとTiの窒化物からなる硬質皮膜およびAlとCrの窒化物からなる硬質皮膜は耐摩耗性と耐熱性に優れる膜種であり被覆切削工具に広く用いられている。

[0003] AlとTiの窒化物からなる硬質皮膜の形成については、実際に市場で販売されている被覆切削工具に物理蒸着法および化学蒸着法が広く適用されている。一方、AlとCrの窒化物からなる硬質皮膜の形成については、実際に市場で販売されている被覆切削工具に適用されているのは物理蒸着法であり、化学蒸着法は用られていないのが現状である。

[0004] しかし、化学蒸着法による硬質皮膜の形成は研究はなされており、例えば、特許文献1には、 NH_3 、 N_2 と H_2 からなるガス群Aと、 CrCl_3 、 AlCl_3 、 $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ 、 N_2 と H_2 からなるガス群Bを別々に供給することで立方晶構造からなるAlとCrの窒化物からなる硬質皮膜を工具基材の表面に被覆することを開示している。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2017-80883号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 特許文献1に記載の被覆について、本発明者の検討によると、化学蒸着法でAlとCrの窒化物からなる硬質皮膜を被覆する場合、アルカリガスであるNH₃ガスと、ハロゲンガスであるCrCl₃ガスやAlCl₃ガスが過剰に反応して成膜が安定し難くなることがあり、さらには、特定の面配向をしていないため、被覆切削工具としての耐久性も十分でない場合があることを確認した。

したがって、本発明は、耐久性に優れるAlとCrを含有する窒化物を被覆した被覆切削工具ならびに前記窒化物を被覆するための製造方法および化学蒸着装置を得ることを目的とする。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明の一実施形態に係る切削工具では、

前記硬質皮膜は、半金属を含む金属元素の総量に対して、Alが60原子%以上、Crが10原子%以上を含み、AlとCrの合計の含有比率が90原子%以上の窒化物であり、

前記硬質皮膜は、X線回折においてfcc構造に起因するピーク強度が最大強度を示し、

前記基材の表面に対して膜厚方向に成長した柱状粒子の集合から構成され、

前記硬質皮膜はX線回折強度比TC(311)の値が1.30以上である。

[0008] さらに、上記実施形態に係る切削工具は、以下の各事項の一つ以上を満足することが好ましい。

(1) 前記X線回折強度比TC(311)が2.00以上であること。

(2) 前記X線回折強度比TC(311)が、X線回折強度比TC(hkl)(但し、(hkl)面は、(111)面、(200)面、(220)面、(311)面、(222)面、(400)面、(331)面および(420)面。)よりも大きいこと。

(3) 前記X線回折強度比TC (420) およびTC (200) の値が1.00未満であること。

(4) 前記硬質皮膜が、X線回折におけるfcc構造の総ピーク強度をTA、(422)面に起因するピーク強度をTBとした場合、TB/TAの値が0.050以上であること。

(5) 前記柱状粒子の表面側における平均幅が0.1 μ m以上2.0 μ m以下であること。

(6) 前記硬質皮膜は、透過型電子顕微鏡を用いたマイクロ組織において、相対的にAlの含有比率が高い単層構造の部分と、相対的にAlの含有比率が低い積層構造の部分とを有する結晶粒子が分散していること。

(7) 前記基材と前記硬質皮膜の間に中間皮膜を有していること。

(8) 前記硬質皮膜の上に上層を有していること。

[0009] 本発明の一実施形態に係る化学蒸着法により基材の表面にAlとCrを含有する窒化物からなる硬質皮膜を被覆する被覆切削工具の製造方法は、

基材を収納した炉内の温度を750 $^{\circ}$ C以上850 $^{\circ}$ C以下に加熱する工程と、

、
HClガスとH₂ガスを含むガスを導入して、前記炉内のガス予熱部に設置された金属Crをガス化して、塩化Crガスを含む混合ガスa1を得る工程と、

AlCl₃ガスとH₂ガスとを含む混合ガスa2を前記予熱部に導入して、前記混合ガスa1と前記混合ガスa2とを混合して混合ガスAを得て、前記混合ガスAを前記炉内の反応容器に導入する工程と、

NH₃ガスとN₂ガスとH₂ガスを含む混合ガスBを前記予熱部に導入して、前記混合ガスBを前記反応容器に導入する工程とを有し、

前記混合ガスBにおけるN₂ガスとH₂ガスの合計の体積%をb1、NH₃ガスの体積%をb2とした場合、b2/b1の値が0.002以上0.020以下であり、

前記混合ガスAを前記炉内の前記反応容器に導入する工程は前記混合ガス

Aのみを炉内反応容器に導入し、前記混合ガスBを前記炉内の前記反応容器に導入する工程は前記混合ガスBのみを反応容器に導入し、前記混合ガスAと前記B混合ガスは、前記反応容器でのみ混合され、

前記混合ガスAを反応容器に導入する温度 $T_e A$ は、前記混合ガスBを反応容器に導入する温度 $T_e B$ よりも高い、

ことを特徴とする。

[0010] 本発明の一実施形態に係る反応容器にガスを導入するにガス予熱部と炉内ガス放出部を含む化学蒸着装置は、

前記ガス予熱部が、

(1) 塩化Crガスを生成させるための混合ガスを金属Crに接触させて塩化Crガス含む混合ガスa1を発生させる塩化Crガス発生部、

(2) 混合ガスa2を予熱する第1予熱部、

(3) 混合ガスBを予熱する第2予熱部、および、

(4) 前記混合ガスa1と前記混合ガスa2とを混合し、混合ガスAとする混合部、

を有し、

前記混合ガスa1を発生させる流路の長さとは前記混合ガスa2の流路の長さの合計長は、前記混合ガスBの流路の長さよりも3倍以上長く、かつ、前記塩化Crガス発生部、前記第1予熱部、前記第2予熱部の順で炉の周壁に設けたヒータ側に近接して設けられており、

前記ガス放出部は、

前記混合ガスAを前記反応容器に導入するためにノズル穴を設けた第1のパイプと、前記混合ガスBを反応容器に導入するためにノズル穴を設けた第2のパイプを有し、前記第1のパイプは前記第2のパイプの外側に同心円状に設けられていることを特徴とする。

発明の効果

[0011] 前記によれば、耐久性に優れるAlとCrを含有する窒化物を被覆した被覆切削工具ならびに前記窒化物を被覆するための製造方法および化学蒸着装

置を得ることができる。

図面の簡単な説明

- [0012] [図1A]実施例1の被覆切削工具のすくい面の断面を示す走査型電子顕微鏡（SEM）画像の図面代用写真（倍率10,000倍）である。
- [図1B]図1Aの図面代用写真に対する概略模式線図である。
- [図1C]図1Aの図面代用写真を2値化処理した図面代用写真である。
- [図2A]実施例1の硬質皮膜の透過型電子顕微鏡（TEM）の画像の図面代用写真（倍率200,000倍）である。
- [図2B]図2Aの図面代用写真に対する概略模式線図である。
- [図2C]図2Aの図面代用写真を2値化処理した図面代用写真である。
- [図3A]図2のA部を拡大したTEM画像の図面代用写真（倍率2,000,000倍）である。
- [図3B]図3Aの図面代用写真に対する概略模式線図である。
- [図3C]図3Aの図面代用写真を2値化処理した図面代用写真である。
- [図4A]図3Aの図面代用写真のB部におけるナノビーム回折パターンを示す図面代用写真である。
- [図4B]図4Aの図面代用写真を2値化処理した図面代用写真である。
- [図5A]図3Aの図面代用写真のC部を拡大したTEM画像の図面代用写真（倍率4,000,000倍）である。
- [図5B]図5Aの図面代用写真に対する概略模式線図である。
- [図5C]図5Aの図面代用写真を2値化処理した図面代用写真である。
- [図6A]図5Aの図面代用写真のD部におけるナノビーム回折パターンを示す図面代用写真である。
- [図6B]図6Aの図面代用写真を2値化処理した図面代用写真である。
- [図7A]図5Aの図面代用写真のE部におけるナノビーム回折パターンを示す図面代用写真である。
- [図7B]図7Aの図面代用写真を2値化処理した図面代用写真である。
- [図8]実施例1のX線回折測定結果を示す図である。

[図9A]実施例の硬質皮膜の被覆に用いた化学蒸着装置（CVD炉）の概略模式図である。

[図9B]実施例の硬質皮膜の被覆に用いた化学蒸着装置（CVD炉）の要部を拡大した概略模式図である。

[図9C]実施例の硬質皮膜の被覆に用いた化学蒸着装置（CVD炉）のガス噴出口の概略断面図である。

[図10A]比較例2の硬質皮膜の被覆に用いた化学蒸着装置（CVD炉）の概略模式図である。

[図10B]比較例2の硬質皮膜の被覆に用いた化学蒸着装置（CVD炉）のガス噴出口の概略断面図である。

[図11A]比較例3および4の硬質皮膜の被覆に用いた化学蒸着装置（CVD炉）の模式図である。

[図11B]比較例3および4の硬質皮膜の被覆に用いた化学蒸着装置（CVD炉）のガス噴出口の概略断面図である。

発明を実施するための形態

[0013] 本発明者は、AlとCrを主体とする窒化物について、(311)面の配向を制御することで、被覆切削工具の被覆皮膜として用いたときに耐久性が向上することを知見して、本発明に到達した。すなわち、AlとCrを主体とする窒化物について、各結晶面のX線回折強度を求め、(311)面のX線回折強度に注目して整理したところ、(311)面のX線回折強度が他の面の回折強度に対して一定の関係があるとき、被覆切削工具の耐久性が向上するという驚くべき知見を得たのである。

[0014] また、アルカリガスであるNH₃ガスと、ハロゲンガスであるCrCl₃ガスやAlCl₃ガスとを過剰に反応させないために、混合ガス中のNH₃ガスのN₂ガスとH₂ガスの合計量に対する割合を特定のものとする、および、塩化CrガスはCVD炉内で生成することが必要であることも知見した。

[0015] 以下では、本発明の一実施形態の被覆切削工具を構成する硬質皮膜の成分

組成、組織、結晶構造、特性、ならびにその製造方法および製造装置の詳細について説明をする。

[0016] <組成>

まず、本実施形態に係る硬質皮膜の組成について説明する。

本実施形態に係る硬質皮膜は、AlとCrをベースとする窒化物である。

AlとCrの窒化物を含む皮膜は耐摩耗性と耐熱性に優れた膜である。

[0017] <<アルミニウム Al>>

Alの含有比率が高いと硬質皮膜の耐熱性が高まるとともに工具刃先に潤滑保護皮膜を形成し易くなり、被覆切削工具の耐久性が向上する。これらの効果を十分に再現するために、本実施形態に係る硬質皮膜は、半金属を含む金属元素（以下、金属元素と記載する。）の総量に対して、Alの含有比率が60原子%以上とする。更には、Alの含有比率を70原子%以上とすることが好ましい。但し、Alの含有比率が高くなりすぎると、脆弱なhcp（六方最密充填）構造のAlNが多くなり被覆切削工具の耐久性が低下する。そのため、Alの含有比率を90原子%以下とすることが好ましい。

[0018] <<クロム Cr>>

Crの含有比率が少なすぎると脆弱なhcp構造のAlNが増加しすぎて被覆切削工具の耐久性が低下する。また、工具刃先に潤滑保護皮膜が形成され難くなり、溶着が発生し易くなる。そのため、Crの含有比率は10原子%以上とする。更には、Crの含有比率は15原子%以上とすることが好ましい。但し、Crの含有比率が高くなりすぎると相対的にAlの含有比率が低下して耐熱性が低下する。そのため、Crの含有比率は30原子%以下とすることが好ましい。

[0019] <<その他の元素>>

本実施形態に係る硬質皮膜は、硬質皮膜により高い耐熱性を付与するために、AlとCrの合計の含有比率を90原子%以上とする。更には、AlとCrの合計の含有比率を95原子%以上にすることが好ましい。本実施形態に係る硬質皮膜は、AlとCr以外の金属元素を含有してもよい。例えば、

Ti、Si、Zr、B、Vを含有してもよい。これらの元素は、AlTi系の窒化物やAlCr系の窒化物に一般的に添加されている元素であり、少量の添加であれば被覆切削工具の耐久性を著しく低下させることはない。

[0020] すなわち、AlとCrの合計の含有比率を90原子%以上とする窒化物において、後述するX線回折強度比TC(311)を一定値以上にすれば、これらの金属元素を含有しても被覆切削工具の耐久性を著しく低下させることはない。但し、AlとCr以外の金属元素の含有比率が高くなりすぎると、AlとCrをベースとする窒化物としての基本特性が低下して被覆切削工具の耐久性が低下する。そのため、他の金属元素を含有する場合は、含有比率を10原子%以下とする。本実施形態に係る硬質皮膜は、AlとCrの窒化物としてもよい。

[0021] <<不可避不純物>>

本実施形態に係る硬質皮膜は、不可避不純物として、酸素、炭素および塩素等の成膜ガスに含まれる成分を、硬質皮膜全体を100質量%としたときに1質量%以下含有し得る。本実施形態に係る硬質皮膜は全体として窒化物であるならば、これら不純物に起因するに酸化物、AlとCrをベースとする複合炭化物や複合炭窒化物等を一部に含有してもよい。

[0022] <結晶構造>

本実施形態に係る硬質皮膜は、X線回折においてfcc(面心立方格子)構造に起因するX線ピーク強度(ピーク強度)のいずれかが最大強度を示し、fcc構造が主体である。hcp構造が主体の硬質皮膜や非晶質の硬質皮膜は硬度が低く、脆弱でもあり被覆切削工具の耐久性が著しく低下する。fcc構造に起因するピーク強度が最大強度を示すことで、硬質皮膜の硬度と靱性が高まり、被覆切削工具の耐久性が向上する。

[0023] 本実施形態に係る硬質皮膜は、fcc構造の単一構造であることが好ましいが、fcc構造に起因するピーク強度のいずれかが最大強度を示すのであれば、一部にhcp構造を含有してもよい。例えば、HRC30以下の軟鋼のミーリング加工においては、硬質皮膜に高い硬度が求められないため、h

c p 構造を含有してもよい。但し、h c p 構造の含有比率が高くなりすぎると被覆切削工具の耐久性が低下する。そのため、h c p 構造を含有する場合でも、f c c 構造に起因する最大ピーク強度に対して、h c p 構造に起因する最大ピーク強度を 1 / 10 以下にすることが好ましい。

[0024] 本実施形態に係る硬質皮膜は、X線回折において、f c c 構造の (1 1 1) 面、(2 0 0) 面、(2 2 0) 面、(3 1 1) 面、(2 2 2) 面、(4 0 0) 面、(3 3 1) 面、(4 2 0) 面および (4 2 2) 面の少なくとも 9 面にピーク強度を有する。本発明者は、(3 1 1) 面に起因する X 線回折強度比が大きくなれば微粒な柱状粒子が増加することを知見した。

