

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6667713号
(P6667713)

(45) 発行日 令和2年3月18日(2020.3.18)

(24) 登録日 令和2年2月27日(2020.2.27)

(51) Int. Cl.	F I
B 2 3 B 27/14 (2006.01)	B 2 3 B 27/14 A
B 2 3 B 51/00 (2006.01)	B 2 3 B 51/00 J
B 2 3 D 77/00 (2006.01)	B 2 3 D 77/00
B 2 3 C 5/16 (2006.01)	B 2 3 C 5/16
B 2 3 F 21/00 (2006.01)	B 2 3 F 21/00

請求項の数 6 (全 27 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2019-502437 (P2019-502437)	(73) 特許権者 503212652 住友電工ハードメタル株式会社 兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号
(86) (22) 出願日 平成29年7月11日(2017.7.11)	
(86) 国際出願番号 PCT/JP2017/025247	(73) 特許権者 000002130 住友電気工業株式会社 大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号
(87) 国際公開番号 W02018/158976	(74) 代理人 110001195 特許業務法人深見特許事務所
(87) 国際公開日 平成30年9月7日(2018.9.7)	(72) 発明者 パサート アノンサック 北海道空知郡奈井江町字奈井江776番地 住友電工ハードメタル株式会社内
審査請求日 平成31年3月18日(2019.3.18)	(72) 発明者 城戸 保樹 北海道空知郡奈井江町字奈井江776番地 住友電工ハードメタル株式会社内
(31) 優先権主張番号 特願2017-37377 (P2017-37377)	
(32) 優先日 平成29年2月28日(2017.2.28)	
(33) 優先権主張国・地域又は機関 日本国(JP)	

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 表面被覆切削工具およびその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

基材と、その表面に形成された被膜とを含む表面被覆切削工具であって、
前記被膜は、1または2以上の層を含み、
前記層のうち少なくとも1層は、硬質粒子を含むA1リッチ層であり、
前記硬質粒子は、塩化ナトリウム型の結晶構造を有し、かつ複数の塊状の第1単位相と、
前記第1単位相間に介在する第2単位相とを含み、
前記第1単位相は、 $A1_xTi_{1-x}$ の窒化物または炭窒化物からなり、
前記第1単位相のA1の原子比xは、0.7以上0.96以下であり、
前記第2単位相は、 $A1_yTi_{1-y}$ の窒化物または炭窒化物からなり、
前記第2単位相のA1の原子比yは、0.5を超え0.7未満であり、
前記A1リッチ層は、X線回折法を用いて前記被膜の表面の法線方向から解析したとき、
(220)面において最大ピークを示し、
前記硬質粒子は、内部において第2単位相が複数の塊状の第1単位相を包囲する構造を有する、表面被覆切削工具。

【請求項2】

前記硬質粒子は、前記A1リッチ層の50体積%以上を占有する、請求項1に記載の表面被覆切削工具。

【請求項3】

前記第1単位相は、その<100>方位における大きさが2nm以上15nm以下であ

る、請求項 1 または請求項 2 に記載の表面被覆切削工具。

【請求項 4】

基材と、その表面に形成された被膜とを含み、
 前記被膜は、1 または 2 以上の層を含み、
 前記層のうち少なくとも 1 層は、硬質粒子を含む Al リッチ層であり、
 前記 Al リッチ層は、X 線回折法を用いて前記被膜の表面の法線方向から解析したとき、
 (220) 面において最大ピークを示す表面被覆切削工具の製造方法であって、
 前記 Al リッチ層を形成する工程を含み、
 前記工程は、CVD 法によりラメラ層を形成する第 1 工程と、
 前記ラメラ層をアニールすることにより前記 Al リッチ層を得る第 2 工程とを含み、
 前記第 2 工程は、昇温工程と、アニール工程と、冷却工程とを含み、
 前記昇温工程は、前記ラメラ層を 10 /分以上の速度で昇温する操作を含み、
 前記アニール工程は、700 以上 1200 以下かつ 0.1 時間以上 10 時間以下の
 条件下で前記ラメラ層をアニールすることにより前記 Al リッチ層を得る操作を含み、
 前記冷却工程は、前記 Al リッチ層を 20 /分以上 50 /分以下の速度で急冷する
 操作を含む、表面被覆切削工具の製造方法。

10

【請求項 5】

前記第 1 工程は、650 以上 850 以下かつ 0.5 kPa 以上 1.5 kPa 以下の
 条件の下、第 1 混合ガスおよび第 2 混合ガスを混合することにより混合ガスを得る第 1 操
 作と、

20

前記条件の下、前記混合ガスを前記基材の表面側へ向けて噴出することにより前記ラメ
 ラ層を形成する第 2 操作とを含み、

前記第 1 混合ガスは、AlCl₃ガス、TiCl₄ガスおよび H₂ガスを含み、

前記第 2 混合ガスは、NH₃ガスおよび Ar ガスを含む、請求項 4 に記載の表面被覆切
 削工具の製造方法。

【請求項 6】

前記ラメラ層は、第 3 単位相および第 4 単位相を含み、

前記第 3 単位相および前記第 4 単位相は、交互に積層され、

前記第 3 単位相は、Al_sTi_{1-s}の窒化物または炭窒化物からなり、

前記第 3 単位相の Al の原子比 s は、0.7 以上 0.95 以下であり、

30

前記第 4 単位相は、Al_tTi_{1-t}の窒化物または炭窒化物からなり、

前記第 4 単位相の Al の原子比 t は、0.5 以上 0.7 未満である、請求項 4 または請
 求項 5 に記載の表面被覆切削工具の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、表面被覆切削工具およびその製造方法に関する。本出願は、2017年2月
 28日に提出した日本特許出願である特願2017-037377号に基づく優先権を主
 張する。当該日本特許出願に記載されたすべての記載内容は、参照によって本明細書に援
 用される。

40

【背景技術】

【0002】

特表2008-545063号公報(特許文献1)には、表面被覆部材として、Ti_{1-x}
 Al_xN被膜を有する部材が開示されている。このTi_{1-x}Al_xN被膜は、0.75 < x
 < 0.93の化学量論係数を有し、0.412 ~ 0.405 nmの格子定数 a および単相
 の立方晶 NaCl 構造を有する。Ti_{1-x}Al_xN被膜は、CVD (Chemical Vapor Dep
 osition)法により形成される。具体的には、基材を収容したホットウォールタイプのC
 VD反応器中に、AlCl₃、TiCl₄、H₂およびArからなる第1の気体混合物と、N
 H₃およびN₂からなる第2の気体混合物とを導入することにより、Ti_{1-x}Al_xNの結晶
 を成長させる。この方法で形成された上記被膜は、公知のPVD法で作製されたTi_{1-x}

50

Al_xN被膜に比べ、被膜中のAlの含有率が高い。このため該被膜を有する表面被覆部材は、高い耐酸化性および高い硬度を有し、高温において優れた耐摩耗性を発揮することができる。

【0003】

特開2014-129562号公報(特許文献2)には、表面被覆部材が開示されている。この表面被覆部材には、CVD法により硬質被膜層が形成されている。この硬質被膜層は硬質粒子を含み、該硬質粒子はNaCl構造のTiの原子比率が相対的に高いAlTiN層およびNaCl構造のTiの原子比率が相対的に低いAlTiN層が繰り返し積層された多層構造(所謂ラメラ相)を含む。このラメラ相は、その積層周期が0.5~20nmである。硬質被膜層は、押し込み硬さが3000kgf/mm²(29.4GPa)以上であって高い硬度を有し、もって特許文献2の表面被覆部材は、優れた耐摩耗性を発揮することができる。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特表2008-545063号公報

