



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104703734 B

(45)授权公告日 2016.08.24

(21)申请号 201380051064.8

(22)申请日 2013.09.30

(30)优先权数据

2012-219650 2012.10.01 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2015.03.30

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2013/076583 2013.09.30

(87)PCT国际申请的公布数据

W02014/054591 JA 2014.04.10

(73)专利权人 日立工具股份有限公司

地址 日本国东京都

(72)发明人 福永有三 小关秀峰 久保田和幸

井上谦一

(74)专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公司 11021

代理人 葛凡

(51)Int.Cl.

B23B 27/14(2006.01)

C23C 16/36(2006.01)

(56)对比文件

JP 特开平5-237707 A, 1993.09.17,

JP 特开平5-263252 A, 1993.10.12,

JP 特开2000-355777 A, 2000.12.26,

CN 1857836 A, 2006.11.08,

CN 1112863 A, 1995.12.06,

审查员 郭新宇

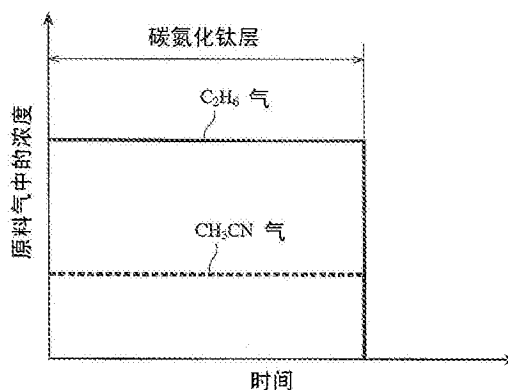
权利要求书1页 说明书34页 附图8页

(54)发明名称

硬质皮膜被覆工具及其制造方法

(57)摘要

一种在由WC基超硬合金构成的基体上,直接通过化学气相沉积法形成碳氮化钛层而成的硬质皮膜被覆工具,其中,碳氮化钛层具有含有74~81质量%的钛、13~16质量%的碳和6~10质量%的氮的组成,碳氮化钛层具有由具有0.01~0.22 μm 的平均横截面直径的柱状晶粒构成的组织,从基体向碳氮化钛层内的W的扩散层的平均厚度为30~200nm,碳氮化钛层的(422)面的X射线衍射峰位置 2θ 处于 122.7° ~ 123.7° 的范围内。



1. 一种硬质皮膜被覆工具,其特征在于,其是在由WC基超硬合金构成的基体上,直接通过化学气相沉积法形成由碳氮化钛层构成的硬质皮膜而成的,

(a)所述碳氮化钛层具有含有74~81质量%的钛、13~16质量%的碳和6~10质量%的氮的组成,

(b)所述碳氮化钛层具有由具有0.01~0.22 μm 的平均横截面直径的柱状晶粒构成的柱状结晶组织,

(c)从所述基体向所述碳氮化钛层内的W的扩散层的平均厚度处于30~200nm的范围内,并且

(d)所述碳氮化钛层的(422)面的X射线衍射峰位置 2θ 处于 122.7° ~ 123.7° 的范围内。

2. 根据权利要求1所述的硬质皮膜被覆工具,其特征在於,所述碳氮化钛层的平均厚度为1~8 μm 。

3. 根据权利要求1所述的硬质皮膜被覆工具,其特征在於,所述W扩散层的结晶晶界以质量比计,具有由 $(\text{Ti}_{x_1}, \text{W}_{y_1}, \text{Co}_{z_1})(\text{C}, \text{N})$ 表示的组成,其中, $x_1=0.20\sim0.75$, $y_1=0.2\sim0.6$, $z_1=0.05\sim0.20$, $x_1+y_1+z_1=1$, 所述W扩散层的晶粒以质量比计,具有由 $(\text{Ti}_{x_2}, \text{W}_{y_2}, \text{Co}_{z_2})(\text{C}, \text{N})$ 表示的组成,其中, $x_2=0.55\sim1$, $y_2=0\sim0.3$, $z_2=0\sim0.15$, $x_2+y_2+z_2=1$ 。

4. 根据权利要求1所述的硬质皮膜被覆工具,其特征在於,以所述碳氮化钛层作为第一层,紧邻其上具有平均厚度为0.5~4 μm 的由碳氮化钛层构成的第二层,所述第二层具有含有76~85质量%的钛、10~14质量%的碳和5~10质量%的氮的组成,并且具有柱状结晶组织。

5. 根据权利要求1~4中任一项所述的硬质皮膜被覆工具,其特征在於,所述硬质皮膜被覆工具是刀片。

6. 一种制造权利要求1所述的硬质皮膜被覆工具的方法,其特征在於,使WC基超硬合金所构成的基体的温度为800~880 $^{\circ}\text{C}$,使用包含 TiCl_4 气、 N_2 气、 CH_3CN 气、 C_2H_6 气和 H_2 气的原料气,在所述基体上直接通过化学气相沉积法形成所述碳氮化钛层。

7. 根据权利要求6所述的制造硬质皮膜被覆工具的方法,其特征在於,所述原料气由1~3体积%的 TiCl_4 气、5~30体积%的 N_2 气、0.1~1.5体积%的 CH_3CN 气、0.5~2.5体积%的 C_2H_6 气和余量 H_2 气构成。

8. 根据权利要求7所述的制造硬质皮膜被覆工具的方法,其特征在於,所述原料气以低于 C_2H_6 气的50体积%的比例含有 CH_4 气。

9. 根据权利要求6所述的制造硬质皮膜被覆工具的方法,其特征在於,所述原料气的压力为5~10kPa。

10. 根据权利要求6~9中任一项所述的制造硬质皮膜被覆工具的方法,其特征在於,以所述碳氮化钛层作为第一层,紧邻其上,通过化学气相沉积法,形成具有含有76~85质量%的钛、10~14质量%的碳和5~10质量%的氮的组成,且具有柱状结晶组织的平均厚度为0.5~4 μm 的由碳氮化钛层构成的第二层,形成第二层时,使所述基体的温度为800~880 $^{\circ}\text{C}$,使用包含 TiCl_4 气、 N_2 气、 CH_3CN 气和 H_2 气的原料气。

硬质皮膜被覆工具及其制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及耐磨损性和耐崩裂性优异的硬质皮膜被覆工具及其制造方法。

背景技术

[0002] 一直以来,在被切削材的切削加工中,使用的是在超硬合金的基体表面形成有TiC膜、TiN膜、TiCN膜、Al₂O₃膜等单层或多层的硬质皮膜的表面被覆工具。将这样的表面被覆工具用于因科内尔镍铬铁耐热耐蚀合金(インコネル:注册商标)等Ni基耐热合金、耐热不锈钢等难切削性合金的切削加工时,由于切削造成的难切削性合金的加工硬化,导致在刃部发生崩裂,由于熔敷在刃部的难切削性合金反复脱离,导致硬质皮膜剥离,或在硬质皮膜的剥离时还发生基体母材的破坏。因此,期望一种具有不仅耐磨损性优异而且耐崩裂性也优异的硬质皮膜的切削工具。

[0003] 日本特开平9-262705号公开了一种被覆切削工具,由第一层和第二层构成,所述第一层是在WC基超硬合金制基体的表面,以具有粒状结晶组织的TiN膜和基体成分的反应固溶体所构成的,所述第二层是以柱状晶TiCN膜和基体成分的反应固溶体所构成的。但是,日本特开平9-262705号因为原料气使用TiCl₄气、N₂气和H₂气,并以920℃形成TiN膜,所以原料气与基体过剩地反应,基体中的W过剩地扩散而在第一层之下形成脆化层,因而可知耐崩裂性劣化。

[0004] 日本专利第3503658号公开了一种被覆切削工具,其由在WC基超硬合金制基体的表面,由TiC膜或TiCN膜构成的下层、由柱状晶TiCN膜构成的中层、及由TiC膜或TiCN膜构成的上层所构成,下层、中层和上层的任一个中,基体中的Co均含有0.01~6质量%。但是,下层、中层和上层所含Co的量过多,因此硬质皮膜的硬度低,耐磨损性不充分。另外,Co和W从基体过剩地扩散,因此形成脆化层,因而可知耐崩裂性劣化。

[0005] 日本特开2011-36988号公开了一种被覆超硬合金工具,其在WC基超硬合金制基体的表面被覆第一层(TiC膜)和第二层(柱状晶TiCN膜)而成,从基体扩散到第一层中的Cr含量Cr_{L1}和Co含量Co_{L1}分别以质量%计,满足 $0.1 \leq \text{Cr}_{L1} \leq 0.6$,和 $0.6 \leq \text{Cr}_{L1}/\text{Co}_{L1} \leq 1.6$ 的条件。但是,在日本特开2011-36988号中,因为原料气使用TiCl₄气、CH₄气和H₂气,在930℃以上形成第一层的TiC膜,所以基体成分向第一层的扩散过多,可知耐崩裂性劣化。

[0006] 日本特开2008-87150号公开了一种被覆切削工具,其是在WC基超硬合金制基体的表面,按顺序形成有TiN膜、柱状晶TiCN膜[在平行于基体表面的方向上测定的平均粒径为0.05~0.5μm,使用CuKα射线的(422)面的X射线衍射峰处于 $2\theta = 121.5 \sim 122.6^\circ$ 的范围内。]、氧化铝膜和TiN膜。在柱状晶TiCN膜中,C/(C+N)为0.70~0.90。在日本特开2008-87150号中,因此在基体上直接形成TiN膜,所以基体成分向第一层的扩散多,耐崩裂性差。此外,柱状晶TiCN膜用的原料气含有TiCl₄气、CH₃CN气、H₂气和C₂H₆气,但不含N₂气,因此均匀而微细的柱状的TiCN晶粒无法生长,发生粗大化,成为耐崩裂性的劣化的原因。

[0007] 日本专利第4720283号公开了一种表面被覆切削工具,其在WC基超硬合金制工具基体的表面蒸镀有改性碳氮化钛层。改性碳氮化钛层是在具有0.02~0.5μm的平均层厚的

TiCN薄膜上形成现有的TiCN层而成。TiCN薄膜用的原料气由TiCl₄、C₃H₆、N₂和H₂构成。存在如下情况,在紧邻WC基超硬合金的工具基体C之上,作为第一层形成现有的TiCN层(层厚:1μm),作为第二层形成TiCN薄膜,但现有的TiCN膜因为耐磨损性不良,与所述基体的附着力低,所以工具寿命短。

[0008] 日本专利第4534790号公开有一种切削工具,其在工具基体的表面,作为下部层形成具有3~20μm的平均层厚的Ti化合物层(一层由改性TiCN层构成。)、和作为上部层形成具有1~15μm的平均层厚的化学气相沉积的氧化铝层而成。改性TiCN层,是使用通常的化学气相沉积装置,作为原料气使用TiCl₄、CH₃CN、C₂H₄、N₂和H₂,以基体温度700~750℃,压力25~40kPa的成膜条件形成。但是,根据本发明人的研究结果可知,在日本专利第4534790号中,与本发明所用的原料气(C₂H₆)相比,因为使用的是与WC基超硬合金制基体的反应性非常高的C₂H₄,所以会从所述基体过剩地吸收W,使耐崩裂性劣化。另外可知,与本发明中采用的TiCN层的原料气的压力(5~10kPa)相比,成膜时的原料气的压力高达25~40kPa,因此均匀而微细的柱状结晶的TiCN晶粒子无法生长,发生粗大化,使耐崩裂性劣化。

发明内容

[0009] 发明所要解决的课题

[0010] 因此,本发明的目的在于,提供一种耐崩裂性和耐磨损性优异的硬质皮膜被覆工具。

[0011] 本发明的另一个目的在于,提供一种制造这种硬质皮膜被覆工具的方法。

[0012] 用于解决课题的手段

[0013] 本发明的第一硬质皮膜被覆工具的特征在于,是在由WC基超硬合金构成的基体上,直接通过化学气相沉积法形成由碳氮化钛层构成的硬质皮膜而成,

[0014] (a)所述碳氮化钛层具有含有74~81质量%的钛、13~16质量%的碳和6~10质量%的氮的组成,

[0015] (b)所述碳氮化钛层具有由具有0.01~0.22μm的平均横截面直径的柱状晶粒构成的柱状结晶组织,

[0016] (c)从所述基体向所述碳氮化钛层内的W的扩散层的平均厚度处于30~200nm的范围内,并且

[0017] (d)所述碳氮化钛层的(422)面的X射线衍射峰位置2θ处于122.7~123.7°的范围内。

[0018] 因为处于上述组成范围内且由2θ表示的C/N比在适当的范围内,构成碳氮化钛层的柱状晶粒微细至平均横截面直径为0.01~0.22μm,且W扩散层处于平均厚度30~200nm的适当范围内,所以碳氮化钛层既抑制基体的脆化,又具有与基体充分的附着力,并且在难切削材的切削中也发挥着优异的耐崩裂性。

[0019] 所述碳氮化钛层的平均厚度优选为1~8μm。

[0020] 在所述W扩散层中,优选结晶晶界以质量比计具有由(Ti_{x1},Wy₁,Coz₁)(C,N)(其中,x₁=0.20~0.75,y₁=0.2~0.6,z₁=0.05~0.20,x₁+y₁+z₁=1。)表示的组成,晶粒以质量比计具有由(Ti_{x2},Wy₂,Coz₂)(C,N)(其中,x₂=0.55~1,y₂=0~0.3,z₂=0~0.15,x₂+y₂+z₂=1。)表示的组成。如此,虽然在结晶晶界中W和Co扩散,但W和Co向晶粒内的扩散相比结晶晶

界显著被抑制。

[0021] 本发明的第二硬质皮膜被覆工具,将上述碳氮化钛层作为第一层,紧邻其上具有平均厚度为 $0.5\sim 4\mu\text{m}$ 的由氮化钛层构成的第二层,所述第二层具有含有76~85质量%的钛、10~14质量%的碳和5~10质量%的氮的组成,并且具有柱状结晶组织。

[0022] 本发明的第一和第二硬质皮膜被覆工具优选为刀片。

[0023] 制造第一硬质皮膜被覆工具的本发明的方法的特征在于,使WC基超硬合金所构成的基体的温度为 $800\sim 880^{\circ}\text{C}$,使用包含 TiCl_4 气、 N_2 气、 CH_3CN 气、 C_2H_6 气和 H_2 的原料气,在所述基体上直接通过化学气相沉积法形成所述碳氮化钛层。

[0024] 所述原料气优选由1~3体积%的 TiCl_4 气、5~30体积%的 N_2 气、0.1~1.5体积%的 CH_3CN 气、0.5~2.5体积%的 C_2H_6 气、和余量 H_2 气构成。所述原料气也可以按照低于 C_2H_6 气的50体积%的比例含有 CH_4 气。

[0025] 所述原料气的压力优选为 $5\sim 10\text{kPa}$ 。

[0026] 制造第二硬质皮膜被覆工具的本发明的方法的特征在于,与所述第一硬质皮膜被覆工具同样,将碳氮化钛层作为第一层,紧邻其上,通过化学气相沉积法,形成具有含有76~85质量%的钛、10~14质量%的碳和5~10质量%的氮的组成,且具有柱状结晶组织的平均厚度为 $0.5\sim 4\mu\text{m}$ 的由碳氮化钛层构成的第二层,这时使所述基体的温度为 $800\sim 880^{\circ}\text{C}$,使用包含 TiCl_4 气、 N_2 气、 CH_3CN 气和 H_2 气的原料气。

[0027] 发明效果

[0028] (1)对于本发明的硬质皮膜被覆工具而言,所述基体成分的W等从WC基超硬合金制基体扩散,停留在由化学气相沉积法形成的碳氮化钛层的膜生长方向的 $30\sim 200\text{nm}$ 的范围内的结晶晶界部,相比以往,所述基体成分的扩散显著被抑制。因此,根据本发明,在Ni基的耐热合金或不锈钢的难切削性合金的切削加工中,与以往相比,所述的基体和碳氮化钛层的附着力高,并且所述基体的脆化被抑制,能够提供耐崩裂性和耐磨损性优异、非常高性能且长寿命的刀片,以及具备它的切削装置和刀头可换式旋转切削工具。

[0029] (2)在本发明的硬质皮膜被覆工具的制造方法中,由于使用必须含有与超硬合金制基体的反应性低的 C_2H_6 和抑制与所述基体的反应的 N_2 的原料气,在所述基体上直接通过化学气相沉积法形成碳氮化钛层,所以所述基体成分的W等向碳氮化钛层扩散被抑制,能够提供高性能的硬质皮膜被覆工具。