[0025] そのため、本実施形態では、(3 1 1) 面に起因する X 線回折強度比について、以下に述べる X 線回折強度比 T C (3 1 1) を 1. 30 以上とする。そして、(3 1 1) 面に起因する X 線回折強度比 T C (3 1 1) を前記他の面 (窒化アルミニウムの標準 X 線回折強度には (4 2 2) 面はないため、前記 9 面から (4 2 2) 面を除いた 8 面) の X 線回折強度比に対して高めることで、より一層、皮膜組織が微細となり、硬質皮膜の塑性変形が抑制され、更には皮膜摩耗が抑制され易くなって好ましいことも知見した。

[0026] 本実施態様では、(3 1 1) 面を含む前記各面の X 線回折強度比 T C (h k l) を以下の式 (数 1) で示される X 線回折強度比 T C (h k l) を求め、X 線回折強度比 T C (3 1 1) を評価する。

(数 1)

$$T C (h k l) = \{ I (h k l) / I_0 (h k l) \} / [\sum \{ I (h k l) / I_0 (h k l) \} / 8]$$

I (h k l) : 実測した窒化アルミクロムニウム硬質皮膜の (h k l) 面の X 線回折強度。

I₀ (h k l) : ICDD (International Center for Diffraction Data) ファイル番号 00-025-1495 に記載の窒化アルミニウムの (h k l) 面の標準 X 線回折強度。

Σ は、次の 8 面についての和を意味する。

($h k l$) = (1 1 1) 面、(2 0 0) 面、(2 2 0) 面、(3 1 1) 面、(2 2 2) 面、(4 0 0) 面、(3 3 1) 面および(4 2 0) 面。

[0027] ここで、窒化アルミクロムニウムの標準X線回折強度は同ファイルにないため、窒化アルミクロムニウムのX線回折に類似している窒化アルミニウム標準X線回折強度を用いている。

[0028] ICDDファイル番号00-025-1495に記載の、fcc構造の窒化アルミニウムの各結晶面に対応する回折角 2θ および標準X線回折強度 I 。によれば、fcc構造の窒化アルミニウムは、(4 2 0)面のX線回折強度が高いことが確認できる。また、当該窒化アルミニウムの標準X線回折強度には(4 2 2)面はないので、X回折強度比TC($h k l$)は上述した8面から求める。

[0029] AlとCrを主体とする窒化物について、X線回折強度比TC(3 1 1)の値が1.30以上になるAlとCrを主体とする窒化物とすることで、被覆切削工具の耐久性を高めることができる。更には、X線回折強度比TC(3 1 1)が1.80以上であることがより好ましい。更には、X線回折強度比TC(3 1 1)が2.00以上であることがより一層好ましい。X線回折強度比TC(3 1 1)の上限値は特段の制約はないが、本明細書に開示する方法により前記窒化物を製造した場合、6.00程度が上限値になると推定され、上限値は、5.00がより好ましい。

更には、X線回折強度比TC(3 1 1)が他の結晶面のX線回折強度比TC($h k l$)よりも大きいことがさらにより一層好ましい。

[0030] 本実施形態に係る硬質皮膜は、X線回折強度比TC(4 2 0)とX線回折強度比TC(2 0 0)の値が1.00以下であることが好ましい。その理由は、標準X線回折強度においてピーク強度が高い(4 2 0)面と(2 0 0)面のX線回折強度比TC($h k l$)の値が小さくなることで、X線回折強度比TC(3 1 1)の値が高くなり易く好ましいためである。更には、X線回折強度比TC(4 2 0)とX線回折強度比TC(2 0 0)の値が0.50以下であることがより好ましい。

[0031] なお、窒化アルミクロムニウム硬質皮膜のX線回折ピークは、窒化チタンアルミニウム硬質皮膜のX線回折ピークと類似しておりピーク位置が重なる。そのため、本発明に係る硬質皮膜と窒化チタンアルミニウム硬質皮膜を積層、例えば、交互積層させる場合、得られたX線回折ピークを窒化アルミクロムニウム硬質皮膜のピークとしてX線解析強度比TC (hkl)を算出にすればよい。

[0032] 本実施形態に係る硬質皮膜は、X線回折において、fcc構造の総ピーク強度（前記8面のピーク強度の和に加えて(422)面のX線回折ピーク強度を加えたものの和）をTA、(422)面に起因するピーク強度をTBとした場合、TB/TAの値が0.05以上であることが好ましい。通常、(422)面のような高角側のピーク強度は相対的に弱くなるが、(422)面のピーク強度がより強くなることで、結晶性のより高い硬質皮膜となり被覆切削工具の耐久性が向上する。更に、TB/TAの値を0.07以上とすることでより耐久性が優れる傾向にあり好ましい。

[0033] なお、ICDDファイル番号00-025-1495には(422)面のピーク強度はないが、面間隔d値を計算することにより、X線回折図において(422)面ピーク強度を確認することができる。

[0034] <柱状粒子>

本実施形態に係る硬質皮膜は、基材の表面に対して膜厚方向に成長した柱状粒子の集合（柱状組織）から構成される。AlとCrをベースとする窒化物からなる硬質皮膜が基材の表面に対して膜厚方向に成長した柱状粒子となることで、被覆切削工具の耐久性が向上する。

[0035] 前記柱状粒子の表面側における平均幅が0.1μm以上2.0μm以下であることが好ましい。表面側における平均幅が0.1μm以上とすることで被覆切削工具の耐久性がより高まる。また、表面側における平均幅が2.0μm以下とすることで、硬質皮膜の塑性変形が起こり難くなり、また、硬質皮膜から脱落する粒子径が小さくなるため工具摩耗が抑制され易くなる。

[0036] 本実施形態における表面側とは、被削材と接触する側にある硬質皮膜の表

面近傍、例えば、CP (Cross-section Polisher) 加工面の近傍をいう。硬質皮膜の柱状粒子の幅は、透過型電子顕微鏡や走査型電子顕微鏡による断面観察から測定することができる。測定箇所は、被削材と接する側にある皮膜表面から深さが0.5 μm の位置とした。連続する30個以上の柱状粒子の幅を観察すれば、粒子幅の平均値は収束する。そのため、連続する30個以上の柱状粒子から、硬質皮膜の柱状粒子の平均幅を求めればよい。

[0037] <ミクロ組織>

本実施形態に係る硬質皮膜のミクロ組織は特段限定されるものではない。すなわち、単層構造のみからなる結晶粒子を有してもよい。また、積層構造のみからなる結晶粒子を有してもよい。単層構造のみからなる結晶粒子と積層構造のみからなる結晶粒子と単層構造と積層構造が併存する結晶粒子とを有してもよい。特に、一つの粒子の中に、単層構造と積層構造が併存する結晶粒子が分散している場合が好ましい。

[0038] 具体的には、例えば、図2A、図2B、図2Cに示すように、一つの結晶粒子において、相対的にAlの含有比率が高いAlとCrの窒化物と、相対的にAlの含有比率が低いAlとCrの窒化物とが交互に積層した積層構造からなる部分と、Alの含有比率が高いAlとCrの窒化物の単層構造からなる部分とを有する結晶粒子がミクロ組織に分散している場合が好ましい（拡大図は、図3A、図3B、図3C、図5A、図5B、図5Bを参照）。

[0039] 単層構造の部分は、積層構造の部分に比べて相対的に結晶性が高いため、歪みが少ないと推定される。そのため、結晶粒子が単層構造の部分を有することで被覆切削工具の耐久性が向上する。積層構造からなる部分は、単層構造からなる部分に比べて相対的にAlの含有比率が小さいため、結晶粒子の全体としてAlの含有量が増加しすぎて脆弱なhcp構造のAlNが増加することが抑制される。そして、このような粒子がミクロ組織に存在することにより、硬質皮膜の全体として耐摩耗性と耐熱性が高まり優れた耐久性を発揮することができる。

[0040] 結晶粒子の積層構造の部分において、相対的にA Iの含有比率が高いA IとC rの窒化物は、A Iの含有比率が60原子%以上であることが好ましく、また、相対的にA Iの含有比率が低いA IとC rの窒化物は、A Iの含有比率が55原子%以下であることが好ましい。

[0041] 結晶粒子の積層構造の部分において、相対的にA Iの含有比率が高いA IとC rの窒化物は、A Iの含有比率が70原子%以上であることが好ましく、更には80原子%以上であることが好ましい。但し、A Iの含有比率が高くなりすぎるとh c p構造のA I Nが増加するため、A Iの含有比率は95原子%以下であることが好ましい。更には、90原子%以下であることがより好ましい。

[0042] 結晶粒子の積層構造の部分において、相対的にA Iの含有比率が低いA IとC rの窒化物は、A Iの含有比率が50原子%以下であることが好ましく、更には、40原子%以下であることが好ましい。但し、A Iの含有比率が低くなりすぎると、硬質皮膜の全体で耐熱性が低下するため、A Iの含有比率は10原子%以上であることが好ましい。更には、20原子%以上がより好ましい。

[0043] 結晶粒子の単層構造の部分は、A Iの含有比率が60原子%以上であることが好ましい。更には、A Iの含有比率が70原子%以上であることが好ましい。但し、A Iの含有比率が高くなりすぎるとh c p構造のA I Nが増加するため、結晶粒子の単層構造の部分は、A Iの含有比率が90原子%以下であることがより好ましい。

本実施形態に係る硬質皮膜のミクロ組織は、積層構造または単層構造のみの結晶粒子で構成されてもよい。

[0044] <平均膜厚>

本実施形態に係る硬質皮膜の平均膜厚は、1.0 μ m以上15.0 μ m以下が好ましい。その理由は、膜厚が1.0 μ m未満であると薄いため十分な工具寿命を与えず、一方、膜厚が15.0 μ mを超えると厚くなりすぎて切削精度が低下してしまう虞があるためである。膜厚の下限は2.0 μ mがよ

り好ましく、更には3.0 μm が好ましく、更には5.0 μm がより一層好ましい。膜厚の上限は12.0 μm がより好ましく、更には10.0 μm がより一層好ましい。

[0045] <中間皮膜と上層>

本実施形態の被覆切削工具は、硬質皮膜の基材との密着性をより向上させるため、必要に応じて、工具の基材と硬質皮膜との間に、例えば、窒化物、炭窒化物、炭化物のいずれかからなる中間皮膜を設けてもよい。中間皮膜としては、基材および硬質皮膜との密着性に優れるAlとTiの窒化物あるいはTiの窒化物、炭窒化物であることが好ましい。ここで、本明細書において、AlとTiの窒化物あるいはTiの窒化物、炭窒化物のように化合物を化学式で表さないときは、必ずしも化学量論的範囲のものに限定されない。

[0046] また、本実施形態に係る硬質皮膜の上に、本実施形態に係る硬質皮膜と異なる成分比や異なる組成を有する上層を設けてもよい。上層は、例えば、窒化物、炭窒化物、炭化物やアルミナ等の酸化物で、結合層を介して設けるとよい。このうち、化学蒸着法で成膜する被覆層として一般的に用いられているアルミナは、被覆切削工具の耐熱性を向上させるので好ましい。

[0047] 例えば、一般的に鋳物の切削加工においてはアルミナを設けた被覆切削工具が用いられている。本発明の被覆切削工具も、必要に応じて上層としてアルミナを設ければ耐久性がより向上して好ましい。また、上層として、AlとTiの窒化物や、相対的にAlの含有比率が高いAlとCrの窒化物と、相対的にAlの含有比率が低いAlとCrの窒化物とが交互に積層した積層皮膜を設けてもよい。

[0048] <被覆後の刃先処理>

本実施形態に係る硬質皮膜は化学蒸着によって成膜されるため引張応力を有しているから、被覆後にブラスト装置等による応力解放となる被覆後の刃先処理を行うことが好ましい。この被覆後の刃先処理を行うことで耐チップング性が改善し工具寿命に優れる硬質皮膜となる。

[0049] <製造方法>

本実施形態に係る硬質皮膜は、例えば、内部温度を後述する750℃以上に昇温させた化学蒸着装置（CVD炉）内へ、以下に述べる混合ガスAと混合ガスBを別々に導入し、該装置内で混合することにより、該装置内にあらかじめ載置してあるインサート基材等の工具基体に被覆することができる。

[0050] なお、基材はこの種の基材として公知のものであれば使用できる。例えば、超硬合金（例えば、WC基超硬合金、WCの他にCoを含み、さらに、Ti、Ta、Nbの炭化物等を添加したものを含む）、サーメット（TiC、TiN、TiCN等を主成分とするもの）、cBN等を例示できる。

[0051] また、工具基体は、インサート基材に限らず、例えば、ドリル、ドリ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、メタルソー、リーマ、タップ等の基材を挙げることができる。

[0052] <<混合ガスA>>

本実施形態において、混合ガスAは、混合ガスa1と混合ガスa2を含む。混合ガスa1は、HClガスとH₂ガス（「塩化Crを生成するための混合ガス」または「混合ガスa1を得るための混合ガス」ともいう）と、この2のガスが金属Crと接触することにより生成する塩化Crガス（CrCl₃で表現できる成分のみではなくCrとClとが化学的に結合したガスである）を含むガスで、代表的な組成は、体積比で塩化Cr/H₂=0.008以上0.140以下である。一方、混合ガスa2は、AlCl₃ガスとH₂ガスとを含むガスで、代表的な組成は、体積比でAlCl₃/(H₂+N₂)=0.0006以上0.0300以下である。

なお、塩化Crガスの体積%およびAlCl₃ガスの体積%は、後述するように、これらガスを発生させるために導入するHClガス量から推定した。

[0053] 混合ガスa1において、塩化Crガスの生成のためのHClガスとH₂ガスは加熱されて金属Crと接触されるが、この加熱は、製造装置の説明で後述するように、CVD炉の内部のガス予熱部で行うことが好ましい。また、塩化Crガスを有するようになった混合ガスa1に、この混合ガスa1の温度近くに加熱された混合ガスa2を混合して、混合ガスAを得ることが好まし

い。このようにすることにより、 $AlCl_3$ ガスの影響を受けずに塩化 Cr ガスの生成が容易になされるようになる。

[0054] 前記ガス予熱部において塩化 Cr ガスを生成させるときの温度は、炉内温度の最低設定温度である $750^{\circ}C$ 程度の塩化 Cr ガスが安定的に発生する温度とする。その理由は、この温度が低すぎると塩化 Cr ガスの発生量が少なくなり、硬質皮膜の全体が Al リッチとなって、 hcp 構造の AlN が増加し易くなるためである。

[0055] また、混合ガス a_2 に含まれる $AlCl_3$ ガスは、例えば、 H_2 ガスと HCl ガスの混合ガスを、金属 Al を充填して $330^{\circ}C$ に保温した $AlCl_3$ ガス発生器に導入して生成することができ、混合ガス a_1 と混合して混合ガス A とするときに予熱される。混合ガス a_2 の温度は、混合ガス a_1 の温度との差があまりない方が硬質皮膜が柱状粒子の集合体から構成された組織となるために好ましく、混合ガス a_1 の温度の近傍（例えば、 $\pm 80^{\circ}C$ ）がよい。