【特許文献2】特開2014-129562号公報

【発明の概要】

【0005】

本開示の一態様に係る表面被覆切削工具は、基材と、その表面に形成された被膜とを含む表面被覆切削工具であって、前記被膜は、1または2以上の層を含み、前記層のうち少なくとも1層は、硬質粒子を含むAlリッチ層であり、前記硬質粒子は、塩化ナトリウム型の結晶構造を有し、かつ複数の塊状の第1単位相と、前記第1単位相間に介在する第2単位相とを含み、前記第1単位相は、Al_xTi_{1-x}の窒化物または炭窒化物からなり、前記第1単位相のAlの原子比xは、0.7以上0.96以下であり、前記第2単位相は、Al_yTi_{1-y}の窒化物または炭窒化物からなり、前記第2単位相のAlの原子比yは、0.5を超え0.7未満であり、前記Alリッチ層は、X線回折法を用いて前記被膜の表面の法線方向から解析したとき、(220)面において最大ピークを示す。

20

【0006】

本開示の一態様に係る表面被覆切削工具の製造方法は、基材と、その表面に形成された被膜とを含み、前記被膜は、1または2以上の層を含み、前記層のうち少なくとも1層は、硬質粒子を含むAlリッチ層であり、前記Alリッチ層は、X線回折法を用いて前記被膜の表面の法線方向から解析したとき、(220)面において最大ピークを示す表面被覆切削工具の製造方法であって、前記Alリッチ層を形成する工程を含み、前記工程は、CVD法によりラメラ層を形成する第1工程と、前記ラメラ層をアニールすることにより前記Alリッチ層を得る第2工程とを含み、前記第2工程は、昇温工程と、アニール工程と、冷却工程とを含み、前記昇温工程は、前記ラメラ層を10 /分以上の速度で昇温する操作を含み、前記アニール工程は、700 以上1200 以下かつ0.1時間以上10時間以下の条件下で前記ラメラ層をアニールすることにより前記Alリッチ層を得る操作を含み、前記冷却工程は、前記Alリッチ層を20 /分以上の速度で急冷する操作を含む。

30

40

【図面の簡単な説明】

【0007】

【図1】図1は、本実施形態において用いられるCVD装置の概略断面図である。

【図2】図2は、本実施形態の製造方法において形成されるラメラ相を透過電子顕微鏡(TEM)で撮影した顕微鏡像として説明する図面代用写真である。

【図3】図3は、本実施形態の表面被覆切削工具において形成されるAlリッチ層中の硬質粒子を透過電子顕微鏡(TEM)で撮影した顕微鏡像として説明する図面代用写真である。

【図4】図4は、図3における矢印方向(<100>方位)にエネルギー分散型X線分析

50

(EDX)装置を用いて組成分析をすることにより得られる $\langle 100 \rangle$ 方位の測定距離とAlの原子比との関係を表したグラフである。

【図5】図5は、図3におけるAlリッチ層を、X線回折法によりその表面に対する法線方向から解析することにより得られる2θと各結晶面の回折強度との関係を表したグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0008】

[本開示が解決しようとする課題]

特許文献1に開示された表面被覆部材の $Ti_{1-x}Al_xN$ 被膜は、 x が0.7より大きい場合、 $Ti_{1-x}Al_xN$ の結晶構造に大きな歪が生じる。このため、上記被膜にエネルギーが付与された場合、 $Ti_{1-x}Al_xN$ の結晶は、より安定なウルツ鉱型結晶構造へ相転移する。したがって、表面被覆部材が切削工具に用いられた場合、切削の際に発生する熱で $Ti_{1-x}Al_xN$ の結晶構造が相転移することにより、上記被膜に亀裂が生じ、これが進展することによって突発的な欠損に至る傾向がある。

10

【0009】

特許文献2に開示された表面被覆部材は、切削工具に用いられた場合に初期摩耗の点で改善の余地があった。その原因は明らかではないが、硬質粒子内のラメラ相は、積層方向に対して耐変形に優れる一方、その長手方向に対して外部負荷によって転位が形成されやすい。このため、その転位が起点となってラメラ相に破壊が生じ、これが硬質粒子の破壊につながるにより初期摩耗が進展すると考えられる。したがって、未だ高い硬度を有し、かつ初期摩耗も生じにくい表面被覆部材を実現することには至っておらず、その開発が切望されている。

20

【0010】

以上の点に鑑み、本開示は、高い硬度を有し、かつ初期摩耗も生じにくい表面被覆切削工具およびその製造方法を提供することを目的とする。

【0011】

[本開示の効果]

上記によれば、高い硬度を有し、かつ初期摩耗も生じにくい表面被覆切削工具を提供することができる。

【0012】

[本願発明の実施形態の説明]

本発明者らは、初期摩耗が抑制される被膜の創作を鋭意検討する中で、特許文献2に開示されたラメラ相に対して熱処理することにより、ラメラ相中のAlなどの金属原子を拡散させることを着想した。従来、被膜を熱処理すればその品質が低下すると考えられていたが、熱処理に際して特殊な制御を行なってラメラ相を構成している結晶粒がウルツ鉱型結晶構造へ相転移する前にスピノーダル分解を停止させることにより、結晶粒の内部に初期摩耗を抑制する特定の相を形成し得ることを見出し、本発明に到達した。

30

【0013】

最初に本発明の実施態様を列記して説明する。

[1]本開示の一態様に係る表面被覆切削工具は、基材と、その表面に形成された被膜とを含む表面被覆切削工具であって、上記被膜は、1または2以上の層を含み、上記層のうち少なくとも1層は、硬質粒子を含むAlリッチ層であり、上記硬質粒子は、塩化ナトリウム型の結晶構造を有し、かつ複数の塊状の第1単位相と、上記第1単位相間に介在する第2単位相とを含み、上記第1単位相は、 Al_xTi_{1-x} の窒化物または炭窒化物からなり、上記第1単位相のAlの原子比 x は、0.7以上0.96以下であり、上記第2単位相は、 Al_yTi_{1-y} の窒化物または炭窒化物からなり、上記第2単位相のAlの原子比 y は、0.5を超え0.7未満であり、上記Alリッチ層は、X線回折法を用いて上記被膜の表面の法線方向から解析したとき、 (220) 面において最大ピークを示す。このような構成により表面被覆切削工具は、高い硬度を有し、かつ初期摩耗も抑制することができる。

40

50

【 0 0 1 4 】

[2] 上記硬質粒子は、上記 A 1 リッチ層の 5 0 体積 % 以上を占有することが好ましい。これにより、より高い硬度を有し、かつ初期摩耗もより抑制することができる。

【 0 0 1 5 】

[3] 上記第 1 単位相は、その < 1 0 0 > 方位における大きさが 2 n m 以上 1 5 n m 以下であることが好ましい。これにより、さらに高い硬度を有し、かつ初期摩耗もさらに抑制することができる。

【 0 0 1 6 】

[4] 本開示の一態様に係る表面被覆切削工具の製造方法は、基材と、その表面に形成された被膜とを含み、上記被膜は、1または2以上の層を含み、上記層のうち少なくとも1層は、硬質粒子を含む A 1 リッチ層であり、上記 A 1 リッチ層は、X 線回折法を用いて上記被膜の表面の法線方向から解析したとき、(2 2 0) 面において最大ピークを示す表面被覆切削工具の製造方法であって、上記 A 1 リッチ層を形成する工程を含み、上記工程は、C V D 法によりラメラ層を形成する第 1 工程と、上記ラメラ層をアニールすることにより上記 A 1 リッチ層を得る第 2 工程とを含み、上記第 2 工程は、昇温工程と、アニール工程と、冷却工程とを含み、上記昇温工程は、上記ラメラ層を 1 0 / 分以上の速度で昇温する操作を含み、上記アニール工程は、7 0 0 / 分以上 1 2 0 0 / 分以下かつ 0 . 1 時間以上 1 0 時間以下の条件下で上記ラメラ層をアニールすることにより上記 A 1 リッチ層を得る操作を含み、上記冷却工程は、上記ラメラ層を 2 0 / 分以上の速度で急冷する操作を含む。このような構成により高い硬度を有し、かつ初期摩耗も生じにくい表面被覆切削工具を製造することができる。