附图说明

[0030] 图1是示意性地表示形成第一硬质皮膜被覆工具的碳氮化钛层时的原料气中的 C_2H_6 气和 CH_3CN 气的浓度变化的图表。

[0031] 图2是示意性地表示形成第二硬质皮膜被覆工具的碳氮化钛的第一层和第二层时的原料气中的 C_2H_6 气和 CH_3CN 气的浓度变化的图表。

[0032] 图3(a)是示意性地表示车削用刀片基体的平面图。

[0033] 图3(b)是表示物性评价用的刀片基体的平面形状和侧面形状的示意图。

[0034] 图4(a)是表示实施例1的碳氮化钛层(单层)的X射线衍射图案的图表。

[0035] 图4(b)是表示在图4(a)中放大了 $121.0\sim 125.0^{\circ}$ 的 2θ 的范围的X射线衍射图案的图表。

[0036] 图5是表示实施例1的硬质皮膜被覆刀片的断裂面组织的扫描型电子显微镜照片(倍率:10,000倍)。

[0037] 图6(a)是表示实施例1的硬质皮膜被覆刀片的基体与碳氮化钛层的截面组织的暗场扫描透射电子显微镜(STEM)照片(倍率:400,000倍)。

[0038] 图6(b)是表示求得W扩散层的平均厚度的方法的图6(a)的暗场STEM照片的示意图。

[0039] 图7是表示W扩散层的一部分的暗场STEM照片。

[0040] 图8是表示实施例4的硬质皮膜被覆刀片的W扩散层的暗场STEM照片(倍率:4,000,000倍)。

[0041] 图9是表示比较例5的硬质皮膜被覆刀片的基体与碳氮化钛层的断裂面组织的暗场STEM照片(倍率:170,000倍)。

[0042] 图10(a)是表示实施例1的刀片达到寿命时的刀头的显微镜照片。

[0043] 图10(b)是表示比较例5的刀片达到寿命时的刀头的显微镜照片。

[0044] 图11是表示铣削用刀片的平面形状和侧面形状的示意图。

[0045] 图12是表示装配着图11的刀片的刀头可换式旋转工具的示意图。

[0046] 图13(a)是表示实施例39的由碳氮化钛层、结合层和氧化铝层构成的硬质皮膜的X射线衍射图案的图表。

[0047] 图13(b)是表示在图13(a)中放大了 $121.0 \sim 125.0^\circ$ 的 2θ 的范围的X射线衍射图案的图表。

[0048] 图14是表示实施例39的硬质皮膜被覆刀片的断裂面组织的SEM照片(倍率:10,000倍)。

具体实施方式

[0049] [1]第一硬质皮膜被覆工具

[0050] 本发明的第一硬质皮膜被覆工具,是在由WC基超硬合金构成的基体上,直接通过化学气相沉积法形成碳氮化钛层而成。碳氮化钛层具有含有74~81质量%的钛、13~16质量%的碳和6~10质量%的氮的组成,具有柱状结晶组织。碳氮化钛层具有由具有 $0.01 \sim 0.22 \mu\text{m}$ 的平均横截面直径的柱状晶粒构成的柱状结晶组织,从所述基体到所述碳氮化钛层内的W的扩散层的平均厚度处于 $30 \sim 200 \text{nm}$ 的范围内。所述碳氮化钛层的(422)面的X射线衍射峰位置 2θ 处于 $122.7 \sim 123.7^\circ$ 的范围内。

[0051] (A)基体

[0052] 从强度、硬度、耐磨损性、韧性、热稳定性等的观点出发,基体由WC基超硬合金构成。WC基超硬合金,优选由碳化钨(WC)粒子、和以Co或Co为主体的合金的键合相构成。键合相优选为1~13.5质量%,更优选为3~13质量%。键合相低于1质量%时,基体的韧性不充分,键合相高于13.5质量%时,硬度(耐磨损性)不充分。对于烧结后的WC基超硬合金的未加工面、研磨加工面和刀头处理加工面的任一个,均能够形成本发明的碳氮化钛层。虽然在未进行过研磨加工的基体烧结面所形成的碳氮化钛层也具有充分高的硬度和耐磨损性,但是形成于基体的研磨面和刀头处理加工面的碳氮化钛层的一方,因为晶粒微细化,所以具有更高的硬度和耐磨损性。

[0053] (B)碳氮化钛层

[0054] 在对于因科内尔镍铬铁耐热耐蚀合金(注册商标)等Ni基耐热合金、耐热不锈钢等难切削性合金进行切削加工时,被切削材熔敷在刀片的硬质皮膜上的情况很多,其结果是有可能发生硬质皮膜的剥离。因此,需要硬质皮膜对于WC基超硬合金制基体具有高附着力。一直以来,进行的是以TiN层或TiC层作为衬底层,但是,因为需要将基体长时间曝露在超过900℃的高温下,所以在基体和TiN层的界面会形成脱碳层,基体变脆。因此,提出使用TiCl₄气、CH₃CN气和H₂气形成TiCN膜,但是其与基体的附着力低,另外为了提高与基体的附着力,需要使成膜温度高于900℃,从而产生基体成分的W和Co的扩散变得过剩的问题。因此在本发明中,如后所述,原料气使用TiCl₄气、CH₃CN气、与基体的反应性低的C₂H₆气、进一步抑制C₂H₆气的反应性而抑制基体成分向碳氮化钛层的扩散的N₂气和H₂气,以形成碳氮化钛层。通过使用这样的原料气,能够将碳氮化钛层的成膜时的基体温度控制在800~880℃,因此能够将W的扩散层的平均厚度控制在30~200nm的范围内。由此,能够得到耐磨损性和耐崩裂性优异的硬质皮膜被覆工具。

[0055] 碳氮化钛层具有柱状组织,并且将全体的组成用Ti+C+N=100质量%表示,含有74~81质量%的钛、13~16质量%的碳和6~10质量%的氮。碳氮化钛层的组成基于后述的EPMA、EDS和AES的测定结果求得。若碳氮化钛层的碳浓度低于13质量%,则WC基超硬合金基体的构成成分(W)向碳氮化钛层中的扩散不充分,因此碳氮化钛层与基体的附着力降低,碳氮化钛层容易剥离,因而耐崩裂性降低。若碳浓度高于16质量%,则基体成分的扩散过剩,因此在碳氮化钛层之下形成脆化层,碳氮化钛层的耐崩裂性大幅降低。

[0056] 若碳氮化钛层的氮浓度低于6质量%,韧性降低而变脆,耐崩裂性降低。另外,若氮浓度高于10质量%,则碳氮化钛层的硬度降低,耐磨损性降低。碳氮化钛层的碳浓度C对于碳浓度C和氮浓度N的合计(C+N)的原子比:C/(C+N)优选为0.61~0.73。C/(C+N)的比低于0.61或高于0.73时,耐崩裂性有劣化的倾向。

[0057] 碳氮化钛层的柱状晶粒的平均横截面直径为0.01~0.22μm,优选为0.05~0.20μm。所谓“平均横截面直径”,意思是与所述基体表面平行的面中的所述柱状晶粒的截面的平均直径。平均横截面直径低于0.01μm的晶粒在工业上生产困难,高于0.22μm时,硬度大幅降低,耐磨损性降低。

[0058] 对于碳氮化钛层而言,(422)面的X射线衍射峰位置2θ处于122.7~123.7°的范围内。X射线衍射的条件后述。(422)面的峰位置根据碳氮化钛层中的碳量、氮量和晶粒直径变化。若X射线衍射峰位置2θ低于122.7°,则碳氮化钛层的碳量变多,碳扩散到基体而被浓缩,或过剩的碳与原料气的金属成分没有发生反应而生成单体碳,残留在基体上、碳氮化钛层中,招致附着力的降低、碳氮化钛层的韧性的降低。因此,碳氮化钛层的耐崩裂性降低。若X射线衍射峰位置2θ大于123.7°,则碳氮化钛层的氮量变得过多,碳氮化钛层的膜硬度降低,耐磨损性降低。

[0059] 为了具有优异的耐磨损性和耐崩裂性,优选碳氮化钛层的平均厚度处于1~8μm。若平均厚度低于1μm,则耐磨损性降低。此外,若厚膜超过8μm,则耐崩裂性降低。使用本发明的硬质皮膜被覆工具对于难切削材进行车削加工时,更优选碳氮化钛层的平均厚度为2~5μm。在车削加工中,随着皮膜的剥离也容易发生基体的崩裂。但是,若使碳氮化钛层的平均厚度处于2~5μm,则耐崩裂性明显优异。

[0060] 通过纳米压痕(压入)法测定的碳氮化钛层的硬度优选为30~38GPa,更优选为32~36GPa。碳氮化钛层的硬度低于30GPa时,耐磨损性差。另外高于38GPa时,碳氮化钛层中的碳浓度过高,作为基体成分的W从基体向碳氮化钛层中的扩散增加,发生脆化。

[0061] (C)扩散层

[0062] 作为WC基超硬合金的基体成分的W和Co与基体中的C一起,在碳氮化钛层的形成中从基体扩散到碳氮化钛层中。若W和Co的扩散量过剩,则在基体形成脆化层,耐崩裂性降低。W和Co不会单独扩散,通过控制W的扩散,也能够控制Co的扩散。若Co过剩地扩散到碳氮化钛层中,则碳氮化钛层的硬度下降,耐磨损性降低。

[0063] W的扩散层(仅称为“W扩散层”,也可以含有既定量的Co。)的平均厚度在30~200nm的范围内。若W扩散层的平均厚度低于30nm,则W向碳氮化钛层的扩散不充分,碳氮化钛层对基体的附着力不充分。此外以碳氮化钛层的剥离为起点的崩裂发生,耐崩裂性降低。另一方面,若W扩散层的平均厚度高于200nm,则W的扩散过剩,在碳氮化钛层之下形成脆化层,碳氮化钛层的耐崩裂性降低。W扩散层的平均厚度可以通过原料气组成和压力、基体温度和成膜时间进行控制。

[0064] 在上述扩散层中,碳氮化钛的结晶晶界的组成以质量比计,由 $(\text{Ti}_{x_1}, \text{W}_{y_1}, \text{Co}_{z_1})(\text{C}, \text{N})$ (其中, $x_1=0.20\sim0.75$, $y_1=0.2\sim0.6$, $z_1=0.05\sim0.2$, $x_1+y_1+z_1=1$ 。)表示,碳氮化钛晶粒内的组成以质量比计,由 $(\text{Ti}_{x_2}, \text{W}_{y_2}, \text{Co}_{z_2})(\text{C}, \text{N})$ (其中, $x_2=0.55\sim1$, $y_2=0\sim0.3$, $z_2=0\sim0.15$, $x_2+y_2+z_2=1$ 。)表示。若结晶晶界组成和晶粒内组成不满足上述要件,则基体成分的W和Co向碳氮化钛层中的扩散不充分或过剩。扩散不充分时,基体和碳氮化钛层的附着力低,以碳氮化钛层从基体的剥离位置为起点的崩裂增加,耐崩裂性降低。另外扩散过剩时,基体脆化而韧性降低,碳氮化钛层的耐崩裂性降低。

[0065] 通过满足所述结晶晶界组成,能够抑制主要通过所述结晶晶界而扩散到碳氮化钛层内的W和Co量。另外,若W和Co过剩地扩散所述晶粒内,则所述碳氮化钛层的膜硬度降低,主要通过所述结晶晶界扩散到所述碳氮化钛层中的W和Co,在所述碳氮化钛层的膜生长方向扩散超过200nm,耐崩裂性降低。所述的结晶晶界和晶粒内的W和Co的扩散距离的特定范围可以通过原料气组成、成膜时的基体温度、成膜时的原料气的压力和成膜时间加以控制。

[0066] [2]第二硬质皮膜被覆工具

[0067] (A)碳氮化钛层的第二层

[0068] 在第二硬质皮膜被覆工具中,以第一硬质皮膜被覆工具的碳氮化钛层作为第一层,紧邻其上作为第二层而具有碳氮化钛层。第二层具有含有76~85质量%的钛、10~14质量%的碳和5~10质量%的氮的组成($\text{Ti}+\text{C}+\text{N}=100$ 质量%),具有柱状结晶组织。与第一层同样,第二层的组成也通过EPMA、EDS和AES测定。

[0069] 若第二层的碳浓度低于10质量%,则硬度和耐磨损性不充分。若第二层的碳浓度高于14质量%,则碳氮化钛层中产生缺陷和单体碳增加,耐崩裂性差这样的问题。第二层的碳浓度优选为比第一层的碳浓度低0.1质量%以上。由于第二层一方比第一层的碳浓度低,所以与形成于第二层之上的上层的附着性变高,耐崩裂性提高。为了使第二层的碳浓度比第一层的碳浓度低0.1质量%以上,第二层用的原料气不含 C_2H_6 气,而是由 TiCl_4 气、 N_2 气、 CH_3CN 气和 H_2 气构成。

[0070] 第二层的氮浓度优选为5~10质量%。若氮浓度低于5质量%,则第二层的韧性不

充分,若高于10质量%,则第二层的耐磨损性降低。第二层的碳浓度C对于碳浓度C和氮浓度N的合计(C+N)的原子比:C/(C+N)优选为0.50~0.60。若C/(C+N)的比低于0.50或高于0.60,则耐磨损性和耐崩裂性有劣化的倾向。

[0071] 优选第二层与第一层连续地形成。连续形成时,柱状结晶微细,因此具有高硬度和耐磨损性。第二层中的柱状晶粒的平均横截面直径优选为0.01~0.5 μm 。平均横截面直径低于0.01 μm 的晶粒在工业上生产困难,高于0.5 μm 时,硬度大幅降低。

[0072] 第二层的平均厚度优选为0.5~4 μm 。平均厚度低于0.5 μm 时,韧性降低而造成短寿命,高于4 μm 时,耐崩裂性大幅降低。

[0073] 通过纳米压痕(压入)法测定的第二层的硬度优选为29~38GPa,更优选为31~36GPa。第二层的硬度低于29GPa时,耐磨损性低,高于38GPa时,第二层中的碳浓度过高而脆化,耐崩裂性降低。

[0074] (C)上层

[0075] 在第一层或第二层之上,作为上层,优选形成(a)以从Ti、Cr、Al、Si、V、B和Zr所构成的组中选择的至少一种金属元素,以及从C、N和O所构成的组中选择的至少一种非金属元素为必须的单层或多层的硬质皮膜,或(b)Al和/或Cr的氧化物层。(b)的情况下,优选在第二层和氧化物层之间设有结合层。以下,将(a)的上层称为第一上层,将(b)的上层称为第二上层。

[0076] (1)第一上层

[0077] 第一上层优选以Ti和C以及N和/或O作为必须元素,以从Al、Cr、Si、V、B和Zr所构成的组中选择的至少一种元素作为任意元素,具有与第一层或第二层相同的以面心立方(fcc)结构为主结构的结晶结构。作为第一上层的具体例,可列举TiC、CrC、SiC、VC、ZrC、TiN、AlN、TiBN、Si₃N₄、CrN、VN、ZrN、TiAlN、TiCrN、TiSiN、TiVN、TiZrN、TiCN、TiAlCN、TiCrCN、TiSiCN、TiVCN、TiZrCN、TiBCN、TiCNO、TiAlCNO、TiCrCNO、TiSiCNO、TiZrCNO、TiVCNO、TiCO、TiAlCO、TiCrCO、TiSiCO、TiVCO、TiZrCO、TiB₂等。

[0078] (2)第二上层

[0079] (a)结合层

[0080] 通过化学气相沉积法形成于第二层之上的结合层,是以从Ti、Al、B和Zr所构成的组中选择至少一种金属元素,以及从C、N和O的构成的组中选择的至少一种非金属元素为必须的单层或多层的硬质皮膜。该结合层为了使第一层或第二层与Al和/或Cr的氧化物层牢固接合而形成。为了发挥高附着力,优选结合层为多层结构,即,由具有与第一层或第二层为相同的结晶结构的Ti(CN)层、和与所述氧化物层的附着力高的Ti(CNO)层、Ti(CO)层、(TiAl)(CNO)层或(TiB)(CNO)层构成。

[0081] (b)Al和/或Cr的氧化物层

[0082] 紧邻结合层之上,通过化学气相沉积法形成Al和/或Cr的氧化物层。这种情况下,Al和/或Cr的氧化物层(氧化铝层、氧化铬层或氧化铝·铬层),也可以根据需要,以Zr和Ti之中的至少一种元素置换Ar、Cr或两者的合计的含量之中的10原子%以下。所述氧化物层优选以 α 型为主结构,更优选 α 型的单一结构(如图13(a)所示只观察到 α 型的X射线衍射图案。)。为了充分地发挥耐热性和抗氧化性,所述氧化物层的平均厚度优选为0.5~8 μm ,更优选为1~6 μm ,最优选为2~4 μm 。平均厚度低于0.5 μm 时,氧化物层为短寿命,高于8 μm 时,附着

力大幅降低。

[0083] [3]制造方法

[0084] 第一和第二硬质皮膜被覆,通过使用了热化学气相沉积装置或等离子体辅助化学气相沉积装置(也仅称为“CVD炉”。)的化学气相沉积法形成。以下,以热化学气相沉积法的情况为例说明本发明的方法,但本发明当然不限于此,也能够应用其他的化学气相沉积法。

[0085] (A)第一硬质皮膜被覆工具的制造方法

[0086] 在放置有由WC基超硬合金构成的基体的CVD炉内流通 H_2 气、 N_2 气和/或Ar气,升温至 $800\sim 880^{\circ}C$ 的基体温度后,在CVD炉内流通包含 $TiCl_4$ 气、 N_2 气、 CH_3CN 气、 C_2H_6 气和 H_2 气的原料气,形成碳氮化钛层。

[0087] (1)原料气

[0088] 如图1中示意表示的那样,原料气中, C_2H_6 气的浓度比 CH_3CN 气的浓度高。通过使 C_2H_6 气量和/或 CH_3CN 气量呈倾斜状或阶梯状增加,也可以最终使 C_2H_6 气的浓度变得比 CH_3CN 气的浓度高。原料气的具体的组成优选为 $TiCl_4$ 气、 N_2 气、 CH_3CN 气、 C_2H_6 气和 H_2 气的合计为100体积%,由1~3体积%的 $TiCl_4$ 气、5~30体积%的 N_2 气、0.1~1.5体积%的 CH_3CN 气、0.5~2.5体积%的 C_2H_6 气和余量 H_2 气构成。原料气也可以按照低于 C_2H_6 气的50体积%的比例含有 CH_4 气。 CH_4 气相对于 C_2H_6 气的比例越低,所得到的碳氮化钛层的硬度和耐磨损性有越高的倾向。因此, CH_4 气相对于 C_2H_6 气的比例优选为30体积%以下,更优选为20体积%以下,最优选实质上为0体积%。