[0056] 混合ガス a_1 に混合ガス a_2 を混合して得られた混合ガス A において、 H_2 ガスの流量を最も大きくすることが好ましい。さらに、混合ガス a_1 および混合ガス a_2 には N_2 ガスや Ar ガスが含まれていてもよい。

[0057] <<混合ガス B >>

混合ガス B は、 H_2 ガス、 N_2 ガスおよび NH_3 ガスを含む。この混合ガス B は、 N_2 ガスと H_2 ガスの合計の体積%を b_1 、 NH_3 ガスの体積%を b_2 とした場合、 b_2/b_1 の値が 0.002 以上 0.020 以下の組成比を有することが、本実施形態に係る硬質皮膜の組成を得るために好ましい。この組成比の範囲に混合ガス B の組成比があれば、アルカリガスである NH_3 ガスと、ハロゲンガスである $CrCl_3$ ガスや $AlCl_3$ ガスが過剰に反応することを抑制ししやすい。

[0058] この混合ガス B も予熱されるが、予熱による温度上昇は抑え、混合ガス A の温度よりも低く予熱して過剰な予熱を避ける。

予熱チャンバー内の混合ガス B のガス流路を、予熱チャンバーの高さと同じとすることで、混合ガス B が混合ガス A のように過度に予熱されるのを防

いでいる。これにより、混合ガスBに含まれる NH_3 と混合ガスAに含まれる塩化Crガス、 AlCl_3 ガスとの反応速度を抑え、硬質皮膜が柱状粒子の集合から構成される組織となる。

[0059] 混合ガスBのガス流路は、ガス予熱部を通るが、前述のとおり予熱温度は抑え、過剰の予熱は避ける。このように予熱するための一手段として、後述するように本実施形態で使用されるCVD炉の予熱部のように、予熱ための熱源に混合ガスa1を得るための混合ガスの流路、混合ガスa2の流路、混合ガスBのガス流路の順に近づけ、さらに、混合ガスa1のガス流路の長さ、混合ガスa2のガス流路の長さの合計を混合ガスBのガス流路よりも3倍以上、好ましくは、5倍以上で、8倍以下の範囲で長くすることが考えられる。

[0060] この範囲は、装置容量に依存して適宜決定すればよく、10倍、更には20倍となることもある。一例として、混合ガスBの流路は、650mm以下が好ましく550mm以下が更に好ましい。これにより、 NH_3 ガスと AlCl_3 ガスや塩化Crガスとの過度な反応が抑制されて、硬質皮膜が柱状粒子の集合から構成される組織となる。

[0061] なお、混合ガスa1を得るための混合ガスのガス流路、混合ガスa2のガス流路、混合ガスBのガス流路とは、各混合ガスを炉内へ導入してから予熱が終了するまでの流路をいう。すなわち、後述するように本実施形態で使用されるCVD炉の予熱部のように、成膜中に回転を伴う接続流路および予熱室（予熱チャンバー）内の流路をいう。

[0062] <<混合ガスAと混合ガスBの混合と炉内への導入>>

混合ガスAと混合ガスBをあらかじめ混合して、1つのノズル穴からCVD炉内（反応容器内）に導入すると、 NH_3 ガスと AlCl_3 ガスや塩化Crガスとの反応速度が速くなりすぎて、硬質皮膜において柱状粒子の集合から構成される組織が得られ難くなる。

[0063] そこで、混合ガスAと混合ガスBはCVD炉内（反応容器内）に導入する前に混合せず、混合ガスAのノズル穴と混合ガスBのノズル穴をそれぞれ別

にして設けてCVD炉内（反応容器内）に独立に導入する。具体的には、例えば、後述する製造装置において説明するように、混合ガスBのノズル穴は、混合ガスAのノズル穴とは噴出方向を変え、さらに、混合ガスAのノズル穴よりも回転軸からの距離が外側に配置するなどして、NH₃ガスとAlCl₃ガスや塩化Crガスとの反応速度が速くなりすぎないようにする。

[0064] <<反応圧力と成膜温度>>

成膜のための反応圧力は3kPa以上5kPa以下であることが好ましい。その理由は、反応圧力が低すぎると成膜速度が低下し、一方で、反応圧力が高すぎると、前記反応が促進されて、柱状粒子の集合から構成される組織が得られ難いためである。

[0065] また、CVD炉内（反応容器内）温度は750℃以上850℃以下が好ましい。その理由は、成膜温度が低すぎると、硬質皮膜中の塩素量が増加し耐摩耗性が低下し、一方で、成膜温度が高すぎると前記反応が促進され、柱状粒子の集合から構成される組織が得られ難いためである。炉内温度は、770℃以上820℃以下がより好ましい。

[0066] <被覆装置>

本発明の一実施形態に用いる化学蒸着装置（CVD炉）は、上述の製造方法を実施するために、炉内（反応容器内）温度は750℃以上850℃以下、炉内（反応容器内）圧力は3kPa以上5kPa以下にできるものであって、以下の特徴的な構成を有している。具体的な構成は、後述する実施例で述べ、ここでは装置として備えるべき事項を中心に説明する。

[0067] 被覆装置は、混合ガスAの成分である塩化Crガスを生成するための混合ガスと混合ガスa2、および、混合ガスBの3種の混合ガスのそれぞれを独立に予熱し、CVD炉内（反応容器内）に導入する構成を備えている。

[0068] すなわち、CVD炉内には、ガス予熱部と後述する反応容器にガスを導入するガス放出部を有している。ガス予熱部は、

（1）塩化Crガスを生成させるための混合ガスを金属Crに接触させて塩化Crガスを含む混合ガスa1を発生させる塩化Crガス発生部、

- (2) 混合ガス a 2 を予熱する第 1 予熱部、
 - (3) 混合ガス B を予熱する第 2 予熱部、および、
 - (4) 混合ガス a 1 と混合ガス a 2 とを混合し、混合ガス A とする混合部、
- とを有している。

[0069] なお、予熱部の熱源は、予熱部用に独立して設けてもよいし、CVD 炉に備えられている熱源（ヒータ）を利用してもよい。また、金属 Cr はフレーク状などの塩化 Cr ガスが発生し易い形状とする。

[0070] ここで、予熱部において、混合ガスの温度を前述のとおりとするための一手段として、CVD 炉の熱源を利用する場合には、例えば、予熱源である CVD 炉のヒータに、混合ガス a 1 を生成するガス流路、混合ガス a 2 のガス流路、混合ガス B のガス流路の順で近づけるとともに、ガス流路の配置を工夫して、一例として、混合ガス a 1 を発生させるための流路の長さ、混合ガス a 2 の流路の長さの合計の長さを混合ガス B の流路の長さの 3 倍以上、好ましくは、5 倍以上で、8 倍以下とすることが挙げられる。

[0071] ここで、混合ガス a 1 を生成するガスの流路の長さ、混合ガス a 2 流路の長さ、混合ガス B の流路の長さとは、それぞれ、CVD 炉のガス導入口からガス予熱部の出口までの長さをいう。すなわち、後述するように本実施例で使用される CVD 炉の予熱部のように、成膜中に回転を伴う接続流路および予熱室（予熱チャンバー）内の流路をいう。

[0072] このような構成にすることによって、混合ガス a 1 は 750℃ 以上に予熱し、一方、混合ガス a 2 は、混合ガス a 1 の近傍の温度、例えば、±80℃ の範囲に予熱し、混合ガス a 1 と混合されて混合ガス A とすることができる。他方、混合ガス B は、混合ガス A よりも低い温度となる ($T_{eA} > T_{eB}$)。

[0073] なお、混合ガス A については、予熱部におけるガス流路が長いため、ほぼ炉内温度程度まで上昇している。一方、混合ガス B については、予熱部におけるガス流路を短くしているため、温度上昇が抑制されているといえることができる。

[0074] さらに、CVD炉内は、ガス放出部として、混合ガスAを反応容器に導入するためにノズル穴を設けた第1のパイプと、混合ガスBを反応容器に導入するためにノズル穴を設けた第2のパイプを有している。例えば、第2パイプは2本で、1本の第1のパイプの外側に対向するように配置され、これらパイプは第1のパイプの軸心を中心に、2～5回転/分の速度で回転することが好ましい。

[0075] ここで、混合ガスAのノズル穴と混合ガスBのノズル穴が近すぎると、急激な反応が起こり、柱状粒子の集合から構成される組織が得られ難くなるとともに、硬質皮膜の膜厚分布が悪くなる。一方、混合ガスAのノズル穴と混合ガスBのノズル穴が離れすぎると、ガス供給が不十分となり膜厚分布が悪くなる。そこで、一例として、図9Cに示すように、混合ガスAのノズル穴と回転軸（第1のパイプの軸心）からの距離をH1、混合ガスBのノズル穴と回転軸（第1のパイプの軸心）からの距離をH2とした場合、 $H2/H1$ の下限は1.5であることが好ましく、上限は4が好ましく、より好ましくは3である。

[0076] さらに、混合ガスAのノズル穴からのガス噴出方向と混合ガスBのノズル穴からのガス噴出方向は30度から90度ずれて配置することが好ましい。

実施例

[0077] 以下、実施例を挙げて本発明を説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0078] <被覆装置>

本実施例では、概略模式図として図9A、図9Bおよび図9Cに示す化学蒸着装置（CVD炉）1を用いた。この装置の概要を説明する。

CVD炉1は、円筒形のチャンバー2と、チャンバー2の周壁内部に設けられたヒータ3と、チャンバー2に多数のインサート基材（工具基材）20を設置する複数のインサート設置板4を有する反応容器5と、反応容器5の下部に設けられた接続流路11と予熱部である予熱チャンバー6を有する。

[0079] 予熱チャンバー6は、

円筒状であってその下部に、ガス流路82から導入された塩化Crガス発生用の混合ガスを接続流路11を経由して予熱チャンバー6の径方向に分散させ、塩化Crガス発生室62に導入する空間と、

この空間の直上に設けられ、予熱チャンバー6の外周にその円筒の外周が一致し中心部が円筒状の空間を有し、予熱チャンバー6と同心状の塩化Crガス発生室62と、

塩化Crガス発生室62の中心部の円筒状の空間に予熱チャンバー6と同心状に形成され、ガス流路81から導入された混合ガスa2を予熱する予熱室61（第1予熱部）と、

塩化Crガス発生室62と予熱室61の上部に位置し、後述する混合ガスa1と混合ガスa2とを混合して混合ガスAとする混合室63（混合部）と、
を有している。

[0080] また、予熱チャンバー6、すなわち、予熱室61の軸心部には、ガス流路91から導入された混合ガスBがその高さ方向に貫通する流路（第2予熱部）があり、この流路は予熱チャンバー6の上部でパイプ7の外側流路につながっており、これは、予熱部を通過する最短長さ（550mm）となっている。一方、混合室63で混合された混合ガスAの流路は、予熱チャンバー6の上部でパイプ7の2の中心流路につながるよう設けられている。

[0081] ガス流路82から導入された混合ガスは、予熱チャンバー6内の塩化Crガス発生装置62に導入され、炉内温度である750℃以上となって同発生室内の金属Crと反応して塩化Crガスを含む混合ガスa1となり、混合室63に導入される。

[0082] そして、前記のとおり、混合ガスBはパイプ7の外側流路に導入され、ノズル穴91a、91bから反応容器5内に導入される。他方、ガス流路81、82から導入され予熱室61を貫通する反応ガスAは、パイプ7の中心流路に導入され、ノズル穴83a、83bから反応容器5内に導入される。

[0083] ここで、ノズル穴83a、83bとノズル穴91a、91bの位置関係は

図9Cのガス噴出口断面図に示すように、ノズル穴91a、91bは、ノズル穴83a、83bよりもパイプ7の回転軸O1よりも外側に配置されており、ノズル穴91a、91bと回転軸O1からの距離をH2、ノズル穴83a、83bと回転軸O1からの距離をH1としたとき、 $H2/H1$ は2となっており、ノズル穴91a、91bの噴出方向とノズル穴83a、83bの噴出方向は90度の角度をなしている。

[0084] 図9Bの12に示す、接続流路11と予熱チャンバー6およびパイプ7は、2回転/分の速度で回転するように構成されているが、図9A、図9Bおよび図9Cでは、この回転に必要な構成の図示を省略している。

[0085] 図9Aおよび図9Bでは、具体的な構成の図示を省略しているが、混合ガスa1を得るガス流路の長さ、混合ガスa2のガス流路の長さとの合計の長さは、図9Bに示す13aと13bと13cの合計である混合ガスBのガス流路の長さの約4倍となるように構成されている。

[0086] <<基材>>

基材として、WC基超硬合金（10質量%のCo、0.6質量%のCr₃C₂、残部WCおよび不可避的不純物からなる）製のミーリング用インサート（三菱日立ツール製のWDNW14520）と、WC基超硬合金（7質量%のCo、0.6質量%のCr₃C₂、2.2質量%のZrC、3.3質量%のTaC、0.2質量%のNbC、残部WCおよび不可避的不純物からなる）製の物性評価用インサート（ISO規格のSNMN120408）を用意した。

[0087] <<中間皮膜の被覆>>

実施例1～5および7～8については、中間皮膜として窒化チタン皮膜を形成した。まず、基材を、図9Aに示すCVD炉1内にセットし、H₂ガスを流しながらCVD炉1内の温度を800℃に上昇させた。その後、800℃および12kPaで、予熱チャンバー6のガス導入口からガス流路81を経て、83.1体積%のH₂ガス、15.0体積%のN₂ガス、1.9体積%のTiCl₄ガスからなる混合ガスを予熱室62に導入し、パイプ7の第1のノ

ズル穴 83 a、83 b から 67 L / 分の流量で反応容器 5 内に流して窒化チタン皮膜を形成した。

- [0088] 実施例 6 については、中間皮膜として窒化チタンアルミニウム皮膜を形成した。まず、基材を、図 9 A に示す CVD 炉 1 内にセットし、 H_2 ガスを流しながら CVD 炉 1 内の温度を $800^\circ C$ に上昇させた。その後、 $800^\circ C$ および 4 kPa で、予熱チャンバー 6 のガス導入口からガス流路 81 を経て、0.15 体積%の $TiCl_4$ ガス、0.45 体積%の $AlCl_3$ ガス、7.50 体積%の N_2 ガス、および 52.51 体積%の H_2 ガスからなる混合ガスを予熱室 62 に導入し、パイプ 7 の第 1 のノズル穴 83 a、83 b から反応容器 5 内に流すとともに、ガス流路 91 に 30.76 体積%の H_2 ガス、7.50 体積%の N_2 ガス、1.13 体積%の NH_3 ガスからなる混合ガスを導入し、パイプ 7 の第 2 のノズル穴 91 a、91 b から 67 L / 分の流量で反応容器 5 内に流して、窒化チタンアルミニウム皮膜を形成した。