【 0 0 1 7 】

[5] 上記第 1 工程は、6 5 0 / 分以上 8 5 0 / 分以下かつ 0 . 5 k P a 以上 1 . 5 k P a 以下の条件下、第 1 混合ガスおよび第 2 混合ガスを混合することにより混合ガスを得る第 1 操作と、上記条件の下、上記混合ガスを上記基材の表面側へ向けて噴出することにより上記ラメラ層を形成する第 2 操作とを含み、上記第 1 混合ガスは、A l C l ₃ ガス、T i C l ₄ ガスおよび H ₂ ガスを含み、上記第 2 混合ガスは、N H ₃ ガスおよび A r ガスを含むことが好ましい。これにより、より高い硬度を有し、かつ初期摩耗もより生じにくい A 1 リッチ層を形成するためのラメラ層を得ることができる。

【 0 0 1 8 】

[6] 上記ラメラ層は、第 3 単位相および第 4 単位相を含み、上記第 3 単位相および上記第 4 単位相は、交互に積層され、上記第 3 単位相は、A l _s T i _{1-s} の窒化物または炭窒化物からなり、上記第 3 単位相の A l の原子比 s は、0 . 7 以上 0 . 9 5 以下であり、上記第 4 単位相は、A l _t T i _{1-t} の窒化物または炭窒化物からなり、上記第 4 単位相の A l の原子比 t は、0 . 5 以上 0 . 7 未満であることが好ましい。これにより、より高い硬度を有し、かつ初期摩耗もより生じにくい A 1 リッチ層を得ることができる。

【 0 0 1 9 】

[本願発明の実施形態の詳細]

以下、本発明の実施形態（以下「本実施形態」とも記す）についてさらに詳細に説明するが、本実施形態はこれらに限定されるものではない。以下では図面を参照しながら説明する。

【 0 0 2 0 】

ここで、本明細書において「A ~ B」という形式の表記は、範囲の上限下限（すなわち A 以上 B 以下）を意味し、A において単位の記載がなく、B においてのみ単位が記載されている場合、A の単位と B の単位とは同じである。さらに、本明細書において化合物などを化学式で表す場合、原子比を特に限定しないときは従来公知のあらゆる原子比を含むものとし、必ずしも化学量論的範囲のものだけに限定されるものではない。たとえば「T i B N」と記載されている場合、T i B N を構成する原子数の比は T i : B : N = 1 : 0 . 5 : 0 . 5 に限られず、従来公知のあらゆる原子比が含まれる。このことは、「T i B N」以外の化合物の記載についても同様である。本実施形態において、チタン (T i)、ア

10

20

30

40

50

ルミニウム (Al)、ケイ素 (Si)、タンタル (Ta)、クロム (Cr) などの金属元素と、窒素 (N)、酸素 (O) または炭素 (C) などの非金属元素とは、必ずしも化学量論的な組成を構成している必要がない。

【0021】

表面被覆切削工具

本実施形態に係る表面被覆切削工具は、基材と、その表面に形成された被膜とを含む。被膜は、基材の全面を被覆することが好ましい。しかしながら、基材の一部がこの被膜で被覆されていなかったり被膜の構成が部分的に異なっていたりしていても、本発明の範囲を逸脱するものではない。

【0022】

このような表面被覆切削工具としては、ドリル、エンドミル、ドリル用刃先交換型切削チップ、エンドミ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、旋削加工用刃先交換型切削チップ、メタルソー、歯切工具、リーマ、タップなどを例示することができる。

【0023】

<基材>

基材は、この種の基材として従来公知のものであればいずれのものも使用することができる。たとえば、超硬合金 (たとえばWC基超硬合金、WCの他、Coを含み、あるいはTi、Ta、Nbなどの炭窒化物を添加したのものも含む)、サーメット (TiC、TiN、TiCNなどを主成分とするもの)、高速度鋼、セラミックス (炭化チタン、炭化珪素、窒化珪素、窒化アルミニウム、酸化アルミニウムなど)、立方晶型窒化硼素焼結体およびダイヤモンド焼結体のいずれかであることが好ましい。

【0024】

これらの各種基材の中でも、特にWC基超硬合金、サーメット (特にTiCN基サーメット) を選択することが好ましい。これは、これらの基材が特に高温における硬度と強度とのバランスに優れ、上記用途の表面被覆切削工具の基材として優れた特性を有するためである。

【0025】

表面被覆切削工具が刃先交換型切削チップなどである場合、基材は、チップブレイカを有するものも、有さないものも含まれる。さらに被削材を切削する際に切削の中心部となる刃先稜線部は、その形状がシャープエッジ (すくい面と逃げ面とが交差する稜)、ホーニング (シャープエッジに対してアールを付与したもの)、ネガランド (面取りをしたもの)、ホーニングとネガランドとを組み合わせたもののいずれのものも含まれる。

【0026】

<被膜>

被膜は、1または2以上の層を含む。この層のうち少なくとも1層は硬質粒子を含むAlリッチ層である。被膜は、3~30μmの厚みを有することが好ましい。その厚みが3μm未満である場合、耐摩耗性が不十分となる傾向がある。その厚みが30μmを超えると、断続加工において被膜と基材との間に大きな応力が加わった際に被膜が剥離し、または破壊が発生する傾向がある。

【0027】

(他の層)

被膜は、Alリッチ層を少なくとも1層含む限り、他の層を含んでいてもよい。他の層としては、たとえばAl₂O₃層、TiB₂層、TiBN層、AlN層 (ウルツ鉱型)、TiN層、TiCN層、TiBNO層、TiCNO層、TiAlN層、TiAlCN層、TiAlON層、TiAlONC層などを挙げることができる。

【0028】

たとえば、下地層としてTiN層、TiC層、TiCN層、TiBN層を基材の直上を含むことにより、基材と被膜との密着性を高めることができる。Al₂O₃層を含むことにより、被膜の耐酸化性を高めることができる。さらに、TiN層、TiC層、TiCN層

10

20

30

40

50

、TiBN層などからなる最外層を含むことにより、表面被覆切削工具の刃先が使用済みか否かの識別性を有することができる。他の層の厚みは、通常0.1～10μmの厚みとすることが好ましい。

【0029】

< Alリッチ層 >

被膜は、上述の通りその1または2以上の層のうち少なくとも1層が、硬質粒子を含むAlリッチ層である。Alリッチ層は、1μm以上20μm以下の厚みを有することが好適であり、より好ましくは3μm以上15μm以下である。Alリッチ層の厚みが1μm未満の場合、耐摩耗性が不十分となる傾向がある。Alリッチ層の厚みが20μmを超えると、断続加工においてAlリッチ層と基材との間に大きな応力が加わった際にAlリッチ層が剥離し、または破壊が発生する傾向がある。発明の効果を発揮する限りにおいて、Alリッチ層は、部分的に後述する硬質粒子以外からなる相、たとえばアモルファス相、ウルツ鉱型硬質相を含んでいたとしても本発明の範囲を逸脱するものではない。ここでAlリッチ層の「Alリッチ」とは、該層の任意の5箇所における金属組成のうちAlの組成が、平均で0.5を超過していることをいう。

10

【0030】

Alリッチ層の厚み、他の層の厚みおよび被膜の厚みは、表面被覆切削工具に対し、その基材の表面の法線方向と平行に切断することにより断面サンプルを得て、この断面サンプルを、透過電子顕微鏡(TEM、商品名:「JEM-2100F」、日本電子株式会社製)を用いて観察することにより測定することができる。さらに、Alリッチ層の厚み、他の層の厚みおよび被膜の厚みは、たとえば5個の断面サンプルを得て、そのサンプル中の任意の3箇所それぞれ厚みを測定し、その平均値としてそれぞれ表すことができる。Alリッチ層の厚みおよび他の層の厚みを観察するときは、観察倍率を50000倍とし、観察面積が1視野で10μm²程度となるように調整する。被膜の厚みを観察するときは、観察倍率を5000倍とし、観察面積が1視野で100μm²程度となるように調整する。

20

【0031】

表面被覆切削工具の断面サンプルを得る方法は、公知の手段を用いることができる。なかでも、集束イオンビーム装置(商品名:「JIB-4501」、日本電子株式会社製)を用いてGaイオン(加速電圧30kV)により上記断面サンプルを作製することが好ましい。