[0089] 若 $TiCl_4$ 气低于1体积%,则无法形成均匀的碳氮化钛层,缺陷增加且耐崩裂性降低。另一方面,若 $TiCl_4$ 气高于3体积%,则基体与原料气过剩地反应,在与基体之间形成脆化层,耐崩裂性降低。

[0090] 若 N_2 气低于5体积%,则基体与原料气过剩地反应,在与基体之间形成脆化层,因此耐崩裂性降低。另一方面,若 N_2 气高于30体积%,则多出那部分反应成分稀薄,得不到均匀的碳氮化钛层,缺陷增加且耐崩裂性降低。

[0091] 若 CH_3CN 气低于0.1体积%,则反应速度慢,碳氮化钛层的形成花费时间,在基体形成脆化层,因此耐崩裂性降低。另一方面,若 CH_3CN 气高于1.5体积%,则生长速度快,晶粒直径粗大化,耐崩裂性降低。

[0092] 若 C_2H_6 气低于0.5体积%,则碳氮化钛层的碳浓度不充分,硬度降低,耐磨损性差。另一方面,若 C_2H_6 气高于2.5体积%,则基体和原料气过剩地反应,在与基体之间形成脆化层,耐崩裂性降低。

[0093] (2)成膜条件

[0094] 成膜时的基体温度是 $800\sim 880^{\circ}C$,优选为 $810\sim 870^{\circ}C$,更优选为 $820\sim 860^{\circ}C$ 。基体温度低于 $800^{\circ}C$ 时,原料气中的氯过剩残留在碳氮化钛层中,耐磨损性降低。另一方面,若基体温度高于 $880^{\circ}C$,则基体与原料气过剩反应,在与基体之间形成脆化层,耐崩裂性降低。在保持设置于CVD炉中的基体的支架内埋入有热电偶,基体温度由该热电偶测定。

[0095] 原料气的压力优选为5~10kPa。若原料气的压力低于5kPa,则不能获得与基体的附着力高的碳氮化钛层。另一方面,若原料气的压力高于10kPa,则碳氮化钛层的晶粒直径粗大化,耐磨损性降低。

[0096] (B)第二硬质皮膜被覆工具的制造方法

[0097] (1)碳氮化钛层的第二层的形成

[0098] (a)原料气

[0099] 优选将与第一硬质皮膜被覆工具的碳氮化钛层相同的碳氮化钛层作为第一层,将供给到CVD炉中的原料气切换到第二层用的原料气,连续性地形成第二层。由此,能够得到微细的柱状结晶连续生长,第一层与第二层的附着力高的碳氮化钛层。如图2所示,第二层的原料气由 TiCl_4 气、 N_2 气、 CH_3CN 气和 H_2 气构成,不含 C_2H_6 气。其结果是,第二层的碳浓度能够比第一层的碳浓度低0.1质量%以上,第二层与第一层的附着力高。另外,通过使第二层与第一层连续地形成,能够抑制柱状晶粒的粗大化,能够维持高硬度和高耐磨损性。因为与碳氮化钛层的第一层比较,第二层的碳浓度低,所以能够使其与作为紧邻的上层的第一上层的附着力提高。

[0100] 第二层的原料气的具体的组成是将 TiCl_4 气、 N_2 气、 CH_3CN 气和 H_2 气的合计作为100体积%,优选由1~3体积%的 TiCl_4 气、5~30体积%的 N_2 气、0.3~2体积%的 CH_3CN 气、和余量 H_2 气构成。若 TiCl_4 气低于1体积%,则成膜速度慢,碳氮化钛层中缺陷增加,耐崩裂性降低。另一方面,若 TiCl_4 气高于3体积%,则柱状结晶粗大化,耐崩裂性降低。

[0101] 若 N_2 气低于5体积%,则碳氮化钛层的氮浓度过低,缺陷增加,耐崩裂性降低。另一方面,若 N_2 气高于30体积%,则得不到均匀的碳氮化钛层。

[0102] 若 CH_3CN 气低于0.3体积%,则不仅成膜速度过慢,而且得不到均匀的碳氮化钛层。另一方面,若 CH_3CN 气高于2体积%,则柱状晶粒粗大化,耐磨损性降低。

[0103] (b)成膜条件

[0104] 第二层的成膜时的基体温度优选为800~880℃,更优选为810~870℃,最优选为820~860℃。基体温度低于800℃时,成膜速度过慢,原料气中的氯残留在第二层中,耐磨损性降低。另一方面,若成膜温度高于880℃,则基体与原料气过剩地反应,晶粒粗大化,耐磨损性降低。

[0105] 第二层的成膜时的原料气的压力优选为5~10kPa。若原料气的压力低于5kPa,则得不到均匀的碳氮化钛层。另一方面,若原料气的压力高于10kPa,则晶粒粗大化,耐磨损性降低。

[0106] (2)第一上层的形成

[0107] 与第二层的附着力高的(在第一层上直接形成第一上层时,与第一层的附着力高的)第一上层,可以由公知的化学气相沉积法形成。成膜温度以700~1150℃为宜。用于形成第一上层的原料气的例子如下述。

[0108] 1. TiC膜 TiCl_4 气、 CH_4 气和 H_2 气。

[0109] 2. CrC膜 CrCl_3 气、 CH_4 气和 H_2 气。

[0110] 3. SiC膜 SiCl_4 气、 CH_4 气和 H_2 气。

[0111] 4. VC膜 VCl_3 气、 CH_4 气和 H_2 气。

[0112] 5. ZrC膜 ZrCl_4 气、 CH_4 气和 H_2 气。

[0113] 6. TiN膜 TiCl_4 气、 N_2 气和 H_2 气。

[0114] 7. AlN膜 AlCl_3 气、 NH_3 气和 H_2 气。

[0115] 8. CrN膜 CrCl_3 气、 NH_3 气和 H_2 气。

- [0116] 9. Si_3N_4 膜 SiCl_4 气、 NH_4 气和 H_2 气。
- [0117] 10. VN膜 VCl_3 气、 NH_4 气和 H_2 气。
- [0118] 11. ZrN膜 ZrCl_4 气、 N_2 气和 H_2 气。
- [0119] 12. Ti(CN)膜 TiCl_4 气、 CH_4 气、 N_2 气和 H_2 气,或 TiCl_4 气、 CH_3CN 气、 H_2 气和 H_2 气。
- [0120] 13. (TiAl)N膜 TiCl_4 气、 AlCl_3 气、 N_2 气和 NH_3 气。
- [0121] 14. (TiSi)N膜 TiCl_4 气、 SiCl_4 气、 N_2 气和 NH_3 气。
- [0122] 15. (TiB)N膜 TiCl_4 气、 N_2 气和 BCl_3 气。
- [0123] 16. TiZr(CN)膜 TiCl_4 气、 ZrCl_4 气、 N_2 气、 CH_4 气和 H_2 气,或 TiCl_4 气、 ZrCl_4 气、 N_2 气、 CH_3CN 气和 H_2 气。
- [0124] 17. TiAl(CN)膜 TiCl_4 气、 AlCl_3 气、 N_2 气、 CH_4 气、 NH_3 气和 H_2 气,或 TiCl_4 气、 AlCl_3 气、 N_2 气、 CH_3CN 气和 H_2 气。
- [0125] 18. TiSi(CN)膜 TiCl_4 气、 SiCl_4 气、 N_2 气、 CH_4 气、 NH_3 气和 H_2 气,或 TiCl_4 气、 SiCl_4 气、 N_2 气、 CH_3CN 气和 H_2 气。
- [0126] 18. TiCr(CN)膜 TiCl_4 气、 CrCl_3 气、 N_2 气、 CH_4 气、 NH_3 气和 H_2 气,或 TiCl_4 气、 CrCl_3 气、 N_2 气、 CH_3CN 气和 H_2 气。
- [0127] 19. TiV(CN)膜 TiCl_4 气、 VCl_3 气、 N_2 气、 CH_4 气、 NH_3 气和 H_2 气,或 TiCl_4 气、 VCl_3 气、 N_2 气、 CH_3CN 气和 H_2 气。
- [0128] 20. TiZr(CN)膜 TiCl_4 气、 ZrCl_3 气、 N_2 气、 CH_4 气、 NH_3 气和 H_2 气,或 TiCl_4 气、 ZrCl_4 气、 N_2 气、 CH_3CN 气和 H_2 气。
- [0129] 21. Ti(CNO)膜 TiCl_4 气、 N_2 气、 CH_4 气、 CO 气和 H_2 气,或 TiCl_4 气、 N_2 气、 CH_3CN 气、 CO 气和 H_2 气。
- [0130] 22. TiAl(CNO)膜 TiCl_4 气、 AlCl_3 气、 N_2 气、 CH_4 气、 CO 气和 H_2 气,或 TiCl_4 气、 AlCl_3 气、 N_2 气、 CH_3CN 气、 CO 气和 H_2 气。
- [0131] 23. Ti(CO)膜 TiCl_4 气、 N_2 气、 CH_4 气、 CO 气、 CO_2 气和 H_2 气。
- [0132] 24. TiB₂膜 TiCl_4 气、 BCl_3 气、 H_2 气。
- [0133] (3)第二上层(结合层+Al和/或Cr的氧化物层)的形成
- [0134] (a)结合层的形成
- [0135] 为了提高第二层与上述氧化物层的附着力,作为双层的接合层而形成结合层。结合层优选为多层皮膜,其至少具有与第二层的附着力高的层、和与上述氧化物层的附着力高的层。任意的层均能够由公知的化学气相沉积法形成。结合层的成膜温度为950~1050℃,例如以大约1000℃为宜。
- [0136] 作为与第二层的附着性高的结合层,可列举Ti(CN)膜、TiN膜或TiC膜等。Ti(CN)膜,例如可以使用包含 TiCl_4 气、 N_2 气、 CH_4 气和余量 H_2 气的原料气形成。TiN膜可以使用包含 TiCl_4 气、 N_2 气和 H_2 气的原料气形成。TiC膜可以使用包含 TiCl_4 气、 CH_4 气和 H_2 气的原料气形成。
- [0137] 作为与上述氧化物层的附着力高的层,可列举Ti(NO)膜、Ti(CO)膜、Ti(CNO)膜、(TiAl)(CNO)膜或(TiB)(CNO)膜等。Ti(NO)膜可以使用包含 TiCl_4 气、 N_2 气、 CO 气、 CO_2 气和 H_2 气的原料气形成。Ti(CO)膜可以使用包含 TiCl_4 气、 CH_4 气、 CO 气、 CO_2 气和 H_2 气的原料气形成。Ti(CNO)膜可以使用包含 TiCl_4 气、 CH_4 气、 N_2 气、 CO 气、 CO_2 气和 H_2 气的原料气形成。(TiAl)

(CNO)膜可以使用包含 TiCl_4 气、 AlCl_3 气、 CH_4 气、 N_2 气、 CO 气、 CO_2 气和 H_2 气的原料气形成。
(TiB)(CNO)膜可以使用包含 TiCl_4 气、 BCl_3 气、 CH_4 气、 N_2 气、 CO 气、 CO_2 气和 H_2 气的原料气形成。

[0138] 与第二层的附着性高的结合层和与上述氧化物层的附着力高的结合层的膜厚,均以 $0.1\sim 2\mu\text{m}$ 为宜,优选为 $0.3\sim 1\mu\text{m}$ 。膜厚低于 $0.1\mu\text{m}$ 时造成短寿命,高于 $2\mu\text{m}$ 时,附着力大幅降低。

[0139] (b)Al和/或Cr的氧化物层的形成

[0140] 氧化铝层能够由公知的化学气相沉积法形成。例如,对于保温在 335°C 下的Al金属片流通 HCl 气和 H_2 气,由此使发生的 AlCl_3 气、 CO_2 气、 H_2S 气、 HCl 气、 H_2 气在保温在 $800\sim 1050^\circ\text{C}$ (例如,约 1000°C)下的CVD炉内流通,通过化学气相沉积法而在结合层上形成氧化铝。氧化铬层和氧化铝·铬层也能够由公知的化学气相沉积法形成。

[0141] (C)硬质皮膜被覆后的刀头处理

[0142] 通过刷光、抛光或喷丸等对于硬质皮膜被覆后的表面进行机械加工,硬质皮膜的表面平滑化,耐崩裂性优异。另外,若喷射材使用氧化铝粒子、氧化锆粒子或二氧化硅粒子等陶瓷粉末,通过湿式或干式的喷丸法对硬质皮膜被覆后的刀头进行处理,则硬质皮膜的表面平滑化,并且硬质皮膜的拉伸残余应力得到释放或减小,耐崩裂性优异,因此优选。喷射压力根据喷射材、硬质皮膜的膜厚适当调整。例如,WC基超硬合金基体上所被覆的硬质皮膜的总厚度为 $8\sim 20\mu\text{m}$ 时,优选使用平均粒径 $30\mu\text{m}$ 的氧化铝粉末,使喷射压力处于 $0.20\sim 0.40\text{MPa}$ 。另外,硬质皮膜的总厚度为 $2\sim 8\mu\text{m}$ 时,优选使喷射压力处于 $0.10\sim 0.20\text{MPa}$ 。

[0143] 通过以下的实施例更详细地说明本发明,但本发明当然不受其限定。在以下的实施例和比较例中,流量($\text{ml}/\text{分}$)为1个大气压和 25°C 下每分钟的 ml 。还有,实施例和比较例以刀片为例,具体地说明第一和第二硬质皮膜被覆工具,但本发明的硬质皮膜被覆工具当然不限定为刀片,例如整体刀具也在范围内。

[0144] 实施例1

[0145] (1)作为第一硬质皮膜被覆工具的被覆有碳氮化钛层的单层的车削用刀片的制作

[0146] 对于图3(a)所示的WC基超硬合金(具有由Co 5.2质量%、Cr 0.4质量%、WC 94.4质量%、和不可避免的杂质构成的组成。)制的车削用刀片基体(DNMG150408)1,和图3(b)所示的WC基超硬合金(具有由Co 7.5质量%、TaC 3.2质量%、TiC 1.7质量%、TiN 0.3质量%、ZrC 0.3质量%、WC 87.0质量%、和不可避免的杂质构成的组成。)制的物性评价用刀片基体(SEE42TN-G9)2,分别进行珩磨处理。

[0147] 将两个刀片基体(DNMG150408和SEE42TN-G9)1、2放置在CVD炉内,一边流通 H_2 气,一边使CVD炉内的基体温度上升至 850°C 。其后,在基体温度 850°C ,使组成为包含81.7体积%的 H_2 气、15.0体积%的 N_2 气、1.5体积%的 TiCl_4 气、0.5体积%的 CH_3CN 气、和1.3体积%的 C_2H_6 气的原料气,以 $6,700\text{ml}/\text{分}$ 的流量在CVD炉流动,以所述原料气的压力为 8kPa 的条件,紧邻两个刀片基体之上,通过化学气相沉积法形成平均厚度 $3.0\mu\text{m}$ 的碳氮化钛层。对于两个刀片的碳氮化钛层的整个面,利用作为喷射材而含有平均粒径 $30\mu\text{m}$ 的氧化铝粉末的浆料,以喷射压力 0.10MPa 的条件进行湿喷丸处理,得到硬质皮膜被覆工具(车削用刀片和物性评价用刀片)。

[0148] (2)膜厚的测定

[0149] 碳氮化钛层的平均厚度通过如下方式求得,对于皮膜面以 5° 的角度倾斜研磨,对

于如此得到的研磨面使用村上腐蚀剂进行蚀刻,以1,000倍的光学显微镜观察蚀刻面的任意的5处,据此测定各层的膜厚并进行平均。

[0150] (3)结晶结构的测定

[0151] 为了鉴定碳氮化钛层的结晶结构,利用X射线衍射装置(PANalytical社制的EMPYREAN),以管电压45kV和管电流40mA,将CuK α_1 线(波长 λ 为0.15405nm。)照射到形成于所述物性评价用刀片(SEE42TN-G9)的前倾面的碳氮化钛层的表面。图4(a)表示 2θ 在 $9\sim 145^\circ$ 的范围的X射线衍射图案。图4(b)是在图4(a)中放大 2θ 为 $121.0\sim 125.0^\circ$ 的范围的X射线衍射图案,在 123.0° 附近观察到碳氮化钛的(422)面的衍射峰。图4(a)中,与基体的WC的衍射峰一起也观察到碳氮化钛层的Ti(CN)的衍射峰。

[0152] (4)碳氮化钛层的结晶组织的观察和柱状晶粒的平均横截面直径的测定

[0153] 使用倍率10,000倍的扫描型电子显微镜(SEM,株式会社日立制作所制S-4200),观察所述物性评价用铣削刀片(SEE42TN-G9)的进行了珩磨处理的刃口部的碳氮化钛层的断裂面。其结果如图5所示,确认到碳氮化钛层具有柱状结晶组织。由图5可知,实施例1的碳氮化钛层由非常微细的晶粒构成。由图5求得的碳氮化钛晶粒的平均横截面直径 d 为 $0.09\mu\text{m}$ 。

[0154] (5)组成的测定

[0155] 碳氮化钛层中的Ti、C和N的含量,是利用电子探针显微分析装置(EPMA,日本电子株式会社制JXA-8500F),以加速电压10kV、照射电流 $0.05\mu\text{A}$,和射束直径 $0.5\mu\text{m}$ 的条件进行测定。薄的下层、紧邻的上层的组成,使用场致发射型透射电子显微镜(TEM,日本电子株式会社制JEM-2010F)所搭载的能量色散型X射线光谱仪(EDS,NORAN社制,UTW型Si(Li)半导体检测器,射束直径约1nm),和扫描型俄歇电子能谱装置(PHI制SMART200型,加速电压10kV、试料电流10nA,电子探针直径 $0.1\mu\text{m}$ 以下)进行分析。基于EPMA、EDS和俄歇电子能谱法(AES)进行的组成分析,分别在各任意5处的膜厚方向中心位置进行,求得平均值。