中間皮膜の被覆条件を表 1 に示す。

- [0089] <<硬質皮膜の被覆>>

<<混合ガス a1 を得る工程>>

H_2 ガスを流しながら CVD 炉 1 内の圧力を 4 kPa に下げた後、図 9 A に示す予熱チャンバー 6 のガス流路 82 に、 $400^\circ C$ に保温した H_2 ガスと HCl ガスの混合ガスを導入した。

- [0090] $800^\circ C$ に予熱した予熱チャンバー 6 の塩化 Cr ガス発生室 62 は、 Cr 金属フレーク（純度 99.99%、サイズ $2\text{ mm} \sim 8\text{ mm}$ ）が充填されており、ガス流路 82 より導入した H_2 ガスと HCl ガスの混合ガスと反応し、 H_2 ガスと塩化 Cr ガスの混合ガスである混合ガス a1 を生成し、混合室 63 に導入した。

- [0091] <<混合ガス A を得て、ノズル穴から反応容器に導入する工程>>

予熱チャンバー 6 のガス導入口からガス流路 81 を経て、 H_2 ガスと $AlCl_3$ ガスを混合した混合ガス a2 を予熱室 62 に導入して予熱した。

そして、混合ガス a1 と混合ガス a2 を混合室 63 で混合して予熱室の温

度である800℃近傍の温度となっている混合ガスAを得た。そして、得られた混合ガスAを、パイプ7の第1のノズル穴83a、83bから反応容器炉内に導入した。混合ガスAの合計流量は48.75L/分であった。

[0092] 《混合ガスBをノズル穴から反応容器に導入する工程》

ガス流路91にH₂ガスとN₂ガスおよびNH₃ガスからなる混合ガスBを導入し、パイプ7の第2のノズル穴91a、91bから炉内に導入した。混合ガスBの合計流量は30.25L/分であった。

[0093] なお、ここで、NH₃ / (AlCl₃ + CrCl₃) の値が、0.18~0.39にあると、NH₃ガスと、ハロゲンガスであるCrCl₃ガスやAlCl₃ガスの過剰反応をより一層確実に抑えることができ、AlとCrをベースとする窒化物を有する硬質皮膜を安定的に成膜することができる。

[0094] こうして、実施例1~8および比較例1は、表1に記載された中間皮膜の上に、表2に示す各混合ガス組成で化学蒸着法により、膜厚が約6μmのAlとCrの窒化物を被覆して被覆切削工具を製作した。ここで、比較例1は、本発明の一実施形態で規定する混合ガス組成を満足していないものである。

[0095] なお、発生した塩化Crガス、AlCl₃ガスの量は、塩化Crガス発生室に導入するHClガス量の1/3を塩化Crガス量として混合ガスの組成を求めた。

[0096] 比較例2は、図10A、図10Bに示すCVD炉を用いて硬質皮膜を作製した。まず、このCVD炉の構成を簡単に説明する。図10A、図10Bにおいて、図9A、9Cと同じ符号の部材は、これら図と同じ部材を表している。このCVD炉では、ガス流路92から混合ガスを導入し、パイプ7に設けたノズル穴92aから、混合ガスが反応容器5内に導入される。なお、パイプ7は回転するが、回転に必要な構成の図示は省略している。

[0097] 比較例2では、前記実施例と同様に基材の上に中間皮膜である窒化チタン皮膜を前記実施例1と同じ成膜条件により形成した。その後、800℃でH₂ガスを流しながらCVD炉1内の圧力を1kPaに下げた後、ガス流路92

に、表2に示す組成の H_2 ガスと N_2 ガスと $CrCl_3$ ガスと $AlCl_3$ ガスおよび NH_3 ガスの混合ガスを導入し、パイプ7のノズル穴92aから反応容器5内に導入した。こうして、中間皮膜の上に、化学蒸着法により、膜厚が約 $6\mu m$ のAlとCrの窒化物の皮膜をインサート基材に被覆して、被覆切削工具を製作した。

[0098] 比較例3は、図11A、図11Bに示すCVD炉を用いて硬質皮膜を作製した。まず、このCVD炉の構成を簡単に説明する。図11A、図11Bにおいて、図9A、9Cと同じ符号の部材は、これら図と同じ部材を表している。このCVD炉では、ガス流路84から導入される混合ガスはノズル7に設けられたノズル穴94aから、ガス流路93から導入される混合ガスはノズル7に設けられたノズル穴94aから、独立に反応容器5内に導入される。なお、パイプ7は回転するが、回転に必要な構成の図示は省略している。

[0099] 比較例3では、前記実施例と同様に基材の上に中間皮膜である窒化チタン皮膜を前記実施例1と同じ成膜条件により形成した。その後、 $800^\circ C$ で H_2 ガスを流しながらCVD炉1内の圧力を4kPaに下げた後、ガス流路84に、表2に示す組成の H_2 ガスと N_2 ガスと $CrCl_3$ ガスと $AlCl_3$ ガスの混合ガスAを導入し、パイプ7のノズル穴84aから反応容器5内に導入し、表2に示す組成のガス流路93に H_2 ガスと N_2 ガスおよび NH_3 ガスからなる混合ガスBを導入し、パイプ7のノズル穴93aから反応容器5内に導入した。こうして、中間皮膜の上に、化学蒸着法により、膜厚が約 $6\mu m$ のAlとCrの窒化物の皮膜をインサート基材に被覆して、被覆切削工具を製作した。

[0100] 比較例4は、比較例3と同じCVD炉を用いて硬質皮膜を作製した。前記実施例と同様に基材の上に中間皮膜である窒化チタン皮膜を前記実施例1と同じ成膜条件により形成した。その後、 $800^\circ C$ で H_2 ガスを流しながらCVD炉1内の圧力を4kPaに下げた後、ガス流路84に、表2に示す組成の H_2 ガスと N_2 ガスと $CrCl_3$ ガスおよび $AlCl_3$ ガスの混合ガスAを導入し、パイプ7のノズル穴84aから炉内に導入し、ガス流路93に、表2に

示す組成の H_2 ガスと N_2 ガスおよび NH_3 ガスからなる混合ガスBを導入し、パイプ7のノズル穴93aから炉内に導入した。こうして、中間皮膜の上に、化学蒸着法により、膜厚が約 $6\mu m$ のAlとCrの窒化物の皮膜をインサート基材に被覆して、被覆切削工具を製作した。

[0101] なお、実施例8については、上層を設けた。上層の成膜は、本実施例に係るAlとCrを主体とする窒化物膜を成膜後、結合層、酸化アルミニウム層の順に成膜する。

[0102] すなわち、まず、Ti(CN)層およびTi(CNO)層からなる結合層を形成するために、 $1000^\circ C$ および $16kPa$ で、予熱チャンバー6のガス導入口からガス流路81を経て、63.5体積%の H_2 ガス、22.0体積%の N_2 ガス、3.2体積%の CH_4 ガス、および1.3体積%の $TiCl_4$ ガスからなる混合ガスを予熱室62に導入し、パイプ7の第1のノズル穴83a、83bから反応容器炉内に流すと同時に、ガス流路91に、10体積%の H_2 ガスを導入し、パイプ7の第2のノズル穴91a、91bから炉内に流して、厚さ $0.5\mu m$ のTi(CN)層を形成した。連続して $1000^\circ C$ および $16kPa$ で、51.3体積%の H_2 ガス、30.7体積%の N_2 ガス、3.0体積%の CH_4 ガス、1.2体積%の $TiCl_4$ ガス、3.0体積%のCOガス、および0.8体積%の CO_2 ガスからなる混合ガスを予熱室62に導入し、パイプ7の第1のノズル穴83a、83bから反応容器炉内に流すと同時に、ガス流路9に、10体積%の H_2 ガスを導入し、パイプ7の第2のノズル穴91a、91bから炉内に流して、厚さ $0.5\mu m$ のTi(CNO)層を形成した。

[0103] さらに、 $1000^\circ C$ および $9kPa$ で、9.2体積%の $AlCl_3$ ガスと、85.3体積%の H_2 ガスと、4.3体積%の CO_2 ガスと、0.2体積%の H_2S ガスと、1.0体積%のHClガスとからなる混合ガスを予熱室62に導入し、パイプ7の第1のノズル穴83a、83bから反応容器炉内に流すと同時に、ガス流路9に、10体積%の H_2 ガスを導入し、パイプ7の第2のノズル穴91a、91bから炉内に流して、厚さ $1\mu m$ の酸化アルミニウム

層を形成した。

[0104] 比較例5は、アークイオンプレーティング装置を用いて被覆した。中間皮膜を設けず、 $Al_{70}Cr_{30}$ (数値は原子比率) の合金ターゲットを用いて、基材に印加する負圧のバイアス電圧を $-100V$ 、炉内に窒素ガスを導入して炉内圧力を $3Pa$ 、炉内温度を $500^{\circ}C$ として、で約 $3\mu m$ の Al と Cr の窒化物を被覆して、被覆切削工具を製作した。

[0105] [表1]

| 種別 | 中間皮膜 | | | |
|------|-------------------------|---------------|-------|-------------------|
| | 成膜温度 ($^{\circ}C$) | 成膜圧力 (kPa) | 膜種類 | 膜厚 (μm) |
| 実施例1 | 800 | 12 | TiN | 0.2 |
| 実施例2 | 800 | 12 | TiN | 0.3 |
| 実施例3 | 800 | 12 | TiN | 0.6 |
| 実施例4 | 800 | 12 | TiN | 0.1 |
| 実施例5 | 800 | 12 | TiN | 0.3 |
| 実施例6 | 800 | 12 | TiAlN | 4.2 |
| 実施例7 | 750 | 12 | TiN | 0.3 |
| 実施例8 | 800 | 12 | TiN | 0.3 |
| 比較例1 | 800 | 12 | TiN | 0.3 |
| 比較例2 | 800 | 12 | TiN | 0.3 |
| 比較例3 | 800 | 12 | TiN | 0.3 |
| 比較例4 | 800 | 12 | TiN | 0.3 |
| 比較例5 | - | - | - | - |

(注)「-」は、設けていないことを示す。

[0106] [表2]

| 種別 | AlCrN層 | | | | | | | | | | | |
|----------------|-------------------------|----------------|----------------|-------------------|----------------|----------------|-----------------|--|--|-----------------|--|--|
| | 成膜温度 ($^{\circ}C$) | 圧力 (kPa) | ガス分圧(体積%) | | | | | | | | | |
| | | | 混合ガスA | | | | | 混合ガスB | | | | |
| | | | 混合ガスa1 | | 混合ガスa2 | | | H ₂ | N ₂ | NH ₃ | NH ₃ /(H ₂ +N ₂) | NH ₃ /(AlCl ₃ +CrCl ₃) |
| H ₂ | 塩化Cr | H ₂ | N ₂ | AlCl ₃ | H ₂ | N ₂ | NH ₃ | NH ₃ /(H ₂ +N ₂) | NH ₃ /(AlCl ₃ +CrCl ₃) | | | |
| 実施例1 | 800 | 4 | 31.65 | 0.04 | 22.79 | 6.33 | 0.10 | 12.66 | 25.32 | 0.32 | 0.008 | 0.33 |
| 実施例2 | 800 | 4 | 37.31 | 0.50 | 35.82 | 3.73 | 0.06 | 7.46 | 14.93 | 0.19 | 0.008 | 0.33 |
| 実施例3 | 800 | 4 | 30.85 | 0.02 | 16.04 | 14.81 | 0.14 | 12.34 | 24.68 | 0.31 | 0.008 | 0.32 |
| 実施例4 | 800 | 4 | 38.17 | 0.51 | 9.92 | 28.24 | 0.06 | 7.63 | 15.27 | 0.19 | 0.008 | 0.33 |
| 実施例5 | 800 | 4 | 30.49 | 0.01 | 31.71 | 0.00 | 0.10 | 12.20 | 24.39 | 0.30 | 0.008 | 0.33 |
| 実施例6 | 800 | 4 | 31.12 | 2.07 | 22.41 | 6.22 | 0.21 | 12.45 | 24.90 | 0.62 | 0.017 | 0.27 |
| 実施例7 | 800 | 4 | 31.65 | 0.04 | 22.79 | 6.33 | 0.10 | 12.66 | 25.32 | 0.32 | 0.008 | 0.33 |
| 実施例8 | 800 | 4 | 31.65 | 0.04 | 22.79 | 6.33 | 0.10 | 12.66 | 25.32 | 0.32 | 0.008 | 0.33 |
| 比較例1 | 800 | 4 | 31.41 | 0.04 | 22.62 | 6.28 | 0.21 | 12.57 | 25.13 | 0.94 | 0.025 | 0.90 |
| 比較例2 | 800 | 4 | 85.70 | 0.20 | - | 12.50 | 0.60 | - | - | 1.00 | - | 1.25 |
| 比較例3 | 800 | 4 | 29.70 | 0.20 | - | 12.50 | 0.60 | 55.00 | 1.00 | 1.00 | 0.018 | 1.25 |
| 比較例4 | 800 | 4 | 29.40 | 0.20 | - | 12.50 | 0.90 | 55.00 | 1.00 | 1.00 | 0.018 | 0.91 |

(注1)体積%は、混合ガスAと混合ガスBの合計を100体積%としている。
 (注2)「-」は、含まれていないことを示す。

[0107] 次に、実施例1～8および比較例1～5について、硬質皮膜の組成、結晶構造の測定、切削性評価を下記のとおりに行った。

[0108] ≪硬質皮膜の組成≫

電子プローブマイクロ分析装置（EPMA、日本電子株式会社製JXA-8500F）を用いて、加速電圧10kV、照射電流0.05A、およびビーム径0.5 μ mの条件で、物性評価用インサート（SNMN120408）の断面における窒化アルミクロムニウム硬質皮膜の膜厚方向中心の任意の5箇所を測定して、得られた測定値の平均から硬質皮膜の組成を求めた。測定結果を表3に示す。

[0109] ≪結晶構造の測定≫

X線回折装置（PANalytical社製のEMPYREAN）を用いて、管電圧45kVおよび管電流40mAでCuK α 1線（波長 λ ：0.15405nm）を物性評価用インサート（SNMN120408）のすくい面の硬質皮膜の表面に照射して硬質皮膜の結晶構造を評価した。

[0110] 回折ピークの同定には、ICDDのX線回折データベースを利用した。fcc構造の窒化アルミクロムニウム硬質皮膜はICDDにデータがないため、fcc構造の窒化アルミニウムのICDDファイルを代用した。

[0111] 得られたX線回折パターンから、以下の式（数2）により、X線回折強度比TC（hkl）を求めた。

（数2）

$$TC(hkl) = \{I(hkl) / I_0(hkl)\} / [\sum \{I(hkl) / I_0(hkl)\} / 8]$$

$I(hkl)$ ：実測した窒化アルミクロムニウム硬質皮膜の（hkl）面のX線回折強度。

$I_0(hkl)$ ：ICDDファイル番号00-025-1495に記載の窒化アルミニウムの（hkl）面の標準X線回折強度。

Σ は、次の8面についての和を意味する。

（hkl）＝（111）面、（200）面、（220）面、（311）面、（222）面、（400）面、（331）面および（420）面。

結果を表3に示す。

[0112] ≪切削評価≫

被覆したミーリング用インサートを、刃先交換式回転工具（ASRT5063R-4）に止めねじで装着し、下記のミーリング条件で硬質皮膜の工具寿命を評価した。硬質皮膜の逃げ面摩耗幅は、倍率100倍の光学顕微鏡で観察することにより測定した。逃げ面の最大摩耗幅が0.350mmを超えたときの総切削長さに至る加工時間を工具寿命として5分単位で測定した。加工条件を以下に示す。試験結果を表3に示す。