30

【0032】

< 硬質粒子 >

硬質粒子は、塩化ナトリウム型の結晶構造を有し、かつ複数の塊状の第1単位相と、この第1単位相間に介在する第2単位相とを含む。第1単位相は、 Al_xTi_{1-x} の窒化物または炭窒化物からなり、第1単位相のAlの原子比xは、0.7以上0.96以下である。さらに、 Al_xTi_{1-x} の窒化物を $Al_xTi_{1-x}N_{z1}$ と表した場合、 $0.8 \leq z1 \leq 1.2$ の関係を満たす。 Al_xTi_{1-x} の炭窒化物を $Al_xTi_{1-x}C_{m1}N_{n1}$ と表した場合、 $0.8 \leq m1 + n1 \leq 1.2$ の関係を満たす。

【0033】

第2単位相は、 Al_yTi_{1-y} の窒化物または炭窒化物からなり、第2単位相のAlの原子比yは、0.5を超え0.7未満である。さらに、 Al_yTi_{1-y} の窒化物を $Al_yTi_{1-y}N_{z2}$ と表した場合、 $0.8 \leq z2 \leq 1.2$ の関係を満たす。 Al_yTi_{1-y} の炭窒化物を $Al_yTi_{1-y}C_{m2}N_{n2}$ と表した場合、 $0.8 \leq m2 + n2 \leq 1.2$ の関係を満たす。

40

【0034】

硬質粒子は、たとえば図3の顕微鏡像に示すように、複数の塊状の第1単位相と、この第1単位相間に介在する第2単位相とを有している。ここで図3は、上述した断面サンプルにおけるAlリッチ層中の硬質粒子を対象とした透過電子顕微鏡(TEM)像である。この顕微鏡像は、高角度散乱暗視野(HAADF: High-Angle Annular Dark-field)法を用いて撮影されている。図3において明暗は、Alの原子比率に依存して現れる。具

50

体的には、Alの原子比率が高い箇所である程、暗く現れる。したがって、相対的に暗い部分が第1単位相となり、相対的に明るい部分が第2単位相となる。

【0035】

図3には硬質粒子の内部の断面構造として、細線状の第2単位相が塊状の第1単位相を包囲する形態が現れている。すなわち硬質粒子は、その内部において細線状の第2単位相が複数の塊状の第1単位相を包囲するような構造を有している。さらに図3のTEM像を観察することにより、硬質粒子は、第1単位相および第2単位相がともに、上述の通り塩化ナトリウム型の結晶構造を有し、かつ第1単位相と第2単位相とが格子整合していることが分かる。

【0036】

第1単位相および第2単位相の各相は、硬質粒子の $\langle 100 \rangle$ 方位(図3における矢印方法)に沿って、それぞれ組成が変化していることが好ましいが、それぞれ単一の組成を有していてもよい。以下、硬質粒子がその第1単位相および第2単位相のそれぞれにおいて、その $\langle 100 \rangle$ 方位に沿って組成が変化している場合を取り上げ、その変化の態様について図4に基づいて説明する。

【0037】

図4は、図3における矢印方向($\langle 100 \rangle$ 方位)に、上記透過電子顕微鏡(TEM)に付帯するエネルギー分散型X線分析(EDX: Energy Dispersive X-ray spectroscopy)装置(商品名:「JED-2300」、日本電子株式会社製)を用いて組成分析をした結果を示すグラフである。図4のグラフは、横軸を矢印方向($\langle 100 \rangle$ 方位)の測定距離とし、縦軸をAlの原子比($Al / (Al + Ti)$)としている。そして図4には、 $\langle 100 \rangle$ 方位に沿ったAlの原子比の変化、すなわち硬質粒子の内部の $\langle 100 \rangle$ 方位に沿った組成の変化が現れている。EDX装置を用いて分析することにより、その分析位置に存在する原子の構成比率を算出することができる。図4において、第1単位相は、Alの原子比が0.7以上0.96以下となる範囲を占める。第2単位相は、Alの原子比が0.5を超え0.7未満となる範囲を占める。すなわち第1単位相と第2単位相とは、Alの原子比が0.7であることを境界に区別される。

【0038】

さらに第1単位相は、Alの原子比が0.7以上であって、かつAlの原子比が極大(ピーク)となる Al_xTi_{1-x} の窒化物または炭窒化物の組成を含む。たとえば図4では、 $\langle 100 \rangle$ 方位の測定距離が小さい側から、Alの原子比がそれぞれ0.78、0.76、0.78、0.8、0.8、0.83、0.84、0.85、0.84、0.85、0.85、0.85となるピークを有する。第1単位相は、これらのピークから隣接する第2単位相へ向け、徐々にAlの原子比が減少する。第2単位相は、Alの原子比が0.7未満であって、かつAlの原子比が極小(バレー)となる Al_yTi_{1-y} の窒化物または炭窒化物の組成を含む。たとえば図4では、 $\langle 100 \rangle$ 方位の測定距離が小さい側から、Alの原子比がそれぞれ0.63、0.62、0.63、0.63、0.63、0.63、0.62、0.63、0.63、0.64、0.68となるバレーを有する。第2単位相は、そのバレーから隣接する第1単位相へ向け、徐々にAlの原子比が増加する。

【0039】

硬質粒子において第1単位相は、その $\langle 100 \rangle$ 方位における大きさが2nm以上15nm以下であることが好ましい。この大きさは、第1単位相の midpoint から、これに隣接する第2単位相を経て、さらにこの第2単位相に隣接する第1単位相の midpoint までを $\langle 100 \rangle$ 方位に沿って結ぶ距離を意味する。すなわち、硬質粒子は、細線状の第2単位相が複数の塊状の第1単位相を包囲する構造において、その $\langle 100 \rangle$ 方位における第1単位相および第2単位相の1周期が2nm以上15nm以下であることを意味する。

【0040】

第1単位相は、その $\langle 100 \rangle$ 方位における大きさが2nm未満である場合、製造することが困難となる。その大きさが15nmを超える場合、ウルツ鉱型結晶構造へ相転移する確率が高まるため、被膜に亀裂が生じやすくなり、これが進展することによって突発的

10

20

30

40

50

な欠損に至る傾向がある。硬質粒子において第1単位相は、その $\langle 100 \rangle$ 方位における大きさが2 nm以上10 nm以下であることがより好ましい。

【0041】

第1単位相の $\langle 100 \rangle$ 方位における大きさは、上述した断面サンプルの硬質粒子を対象としたTEM像から求めることができる。そのときのTEM像は、観察倍率を50000倍とし、観察面積を150 nm²程度として1視野に1~10個の硬質粒子が現れるように調整する。これを異なる10視野で観察することより、第1単位相の $\langle 100 \rangle$ 方位における大きさを、その平均値として求めることができる。

【0042】

細線状の第2単位相が複数の塊状の第1単位相を包囲する構造において、その $\langle 100 \rangle$ 方位において第2単位相によって包囲される第1単位相の数は、特に限定されるべきではないが、10以上1000以下とすることが好ましい。その数が10未満であると、第1単位相の数が少なすぎて硬質粒子を含むAlリッチ層の硬度が低下する傾向がある。一方で、その数が1000を超えると、第2単位相によって第1単位相を包囲する構造を実質的に形成することができなくなるため、Alリッチ層の硬度が低下する傾向がある。

【0043】

硬質粒子の粒径は、10 nm以上1000 nm以下であることが好ましい。硬質粒子の粒径が10 nm未満である場合、上述した形態の硬質粒子を製造することが困難となる。硬質粒子の粒径が1000 nmを超えると、硬質粒子の脱落およびこれに基づくチップングをまねく傾向がある。硬質粒子の粒径についても、上述した断面サンプルのTEM像から求めることができる。そのときのTEM像は、観察倍率を50000倍とし、観察面積を10 μm²程度として1視野に10~100個の結晶粒が現れるように調整する。硬質粒子の粒径は、具体的には以下のように測定することができる。