[0156] 对于碳氮化钛层的结晶晶界和晶粒内的组成,使用TEM所搭载的EDS(射束直径 0.2nm)进行分析。结晶晶界的金属成分的质量比为 $x_1=0.47$ 、 $y_1=0.43$ 及 $z_1=0.10$,晶粒内的金属成分的质量比为 $x_2=0.86$ 、 $y_2=0.11$ 及 $z_2=0.03$ 。结果显示在表1中。

[0157] (6)W扩散层的平均厚度的测定

[0158] 为了测定碳氮化钛层中的W扩散层的平均厚度,从硬质皮膜被覆工具上切断试料,对于切断片进行研磨后,进行表面缺陷清理(dimpling)和Ar离子铣削而作为截面组织观察用的试料。对于该试料,以加速电压120kV观察暗场STEM像。结果显示在图6(a)中。

[0159] 如图6(a)所示,主要沿着碳氮化钛晶粒的结晶晶界扩散的基体成分的W,在暗场STEM像中呈白色线状分布。为了清楚地表示W的扩散状态,求得STEM像的任意的晶内区域的平均强度和标准偏差 σ ,进行了各像素强度-平均强度- 3σ 的图像处理的结果显示在图7中。在如此求得的W的扩散的晶界,如图6(b)示意性的显示,连接W的扩散区域的前端部(在进行了图像处理的暗场STEM像上为白线的前端部)的包络线和基体之间的区域为W扩散层。各视野的W扩散层的平均厚度可以通过用W扩散层的面积 S 除以W扩散层的长度 L 而求得。因此,针对任意的3个视野求得 S/L ,将其平均而求得W扩散层的平均厚度。其结果是,W扩散层的平均厚度为68nm。

[0160] (7)硬度的测定

[0161] 使用以Si单晶为标准试料的超微小压痕硬度试验机(株式会社ELIONIX制ENT-

1100),通过纳米压痕(压入)法,在厚度方向的中心位置测定碳氮化钛层的硬度5次并进行平均。测定条件为,最大负荷:4900mN、负荷速度:49mN/秒及保持时间:1秒。结果显示在表1中。

[0162] (8)性能评价

[0163] 使用被覆有碳氮化钛层的车削用刀片,以作为难切削材的因科内尔镍铬铁耐热耐蚀合金718(具有的组成含有52.5质量%的Ni、19.0质量%的Cr、18.5质量%的Fe、5.0质量%的(Nb+Ta)、3.0质量%的Mo、0.8质量%的Ti、0.5质量%的Al和0.04质量%的C。)为被切削材,以下述旋削条件评价碳氮化钛层有无剥离和工具寿命。碳氮化钛层的后刀面磨损宽度、有无崩裂,通过用倍率100倍的光学显微镜进行观察来评价。工具寿命是在后刀面的最大磨损宽度大于0.350mm时或发生了崩裂时的加工时间。结果显示在表2中。

[0164] 被切削材:因科内尔镍铬铁耐热耐蚀合金718

[0165] 加工方法:连续旋削

[0166] 刀片形状:DNMG150408

[0167] 切削速度:40m/分钟

[0168] 进给速度:0.20mm/rev.

[0169] 进刀量:0.8mm

[0170] 使用水溶性切削油

[0171] 实施例2~21

[0172] 将第一层的成膜条件如表1所示这样进行变更,除此以外,均与实施例1同样地制作硬质皮膜被覆刀片,评价物性和性能。实施例4的硬质皮膜被覆刀片的W扩散层显示在图8中。图中,4表示晶粒,5表示扩散到结晶晶界的W。

[0173] 比较例1~8

[0174] 在比较例1~3中,将直接被覆于WC基超硬合金基体的TiCN层的成膜条件变更为表3所述的条件,除此以外,与实施例1同样地制作硬质皮膜被覆刀片,与实施例1同样地评价物性和性能。在比较例4~8中,将直接被覆于WC基超硬合金基体的TiN层、TiC层和TiCN层的成膜条件变更为表5和表6所述的条件,除此以外,与实施例1同样地制作硬质皮膜被覆刀片,与实施例1同样地评价物性和性能。

[0175] 在比较例1中,在紧邻与实施例1相同的基体之上,使用含有C₂H₆气但不含CH₃CN气的原料气,形成单层的碳氮化钛层。在比较例2中,在紧邻与实施例1相同的基体之上,使用含有CH₃CN气但不含C₂H₆气的原料气,形成单层的碳氮化钛层。在比较例3中,在紧邻与实施例1相同的基体之上,与日本特开2008-87150号的表1中的发明品1和2同样,形成单层的碳氮化钛层。在比较例4中,在紧邻与实施例1相同的基体之上,日本特开平9-262705号的表3中,与本发明被覆切削工具1同样地形成氮化钛层和碳氮化钛层。在比较例5中,在紧邻与实施例1相同的基体之上,与日本特开2008-87150号的表1中的发明品1和2同样,形成氮化钛层和碳氮化钛层。在比较例6中,在紧邻与实施例1相同的基体之上,与日本专利第3503658号同样,形成碳化钛层和碳氮化钛层。在比较例7中,在紧邻与实施例1相同的基体之上,与日本专利第4720283号的表6中的本发明被覆金属陶瓷工具3同样,形成TiCN层和TiCN种薄膜i。在比较例8中,在紧邻与实施例1相同的基体之上,形成日本专利第4534790号的表5中的现有TiCN层,紧邻其上形成日本专利第4534790号的表4中的改性TiCN层(g)。

[0176] 比较例5的氮化钛层的W扩散层显示在图9中。向氮化钛层内的W扩散层的平均厚度为1255nm。

[0177] 关于实施例1~21,第一层(碳氮化钛层)的成膜条件和物性(组成、组织、膜厚、平均横截面直径d、硬度、和(422)面的2 θ 峰位置)显示在表1中,切削评价结果显示于表2中。

[0178] 关于比较例1~3,基体紧邻的上层(TiCN层)的成膜条件和物性(组成、组织、膜厚、平均横截面直径d、硬度、和(422)面的2 θ 峰位置)显示在表3中,切削评价结果显示在表4中。关于比较例4~8,第一层的成膜条件和第二层的成膜条件和物性(组成、组织、膜厚、平均横截面直径d、硬度、和(422)面的2 θ 峰位置)显示在表5和表6中,切削评价结果显示在表7中。还有,实施例1~21和比较例1~8的各层的组成,在各层的厚度方向中央所对应的位置进行测定。

[0179] 【表1-1】

[0180]

例 No.	第一层 [TiCN 层] 的成膜条件						
	基体温度 (°C)	原料气压力 (kPa)	原料气的组成 (体积%)				
			H ₂	N ₂	TiCl ₄	CH ₃ CN	C ₂ H ₆
实施例 1	850	8	81.7	15	1.5	0.5	1.3
实施例 2	800	8	81.7	15	1.5	0.5	1.3
实施例 3	820	8	81.7	15	1.5	0.5	1.3
实施例 4	860	8	81.7	15	1.5	0.5	1.3
实施例 5	880	8	81.7	15	1.5	0.5	1.3
实施例 6	850	5	81.7	15	1.5	0.5	1.3
实施例 7	850	10	81.7	15	1.5	0.5	1.3
实施例 8	850	8	91.7	5	1.5	0.5	1.3
实施例 9	850	8	86.7	10	1.5	0.5	1.3
实施例 10	850	8	76.7	20	1.5	0.5	1.3
实施例 11	850	8	66.7	30	1.5	0.5	1.3
实施例 12	850	8	82.2	15	1	0.5	1.3
实施例 13	850	8	81.2	15	2	0.5	1.3
实施例 14	850	8	80.2	15	3	0.5	1.3
实施例 15	850	8	82.1	15	1.5	0.1	1.3
实施例 16	850	8	81.2	15	1.5	1	1.3
实施例 17	850	8	80.7	15	1.5	1.5	1.3
实施例 18	880	8	80.9	15	1.5	0.1	2.5
实施例 19	850	8	82.5	15	1.5	0.5	0.5
实施例 20	850	8	81.0	15	1.5	0.5	2.0
实施例 21	850	8	80.5	15	1.5	0.5	2.5

[0181] 【表1-2】

[0182]

例 No.	第一层 [TiCN 层] 的物性								
	组成 (质量%)				组织	膜厚 (μm)	$d^{(1)}$ (μm)	硬度 (GPa)	(422)面的 2 θ 峰位置
	Ti	C	N	C/(C+N)					
实施例 1	78.4	14.8	6.8	0.69	柱状	3.0	0.09	35	123.4
实施例 2	78.5	14.5	7.0	0.67	柱状	3.0	0.10	34	123.5
实施例 3	78.5	14.6	6.9	0.68	柱状	3.0	0.10	34	123.5
实施例 4	78.3	14.9	6.8	0.69	柱状	3.0	0.13	35	123.4
实施例 5	78.6	15.0	6.4	0.70	柱状	3.0	0.16	32	123.3
实施例 6	78.9	14.2	6.9	0.67	柱状	3.0	0.07	34	123.2
实施例 7	78.7	14.3	7.0	0.67	柱状	3.0	0.22	30	123.3
实施例 8	78.2	15.2	6.6	0.70	柱状	3.0	0.20	31	123.3
实施例 9	78.4	14.8	6.8	0.69	柱状	3.0	0.09	34	123.4
实施例 10	78.5	14.2	7.3	0.66	柱状	3.0	0.12	33	123.2
实施例 11	78.5	14.0	7.5	0.65	柱状	3.0	0.15	34	123.5
实施例 12	78.3	14.3	7.4	0.66	柱状	3.0	0.07	35	123.3
实施例 13	78.7	14.5	6.8	0.68	柱状	3.0	0.10	34	123.4
实施例 14	78.6	14.8	6.6	0.69	柱状	3.0	0.15	33	123.2
实施例 15	77.2	15.8	7.0	0.69	柱状	3.0	0.08	34	123.6
实施例 16	78.2	14.8	7.0	0.68	柱状	3.0	0.12	33	123.1
实施例 17	78.2	14.6	7.2	0.67	柱状	3.0	0.20	31	123.6
实施例 18	77.2	13.8	9.0	0.61	柱状	3.0	0.22	30	123.7
实施例 19	77.0	14.0	9.0	0.61	柱状	3.0	0.21	30	123.6
实施例 20	78.0	15.5	6.5	0.70	柱状	3.0	0.07	36	122.8
实施例 21	78.0	16.0	6.0	0.73	柱状	3.0	0.06	37	122.7

[0183] 注:(1)平均横截面直径。

[0184] 【表1-3】

[0185]

例 No.	W 扩散层的 平均厚度 (nm)	第一层 [TiCN 层] 的结晶组成 (质量比)					
		结晶晶界的金属成分的组成 [Ti _{x1} Wy ₁ Coz ₁]			晶粒内的金属成分的组成 [Ti _{x2} Wy ₂ Coz ₂]		
		x ₁	y ₁	z ₁	x ₂	y ₂	z ₂
实施例 1	68	0.47	0.43	0.10	0.86	0.11	0.03
实施例 2	32	0.67	0.25	0.08	0.93	0.06	0.01
实施例 3	45	0.60	0.31	0.09	0.91	0.08	0.01
实施例 4	85	0.39	0.48	0.13	0.85	0.10	0.05
实施例 5	150	0.28	0.58	0.15	0.66	0.23	0.11
实施例 6	33	0.56	0.35	0.09	0.88	0.10	0.02
实施例 7	182	0.25	0.59	0.16	0.73	0.21	0.06
实施例 8	152	0.31	0.54	0.15	0.76	0.19	0.05
实施例 9	118	0.43	0.46	0.11	0.89	0.08	0.03
实施例 10	52	0.49	0.41	0.10	0.88	0.09	0.03
实施例 11	36	0.71	0.23	0.06	0.98	0.02	0.01
实施例 12	148	0.35	0.50	0.15	0.77	0.17	0.06
实施例 13	54	0.45	0.43	0.12	0.88	0.09	0.03
实施例 14	38	0.56	0.35	0.09	0.94	0.05	0.01
实施例 15	192	0.29	0.57	0.14	0.63	0.25	0.12
实施例 16	54	0.55	0.36	0.09	0.84	0.13	0.03
实施例 17	172	0.37	0.51	0.12	0.68	0.22	0.10
实施例 18	30	0.75	0.20	0.05	1.00	0.00	0.00
实施例 19	35	0.65	0.28	0.07	0.92	0.05	0.01
实施例 20	181	0.31	0.54	0.15	0.63	0.24	0.13
实施例 21	200	0.20	0.60	0.20	0.55	0.30	0.15

[0186] 【表2】

[0187]

例 No.	切削评价	
	崩裂 ⁽¹⁾	寿命 ⁽²⁾ (分钟)
实施例 1	无	40
实施例 2	无	25
实施例 3	无	30
实施例 4	无	30
实施例 5	无	25
实施例 6	无	25
实施例 7	无	15
实施例 8	无	20
实施例 9	无	40
实施例 10	无	40
实施例 11	无	25
实施例 12	无	25
实施例 13	无	40
实施例 14	无	25
实施例 15	无	20
实施例 16	无	40
实施例 17	无	10
实施例 18	无	10
实施例 19	无	10
实施例 20	无	20
实施例 21	无	15

[0188] 注：(1)寿命时有无崩裂。

[0189] (2)工具寿命。

[0190] 【表3-1】

[0191]

例 No.	基体紧邻的上层 [TiCN 层] 的成膜条件						
	基体温度 (°C)	原料气压力 (kPa)	原料气的组成 (体积%)				
			H ₂	N ₂	TiCl ₄	CH ₃ CN	烃气/浓度
比较例 1	850	8	66.0	32.2	0.5	0.0	C ₂ H ₆ /1.3
比较例 2	850	8	83.0	15.0	1.5	0.5	—
比较例 3	880	8	95.0	0.0	1.5	0.3	C ₂ H ₆ /3.2

[0192] 【表3-2】

[0193]

例 No.	基体紧邻的上层 [TiCN 层] 的物性								
	组成 (质量%)				组织	膜厚 (μm)	d ⁽¹⁾ (μm)	硬度 (GPa)	(422)面的 2θ 峰位置
	Ti	C	N	C/(C+N)					
比较例 1	78.5	17.2	4.3	0.80	柱状	3.0	0.08	39	122.5
比较例 2	77.9	12.7	9.4	0.57	柱状	3.0	0.51	26	123.7
比较例 3	77.9	14.5	7.6	0.66	柱状	3.0	0.48	29	122.3

[0194] 注:(1)平均横截面直径。

[0195] 【表3-3】

[0196]

例 No.	W 扩散层的 平均厚度 (nm)	基体紧邻的上层 [TiCN 层] 的结晶组成 (质量比)					
		结晶晶界的金属成分的组成 [Ti _{x1} Wy ₁ Coz ₁]			晶粒内的金属成分的组成 [Ti _{x2} Wy ₂ Coz ₂]		
		x ₁	y ₁	z ₁	x ₂	y ₂	z ₂
比较例 1	1862	0.17	0.61	0.22	0.52	0.32	0.16
比较例 2	5	0.93	0.05	0.02	1.00	0.00	0.00
比较例 3	1120	0.13	0.62	0.25	0.53	0.31	0.16

[0197] 【表4】

例 No.	切削评价	
	崩裂 ⁽¹⁾	寿命 ⁽²⁾ (分钟)
比较例 1	有	3
比较例 2	无	5 (剥离)
比较例 3	有	5

[0199] 注:(1)寿命时有无崩裂。

[0200] (2)工具寿命。

[0201] 【表5-1】

[0202]

例 No.	基体紧邻的上层 [TiN 层、TiC 层、TiCN 层] 的成膜条件							
	膜种类	基体温度 (°C)	原料气的压力 (kPa)	原料气的组成 (体积%)				
				H ₂	N ₂	TiCl ₄	CH ₃ CN	CH ₄
比较例 4	TiN	920	6.7	73.0	25.0	2.0	—	—
比较例 5	TiN	880	40	48.8	48.8	2.4	—	—
比较例 6	TiC	1030	13.3	93.0	—	2.0	5.0	—
比较例 7	TiCN	850	12	74.8	20.0	4.2	—	1.0
比较例 8	TiCN	850	15	74.8	20.0	4.2	—	1.0

[0203] 【表5-2】

[0204]

例 No.	基体紧邻的上层 [TiN 层、TiC 层、TiCN 层] 的物性							
	组成 (质量%)				组织	膜厚 (μm)	d ⁽¹⁾ (μm)	硬度 (GPa)
	Ti	C	N	C/(C+N)				
比较例 4	78.0	—	22.0	—	粒状	1.1	0.25	23
比较例 5	77.0	—	23.0	—	粒状	1.0	0.26	23
比较例 6	79.0	21.0	—	—	粒状	1.0	0.27	36
比较例 7	78.6	12.6	8.8	0.59	柱状	1.0	0.33	26
比较例 8	78.5	12.5	9.0	0.58	粒状	1.0	0.34	26

[0205] 注:(1)平均横截面直径。

[0206] 【表5-3】

[0207]