- [0113] 被削材： S55C（30HRC）
- 加工方法： ミーリング加工
- インサート形状： WDNW140520
- 切削速度： 150m/分
- 回転数： 毎分758回転
- 一刃当たりの送り： 2.05mm/tooth
- 送り速度： 1554mm/分
- 軸方向の切り込み量： 1.0mm
- 径方向の切り込み量： 40mm
- 切削方法： 乾式切削

[0114] [表3]

| 種別 | 組織 | 結晶構造 | 皮膜組成 | | TC(311) | 平均幅 (μm) | TB/TA | 工具寿命 (分) |
|------|----|---------|--|----|---------|--------------------------|-------|-------------|
| | | | (Al _x Cr _y)N (原子%) | | | | | |
| | | | x | y | | | | |
| 実施例1 | 柱状 | fcc | 80 | 20 | 2.45 | 0.5 | 0.067 | 150 |
| 実施例2 | 柱状 | fcc | 85 | 15 | 2.00 | 0.1 | 0.060 | 140 |
| 実施例3 | 柱状 | fcc+hcp | 90 | 10 | 1.35 | 1.5 | 0.044 | 100 |
| 実施例4 | 柱状 | fcc | 70 | 30 | 2.08 | 0.8 | 0.072 | 130 |
| 実施例5 | 柱状 | fcc | 83 | 17 | 2.36 | 0.3 | 0.073 | 130 |
| 実施例6 | 柱状 | fcc | 60 | 40 | 1.30 | 2.0 | 0.050 | 90 |
| 実施例7 | 柱状 | fcc | 72 | 28 | 2.04 | 1.0 | 0.062 | 120 |
| 実施例8 | 柱状 | fcc | 78 | 22 | 2.12 | 0.6 | 0.066 | 140 |
| 比較例1 | 粒状 | fcc+hcp | 92 | 8 | 0.91 | - | 0.024 | 50 |
| 比較例2 | 粒状 | hcp+fcc | 71 | 29 | 0.12 | - | - | 20 |
| 比較例3 | 柱状 | fcc | 74 | 26 | 0.52 | 2.5 | - | 40 |
| 比較例4 | 柱状 | fcc+hcp | 95 | 5 | 0.26 | 2.3 | - | 45 |
| 比較例5 | 柱状 | fcc | 65 | 35 | 0.95 | 0.1 | 0.040 | 40 |

(注)「-」は測定していないことを示す。

- [0115] 図1A、図1B、図1Cに、それぞれ、実施例1に係る物性評価用インサート（SNMN120408）のすくい面におけるSEM画像写真（倍率：10,000倍）、その模式線図を示す。図1A、図1B、図1Cから、実

施例1は基材の表面に対して膜厚方向に成長した柱状粒子の集合から構成されていることがわかる。ミクロ組織について、詳細は後述する。

[0116] 図8に実施例1のX線回折パターンを示す。このX線回折パターンでは、WC基超硬合金基材のWCの回折ピークとともに、fcc構造の窒化アルミクロムニウム硬質皮膜の回折ピークが観察される。図8のX線回折パターンから、実施例1の窒化アルミクロムニウム硬質皮膜はfcc構造の単一構造を有することがわかる。図8のX線回折パターンから求めたX線回折強度比TC(hkl)を表4示す。また、同様に表5、表6に実施例2、実施例3のX線回折強度比TC(hkl)をそれぞれ示す。なお、表4～6において、X線回折強度比TC(422)は求めることができないため、「-」と表示した。

[0117] 表4～表6にそれぞれ示すように、実施例1はX線回折強度比TC(311)が他のX線回折強度比に比べて最も大きい値になっていることを確認した。このことは、実施例1の工具寿命が他の実施例に比して長い理由であると推定される。一方、比較例1では、表7に示すように、X線回折強度比TC(311)が他のX線回折強度比に比べて最も大きい値とはなっていない。なお、表7において、X線回折強度比TC(422)は求めることができないため、「-」と表示した。

[0118] [表4]

| AICrN 面指数 | 面間距離d値 (Å) | 回折角2θ (度) | X線回折ピーク強度 | TC(hkl) |
|--------------|---------------|--------------|-----------|---------|
| I(111) | 2.356 | 38.21 | 1808 | 1.50 |
| I(200) | 2.036 | 44.50 | 947 | 0.21 |
| I(220) | 1.441 | 64.70 | 1866 | 0.71 |
| I(311) | 1.230 | 77.59 | 1847 | 2.45 |
| I(222) | 1.178 | 81.79 | 1705 | 1.37 |
| I(400) | 1.020 | 98.17 | 782 | 1.07 |
| I(331) | 0.936 | 110.88 | 378 | 0.36 |
| I(420) | 0.912 | 115.34 | 1379 | 0.23 |
| I(422) | 0.833 | 135.64 | 772 | - |

[0119]

[表5]

| AICrN 面指数 | 面間距離d値 (Å) | 回折角2θ (度) | X線回折ピーク強度 | TC(hkl) |
|--------------|---------------|--------------|-----------|---------|
| I(111) | 2.354 | 38.24 | 2377 | 2.01 |
| I(200) | 2.036 | 44.51 | 1373 | 0.31 |
| I(220) | 1.440 | 64.73 | 1915 | 0.72 |
| I(311) | 1.230 | 77.66 | 1537 | 2.00 |
| I(222) | 1.178 | 81.80 | 1487 | 1.48 |
| I(400) | 1.019 | 98.27 | 735 | 0.96 |
| I(331) | 0.936 | 110.90 | 371 | 0.33 |
| I(420) | 0.913 | 115.30 | 1174 | 0.20 |
| I(422) | 0.831 | 135.90 | 699 | - |

[0120] [表6]

| AICrN 面指数 | 面間距離d値 (Å) | 回折角2θ (度) | X線回折ピーク強度 | TC(hkl) |
|--------------|---------------|--------------|-----------|---------|
| I(111) | 2.351 | 38.29 | 4247 | 2.34 |
| I(200) | 2.032 | 44.60 | 7524 | 1.11 |
| I(220) | 1.438 | 64.84 | 6449 | 1.58 |
| I(311) | 1.226 | 77.91 | 1590 | 1.35 |
| I(222) | 1.174 | 82.07 | 1033 | 0.67 |
| I(400) | 1.016 | 98.66 | 572 | 0.49 |
| I(331) | 0.933 | 111.50 | 491 | 0.29 |
| I(420) | 0.910 | 115.06 | 1642 | 0.18 |
| I(422) | 0.831 | 136.25 | 1075 | - |

[0121] [表7]

| AICrN 面指数 | 面間距離d値 (Å) | 回折角2θ (度) | X線回折ピーク強度 | TC(hkl) |
|--------------|---------------|--------------|-----------|---------|
| I(111) | 2.355 | 38.21 | 3607 | 3.47 |
| I(200) | 2.035 | 44.52 | 4917 | 1.26 |
| I(220) | 1.440 | 64.73 | 2860 | 1.22 |
| I(311) | 1.230 | 77.58 | 615 | 0.91 |
| I(222) | 1.176 | 81.93 | 364 | 0.41 |
| I(400) | 1.017 | 98.55 | 227 | 0.34 |
| I(331) | 0.934 | 111.22 | 264 | 0.27 |
| I(420) | 0.908 | 116.18 | 635 | 0.12 |
| I(422) | 0.829 | 136.74 | 335 | - |

[0122] 実施例1～8は、いずれも耐摩耗性および耐チップング性が向上し優れた耐久性を示した。一方、比較例1～5は、いずれも早期に皮膜剥離が発生した。耐久性が乏しい比較例はいずれも、X線回折強度比TC(311)の値が1未満であった。一方、耐久性が優れる実施例は何れも皮膜組織が微細な柱状粒子の集合から構成された組織であり、X線回折強度比TC(311)の値が1.30以上となっていた。実施例のなかでも、X線回折強度比TC(311)の値が2以上のものは特に耐久性が特に優れる傾向にあった。また、TB/TAの値が大きくなると耐久性に優れる傾向にあった。

[0123] 次に、実施例1の硬質皮膜について説明を加える。図2A、図2B、図2Cに、それぞれ、実施例1に係る硬質皮膜のTEM画像写真(倍率:200

、000倍)、その概略模式線図を示す。

[0124] 図2A、図2B、図2Cに示すように実施例1に係る硬質皮膜には、積層構造からなる部分と単層構造からなる部分を有する結晶粒子が確認された。

[0125] 図3A、図3B、図3Cは、それぞれ、図1A、図1CのA部を拡大したTEM画像写真(倍率:2,000,000倍)、その概略模式線図である。図3Aおよび図3Bに示すように、実施例1に係る硬質皮膜は、より高倍率で観察したミクロ組織においても、積層構造からなる部分と単層構造からなる部分を有する結晶粒子を有していることが確認された。

[0126] 図4A、図4Bは図3A、図3CのB部(単層構造)のナノビーム回折パターンを示す。図4A、図4Bに示すように単層構造からなる部分はfcc構造から構成されていた。

[0127] 図5A、図5B、図5Cは、それぞれ、図3A、図3CのC部(積層構造)を拡大したTEM画像写真(倍率4,000,000倍)、その概略模式線図である。相対的に暗い相がAlの含有比率が高いAlとCrの窒化物であり、相対的に明るい相がAlの含有比率が低いAlとCrの窒化物であった。

[0128] 図6A、図6Bに図5A、図5CのD部(積層構造)のナノビーム回折パターンを示す。また、図7A、図7Bに図5A、図5CのE部(積層構造)のナノビーム回折パターンを示す。図6A、図6Bおよび図7A、図7Bに示すように、積層構造の各層もfcc構造から構成されていることが確認された。

[0129] 単層構造からなる部分は、Alの含有比率が60原子%以上90原子%以下であった。一方、積層構造からなる部分において、相対的にAlの含有比率が高いAlとCrの窒化物の部分は、Alの含有比率が60原子%以上95原子%以下であり、相対的にAlの含有比率が低いAlとCrの窒化物の部分は、Alの含有比率が20原子%以上50原子%以下であった。積層構造からなる部分の全体としては、単層構造からなる部分よりもAlの含有比率が低くなっていた。

[0130] 本発明の実施例 1 に係る硬質皮膜のミクロ組織は、相対的に A l の含有比率が高い単層構造の部分と、相対的に A l の含有比率が低い積層部分を有する結晶粒子が組織中に分散していた。

[0131] 前記開示した実施の形態はすべての点で例示にすぎず、制限的なものではない。本発明の範囲は前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。

符号の説明

- [0132] 1 : 化学蒸着装置 (C V D 炉)
2 : チャンバー
3 : ヒータ
4 : インサート設置板
5 : 反応容器
5 a : 反応容器の開口部
6 : 予熱チャンバー (予熱部)
6 1 : 予熱室
6 2 : 塩化 C r ガス発生室
6 3 : 混合室
7 : パイプ (ガス放出部)
8 3 a、8 3 b、9 1 a、9 1 b、9 2 a、9 3 a : ノズル穴 (ガス噴出口)
8 1 : 混合ガス a 2 のガス流路
8 2 : 混合ガス a 1 となる混合ガスのガス流路
8 4 : 混合ガスのガス流路
9 1 : 混合ガス B のガス流路
9 2 : 混合ガスのガス流路
9 3 : 混合ガスのガス流路
1 0 : 排気パイプ

- 1 1 : 接続流路
- 1 2 : 成膜中回転部
- 1 3 a : 予熱チャンバー内の混合ガスBのガス流路
- 1 3 b : 接続流路内の混合ガスBのガス流路（縦方向）
- 1 3 c : 接続流路内の混合ガスBのガス流路（回転軸方向）
- 2 0 : インサート基材
- 3 0 : 硬質皮膜（A I C r N皮膜）
- 3 1 : 積層部分
- 3 2 : 単層部分
- 4 0 : T E M観察時の樹脂

請求の範囲

- [請求項1] 基材の表面に硬質皮膜を有する被覆切削工具であって、
前記硬質皮膜は、半金属を含む金属元素の総量に対して、Alが60原子%以上、Crが10原子%以上を含み、AlとCrの合計の含有比率が90原子%以上の窒化物であり、
前記硬質皮膜は、X線回折においてfcc構造に起因するピーク強度が最大強度を示し、
前記基材の表面に対して膜厚方向に成長した柱状粒子の集合から構成され、
前記硬質皮膜はX線回折強度比TC(311)の値が1.30以上であることを特徴とする被覆切削工具。
- [請求項2] 前記X線回折強度比TC(311)が2.00以上であること特徴とする請求項1に記載の被覆切削工具。
- [請求項3] 前記X線回折強度比TC(311)が、X線回折強度比TC(hkl)(但し、(hkl)面は、(111)面、(200)面、(220)面、(311)面、(222)面、(400)面、(331)面および(420)面。)よりも大きいことを特徴とする請求項1または2に記載の被覆切削工具。
- [請求項4] 前記X線回折強度比TC(420)およびTC(200)の値が1.00未満であることを特徴とする請求項1ないし3のいずれかに記載の被覆切削工具。
- [請求項5] 前記硬質皮膜は、X線回折におけるfcc構造の総ピーク強度をTA、(422)面に起因するピーク強度をTBとした場合、TB/TAの値が0.050以上であることを特徴とする請求項1ないし4のいずれかに記載の被覆切削工具。
- [請求項6] 前記柱状粒子の表面側における平均幅が0.1 μ m以上2.0 μ m以下であることを特徴とする請求項1ないし5のいずれかに記載の被覆切削工具。

- [請求項7] 前記硬質皮膜は、透過型電子顕微鏡を用いたミクロ組織において、相対的にAlの含有比率が高い単層構造の部分と、相対的にAlの含有比率が低い積層構造の部分とを有する結晶粒子が分散していることを特徴とする請求項1ないし6のいずれかに記載の被覆切削工具。
- [請求項8] 前記基材と前記硬質皮膜の間に中間皮膜を有することを特徴とする請求項1または7のいずれかに記載の被覆切削工具。
- [請求項9] 前記硬質皮膜の上に上層を有することを特徴とする請求項1ないし8のいずれかに記載の被覆切削工具。
- [請求項10] 化学蒸着法により基材の表面にAlとCrを含有する窒化物からなる硬質皮膜を被覆する被覆切削工具の製造方法であって、
前記基材を収納した炉内の温度を750℃以上850℃以下に加熱する工程と、
HClガスとH₂ガスを含むガスを導入して、前記炉内のガス予熱部に設置された金属Crをガス化して、塩化Crガスを含む混合ガスa1を得る工程と、
AlCl₃ガスとH₂ガスを含む混合ガスa2を前記予熱部に導入して、前記混合ガスa1と前記混合ガスa2とを混合して混合ガスAを得て、前記混合ガスAを前記炉内の反応容器に導入する工程と、
NH₃ガスとN₂ガスとH₂ガスを含む混合ガスBを前記予熱部に導入して、前記混合ガスBを前記反応容器に導入する工程とを有し、
前記混合ガスBにおけるN₂ガスとH₂ガスの合計の体積%をb1、NH₃ガスの体積%をb2とした場合、b2/b1の値が0.002以上0.020以下であり、
前記混合ガスAを前記炉内の前記反応容器に導入する工程は前記混合ガスAのみを反応容器に導入し、前記混合ガスBを前記炉内の前記反応容器に導入する工程は前記混合ガスBのみを前記反応容器に導入し、前記混合ガスAと前記B混合ガスは、前記反応容器でのみ混合され、