【0044】

すなわち、まず上記のTEM像の1視野において現れたAlリッチ層の厚みをtとした場合、この厚みtを厚み方向に10等分にして0.1t~0.9tの範囲を選択する。さらに、この範囲において、硬質粒子の成長方向（本実施形態の場合、基材の表面に対して45°で交差する方向）に対して垂直となる直線を所定の長さで等間隔に7本設定する。次に、これらの直線と交差する硬質粒子の数を求める。最後に、上記所定の長さをこれらの直線と交差した硬質粒子の数で除して得られる数値を、当該視野における硬質粒子の粒径とする。これを異なる3視野のTEM像に対しそれぞれ行ない、これらの平均値として硬質粒子の粒径を求めることができる。硬質粒子の粒径は、50 nm以上500 nm以下であることがより好ましい。

【0045】

硬質粒子は、細線状の第2単位相が複数の塊状の第1単位相を包囲する構造以外の構造、たとえば、アモルファス相、ウルツ鉱型硬質相などをその内部に含んでいたとしても、あるいは第1単位相の一部が細線状の第2単位相に包囲されていなくても、本発明の効果を発揮する限りにおいて本発明の範囲を逸脱するものではない。

【0046】

ここで硬質粒子は、Alリッチ層の50体積%以上を占有することが好ましい。硬質粒子は、Alリッチ層の60体積%以上を占有することがより好ましく、80体積%以上を占有することが最も好ましい。これにより被膜は、Alリッチ層を含むことにより、より高い硬度を有し、かつ初期摩耗をより抑制することができる。Alリッチ層における硬質粒子の比率が50体積%未満になると、初期摩耗を抑制する効果が得られにくくなる。Alリッチ層における硬質粒子の比率の上限値は、95体積%である。

【0047】

Alリッチ層における硬質粒子の比率（体積%）は、次のようにして測定することができる。すなわち、まず上述した断面サンプルを用いてAlリッチ層の基材側の境界（界面）および表面側の境界（界面）が1視野中に収まるTEM像（観察倍率約50000倍、観察面積10 μm²程度）を撮像する。次に、このTEM像に基づいてAlリッチ層の総

10

20

30

40

50

面積 (S_1) および硬質粒子の総面積 (S_2) をそれぞれ求め、A1リッチ層の総面積 (S_1) における硬質粒子の総面積 (S_2) の面積比率 ($S_2 / S_1 \times 100$) を算出する。さらに、この測定を異なる3視野のTEM像に対しそれぞれ行ない、これらの平均値としてA1リッチ層中の硬質粒子の面積比率を求める。最後に、このA1リッチ層中の硬質粒子の面積比率が、A1リッチ層の奥行き方向にも連続するものとみなし、これをA1リッチ層における硬質粒子の体積比率と定めることとする。

【0048】

<回折ピーク>

本実施形態において、A1リッチ層は、X線回折法を用いて被膜の表面の法線方向から解析したとき、(220)面において最大ピークを示す。これにより表面被覆切削工具は、A1リッチ層に含まれる硬質粒子の大部分が、被膜の表面の法線方向に対して、その法線の左右いずれかに45°傾いた方向へ成長した結晶であることが理解される。もって、表面被覆切削工具は、高い硬度とともに初期摩耗を効果的に抑制する効果を有することができる。さらに、(220)面において最大ピークを示すことから、硬度と靱性をバランスよく備えて耐摩耗性により優れることができる。A1リッチ層に対して行なうX線回折(XRD)法は、具体的には以下の方法が適用される。

【0049】

まず、X線回折法の測定対象物となる表面被覆切削工具をX線回折装置(商品名:「SmartLab(登録商標)」、株式会社リガク製)に、その被膜の表面の法線方向から解析可能となる方向にセットする。このとき表面被覆切削工具において、A1リッチ層よりも被膜の表面側に最外層などが被覆されている場合、表面被覆切削工具の被膜の表面を研磨することにより、A1リッチ層の表面を露出させた上で上記装置にセットする。被膜の表面を研磨する手段は、公知の方法を用いることができる。

【0050】

次に、表面被覆切削工具のA1リッチ層に対し、次の条件下で被膜の表面の法線方向から解析する。これにより、A1リッチ層におけるX線回折ピークに関するデータ(以下、「XRDデータ」とも記す)を得ることができる。

測定方法: /2法

入射角度(): 2°

スキャン角度(2): 30~70°

スキャンスピード: 1°/min

スキャンステップ幅: 0.05°

X線源: Cu-K線

光学系属性: 中分解能平行ビーム

管電圧: 45kV

管電流: 200mA

X線照射範囲: 2.0mm範囲制限コリメーターを使用し、すくい面上の直径2mmの範囲に照射(ただし、同条件で逃げ面にX線を照射することも許容される)

X線検出器: 半導体検出器(商品名:「D/tex Ultra 250」、株式会社リガク製)。

【0051】

本実施形態においてA1リッチ層のXRDデータは、たとえば図5に示すように、A1リッチ層に含まれる硬質粒子の(220)面が最大ピークとして現れる。具体的には図5において、c-AlTiNの(220)面のピークがその他の面よりも高い強度で現れていることが理解される。

【0052】

ここで、表面被覆切削工具が上述した形態のA1リッチ層を含む被膜で被覆される場合、初期摩耗を抑制することができる理由については詳細には不明である。しかし、次の理由が推察される。すなわちA1リッチ層が、複数のナノサイズの塊状の第1単位相と、この第1単位相間に介在する第2単位相へ形態変化することによって外部応力による転位運

10

20

30

40

50

動が著しく阻害されることにより、切削初期の被膜における亀裂の発生を抑制することができ、かつ亀裂が発生した場合にもその基材側への進展を効果的に抑制することができると考えられる。さらに、該被膜は被膜の表面の法線方向から解析したXRDにおいて(200)面が最大ピークとなる粒状組織を有することとなるため、被膜の靱性が向上し、初期摩耗のさらなる抑制効果が助長されることが考えられる。

【0053】

(押し込み硬さ)

本実施形態に係る表面被覆切削工具において、被膜は、30GPa(約3000kgf/mm²)以上の押し込み硬さ(以下、「膜強度」とも記す)を有することができる。この被膜の押し込み硬さは、35GPaであることがより好ましい。被膜の押し込み硬さが上記範囲であることにより、表面被覆切削工具は、耐摩耗性が向上する。特に、耐熱合金などの難削材の切削加工を行う際に優れた性能を発揮することができる。被膜の押し込み硬さの上限は、特に制限はない。たとえば、被膜の押し込み硬さは、30~38GPaであれば十分に耐摩耗性および耐チップング性のバランスに優れることができる。

【0054】

この押し込み硬さは、ナノインデンテーション法を用いて測定することができる。具体的には、ナノインデンテーション法が利用可能な超微小押し込み硬さ試験機を用いて測定する。押し込み硬さは、被膜の厚さ方向に対して垂直に所定荷重(たとえば30mN)で圧子を押し込み、圧子が押し込んだ押し込み深さに基づいて算出することができる。特に、Alリッチ層の押し込み硬さを測定する場合において、被膜の表面側に最外層などの他の層が存在する場合、カロテスト、斜めラッピングなどを行うことにより、他の層を除いてAlリッチ層を露出させ、この露出したAlリッチ層に対して上記方法を用いることにより、押し込み硬さを測定することができる。

【0055】

<作用>

本実施形態に係る表面被覆切削工具は、基材が上述した硬質粒子を含むAlリッチ層を有する被膜で被覆されることによって、高い硬度を有し、かつ初期摩耗も生じにくいという効果を有することができる。これにより、安定し、かつ長寿命な表面被覆切削工具を提供することができる。