例 No.	W 扩散层的平均厚度 (nm)	基体紧邻的上层 [TiN 层、TiC 层、TiCN 层] 的结晶组成 (质量比)					
		结晶晶界的金属成分的组成 [Ti _{x1} Wy ₁ Coz ₁]			晶粒内的金属成分的组成 [Ti _{x2} Wy ₂ Coz ₂]		
		x ₁	y ₁	z ₁	x ₂	y ₂	z ₂
		x ₁	y ₁	z ₁	x ₂	y ₂	z ₂
比较例 4	1452	0.38	0.38	0.24	0.77	0.15	0.08
比较例 5	1255	0.27	0.48	0.25	0.72	0.19	0.09
比较例 6	2181	0.12	0.53	0.35	0.66	0.22	0.12
比较例 7	10	0.86	0.11	0.03	1.00	0.00	0.00
比较例 8	9	0.86	0.12	0.02	1.00	0.00	0.00

[0208] 【表6-1】

[0209]

例 No.	第二层 [TiCN 层] 的成膜条件						
	基体温度 (°C)	原料气压力 (kPa)	原料气的组成 (体积%)				
			H ₂	N ₂	TiCl ₄	CH ₃ CN	烃气 /浓度
比较例 4	910	6.7	77.4	20.0	2.0	0.6	—
比较例 5	880	8.0	95.0	0.0	1.5	0.3	C ₂ H ₆ /3.2
比较例 6	1030	13.3	73.0	20.0	2.0	—	CH ₄ /5.0
比较例 7	770	12	64.6	30.0	0.36	—	C ₂ H ₆ /5.0
比较例 8	730	40	76.2	20.0	0.80	0.8	C ₂ H ₄ /2.2

[0210] 【表6-2】

[0211]

例 No.	第二层 [TiCN 层] 的物性								
	组成 (质量%)				组织	膜厚 (μm)	d ⁽¹⁾ (μm)	硬度 (kPa)	(422)面的 2θ 峰位置
	Ti	C	N	C/(C+N)					
比较例 4	79.9	12.2	7.9	0.61	柱状	1.9	0.53	28	123.5
比较例 5	78.4	14.8	6.8	0.69	柱状	2.0	0.48	29	122.4
比较例 6	78.6	11.2	10.2	0.52	柱状	2.0	0.85	26	123.8
比较例 7	77.6	17.2	5.2	0.77	柱状	2.5	0.34	29	122.1
比较例 8	77.4	16.8	5.8	0.74	柱状	2.0	0.35	29	122.3

[0212] 【表7】

[0213]

例 No.	切削评价	
	崩裂 ⁽¹⁾	寿命 ⁽²⁾ (分钟)
比较例 4	有	5
比较例 5	有	5
比较例 6	有	3
比较例 7	无	5(剥离)
比较例 8	无	3(剥离)

[0214] 注:(1)寿命时有无崩裂。

[0215] (2)工具寿命。

[0216] 在难切削材(因科内尔镍铬铁耐热耐蚀合金718)的旋削加工中,实施例1~21的硬质皮膜被覆刀片的工具寿命均为10分钟以上,长达比较例1~8的工具寿命的2倍以上,由此

可知是前所未有的高性能刀片。这是由于,实施例1~21的硬质皮膜被覆刀片的W扩散层的平均厚度处于30~200nm的范围内,因此与基体的附着性高,并且基体的脆化少,耐崩裂性优异,此外第一层的膜硬度高,耐磨损性优异。

[0217] 相对于此,在具有单层的碳氮化钛层的比较例1和比较例3中,因为W扩散层的平均厚度为1,000nm以上,所以在旋削加工中,被切削材向工具刃部反复熔敷、脱离时,工具的基体的一部分与皮膜剥离而发生崩裂,工具寿命短。另外,在具有单层的碳氮化钛层的比较例2的硬质皮膜被覆刀片中,未观察到基体成分W的扩散,基体和碳氮化钛层的附着性差,发生剥离而工具寿命短。比较例4~6的硬质皮膜被覆刀片,也是W扩散层的平均厚度在1,000nm以上,被切削材在工具刃部反复熔敷、脱离时,基体的一部分与硬质皮膜的剥离导致崩裂发生,工具寿命短。比较例7和8的硬质皮膜被覆刀片的W扩散层的平均厚度低于30nm,附着性差的硬质皮膜剥离,工具寿命短。图10(a)表示实施例1的刀片达到寿命时的刀头,图10(b)表示比较例4的刀片达到寿命时的刀头。比较例4的刀片的刀头严重崩裂,寿命短,而实施例1的刀片的刀头未发生严重崩裂,为长寿命,耐崩裂性优异。

[0218] 实施例22~26

[0219] 第一层的平均厚度

[0220] 在与实施例1相同的基体上,只适宜变更成膜时间而直接将第一层的膜厚形成为1.0~8.0 μm ,除此以外,均与实施例1同样地制作硬质皮膜被覆刀片。对于这些刀片,与实施例1同样地测定物性并显示在表8中,切削评价结果显示在表9中。

[0221] 【表8-1】

[0222]

例 No.	第一层 [TiCN 层] 的物性								
	组成 (质量%)				组织	膜厚 (μm)	$d^{(1)}$ (μm)	硬度 (GPa)	(422)面的 2 θ 峰位置
	Ti	C	N	C/(C+N)					
实施例 1	78.4	14.8	6.8	0.69	柱状	3.0	0.09	35	123.4
实施例 22	78.4	14.9	6.7	0.69	柱状	1.0	0.07	35	123.4
实施例 23	78.2	14.9	6.9	0.68	柱状	2.0	0.08	36	123.4
实施例 24	78.3	14.6	7.1	0.67	柱状	4.0	0.11	35	123.5
实施例 25	78.3	14.5	7.2	0.67	柱状	6.0	0.12	34	123.5
实施例 26	78.2	14.6	7.2	0.67	柱状	8.0	0.12	34	123.5

[0223] 注:(1)平均横截面直径。

[0224] 【表8-2】

[0225]

例 No.	W 扩散层的 平均厚度 (nm)	第一层 [TiCN 层] 的结晶组成 (质量比)					
		结晶晶界的金属成分的组成 [Ti _{x1} Wy ₁ Coz ₁]			晶粒内的金属成分的组成 [Ti _{x2} Wy ₂ Coz ₂]		
		x ₁	y ₁	z ₁	x ₂	y ₂	z ₂
实施例 1	68	0.47	0.43	0.10	0.86	0.11	0.03
实施例 22	32	0.74	0.21	0.05	1.00	0.00	0.00
实施例 23	55	0.56	0.35	0.09	0.95	0.04	0.01
实施例 24	90	0.41	0.47	0.12	0.87	0.10	0.03
实施例 25	132	0.39	0.49	0.12	0.80	0.16	0.04
实施例 26	145	0.40	0.48	0.12	0.77	0.18	0.05

[0226] 【表9】

例 No.	切削评价	
	崩裂 ⁽¹⁾	寿命 ⁽²⁾ (分钟)
实施例 1	无	40
实施例 22	无	10
实施例 23	无	25
实施例 24	无	35
实施例 25	有	10
实施例 26	有	10

[0228] 注:(1)寿命时有无崩裂。

[0229] (2)工具寿命

[0230] 实施例22~26的硬质皮膜被覆刀片的工具寿命均为10分钟以上,长达比较例1~8的工具寿命的2倍以上。还有,与实施例22~24相比,实施例25和26由于膜厚厚,所以,虽然切削初期未发生崩裂,但被切削材对工具刀头的熔敷导致刀头的崩裂,造成寿命稍微变短。

[0231] 实施例27

[0232] <第一层+第二层>

[0233] 在紧邻与实施例1相同的基体之上,与实施例1同样地形成第一层。接着,如表10所示这样,连续在基体温度700℃下,将组成为包含83.0体积%的H₂气、15.0体积%的N₂气、1.5体积%的TiCl₄气和0.5体积%的CH₃CN气的原料气,以6,600ml/分的流量在CVD炉内流通,以所述原料气的压力为8kPa条件,制作通过化学气相沉积法而形成有平均厚度1.0μm的第二层(碳氮化钛层)的硬质皮膜被覆刀片。对于该刀片,以实施例1同样的方式测定的第二层的物性显示在表10中,切削评价结果显示在表12中。

[0234] 实施例28和29

[0235] <第一层+第二层>

[0236] 在紧邻与实施例1相同的基体之上,与实施例1同样地形成第一层。接着,如表10所示,在连续地成膜第二层时,使基体温度为850℃(实施例28)和1,000℃(实施例29),除此以外,均与实施例27同样,制作通过化学气相沉积法而形成有平均厚度1.0μm的第二层(碳氮化钛层)的硬质皮膜被覆刀片。对于这些刀片,以实施例1同样的方式测定第二层的物性显示在表10中,切削评价结果显示在表12中。

[0237] 【表10-1】

[0238]

例 No.	第二层 [TiCN 层] 的成膜条件						
	基体温度 (℃)	原料气压力 (kPa)	原料气的组成 (体积%)				
			H ₂	N ₂	TiCl ₄	CH ₃ CN	C ₂ H ₆
实施例 27	800	8	83.0	15.0	1.5	0.5	—
实施例 28	850	8	83.0	15.0	1.5	0.5	—
实施例 29	1000	8	82.0	15.0	1.5	—	CH ₄ :1.5

[0239] 【表10-2】

[0240]

例 No.	第二层 [TiCN 层] 的物性							
	组成 (质量%)				组织	膜厚 (μm)	d ⁽¹⁾ (μm)	硬度 (GPa)
	Ti	C	N	C/(C+N)				
实施例 27	79.4	11.3	9.3	0.55	柱状	1.0	0.10	31
实施例 28	78.4	12.4	9.2	0.57	柱状	1.0	0.12	33
实施例 29	79.0	11.0	10.0	0.52	柱状	1.0	0.22	30

[0241] 注:(1)平均横截面直径。

[0242] 实施例30

[0243] <第一层+第一上层>

[0244] 在紧邻与实施例1相同的基体之上,与实施例1同样形成第一层。接着,如表11所示,在连续地成膜第一上层(TiZrCN层)时,在基体温度850℃下,使组成为包含77.5体积%的H₂气、20.0体积%的N₂气、0.5体积%的TiCl₄气、1.0体积%的CH₃CN气和1.0体积%的ZrCl₄气的原料气,以6,600ml/分的流量在CVD炉内流通,以所述原料气的压力为8kPa的条件,制作通过化学气相沉积法形成有平均厚度1.0μm的第一上层的硬质皮膜被覆刀片。对于此刀片,与实施例1同样测定的物性显示在表11中,性能评价结果显示表12中。

[0245] 实施例31~37

[0246] <第一层+第一上层>

[0247] 在紧邻与实施例1相同的基体之上,与实施例1同样形成第一层。接着,连续以表11所示的基体温度、原料气的组成和压力的成膜条件,制作通过化学气相沉积法而形成有平

均厚度1.0 μm 的第一上层的硬质皮膜被覆刀片。对于这些刀片,与实施例1同样测定的物性显示在表11中,性能评价结果显示在表12中。

[0248] 【表11-1】

[0249]

例 No.	第一上层的成膜条件							
	膜种类	基体温度 ($^{\circ}\text{C}$)	原料气压力 (kPa)	原料气的组成 (体积%)				
				H_2	N_2	TiCl_4	CH_3CN	其他气体/浓度
实施例 30	TiZrCN	850	8	77.5	20.0	0.5	1.0	$\text{ZrCl}_4/1.0$
实施例 31	TiAlCN	800	8	77.0	20.0	0.5	1.0	$\text{AlCl}_3/1.0$ 、 $\text{NH}_3/0.5$
实施例 32	TiSiCN	950	5	77.0	20.0	0.5	1.0	$\text{SiCl}_4/1.0$ 、 $\text{NH}_3/0.5$
实施例 33	TiN	950	10	74.0	25.0	1.0	—	—
实施例 34	TiAlN	750	5	78.0	20.0	0.5	—	$\text{AlCl}_3/1.0$ 、 $\text{NH}_3/0.5$
实施例 35	TiAlSiN	850	5	77.5	20.0	0.5	—	$\text{AlCl}_3/1.0$ 、 $\text{SiCl}_4/0.5$ 、 $\text{NH}_3/0.5$
实施例 36	TiC	1000	10	93.0	—	2.0	—	$\text{CH}_4/5.0$
实施例 37	ZrN	1020	5	73.5	25.0	—	—	$\text{ZrCl}_4/1.5$

[0250] 【表11-2】

[0251]

例 No.	第一上层的物性							
	组成 (质量%)					组织	膜厚 (μm)	$d^{(1)}$ (μm)
	Ti	Me ⁽²⁾	C	N	C/(C+N)			
实施例 30	76.0	Zr 4.5	12.3	7.2	0.63	柱状	1.0	0.15
实施例 31	73.2	Al 8.2	12.1	6.5	0.65	柱状	1.0	0.18
实施例 32	76.9	Si 35	12.4	7.2	0.65	柱状	1.0	0.19
实施例 33	76.5	—	—	23.5	0	粒状	1.0	— ⁽²⁾
实施例 34	50.8	Al 25.0	—	24.2	0	粒状	1.0	— ⁽²⁾
实施例 35	65.7	AlSi 12.0	—	22.3	0	粒状	1.0	— ⁽²⁾
实施例 36	75.5	—	24.5	—	—	粒状	1.0	— ⁽²⁾
实施例 37	—	Zr 76.2	—	23.8	0	粒状	1.0	— ⁽²⁾

[0252] 注:(1)平均横截面直径。

[0253] (2)Me元素包含Zr、Al、Si、AlSi或Zr。

[0254] 【表12】

[0255]

例 No.	切削评价	
	崩裂 ⁽¹⁾	寿命 ⁽²⁾ (分钟)
实施例 1	无	40
实施例 27	无	25
实施例 28	无	30
实施例 29	无	20
实施例 30	无	35
实施例 31	无	35
实施例 32	无	25
实施例 33	无	25
实施例 34	无	30
实施例 35	无	30
实施例 36	无	25
实施例 37	无	25
比较例 1	有	3

[0256] 注:(1)寿命时有无崩裂。

[0257] (2)工具寿命。

[0258] 由表12可知,实施例27~37与比较例1相比,具有2倍以上的工具寿命。

[0259] 实施例38

[0260] <第一层+第二层+第二上层(结合层+氧化物层)>

[0261] 在紧邻与实施例1相同的基体之上,与实施例1同样地形成第一层。接着,如表13所示,连续地在基体温度850℃下,使包含88.0体积%的H₂气、10.0体积%的N₂气、1.5体积%的TiCl₄气和0.5体积%的CH₃CN气的原料气,以6,600ml/分的流量在CVD炉内流通,以所述原料气的压力为8kPa的条件,通过化学气相沉积法形成平均厚度1.0μm的第二层。

[0262] 接着,为了形成由Ti(CN)层和Ti(CNO)层构成的结合层,首先在基体温度1,000℃下,使组成为包含63.5体积%的H₂气、32.0体积%的N₂气、3.2体积%的CH₄气和1.3体积%的TiCl₄气的原料气,以6,300ml的流量在CVD炉流通,以所述原料气的压力为20kPa的条件,形成平均厚度0.5μm的第二层侧Ti(CN)层。继续在基体温度1,000℃下,使组成为包含61.3体积%的H₂气、30.7体积%的N₂气、3.0体积%的CH₄气、1.2体积%的TiCl₄气、3.0体积%的CO气和0.8体积%的CO₂气的原料气,以6,500ml/分的流量在CVD炉中流通,以所述原料气的压力为20kPa的条件,形成平均厚度0.5μm的Al₂O₃层侧Ti(CNO)层。

[0263] 接着,在基体温度1,010℃下,使组成为包含9.2体积%的AlCl₃气、85.3体积%的H₂气、4.3体积%的CO₂气、0.2体积%的H₂S气和1.0体积%的HCl气的原料气,以4,700ml的流量在CVD炉内流通,以所述原料气的压力为10kPa的条件,形成平均厚度1μm的α型氧化铝层。其

后,与实施例1同样地进行湿喷丸处理。与实施例1同样测定的第二层的物性显示在表13中,切削评价结果显示在表14中。

[0264] 【表13-1】

例 No.	第二层 [TiCN 层] 的成膜条件					
	基体温度 (°C)	原料气压力 (kPa)	原料气的组成 (体积%)			
			H ₂	N ₂	TiCl ₄	CH ₃ CN
实施例 38	850	8	88.0	10.0	1.5	0.5

[0266] 【表13-2】

[0267]

例 No.	第二层 [TiCN 层] 的组成和物性值							
	组成 (质量%)				组织	膜厚 (μm)	d ⁽¹⁾ (μm)	硬度 (GPa)
	Ti	C	N	C/(C+N)				
实施例 38	78.7	12.4	8.9	0.58	柱状	1.0	0.11	33

[0268] 注:(1)平均横截面直径。

[0269] 【表14】

例 No.	第二上层			切削评价	
	第二层侧 结合层	Al ₂ O ₃ 层侧 结合层	氧化物层	崩裂 ⁽¹⁾	寿命 ⁽²⁾ (分钟)
实施例 28	—	—	—	无	30
实施例 38	Ti(CN)	Ti(CNO)	α-Al ₂ O ₃	有	10
比较例 1	—	—	—	有	3

[0271] 注:(1)寿命时有无崩裂。

[0272] (2)工具寿命。

[0273] 由表14可知,实施例38与比较例1相比,具有2倍以上的工具寿命。还有,根据实施例28与38的比较,实施例38是在实施例28上再附加第二上层的结构,因为膜厚变厚,所以随着硬质皮膜的磨损的进行,被切削材熔敷于工具刀头,刀头崩裂,显示出寿命稍有变短的倾向。

[0274] 实施例39

[0275] (1)被覆有第一层(碳氮化钛层)、第二层(碳氮化钛层)、和第二上层(结合层和氧化物层)的铣削用刀片的制作

[0276] 对于图11所示的WC基超硬合金(具有由Co 11.5质量%、TaC 1.5质量%、Cr 0.7质量%、WC 86.3质量%,以及不可避免的杂质构成的组成。)制的铣削用刀片基体(RDMT10T3M0TN)6和物性评价用刀片基体(SEE42TN-G9)2进行珩磨处理。