前記混合ガスAを反応容器に導入する温度 $T_e A$ は、前記混合ガスBを反応容器に導入する温度 $T_e B$ よりも高い、

ことを特徴とするAlとCrを含有する窒化物からなる硬質皮膜を被覆する被覆切削工具の製造方法。

[請求項11]

炉内にガス予熱部と反応容器にガスを導入するガス放出部を含む化学蒸着装置であって、

前記ガス予熱部は、

(1) 塩化Crガスを生成させるための混合ガスを金属Crに接触させて塩化Crガス含む混合ガスa1を発生させる塩化Crガス発生部、

、

(2) 混合ガスa2を予熱する第1予熱部、

(3) 混合ガスBを予熱する第2予熱部、および、

(4) 前記混合ガスa1と前記混合ガスa2とを混合し、混合ガスAとする混合部、

を有し、

前記混合ガスa1を発生させる流路の長さとは前記混合ガスa2の流路の長さの合計長は、前記混合ガスBの流路の長さよりも3倍以上長く、かつ、前記塩化Crガス発生部、前記第1予熱部、前記第2予熱部の順で炉の周壁に設けたヒータ側に近接して設けられており、

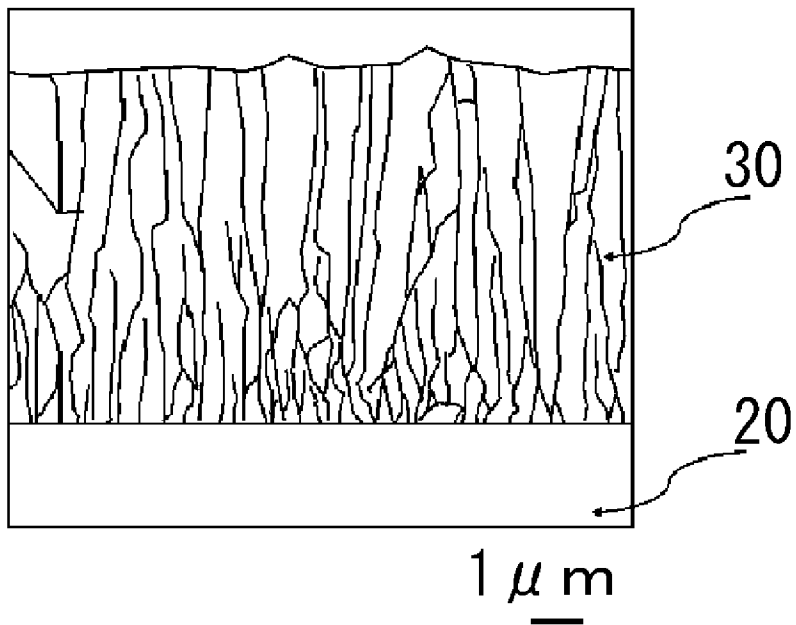
前記ガス放出部は、

前記混合ガスAを前記反応容器に導入するためにノズル穴を設けた第1のパイプと、前記混合ガスBを前記反応容器に導入するためにノズル穴を設けた第2のパイプを有し、前記第1のパイプは前記第2のパイプの外側に同心円状に設けられていることを特徴とする化学蒸着装置。

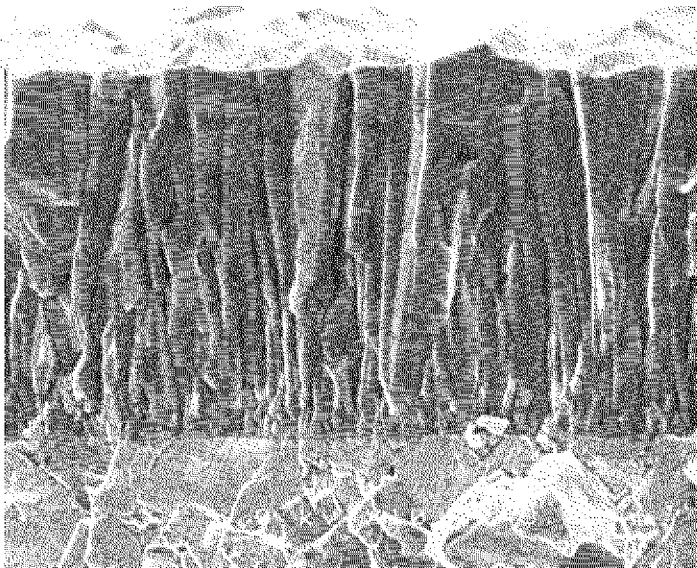
[図1A]

 $\times 10000$ $1 \mu\text{m}$

[図1B]

 $1 \mu\text{m}$

[図1C]



× 10000

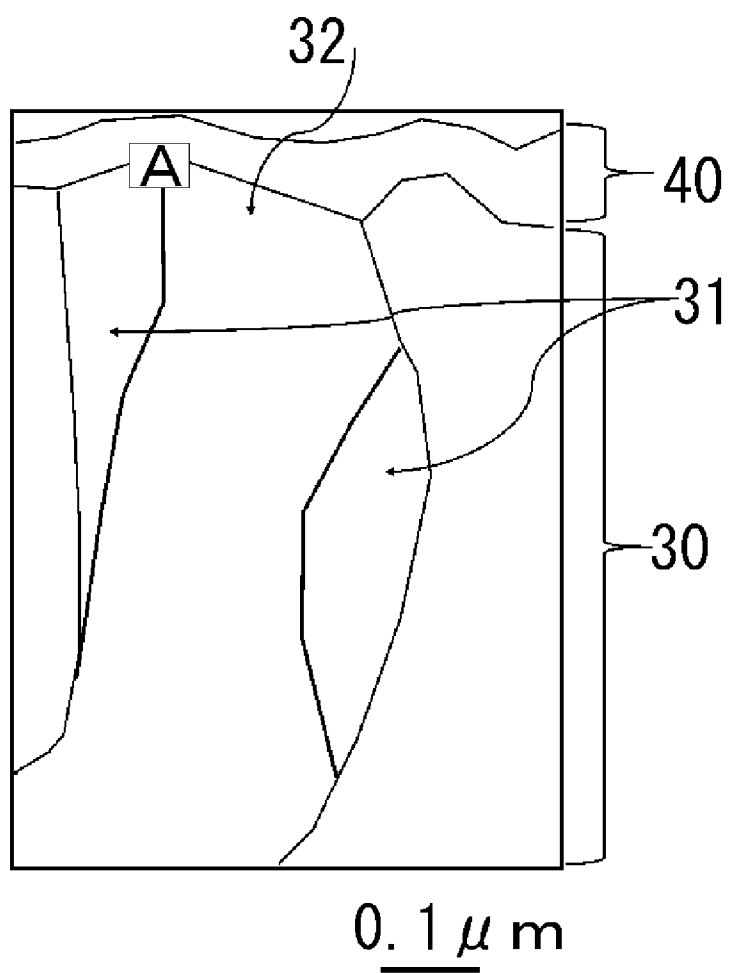
1 μ m

[図2A]



0.1 μ m

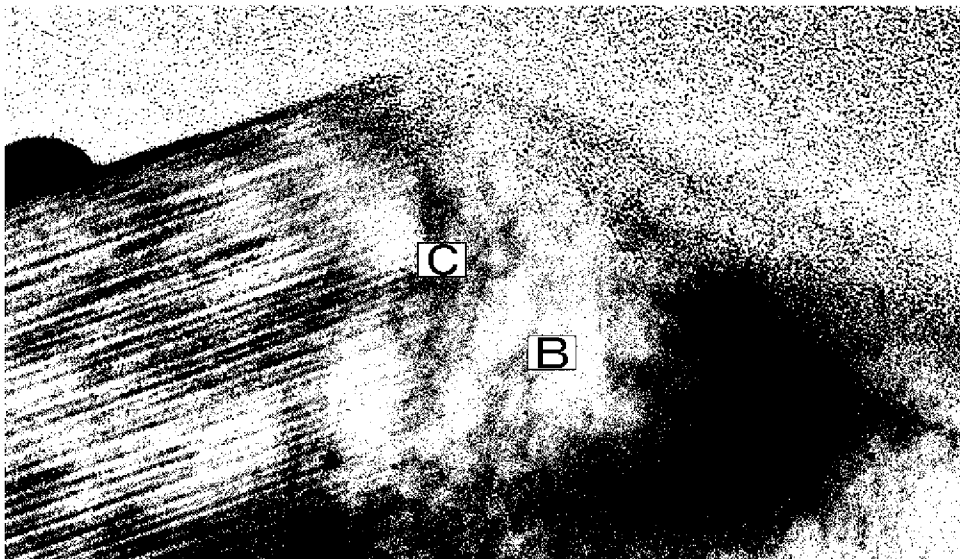
[図2B]

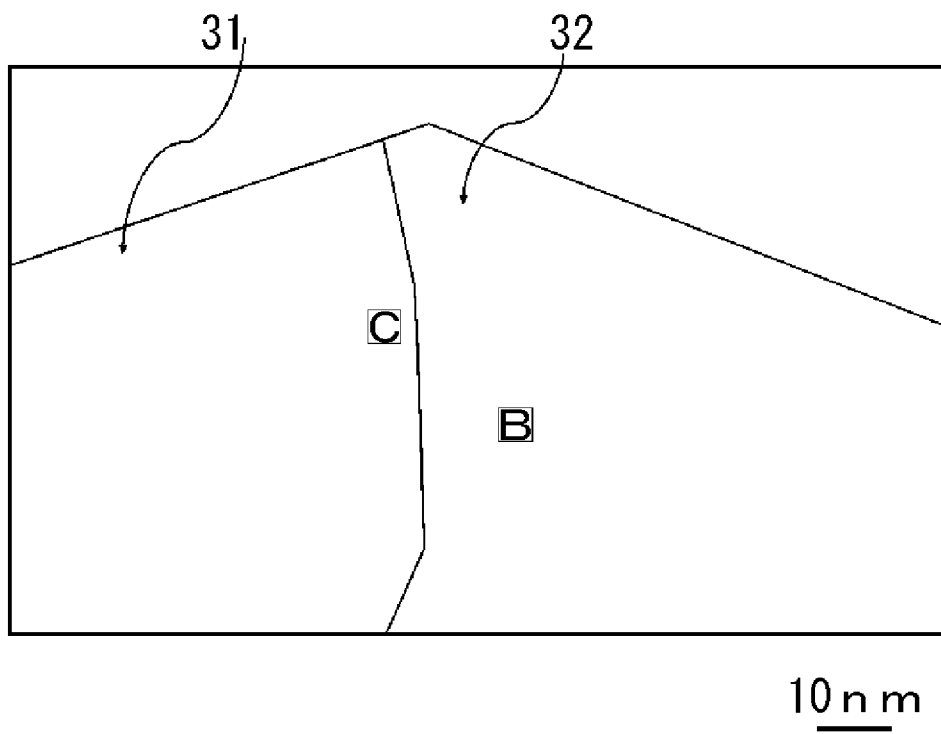
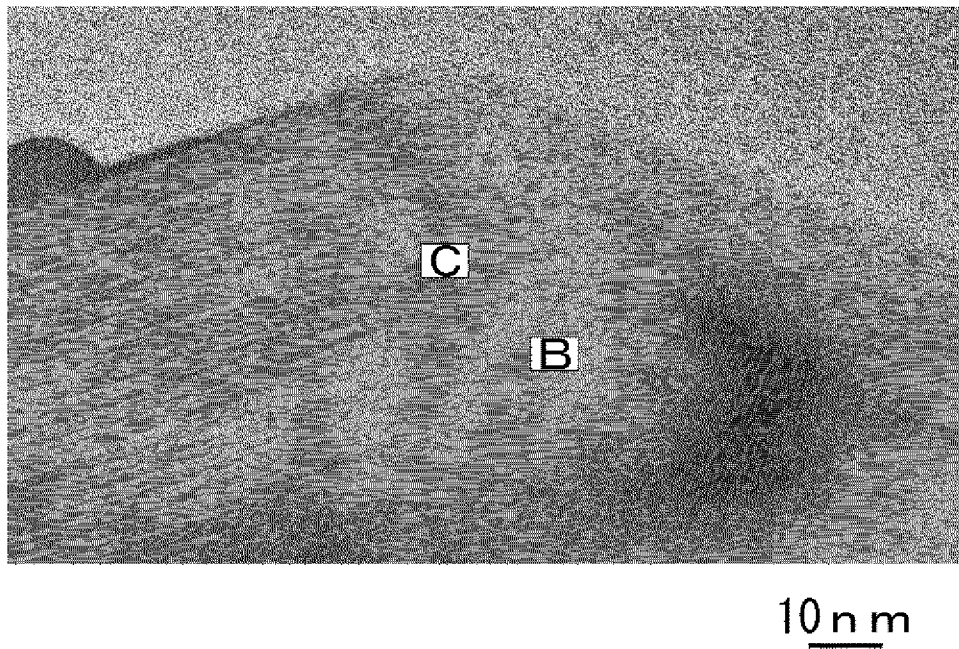


[図2C]

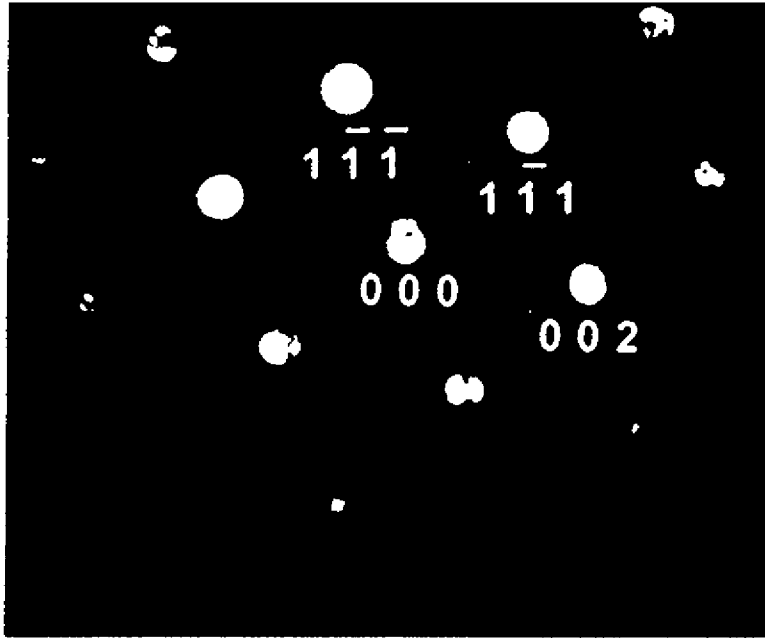
0.1 μ m

[図3A]