【0056】

表面被覆切削工具の製造方法

本実施形態に係る表面被覆切削工具の製造方法は、基材と、その表面に形成された被膜とを含み、被膜は、1または2以上の層を含み、この層のうち少なくとも1層は、硬質粒子を含むAlリッチ層であり、Alリッチ層は、X線回折法を用いて被膜の表面の法線方向から解析したとき、(220)面において最大ピークを示す表面被覆切削工具の製造方法である。表面被覆切削工具の製造方法は、Alリッチ層を形成する工程を含む。この工程は、CVD法によりラメラ層を形成する第1工程と、ラメラ層をアニールすることによりAlリッチ層を得る第2工程とを含む。第2工程は、昇温工程と、アニール工程と、冷却工程とを含む。昇温工程は、ラメラ層を10 /分以上の速度で昇温する操作を含む。アニール工程は、700 以上1200 以下かつ0.1時間以上10時間以下の条件下でラメラ層をアニールすることにより、前記Alリッチ層を得る操作を含む。さらに冷却工程は、ラメラ層を20 /分以上の速度で急冷する操作を含む。

【0057】

表面被覆切削工具の製造方法は、上述した各工程、ならびに各操作を含むことにより、高い硬度を有し、かつ初期摩耗も生じにくい表面被覆切削工具を製造することができる。表面被覆切削工具の製造方法においては、上記工程を行なう限り、他の工程を含むことができる。他の工程としては、たとえば基材を製造する基材製造工程、表面研削、ショットブラストなどの表面処理工程、および他の層を形成するためのCVD工程などを挙げることができる。他の工程は、従来公知の方法により行なうことができる。

【0058】

ここで、上記製造方法により製造される表面被覆切削工具に含まれる「基材」、「被膜」、「硬質粒子を含むAlリッチ層」などは、それぞれ上述の表面被覆切削工具において説明した「基材」、「被膜」、「硬質粒子を含むAlリッチ層」と同一であることが好ましい。以下、本実施形態における各種の工程について詳述する。

【0059】

< Alリッチ層を形成する工程 >

(第1工程)

表面被覆切削工具の製造方法は、上述の通り、Alリッチ層を形成する工程を含む。このAlリッチ層を形成する工程は、CVD法によりラメラ層を形成する第1工程を含む。このラメラ層は、たとえば図1に示すCVD装置を用いて形成することができる。ここでラメラ層は、硬質粒子を含む層であって、この硬質粒子は、後述するように第3単位相および第4単位相を含むことが好ましい。第3単位相および第4単位相は、硬質粒子内において交互に積層され、ラメラ相を形成する。本明細書において、以上のような構成を単に「ラメラ層は、第3単位相および第4単位相を含む」と表現する場合がある。

10

【0060】

図1に示すように、CVD装置1は、基材2を保持した基材セット治具3を複数設置することができる設置台が設けられている。この設置台に設置された基材2および基材セット治具3は、反応容器4によりカバーされる。反応容器4の周囲には、調温装置5が配置されている。この調温装置5により、反応容器4内の温度が制御される。

20

【0061】

CVD装置1は、2つの導入口6、7を有する導入管8が配置されている。導入管8は、基材セット治具3が配置される設置台を貫通するように配置されている。基材セット治具3近傍の部分には、複数の貫通孔が形成されている。導入管8において、導入口6、7から管内に導入された各ガスは、その内部で混合されることなく、それぞれ貫通孔を経て反応容器4内に導入される。導入管8は、その軸を中心軸として回転することができる。さらにCVD装置1は、排気管9が配置されており、排気ガスは排気口10から外部へ排出することができる。反応容器4内の治具類は、通常黒鉛により構成される。

【0062】

第1工程では、上述のCVD装置を用いて、以下の第1操作、第2操作および冷却操作を行うことが好ましい。これにより、被膜中にラメラ層を形成し、このラメラ層を含む切削工具前駆体を得ることができる。さらに、ラメラ層を形成する前後において、上述のCVD装置を用いてTiN層、Al₂O₃層などの他の層を基材上に形成することもできる。基材は、この種の基材として従来公知のものをいずれも使用することができ、もって従来公知の方法により製造することができる。

30

【0063】

(第1操作)

第1工程は、まず650以上850以下かつ0.5kPa以上1.5kPa以下の条件の下、第1混合ガスおよび第2混合ガスを混合することにより混合ガスを得る第1操作を含むことが好ましい。この第1操作では、Alを含む原料ガス、Tiを含む原料ガス、およびキャリアガスを含む第1混合ガスをCVD装置1の導入口6から導入管8へ導入する。この第1混合ガスには、C(炭素)を含む原料ガスを含む場合がある。

40

【0064】

さらに第1操作では、Nを含む原料ガスとキャリアガスとを含む第2混合ガスをCVD装置1の導入口7から導入管8に導入する。続いて、650以上850以下かつ0.5kPa以上1.5kPa以下の雰囲気とした反応容器4内へ、上記第1混合ガスおよび第2混合ガスを導入管8から噴出することにより、これらのガスが混合された混合ガスを得る。

【0065】

特に、導入管8には複数の貫通孔が開いているため、導入された第1混合ガスおよび第2混合ガスは、それぞれ異なる貫通孔から反応容器4内に噴出される。このとき導入管8

50

は、図1中の回転矢印で示すようにその軸を中心として回転している。これにより、第1混合ガスと第2混合ガスとが均一に混合された混合ガスを得ることができる。もって第1混合ガスと第2混合ガスとが均一に混合された混合ガスを後述する第2操作において、基材セット治具3にセットされた基材2の表面側へ堆積することができる。

【0066】

A1を含む原料ガス、Tiを含む原料ガスとしては、これらの塩化物ガスを好適に用いることができる。Cを含む原料ガスとしては、 CH_4 、 C_2H_4 などの炭化水素ガスを、Nを含む原料ガスとしては、アンモニア、 N_2 などの窒素含有ガスをそれぞれ好適に用いることができる。具体的には、第1混合ガスは、 AlCl_3 ガス、 TiCl_4 ガスおよび H_2 ガスを含むことが好ましい。さらに第1混合ガスは、上記ガスに加え、 C_2H_4 ガスを含むことができる。第2混合ガスは、 NH_3 ガスおよびArガスを含むことが好ましい。混合ガス中の NH_3 ガスの比率は、1～2体積%であることが好ましく、1～1.5体積%であることがより好ましい。

10

【0067】

第1操作を行なう反応容器内の雰囲気は、炉内温度が700以上800以下であることが好ましい。さらに炉内圧力が0.5kPa以上1kPa以下であることが好ましい。これにより得られる混合ガスは、第1混合ガスと第2混合ガスとがより均一に混合されることとなる。

【0068】

〔第2操作〕

20

第1工程は、上述した温度条件および圧力条件の下、上記混合ガスを基材の表面側へ向けて噴出することによりラメラ層を形成する第2操作を含むことが好ましい。この第2操作では、上述した混合ガスに含まれる原料(元素)を基材の表面側に堆積させる。これにより被膜中にラメラ層を形成し、ラメラ層を含む切削工具前駆体を得ることができる。

【0069】

このラメラ層は、第3単位相および第4単位相を含むことが好ましい。この第3単位相および第4単位相は、交互に積層されることが好ましい。具体的にはラメラ層は、第3単位相および第4単位相が繰り返し積層された積層構造を有することが好ましい。第3単位相は、 $\text{Al}_s\text{Ti}_{1-s}$ の窒化物または炭窒化物からなり、第3単位相のAlの原子比sは、0.7以上0.95以下である。第4単位相は、 $\text{Al}_t\text{Ti}_{1-t}$ の窒化物または炭窒化物からなり、第4単位相のAlの原子比tは、0.5以上0.7未満である。

30

【0070】

ラメラ層は、たとえば図2に示すように、Alの原子比($\text{Al}/(\text{Al}+\text{Ti})$)が相対的に高いために暗く現れる第3単位相と、この第3単位相よりもAlの原子比が相対的に低いために明るく現れる第4単位相とが繰り返し積層された積層構造を有している。ここで図2は、上記切削工具前駆体に対し、その基材の表面の法線方向と平行に切断することにより断面サンプルを得て、この断面サンプルに現れた硬質粒子中のラメラ相を透過電子顕微鏡(TEM、商品名:「JEM-2100F」、日本電子株式会社製)を用いて撮影した像である。この顕微鏡像は、上述したAlリッチ層中の硬質粒子と同様に高角度散乱暗視野法(HAADF)法を用いて撮影されている。したがって、顕微鏡像はAlの原子比が高い箇所である程、暗く現れる。上記切削工具前駆体の断面サンプルを得る方法も公知の手段を用いることができ、たとえば表面被覆切削工具の断面サンプルを得る方法と同じとすることができる。