[0277] 将这两种刀片基体6、2放置在CVD炉内,一边流通H₂气一边使CVD炉内的基体温度上升至850℃。其后,在基体温度850℃下,使包含81.7体积%的H₂气、15.0体积%的N₂气、1.5

体积%的 TiCl_4 气、0.5体积%的 CH_3CN 气和1.3体积%的 C_2H_6 气的原料气,以6,700ml/分的流量在CVD炉内流通,以所述原料气的压力7kPa的条件,在紧邻两个刀片基体6、2之上,通过化学气相沉积法形成平均厚度 $2.0\mu\text{m}$ 的碳氮化钛层(第一层)。再连续以 850°C 和7kPa,使包含88.0体积%的 H_2 气、10.0体积%的 N_2 气、1.5体积%的 TiCl_4 气和0.5体积%的 CH_3CN 气的原料气,以6,600ml/分的流量在CVD炉内流通,通过化学气相沉积法形成平均厚度 $1.5\mu\text{m}$ 的碳氮化钛层(第二层)。

[0278] 接着,为了形成由 $\text{Ti}(\text{CN})$ 层和 $\text{Ti}(\text{CNO})$ 层构成的结合层,首先在基体温度 $1,000^\circ\text{C}$ 下,使包含63.5体积%的 H_2 气、32.0体积%的 N_2 气、3.2体积%的 CH_4 气和1.3体积%的 TiCl_4 气的原料气,以6,300ml/分的流量在CVD炉内流通,以所述原料气的压力为20kPa的条件,形成平均厚度 $0.5\mu\text{m}$ 的 $\text{Ti}(\text{CN})$ 层。继续在基体温度 $1,000^\circ\text{C}$ 下,使包含61.3体积%的 H_2 气、30.7体积%的 N_2 气、3.0体积%的 CH_4 气、1.2体积%的 TiCl_4 气、3.0体积%的 CO 气和0.8体积%的 CO_2 气的原料气,以6,500ml/分的流量在CVD炉内流通,以所述原料气的压力为20kPa的条件,形成平均厚度 $0.5\mu\text{m}$ 的 $\text{Ti}(\text{CNO})$ 层。

[0279] 再在基体温度 $1,010^\circ\text{C}$ 下,使包含9.2体积%的 AlCl_3 气、85.3体积%的 H_2 气、4.3体积%的 CO_2 气、0.2体积%的 H_2S 气和1.0体积%的 HCl 气的原料气,以4,700ml/分的流量在CVD炉内流通,以所述原料气的压力为10kPa的条件,形成平均厚度 $2\mu\text{m}$ 的 α 型氧化铝层。对于刀片的 α 型氧化铝层的整个面,作为喷射材使用含有平均粒径 $30\mu\text{m}$ 的 Al_2O_3 粉末的浆料,以喷射压力0.30MPa的条件进行湿喷丸处理,得到被覆有硬质皮膜的铣削用刀片。

[0280] (2)膜厚的测定

[0281] 第一层、第二层、结合层和 α 型氧化铝层的各平均厚度,通过如下方式求得,即,对于皮膜面以 2° 的角度倾斜地进行研磨,对于所得到的研磨面,使用村上腐蚀剂进行蚀刻,用1,000倍的光学显微镜观察蚀刻面的任意的5处,由此测定各层的膜厚,并进行平均。第一层和第二层可以根据反映了原料气的组成的差异的明暗之差进行识别。

[0282] (3)结晶结构的测定

[0283] 与实施例1同样,对于上述本发明的铣削用刀片(物性评价用的铣削刀片(SEE42TN-G9))2的前倾面的表面照射X射线,测定结晶结构。图13(a)表示 2θ 为 $10\sim 145^\circ$ 的范围的X射线衍射图案的测定结果。图13(b)是放大了图13(a)中的 2θ 为 $121.0\sim 125.0^\circ$ 的范围的X射线衍射图案,表示碳氮化钛层的(422)面的衍射最强峰处于 2θ 处于 $123.0\sim 123.5^\circ$ 之间。图13(a)的X射线衍射图案中,随 $\text{Ti}(\text{CN})$ 膜的衍射峰一起也观察到 α 型氧化铝的衍射峰。

[0284] (4)第一层、第二层(碳氮化钛层)的结晶组织的观察和柱状晶粒的平均横截面直径的测定

[0285] 使用倍率10,000倍的扫描型电子显微镜(SEM,株式会社日立制作所制S-4200),观察物性评价用铣削刀片(SEE42TN-G9)的进行了珩磨处理的刃口部的硬质皮膜的断裂面,其结果如图14所示,确认到碳氮化钛层(第一层和第二层)具有柱状结晶组织。

[0286] (5)组成的测定

[0287] 第一层、第二层和第二上层的Ti、C和N的含量,与实施例1同样地进行测定。对于薄的下层和紧邻的上层、结晶晶界和晶粒内的组成,使用场致发射型透射电子显微镜(TEM,日本电子株式会社制JEM-2010F)所搭载的能量色散型X射线光谱仪(EDS)和扫描型俄歇电子

能谱装置(PHI制SMART200型,加速电压10kV,试料电流10nA,电子探针直径0.1 μ m以下)进行分析。以EPMA、EDS和俄歇电子能谱法(AES)进行的组成分析在各任意5处的膜厚方向中心位置进行,求得平均值。

[0288] (6)W扩散层的平均厚度的测定

[0289] 与实施例1同样,测定第一层(碳氮化钛层)中的W扩散层的平均厚度。其结果是,第一层的W扩散层的平均厚度为90nm。另外,第一层的结晶晶界的金属成分的质量比为 $x_1=0.40$ 、 $y_1=0.48$ 及 $z_1=0.12$,第一层的晶粒内的金属成分的质量比为 $x_2=0.83$ 、 $y_2=0.12$ 、 $z_2=0.03$ 。这些测定结果显示在表15中。

[0290] (7)硬度的测定

[0291] 使用以Si单晶为标准试料的超微小压痕硬度试验机(株式会社ELIONIX制ENT-1100),通过纳米压痕(压入)法,在各自的厚度方向的中心位置测定第一层和第二层的硬度5次并进行平均。测定条件为,最大负荷:4900mN,负荷速度:49mN/秒及保持时间:1秒。结果显示在表15和表16中。

[0292] (8)性能评价

[0293] 如图12所示,将所得到的铣削用刀片6用固定螺栓73装配在刀头可换式旋转工具7的工具主体71的前端部72,以下述滚削条件评价硬质皮膜的剥离和工具寿命。作为刀片6的紧固手段,能够采用由楔子夹紧等公知的紧固手段。

[0294] 以作为难切削材的SUS316作为被切削材,在下述铣削加工条件下评价硬质皮膜的剥离和工具寿命。硬质皮膜的后刀面磨损宽度、有无崩裂是以倍率100倍的光学显微镜进行观察来加以评价。工具寿命是在后刀面的最大磨损宽度大于0.350mm时或发生崩裂时的加工时间。结果显示在表17中。

[0295] 被切削材:SUS316(奥氏体系不锈钢)

[0296] 加工方法:连续铣削加工

[0297] 使用工具:ARS3032R

[0298] 刀片形状:RDMT10T3M0TN

[0299] 切削速度:200m/分钟

[0300] 每一刀的进给量:0.20mm/齿

[0301] Z方向的进刀:1mm

[0302] 径向的进刀:16mm

[0303] 单刃加工

[0304] 鼓风

[0305] 比较例11和12

[0306] 使第一层和第二层的成膜条件如表18和表19所示这样进行变更,除此以外,与实施例39同样地制作硬质皮膜被覆切削刀片,测定物性和性能。

[0307] 比较例11中使用不含CH₃CN气的原料气。比较例12中使用不含C₂H₆气的原料气。

[0308] 关于实施例39,第一层的成膜条件和物性显示在表15中,第二层的成膜条件和物性显示在表16中,结合层和氧化物层的构成和切削评价结果显示在表17中。

[0309] 关于比较例11和12,第一层的成膜条件和物性显示在表18中,结合层的构成和切削评价结果显示在表19中。

[0310] 【表15-1】

[0311]

例 No.	第一层 [TiCN 层] 的成膜条件						
	基体温度 (°C)	原料气的压力 (kPa)	原料气的组成 (体积%)				
			H ₂	N ₂	TiCl ₄	CH ₃ CN	C ₂ H ₆
实施例 39	850	7	81.7	15	1.5	0.5	1.3

[0312] 【表15-2】

[0313]

例 No.	第一层 [TiCN 层] 的物性								
	组成 (质量%)				组织	膜厚 (μm)	d ⁽¹⁾ (μm)	硬度 (GPa)	(422)面的 2θ 峰位置
	Ti	C	N	C/(C+N)					
实施例 39	78.3	14.9	6.8	0.69	柱状	2.0	0.09	35	123.3

[0314] 注:(1)平均横截面直径。

[0315] 【表15-3】

[0316]

例 No.	W 扩散层的 平均厚度 (nm)	第一层 [TiCN 层] 的结晶组成 (质量比)					
		结晶晶界的金属成分的组成 [Ti _{x1} Wy ₁ Coz ₁]			晶粒内的金属成分的组成 [Ti _{x2} Wy ₂ Coz ₂]		
		x ₁	y ₁	z ₁	x ₂	y ₂	z ₂
实施例 39	90	0.40	0.48	0.12	0.85	0.12	0.03

[0317] 【表16-1】

[0318]

例 No.	第二层 [TiCN 层] 的成膜条件						
	基体温度 (°C)	原料气压力 (kPa)	原料气的组成 (体积%)				
			H ₂	N ₂	TiCl ₄	CH ₃ CN	C ₂ H ₆
实施例 39	850	7	88.0	10.0	1.5	0.5	—

[0319] 【表16-2】

[0320]

例 No.	第二层 [TiCN 层] 的组成和物性值							
	组成 (质量%)				组织	膜厚 (μm)	d ⁽¹⁾ (μm)	硬度 (GPa)
	Ti	C	N	C/(C+N)				
实施例 39	78.4	13.0	8.6	0.60	柱状	1.5	0.10	35

[0321] 注:(1)平均横截面直径。

[0322] 【表17】

例 No.	结合层			切削评价	
	第二层侧结合层	Al ₂ O ₃ 层侧结合层	氧化物层	崩裂 ⁽¹⁾	寿命 ⁽²⁾ (分钟)
实施例 39	Ti(CN)	Ti(CNO)	α -Al ₂ O ₃	无	25

[0324] 注:(1)寿命时有无崩裂。

[0325] (2)工具寿命。

[0326] 【表18-1】

[0327]

例 No.	第一层 [TiCN 层] 的成膜条件						
	基体温度 (°C)	原料气压力 (kPa)	原料气的组成 (体积%)				
			H ₂	N ₂	TiCl ₄	CH ₃ CN	烃气/浓度
比较例 11	850	7	64.5	32.2	2.0	0.0	C ₂ H ₆ /1.3
比较例 12	850	7	82.0	15.0	1.5	1.5	—

[0328] 【表18-2】

[0329]

例 No.	第一层 [TiCN 层] 的物性								
	组成 (质量%)				组织	膜厚 (μ m)	d ⁽¹⁾ (μ m)	硬度 (GPa)	(422)面的 2 θ 峰位置
	Ti	C	N	C/(C+N)					
比较例 11	78.5	17.1	4.4	0.80	柱状	3.5	0.10	39	122.5
比较例 12	78.0	12.8	9.2	0.58	柱状	3.5	0.52	27	123.6

[0330] 注:(1)平均横截面直径。

[0331] 【表18-3】

[0332]

例 No.	W 扩散层的 平均厚度 (nm)	第一层 [TiCN 层] 的结晶组成 (质量比)					
		结晶晶界的金属成分的组成 [Ti _{x1} Wy ₁ Coz ₁]			晶粒内的金属成分的组成 [Ti _{x2} Wy ₂ Coz ₂]		
		x ₁	y ₁	z ₁	x ₂	y ₂	z ₂
比较例 11	2345	0.10	0.65	0.25	0.56	0.24	0.20
比较例 12	7	0.88	0.09	0.03	1.00	0.00	0.00

[0333] 【表19】

[0334]

例 No.	第二上层			切削评价	
	第二层侧结合层	Al ₂ O ₃ 层侧结合层	氧化物层	崩裂 ⁽¹⁾	寿命 ⁽²⁾ (分钟)
比较例 11	Ti(CN)	Ti(CNO)	α -Al ₂ O ₃	有	3
比较例 12	Ti(CN)	Ti(CNO)	α -Al ₂ O ₃	无	5

[0335] 注:(1)寿命时有无崩裂。

[0336] (2)工具寿命。

[0337] 实施例39的硬质皮膜被覆刀片的工具寿命均为25分钟,长达比较例11和12的工具寿命的2倍以上,可知有非常高的性能。这是由于,实施例39的硬质皮膜被覆刀片的W扩散层的平均厚度在30~200nm的范围内,因此与WC基超硬合金基体的附着性高,并且所述基体的脆化被抑制,耐崩裂性优异,第一层(碳氮化钛层)的膜硬度高,耐磨损性优异。

[0338] 相对于此,比较例11的刀片的W扩散层的平均厚度大于1,000nm,被切削材向工具刃部反复熔融、脱离时,在基体的一部分与第一层之间发生剥离并发生崩裂,工具寿命短。比较例12的刀片的基体成分W的扩散低于30nm,基体与第一层的附着性差,第一层剥离,工具寿命短。

[0339] 实施例40~42

[0340] <第一层的平均厚度>

[0341] 在与实施例39相同的基体上,直接仅使第一层和第二层的成膜时间适当变更,除此以外均与实施例39同样,使第一层的膜厚形成为0.9~5.0 μ m,并且使第二层的膜厚形成为1.0~2.6 μ m。接着与实施例39同样,连续形成结合层和 α 型氧化铝膜,其后进行湿喷丸处理,制作本发明的铣削用刀片,从而评价物性和性能。

[0342] 关于实施例40~42,第一层(碳氮化钛层)的物性显示在表20中,第二层的膜厚显示在表21中,第二上层的构成和切削评价结果显示在表22中。

[0343] 【表20-1】

[0344]

例 No.	第一层 [TiCN 层] 的组成和物性值								
	组成 (质量%)				组织	膜厚 (μm)	d ⁽¹⁾ (μm)	硬度 (GPa)	(422)面的 2θ 峰位置
	Ti	C	N	C/(C+N)					
实施例 39	76.5	14.7	8.8	0.63	柱状	2.0	0.12	34	123.5
实施例 40	76.9	14.5	8.6	0.63	柱状	0.9	0.08	34	123.4
实施例 41	76.6	14.6	8.8	0.62	柱状	1.5	0.14	34	123.5
实施例 42	76.9	14.6	8.5	0.63	柱状	5.0	0.15	34	123.5

[0345] 注:(1)平均横截面直径。

[0346] 【表20-2】

[0347]

例 No.	W 扩散层的 平均厚度 (nm)	第一层 [TiCN 层] 的结晶组成 (质量比)					
		结晶晶界的金属成分的组成 [Ti _{x1} Wy ₁ Coz ₁]			晶粒内的金属成分的组成 [Ti _{x2} Wy ₂ Coz ₂]		
		x ₁	y ₁	z ₁	x ₂	y ₂	z ₂
实施例 39	90	0.40	0.48	0.12	0.83	0.12	0.05
实施例 40	81	0.68	0.24	0.08	0.95	0.03	0.02
实施例 41	93	0.65	0.26	0.09	0.91	0.06	0.03
实施例 42	95	0.40	0.53	0.07	0.81	0.14	0.05

[0348] 【表21】

例 No.	第二层	
	膜种类	膜厚 (μm)
实施例 39	TiCN	1.5
实施例 40	TiCN	2.6
实施例 41	TiCN	2.0
实施例 42	TiCN	1.0

[0350] 【表22】

[0351]

例 No.	第二上层			切削评价	
	第二层侧 结合层	Al ₂ O ₃ 层侧 结合层	氧化物层	崩裂 ⁽¹⁾	寿命 ⁽²⁾ (分钟)
实施例 39	Ti(CN)	Ti(CNO)	α-Al ₂ O ₃	无	25
实施例 40	Ti(CN)	Ti(CNO)	α-Al ₂ O ₃	无	10
实施例 41	Ti(CN)	Ti(CNO)	α-Al ₂ O ₃	无	20
实施例 42	Ti(CN)	Ti(CNO)	α-Al ₂ O ₃	无	15
比较例 11	Ti(CN)	Ti(CNO)	α-Al ₂ O ₃	有	3

[0352] 注:(1)寿命时有无崩裂。

[0353] (2)工具寿命

[0354] 由表22表明的可知,第一层(碳氮化钛层)的平均厚度为1~5μm时,具有15分钟以上的工具寿命,显示出前所未有的高性能。

[0355] 实施例43

[0356] <C₂H₆气的CH₄气置换>

[0357] 如表23所示,以CH₄气置换作为构成第一层的原料气的烃气的C₂H₆气的25体积%,

除此以外,与实施例39同样,制作本发明的铣削用刀片,并进行切削评价。结果显示在表23中。

[0358] 实施例44

[0359] 如表23所示,以CH₄气置换作为构成第一层的原料气的烃气的C₂H₆气的45体积%,除此以外,与实施例39同样,制作本发明的铣削用刀片,并进行切削评价。结果显示在表23中。

[0360] 比较例13

[0361] 如表23所示,将构成第一层的原料气的烃气的全部量变更为CH₄气,除此以外,与实施例39同样,制作比较例13的铣削用刀片,进行切削评价。结果显示在表23中。