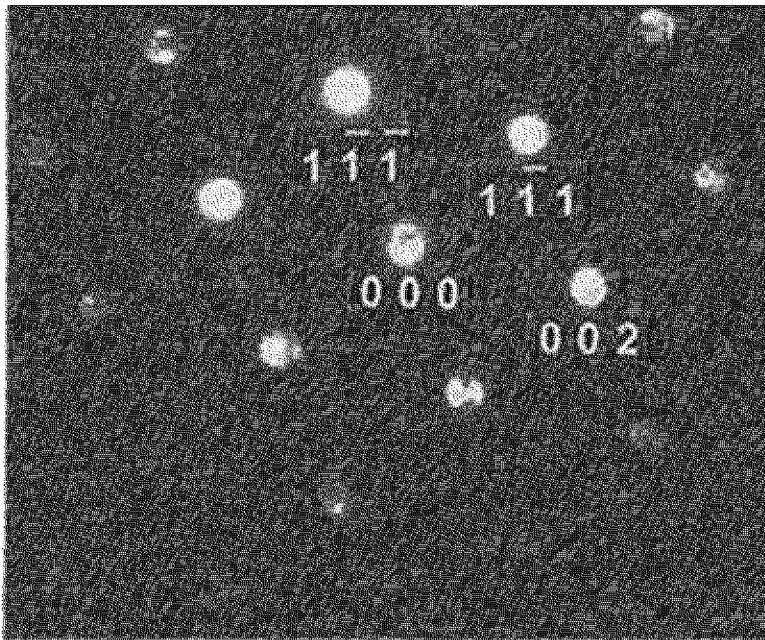
10 nm

[3B][3C]

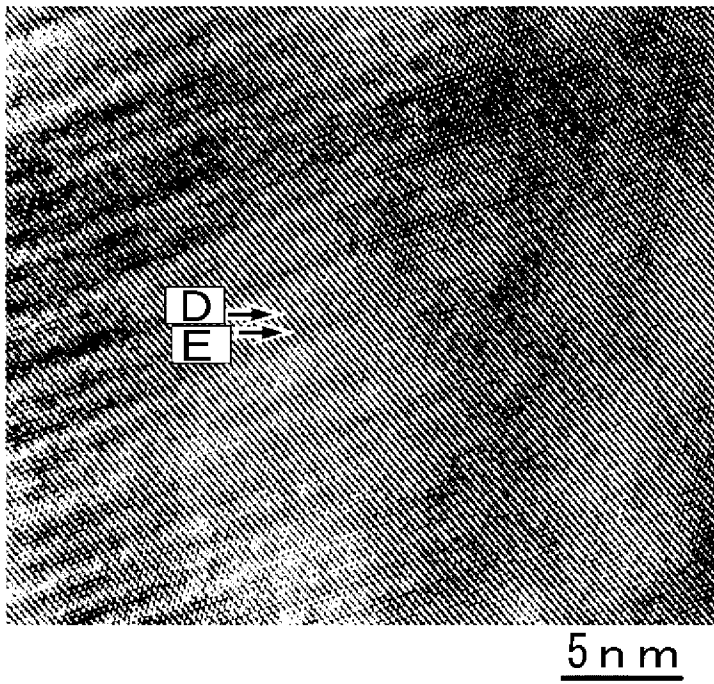
[図4A]



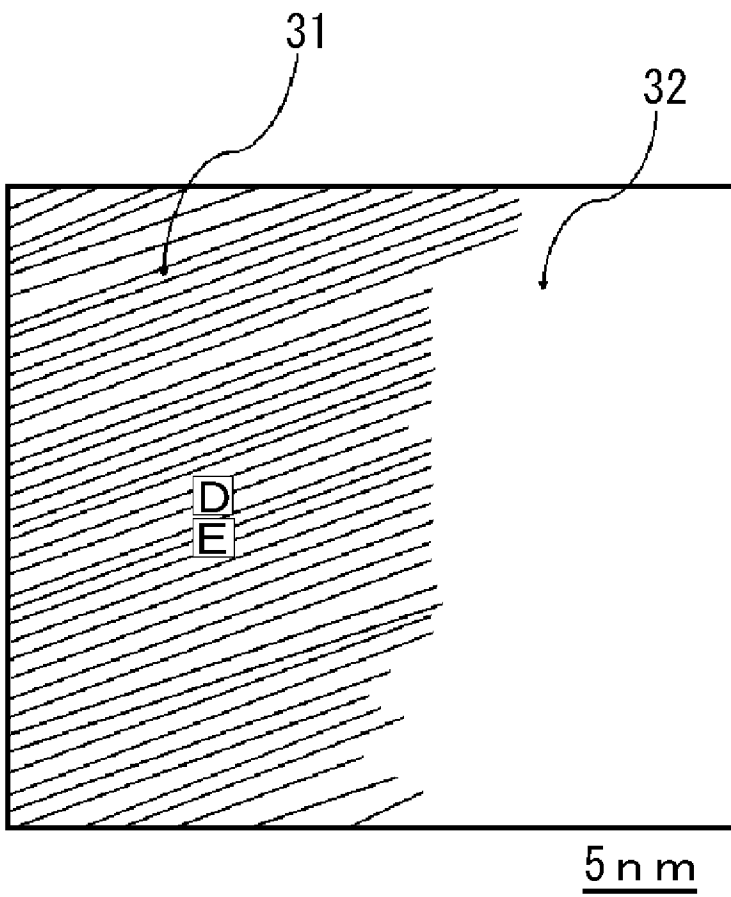
[図4B]



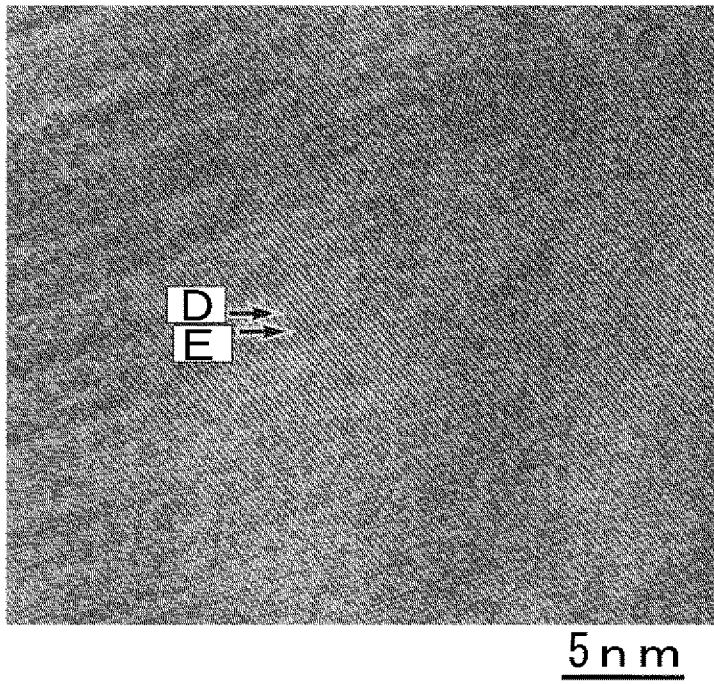
[図5A]



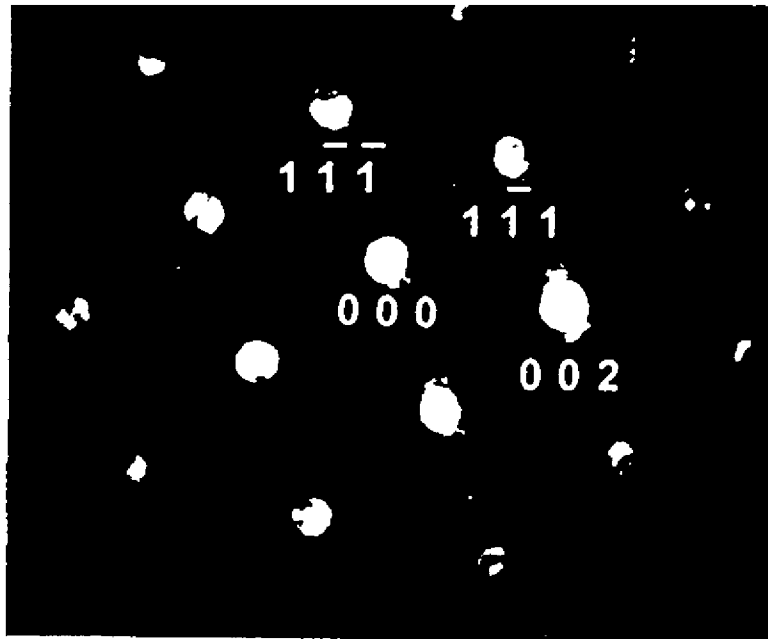
[図5B]



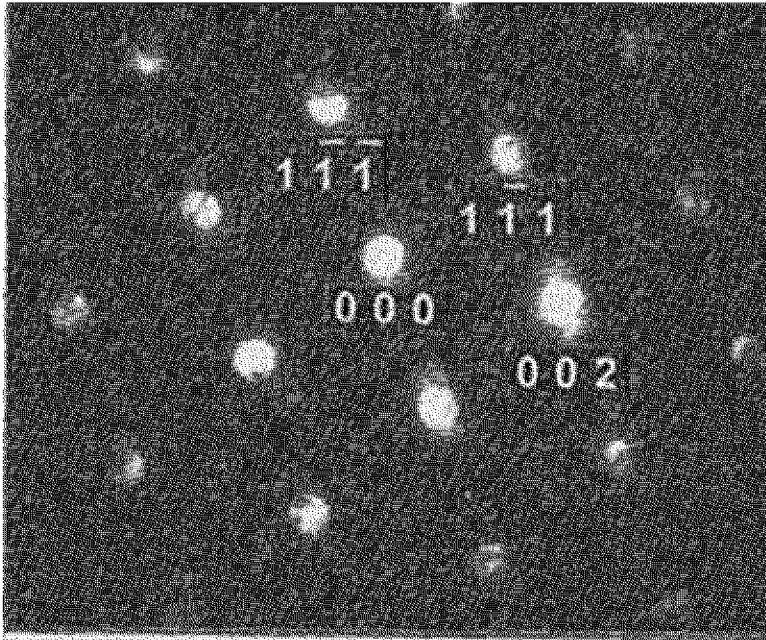
[図5C]



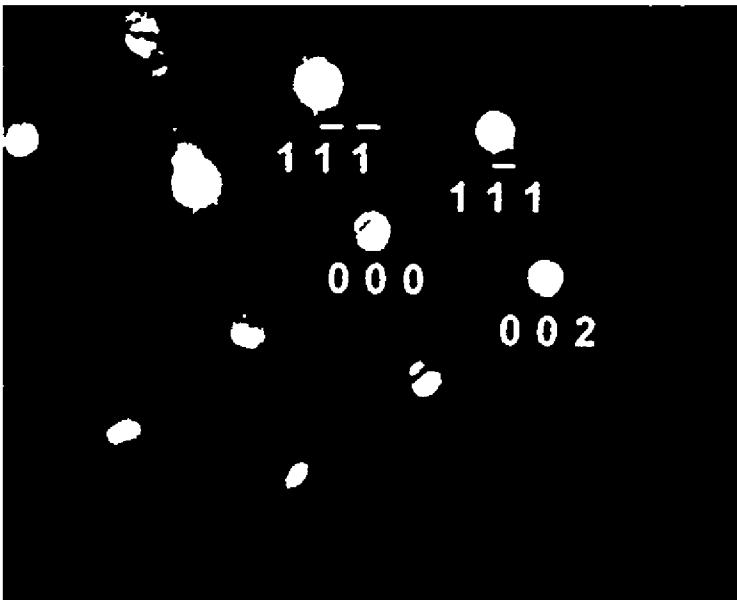
[図6A]



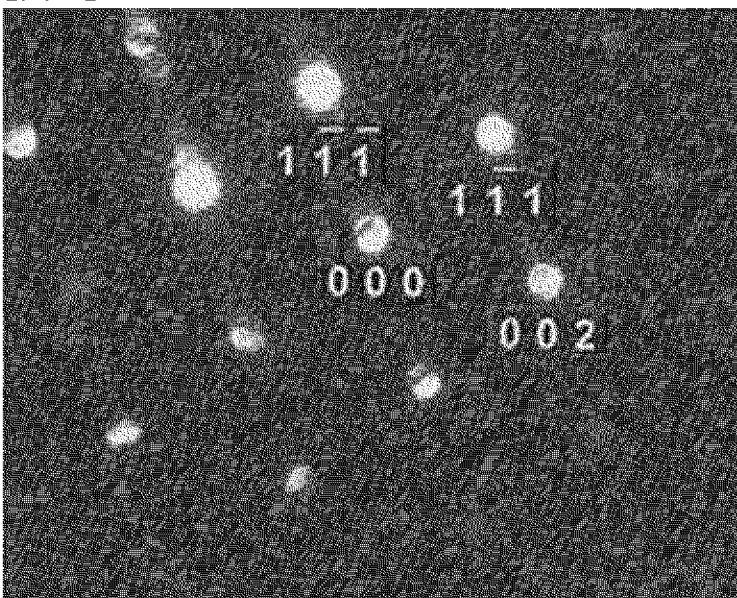
[図6B]