40

【0071】

ここで第3単位相、第4単位相の組成は、原料ガスの混合割合によって制御することができる。第3単位相、第4単位相の厚みおよび積層周期は、原料ガスの流量と、成膜時間とを調整することによって制御することができる。第3単位相および第4単位相の積層数は、導入管8の回転速度と、成膜時間とを調整することによって制御することができる。

【0072】

〔冷却操作〕

50

第1工程は、冷却操作を含むことが好ましい。なぜなら、後述する第2工程の各工程をCVD装置1とは別の熱処理炉（たとえば、黒鉛製炉）で行なうのに切削工具前駆体の移動を要する場合があるからである。この冷却操作は公知の手段を適用することができる。たとえばCVD装置1に備え付けの調温装置5を用いることにより、基材セット治具3にセットされた基材2を冷却することができる。さらに冷却操作は、放置による自然冷却であってもよい。この冷却操作により、上記の切削工具前駆体を300以下にまで冷却することが好ましい。

【0073】

（第2工程）

本実施形態に係る表面被覆切削工具の製造方法は、ラメラ層をアニールすることによりAlリッチ層を得る第2工程を含む。第2工程は、昇温工程と、アニール工程と、冷却工程とを含む。これらの工程を含むことにより、ラメラ相を有する硬質粒子を含む層（ラメラ層）から、細線状の第2単位相が複数の塊状の第1単位相を包囲する構造を有する硬質粒子を含むAlリッチ層を得ることができる。

【0074】

〔昇温工程〕

昇温工程は、ラメラ層を10 /分以上の速度で昇温する操作を含む。昇温工程では、たとえば昇切削工具前駆体をCVD装置から取り出した後、上記熱処理炉（たとえば、黒鉛製炉）に導入し、この黒鉛製炉内を700以上1200以下まで10 /分以上の速度で昇温する。昇温速度が10 /分未満である場合、後述するアニール工程においてAlリッチ層を得る歩留りが悪化する恐れがある。昇温速度は、15 /分以上であることがより好ましい。昇温速度の上限は、30 /分である。昇温速度が30 /分を超えると、浸炭によって表面被覆切削工具全体の強度が低下する傾向がある。

【0075】

〔アニール工程〕

アニール工程は、700以上1200以下かつ0.1時間以上10時間以下の条件下でラメラ層をアニールすることによりAlリッチ層を得る操作を含む。アニール工程では、700以上1200以下まで昇温させられた切削工具前駆体を、その温度で0.1時間以上10時間以下維持する熱処理を行なう。これによりラメラ相から、細線状の第2単位相が複数の塊状の第1単位相を包囲する構造を得ることができる。アニール工程において、その温度が700未満である場合、およびその維持時間が0.1時間未満である場合、Alリッチ層を得る歩留りが悪化する傾向がある。アニール工程の温度が1200を超える場合、およびその維持時間が10時間を超える場合、ラメラ相がウルツ鉱型結晶構造を有する相に相転移する傾向がある。アニール工程における温度は、850以上1100以下であることが好ましく、その維持時間は0.5時間以上2時間以下であることが好ましい。ただし、アニール工程では、その維持時間中に700以上1200以下の範囲で温度の変動があってもよく、本発明の効果を発揮する限りにおいてその変動が一時的に700未満または1200を超えてもよい。

【0076】

〔冷却工程〕

冷却工程は、Alリッチ層を20 /分以上の速度で急冷する操作を含む。冷却工程では、Alリッチ層を20 /分以上の速度で急冷することができる手段である限り、公知の冷却手段を用いることができる。たとえば、上記黒鉛製炉に備え付けの調温装置により、アニール工程を経た切削工具前駆体を冷却することができる。そのとき、700以上1200以下の切削工具前駆体を室温付近（たとえば50程度）まで30分以内に急冷することが好ましく、もってAlリッチ層を35 /分以上の速度で急冷することが好ましい。これにより、細線状の第2単位相が複数の塊状の第1単位相を包囲する構造を有する硬質粒子を一様に含むAlリッチ層を形成することができる。Alリッチ層を急冷する速度の上限は、50 /分である。Alリッチ層を急冷する速度が50 /分を超えると、基材と被膜との熱膨張係数の差により生じる熱応力によって亀裂発生の確率が高まり

10

20

30

40

50

、表面被覆切削工具全体の強度が低下につながる恐れがある。

【0077】

上記冷却工程において、冷却時の炉内圧力は、0.5～0.9MPaであることが好ましい。0.6～0.8MPaであることがより好ましい。冷却時の炉内圧力が上記範囲であることにより、冷却ガスの粘性が増加し、強制対流によって冷却速度を向上させることができる。

【0078】

本実施形態に係る表面被覆切削工具の製造方法は、上述した硬質粒子を含むAlリッチ層を有する被膜を形成することができるため、高い硬度を有し、かつ初期摩耗も生じにくい被膜を基材上に形成することができる。もって、安定し、かつ長寿命な表面被覆切削工具を製造することができる。

10

【実施例】

【0079】

以下、実施例を挙げて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0080】

本実施例では、被膜の組成および形成条件が異なる試料1～試料15の表面被覆切削工具を作製し、その性能を評価した。後述するように試料1～試料11が実施例に相当し、試料12～試料15が比較例に相当する。

【0081】

20

表面被覆切削工具の作製

<基材の調製>

試料1～試料15の表面被覆切削工具を作製するため、以下の表1に示す基材Aを準備した。具体的には、表1に示す配合組成からなる原料粉末を均一に混合し、所定の形状に加圧成形した後、1300～1500で1～2時間焼結することにより、形状がSEET13T3AGSN-Gの超合金製基材（住友電気ハードメタル株式会社製）を得た。SEET13T3AGSN-Gは、転削（フライス）用の刃先交換型切削チップの形状である。

【0082】

【表1】

30

種類	配合組成 (mass.%)					
	Co	VC	Cr ₃ C ₂	NbC	TaC	WC
基材 A	10.0	-	-	0.1	2.0	残り

【0083】

<被膜の形成>

(他の層の形成)

上記で得られた基材に対してその表面に被膜を形成した。具体的には、図1に示すCVD装置を用い、基材を基材セット治具3にセットし、CVD法を用いて基材上に被膜を形成した。

40

【0084】

試料1～試料13における被膜の形成条件は、Alリッチ層以外（TiN、TiCN、Al₂O₃）については、以下の表2に示す通りである。各試料（試料1～試料13）においてTiN、TiCN、Al₂O₃の各層は、後述する表6に示す厚みとなるように原料ガスの成膜時間を調整した上で、基材上に形成した。試料14および試料15の基材については上述したCVD装置を用いてTiNを形成した後、AlおよびTiからなるターゲット（ターゲット組成、Al：Ti＝60：40）を用いたPVD法により基材上にAlTiN膜を形成した。

【0085】

50

【表 2】

種別	成膜条件 反応ガス組成(容積%)	反応雰囲気		
		圧力 (kPa)	温度 (°C)	全ガス量 (L/min)
TiN (下地層)	TiCl ₄ =2.0%, N ₂ =39.7%, H ₂ =残り	6.7	915	44.7
TiCN (中間層)	TiCl ₄ =2.0%, CH ₃ CN=0.7%, H ₂ =残り	9	860	35.4
Al ₂ O ₃ (化合物層)	AlCl ₃ =1.6%, CO ₂ =4.5%, H ₂ S=0.2%, HCl=3.5%, H ₂ =残り	6.7	1000	32.3