[0362] 【表23】

[0363]

例 No.	第一层用原料气的组成 (体积%)						切削评价	
	H ₂	N ₂	TiCl ₄	CH ₃ CN	烃气/浓度		剥离 ⁽¹⁾	寿命 ⁽²⁾ (分)
					C ₂ H ₆	CH ₄		
实施例 39	81.3	15.0	1.5	1.0	1.2	—	无	25
实施例 43	81.3	15.0	1.5	1.0	0.9	0.3	无	16
实施例 44	81.3	15.0	1.5	1.0	0.66	0.54	无	12
比较例 13	81.3	15.0	1.5	1.0	—	1.2	有	5

[0364] 注:(1)2分钟的切削后有无剥离。

[0365] (2)工具寿命。

[0366] 由表23可以明确,以CH₄气分别置换作为构成第一层的原料气的烃气的C₂H₆气的25体积%和45体积%而制造的实施例43和实施例44的硬质皮膜被覆刀片,具有非常好的切削性能。相对于此,作为烃气使用CH₄气100体积%制造的比较例13的硬质皮膜被覆刀片为短寿命。

[0367] 符号说明

[0368] 1 . . . 车削用刀片基体(车削用刀片)

[0369] 2 . . . 物性评价用刀片基体(物性评价用刀片)

[0370] 4 . . . 碳氮化钛晶粒

[0371] 5 . . . 结晶晶界

[0372] 6 . . . 铣削用刀片基体(铣削用刀片)

[0373] 7 . . . 刀头可换式旋转工具

[0374] 71 . . . 工具主体

[0375] 72 . . . 前端部

[0376] 73 . . . 固定螺栓

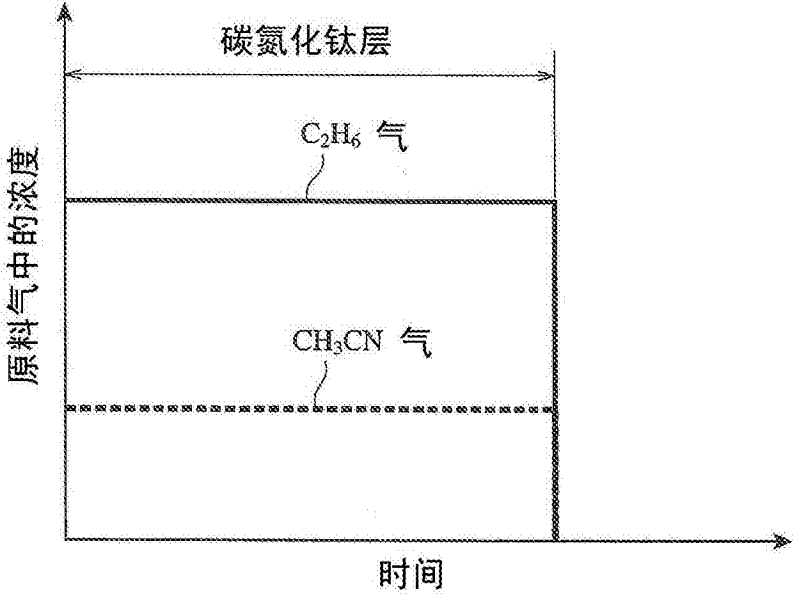


图1

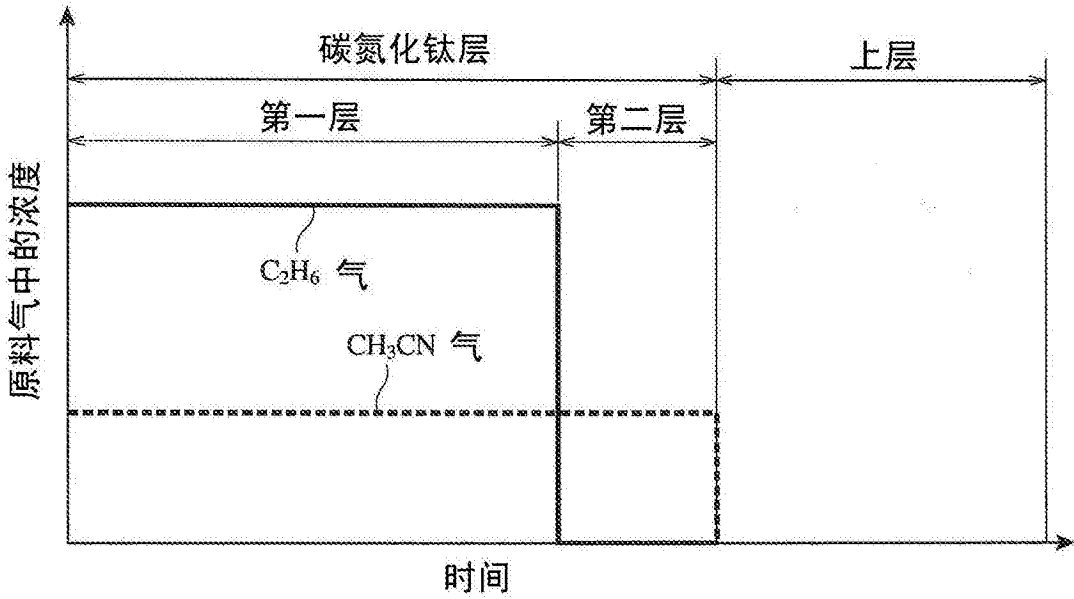


图2

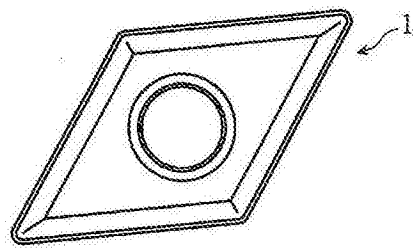


图3(a)

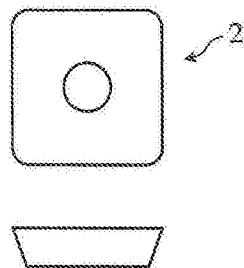


图3(b)

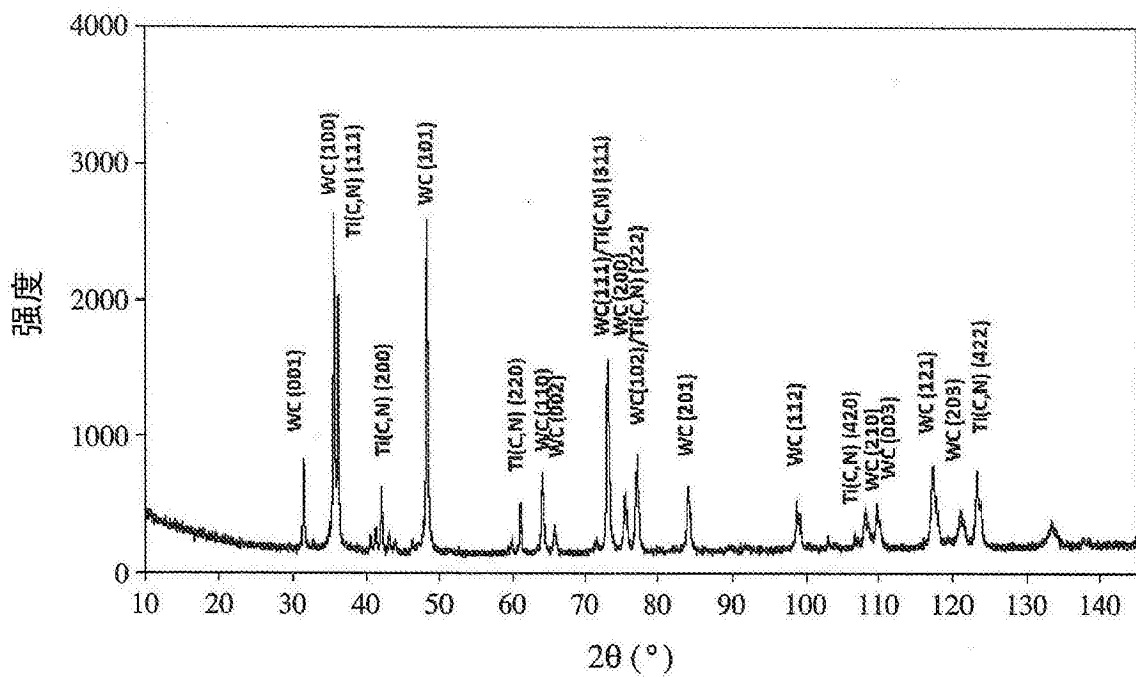


图4(a)

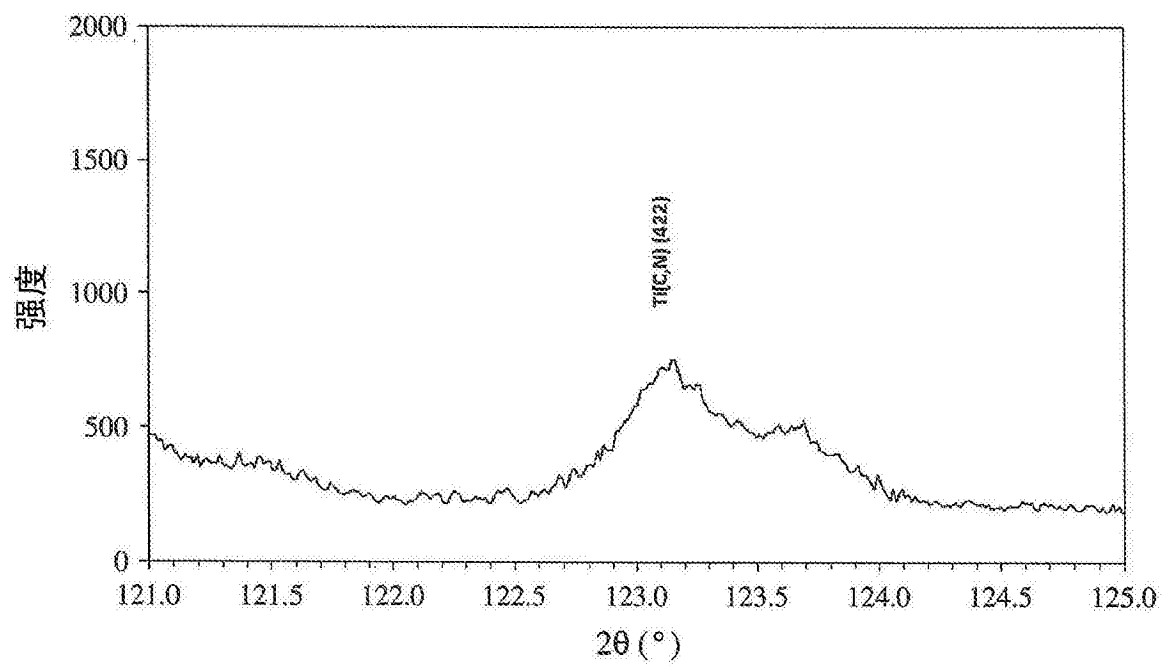


图4(b)

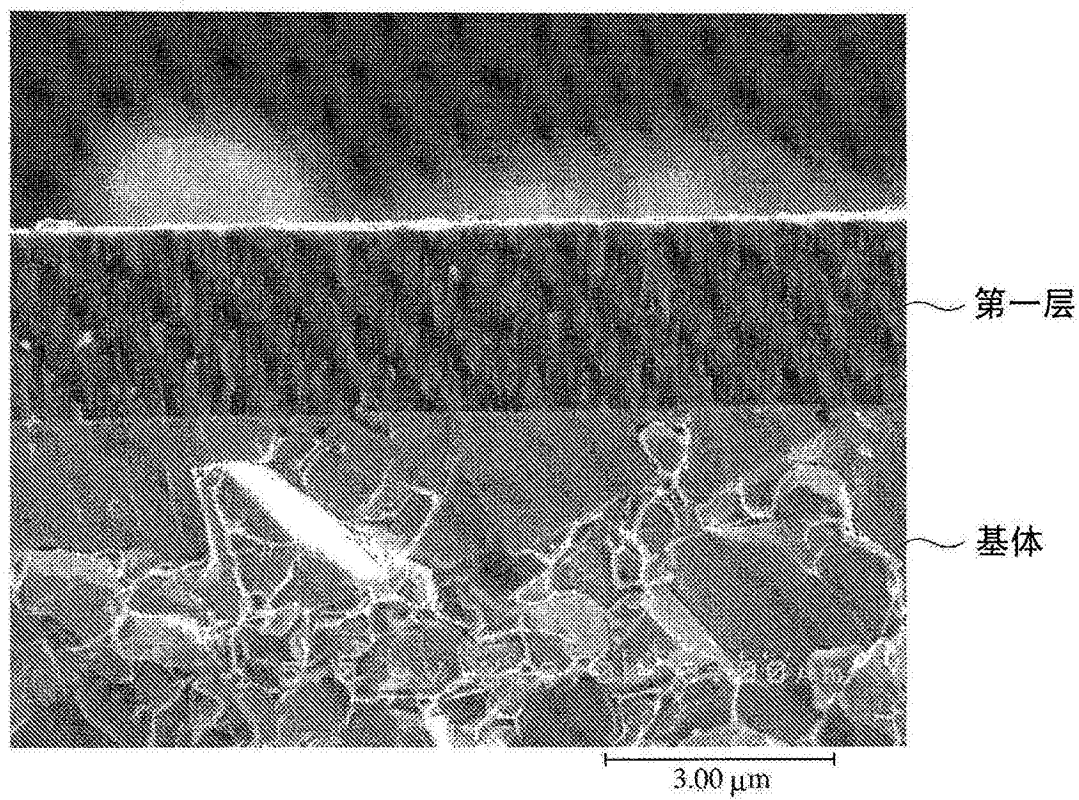


图5

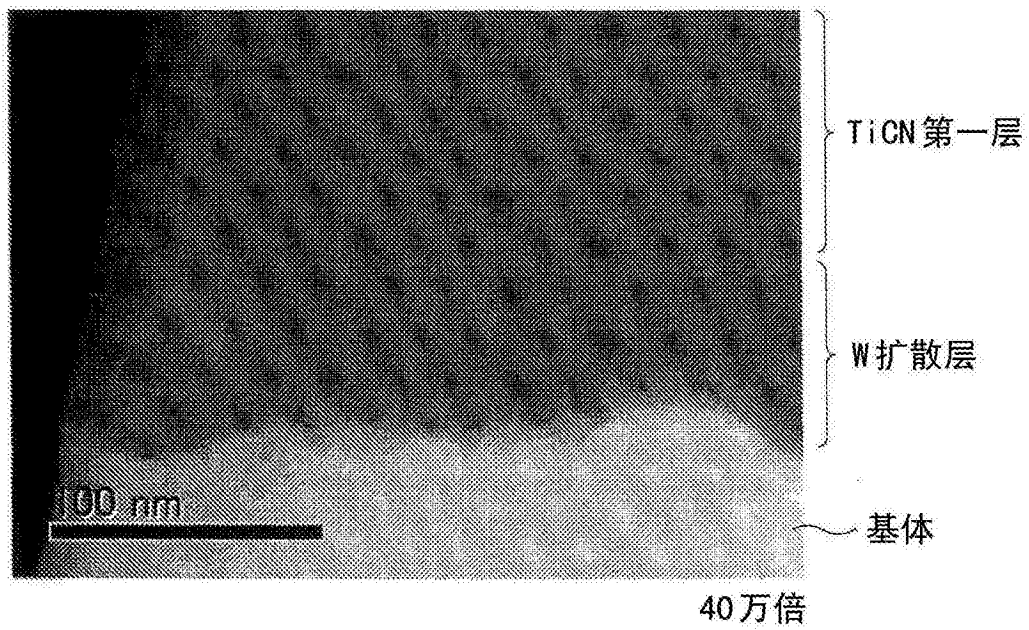


图6(a)

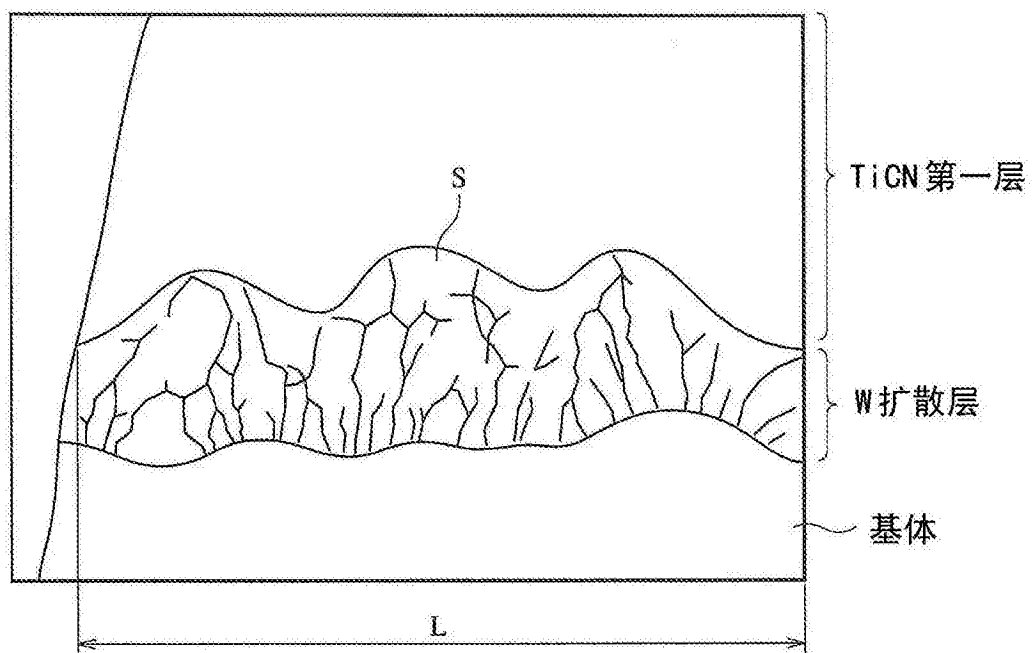


图6(b)