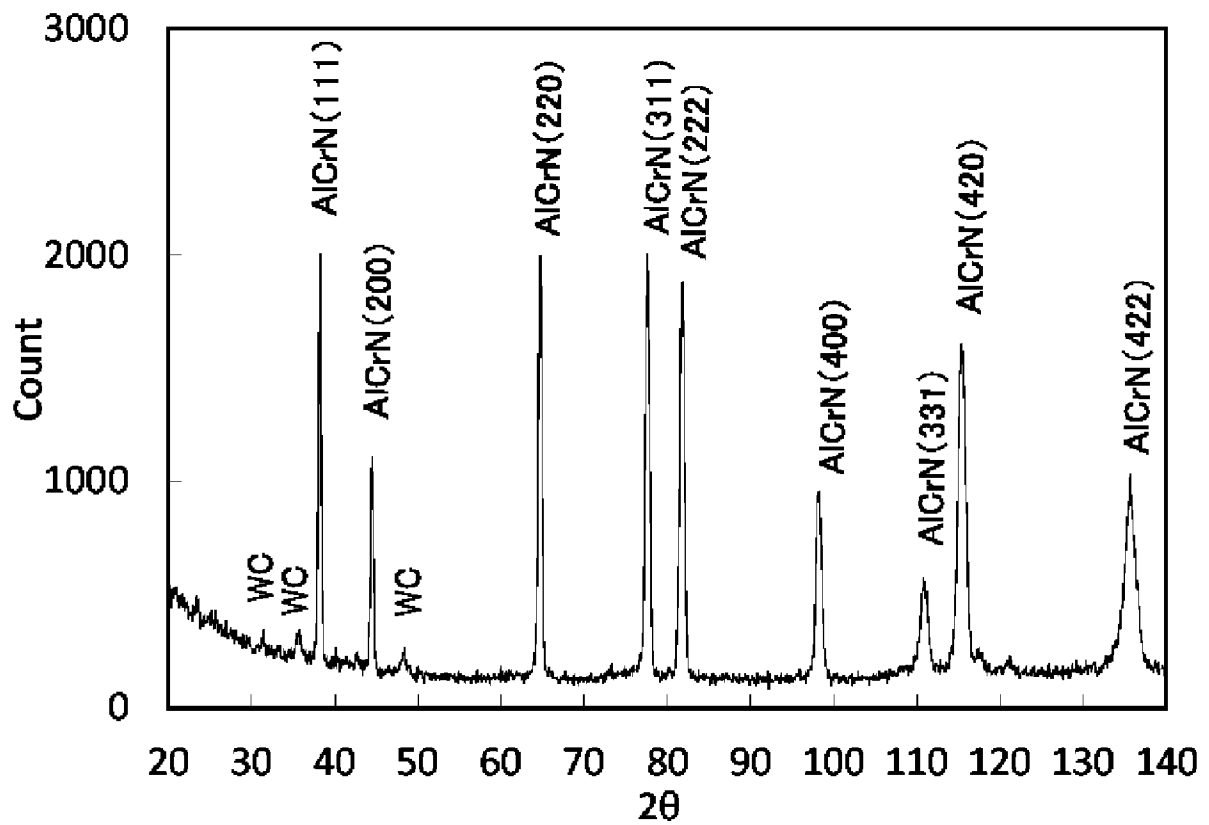
[図7A]



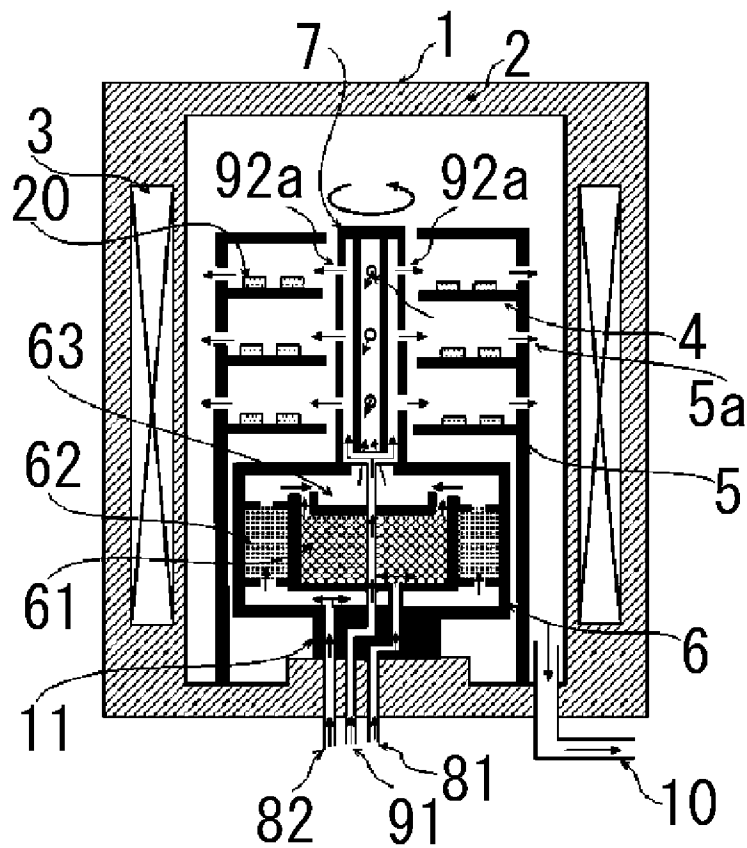
[図7B]



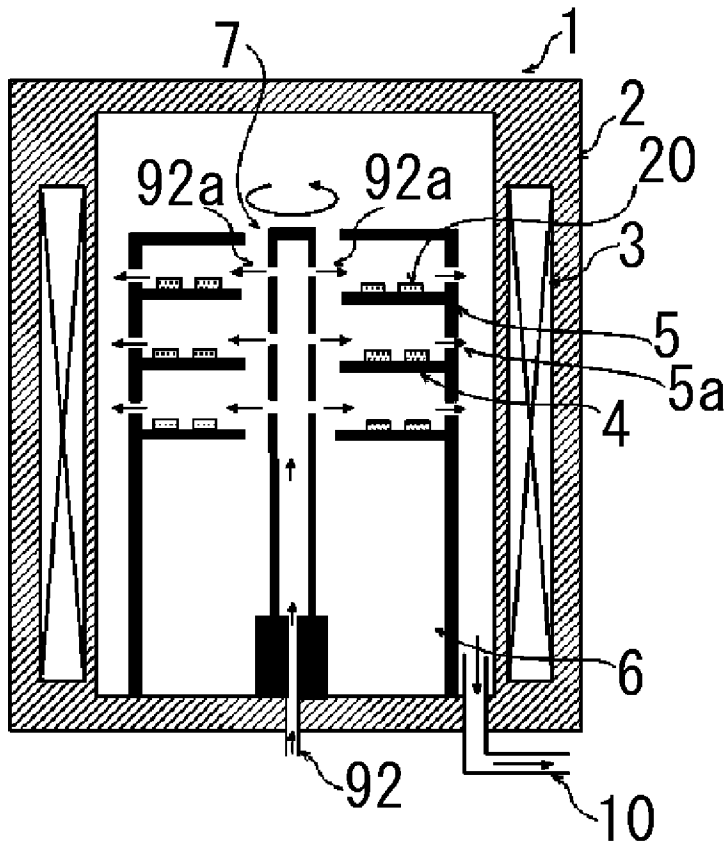
[図8]



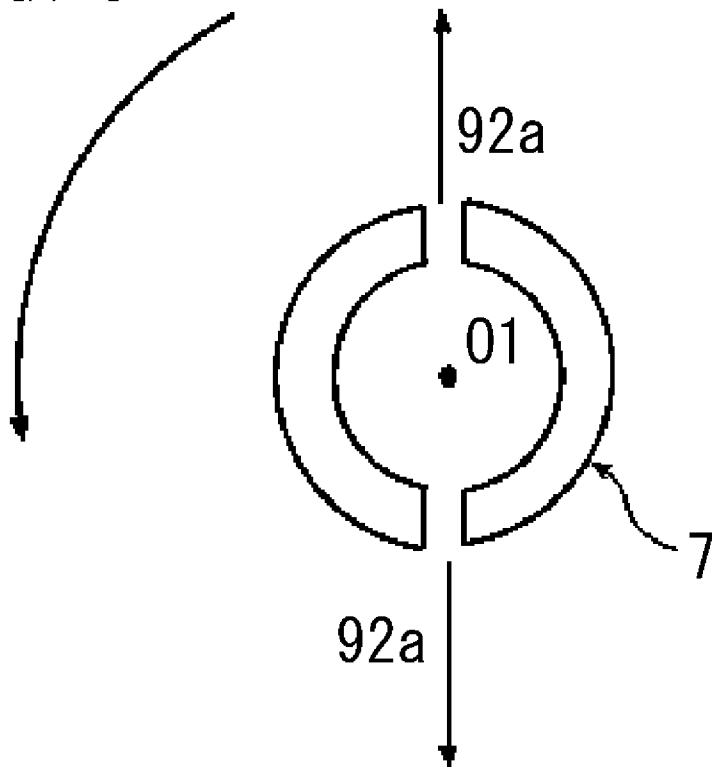
[図9A]



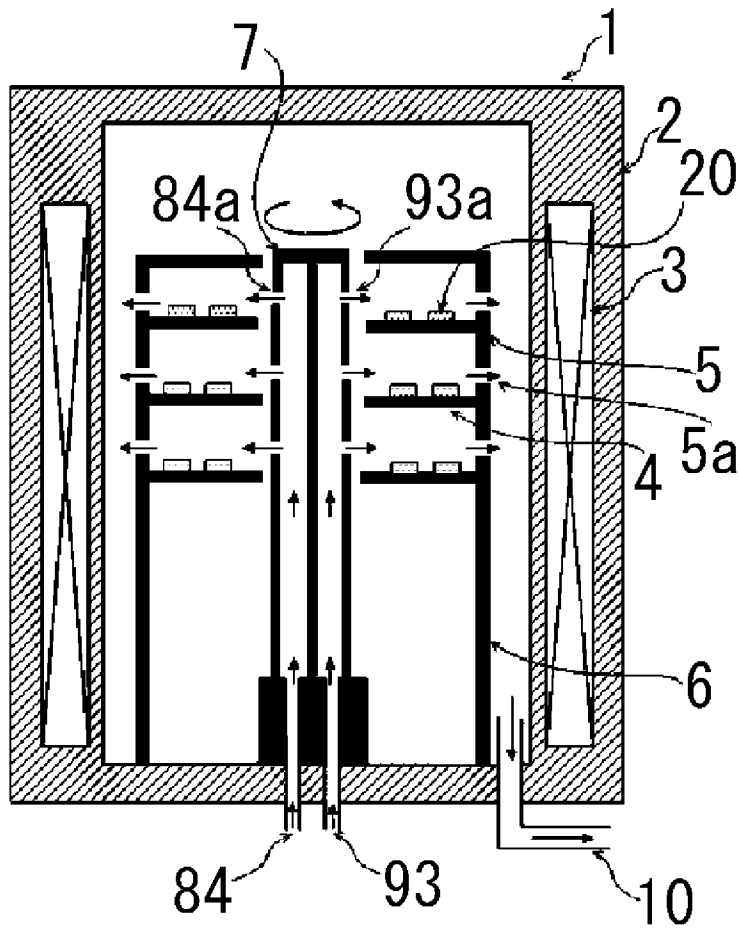
[図10A]



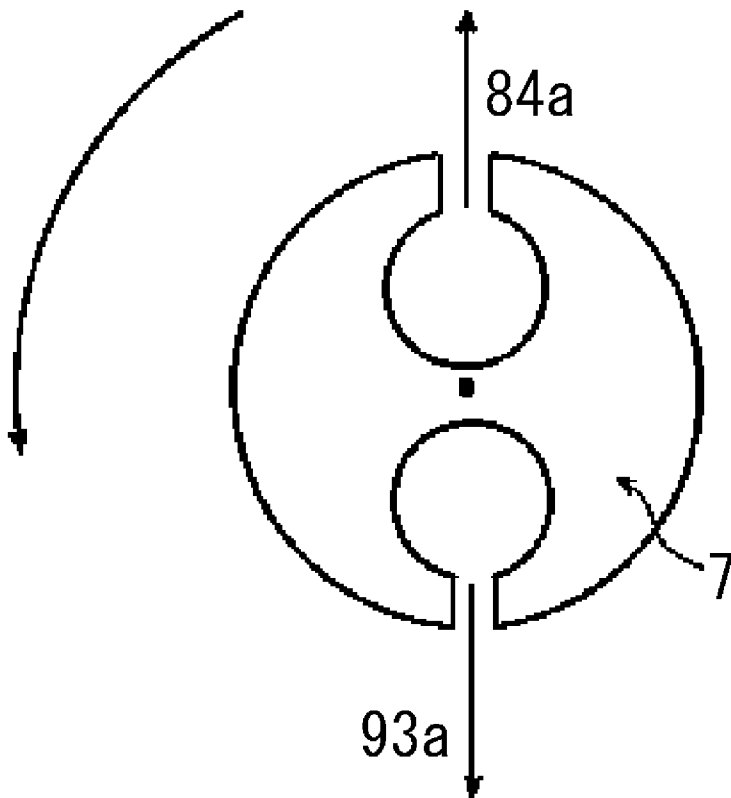
[図10B]



[図11A]



[図11B]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/041620

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. B23B27/14 (2006.01) i, B23C5/16 (2006.01) i, C23C16/34 (2006.01) i,
C23C16/44 (2006.01) i, C23C16/455 (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl. B23B27/14, 51/00, B23C5/16, B23P15/28, C23C14/00-14/58, 16/00-16/56

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

| | |
|--|-----------|
| Published examined utility model applications of Japan | 1922-1996 |
| Published unexamined utility model applications of Japan | 1971-2019 |
| Registered utility model specifications of Japan | 1996-2019 |
| Published registered utility model applications of Japan | 1994-2019 |

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| A | WO 2016/158717 A1 (TUNGALOY CORPORATION) 06 October 2016, tables 1, 6 & US 2018/0071831 A1, tables 1, 6 & EP 3275577 A1 & KR 10-2017-0118872 A & CN 107427931 A | 1-9 |
| A | WO 2017/073787 A1 (MITSUBISHI MATERIALS CORP.) 04 May 2017, paragraph [0005] & JP 2017-80885 A | 10-11 |

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

| | |
|---|--|
| * Special categories of cited documents: | "I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention |
| "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance | "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone |
| "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date | "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art |
| "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) | "&" document member of the same patent family |
| "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means | |
| "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed | |

| | |
|---|---|
| Date of the actual completion of the international search 29 January 2019 (29.01.2019) | Date of mailing of the international search report 05 February 2019 (05.02.2019) |
|---|---|

| | |
|--|---|
| Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan | Authorized officer Telephone No. |
|--|---|

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. B23B27/14(2006.01)i, B23C5/16(2006.01)i, C23C16/34(2006.01)i, C23C16/44(2006.01)i, C23C16/455(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. B23B 27/14, 51/00, B23C 5/16, B23P 15/28, C23C 14/00- 14/58, 16/00- 16/56

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

| | |
|-------------|------------|
| 日本国実用新案公報 | 1922-1996年 |
| 日本国公開実用新案公報 | 1971-2019年 |
| 日本国実用新案登録公報 | 1996-2019年 |
| 日本国登録実用新案公報 | 1994-2019年 |

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

WPI

C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求項の番号 |
|-----------------|---|----------------|
| A | WO 2016/158717 A1（株式会社タンガロイ）2016.10.06, 表1,6 & US 2018/0071831 A1, TABLE1,6 & EP 3275577 A1 & KR 10-2017-0118872 A & CN 107427931 A | 1-9 |
| A | WO 2017/073787 A1（三菱マテリアル株式会社）2017.05.04, 段落[0005] & JP 2017-80885 A | 10-11 |

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- | | |
|---|---|
| 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの | 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの |
| 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの | 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの |
| 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） | 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの |
| 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 | 「&」 同一パテントファミリー文献 |
| 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願 | |

国際調査を完了した日

29.01.2019

国際調査報告の発送日

05.02.2019

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ISA/J P）
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

山本 忠博

電話番号 03-3581-1101 内線 3324

3C

9531