图7

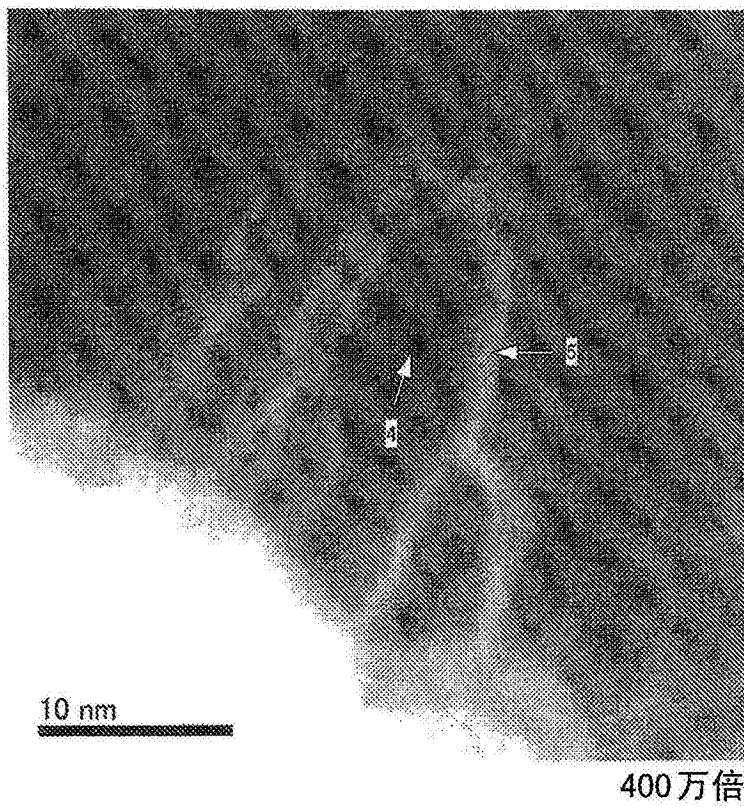


图8

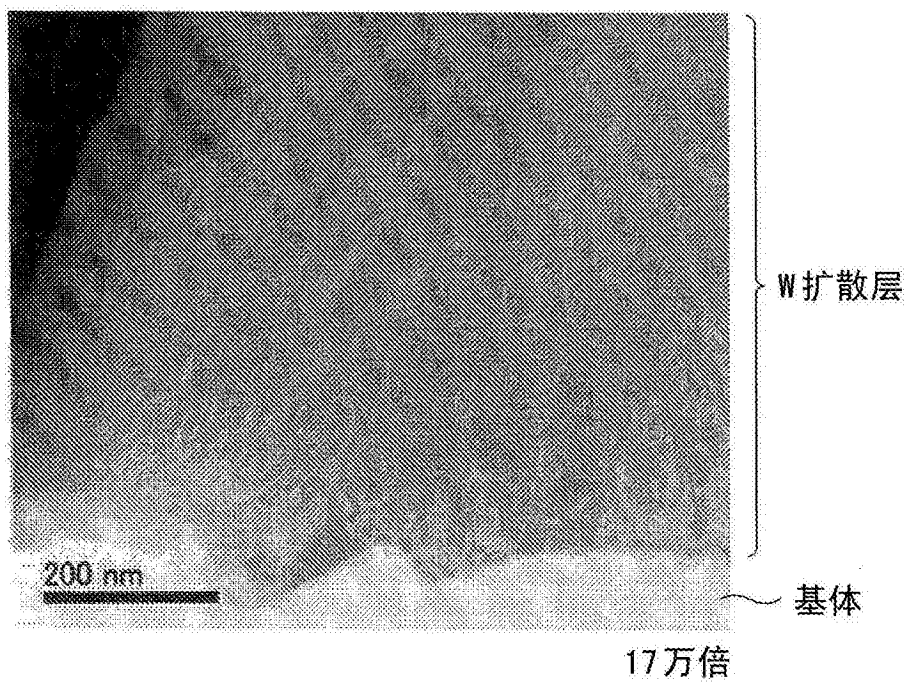


图9

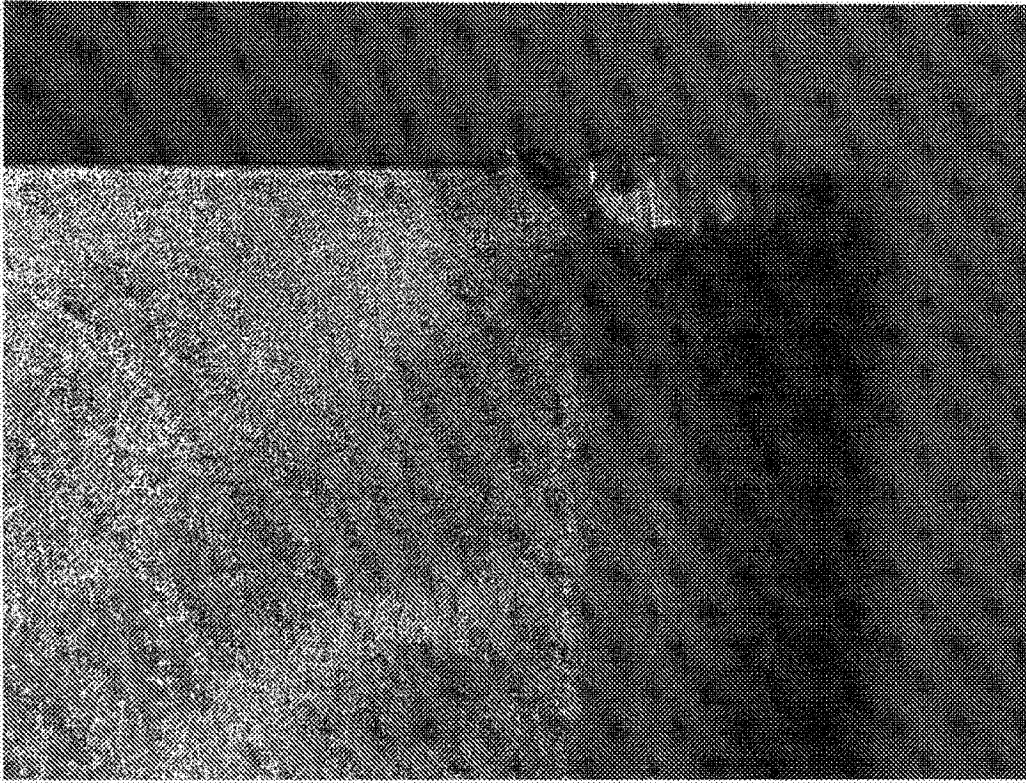


图10(a)

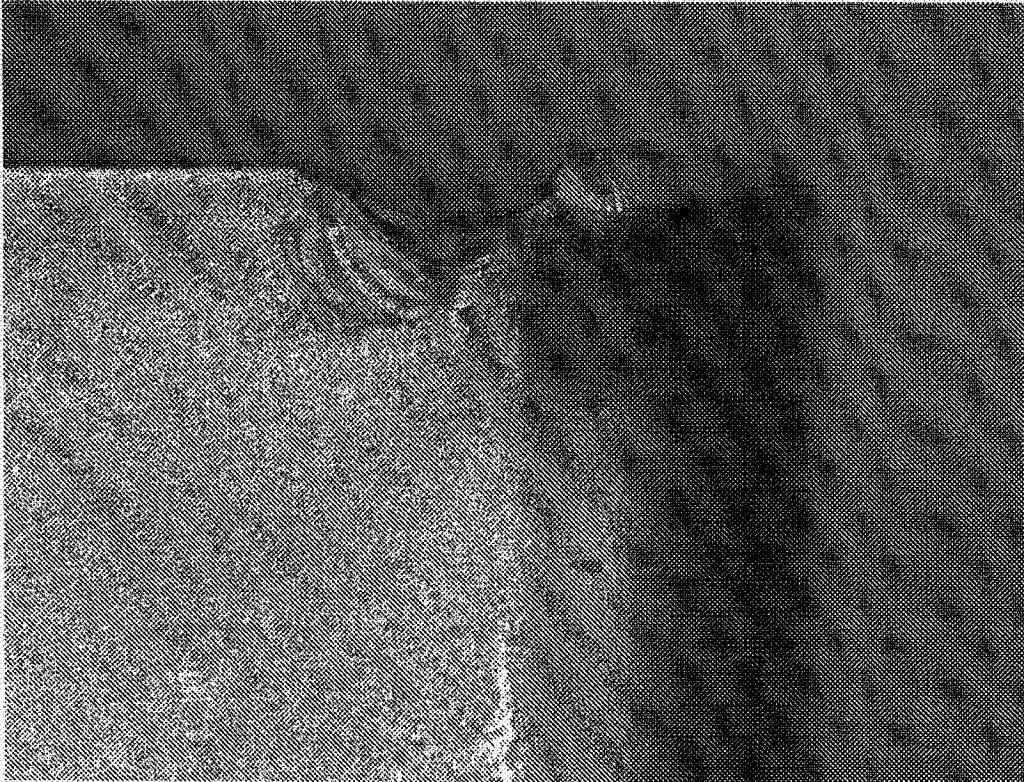


图10(b)

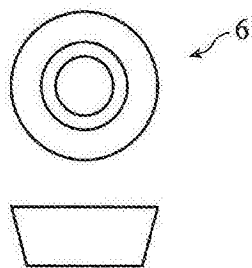


图11

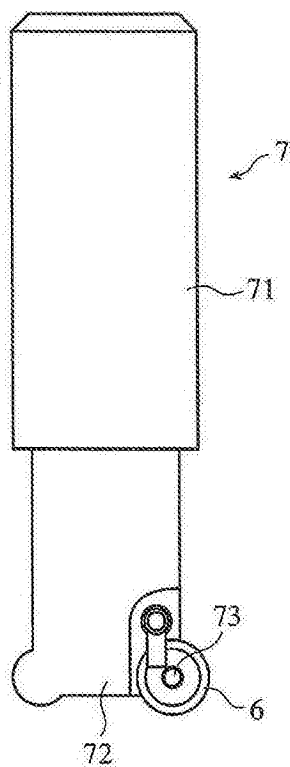


图12

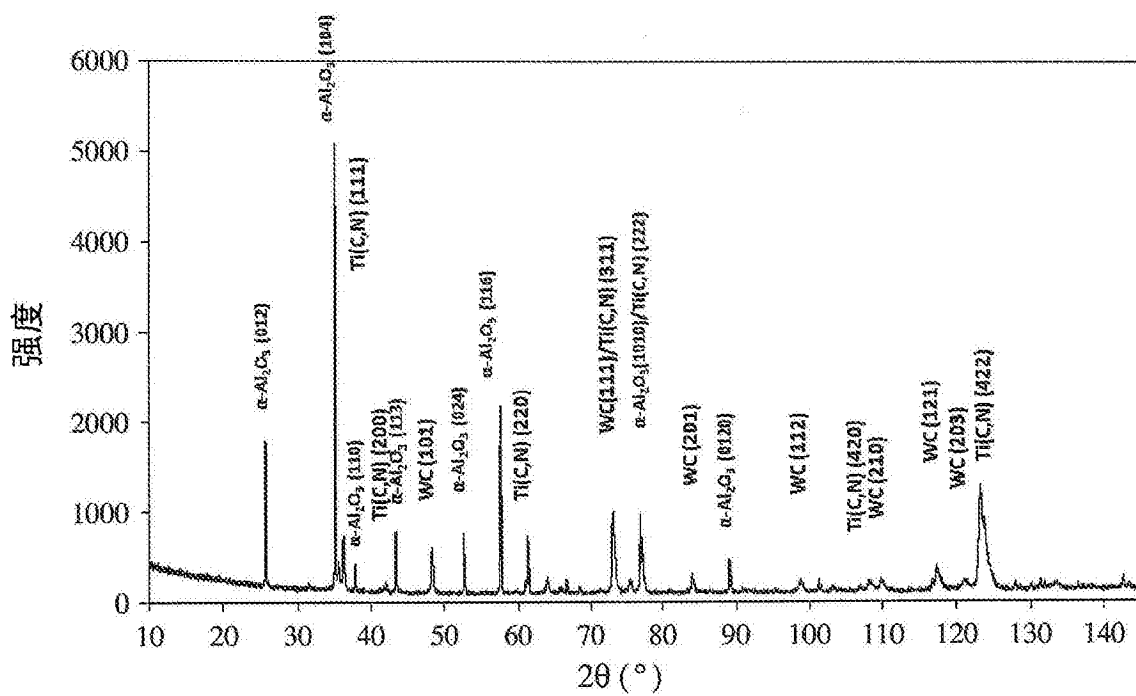


图13(a)

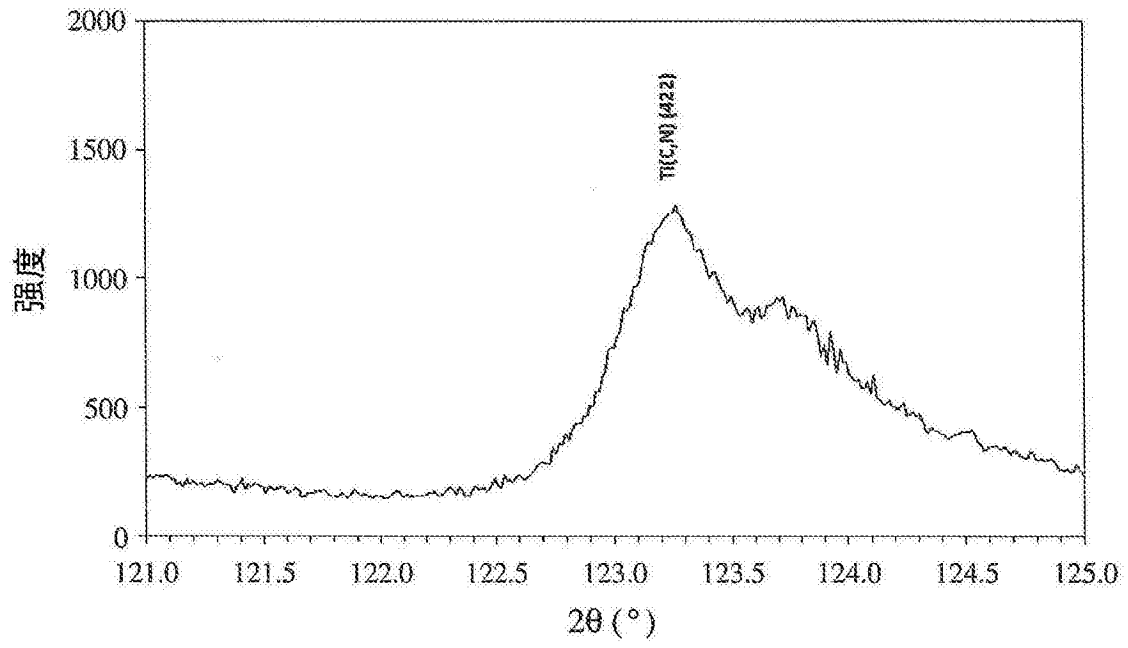


图13(b)

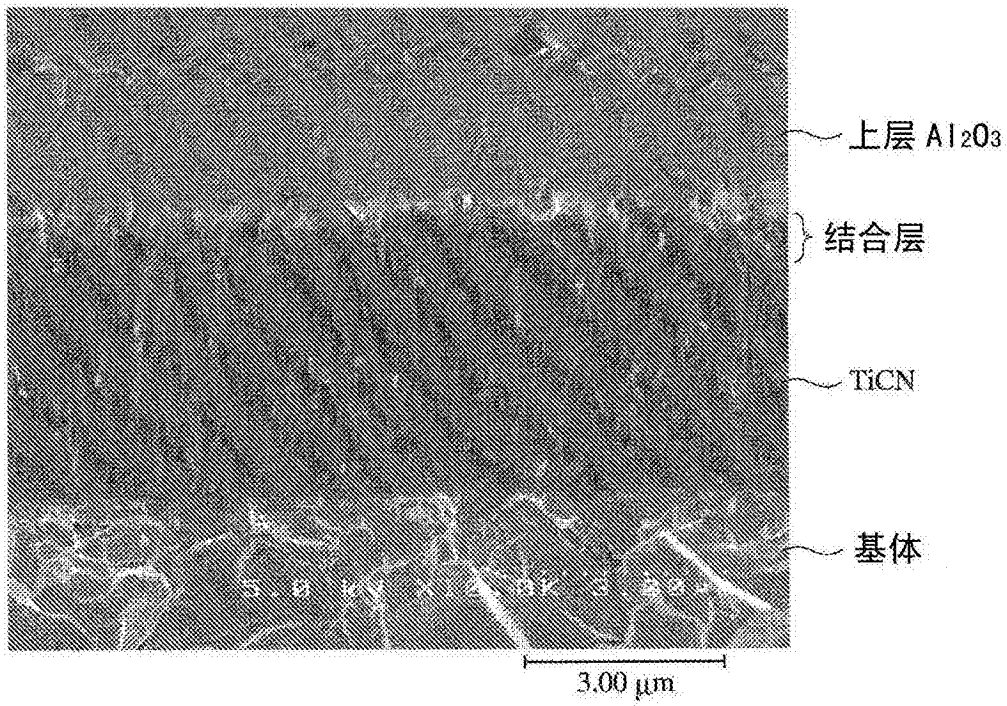


图14