10

20

30

40

【0086】

ここで試料14および試料15の基材に対してAlTiN膜を形成したPVDの条件は、以下の通りである。

アーク電流：150V

バイアス電圧：-40A

チャンバ内圧力： 2.6×10^{-3} Pa

50

反応ガス：窒素

基材を載置する回転テーブルの回転速度：10rpm。

【0087】

(Alリッチ層の形成)

Alリッチ層については、上述したAlリッチ層を形成する工程により得た。具体的にはCVD法によりラメラ層を形成する第1工程と、このラメラ層をアニールすることによりAlリッチ層を得る第2工程とを経ることにより形成した。

【0088】

[第1工程]

まず第1工程によってラメラ層を形成した。表3に示すように、ラメラ層を形成する条件は、条件T1～条件T4の4通りとした。条件T1～条件T3では、AlCl₃ガス、TiCl₄ガスおよびH₂ガスを含む第1混合ガスと、NH₃ガスおよびArガスを含む第2混合ガスとから混合ガスを形成した。条件T4では、AlCl₃ガス、TiCl₄ガスおよびH₂ガスに加え、C₂H₄ガスを含む第1混合ガスと、NH₃ガスおよびArガスを含む第2混合ガスとから混合ガスを形成した。条件T1～条件T4において、混合ガスにおけるAlCl₃/(AlCl₃+TiCl₄)の体積比、CVD装置1内の温度条件および圧力条件は、それぞれ表3に示す通りである。

10

【0089】

第1工程では、具体的には、上記第1混合ガスをCVD装置1の導入口6から導入管8に導入し、第2混合ガスを導入口7より導入管8に導入した。続いて導入管8を回転させて導入管8の貫通孔から第1混合ガスおよび第2混合ガスを噴出させた。これにより、第1混合ガスと第2混合ガスとが均一化された混合ガスを得、この混合ガスを基材の表面側に積層することによってラメラ層を形成した。

20

【0090】

【表 3】

	条件 T1	条件 T2	条件 T3	条件 T4
Temperature (°C)	750	770	700	750
Pressure (kPa)	1	1	0.5	1
AlCl ₃ (vol%)	0.78	0.78	3.0	0.78
TiCl ₄ (vol%)	0.14	0.14	0.30	0.14
NH ₃ (vol%)	1.5	1.5	1.2	1.5
C ₂ H ₄ (vol%)	0	0	0	750
Ar (vol%)	30	30	24	0.2
H ₂ (vol%)	Balance	Balance	Balance	29.8
AlCl ₃ /(AlCl ₃ +TiCl ₄) volume ratio	0.85	0.85	0.90	0.85
平均組成	(Al _{0.8} Ti _{0.2})N	(Al _{0.82} Ti _{0.18})N	(Al _{0.85} Ti _{0.15})N	(Al _{0.8} Ti _{0.2})CN
ラメラ層(第 3 単位相)の組成	(Al _{0.85} Ti _{0.15})N	(Al _{0.85} Ti _{0.15})N	(Al _{0.9} Ti _{0.1})N	(Al _{0.85} Ti _{0.15})CN
平均ラメラ層(第 3 単位相)厚み (nm)	3	5	5	3
ラメラ層(第 4 単位相)の組成	(Al _{0.62} Ti _{0.38})N	(Al _{0.65} Ti _{0.35})N	(Al _{0.60} Ti _{0.40})N	(Al _{0.62} Ti _{0.38})CN
平均ラメラ層(第 4 単位相)厚み (nm)	1	1	1	1

10

20

30

40

【0091】

表 3 に示すように、たとえば条件 T1 では、Al_{0.85}Ti_{0.15}N の組成で 3 μm の厚みの第 3 単位相と、Al_{0.62}Ti_{0.38}N の組成で 1 μm の厚みの第 4 単位相とが繰り返し積層され、第 3 単位相および第 4 単位相の平均組成が Al_{0.8}Ti_{0.2}N であるラメラ層を形成することができる。

【0092】

第 1 工程では、後述する表 6 に示すように、試料 1 ~ 試料 4、試料 6 ~ 試料 8 および試料 12 の基材に対し、条件 T1 を用いてラメラ層を形成した。試料 5 の基材に対して条件

50

T 2 を用いてラメラ層を形成した。試料 9 および試料 1 0 の基材に対して条件 T 3 を用いてラメラ層を形成した。試料 1 1 および試料 1 3 の基材に対して条件 T 4 を用いてラメラ層を形成した。ここで試料 1 のラメラ層（ラメラ相）の透過電子顕微鏡像を図 2 に示す。透過電子顕微鏡には、商品名：「J E M - 2 1 0 0 F（日本電子株式会社製）」を用いた。

【 0 0 9 3 】

〔第 2 工程〕

さらに第 2 工程によって上記ラメラ層をアニールすることにより、A 1 リッチ層を得た。表 4 に示すように、A 1 リッチ層を形成する条件は、条件 C 1 ~ 条件 C 4 の 4 通りとした。条件 C 1 ~ 条件 C 4 において、第 2 工程の昇温工程における昇温速度、アニール工程におけるアニール温度、アニール時間およびアニール雰囲気、冷却工程における冷却速度および冷却時の炉内圧力は、表 4 に示す通りである。

10

【 0 0 9 4 】

【表 4】

熱処理条件	条件 C1	条件 C2	条件 C3	条件 C4
昇温速度 (°C/min)	10	15	20	10
アニール温度 (°C)	900	1000	1100	850
アニール時間 (min)	60	30	10	120
アニール雰囲気	Ar	Ar	Ar	Ar
冷却速度 (°C/min)	40	40	50	30
冷却時の炉内圧力 (MPa)	0.9	0.9	0.95	0.75

20

【 0 0 9 5 】

表 4 に示すように、たとえば条件 C 1 では、昇温速度 1 0 / 分で上記ラメラ層を昇温し、9 0 0 で 6 0 分間アニールすることにより A 1 リッチ層を得、この A 1 リッチ層を 4 0 / 分の冷却速度および 0 . 9 M P a の炉内圧力で冷却する。

【 0 0 9 6 】

第 2 工程では、後述する表 6 に示すように、試料 1 および試料 5 のラメラ層に対し、条件 C 1 を用いることにより A 1 リッチ層を得た。試料 2 および試料 6 ~ 試料 8 のラメラ層に対し、条件 C 2 を用いることにより A 1 リッチ層を得た。試料 3、試料 9 および試料 1 0 のラメラ層に対し、条件 C 3 を用いることにより A 1 リッチ層を得た。試料 1 1 のラメラ層に対し、条件 C 4 を用いることにより A 1 リッチ層を得た。試料 1 2 ~ 試料 1 3 のラメラ層に対しては、第 2 工程を行なわなかった。試料 1 4 の P V D で形成した A 1 T i N 膜に対しても、第 2 工程を行なわなかった。ただし、試料 1 5 の P V D で形成した A 1 T i N 膜に対しては、条件 C 1 を用いて昇温、アニールおよび冷却の熱処理を行なった。ここで試料 1 における A 1 リッチ層中の硬質粒子の透過電子顕微鏡像を図 3 に示す。透過電子顕微鏡には、商品名：「J E M - 2 1 0 0 F（日本電子株式会社製）」を用いた。

30

【 0 0 9 7 】

（表面処理）

さらに、試料 7、試料 8 に対してはそれぞれ、表 5 に示す条件でショットブラストによる表面処理を行なって被膜に圧縮応力を付与した。

40

【 0 0 9 8 】

【表 5】

種類	メディア	粒径 (μm)	投射圧 (Mpa ゲージ)	投射角度 ($^{\circ}$)	投射時間 (秒)	投射位置	投射環境
α	$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}$	100	0.2	45	10	刃先稜線	湿式
β	$\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$	50	0.08	90	5	すくい面	乾式

10

20

30

40

【0099】

以上のように各基材上に被膜を形成することにより、試料1～試料15の表面被覆切削工具を作製した。その一覧を表6に示す。表6において、たとえば試料1は、基材Aの直上に下地層として $1\mu\text{m}$ の厚みのTiN層が形成され、このTiN層上に $10\mu\text{m}$ の厚みのAlリッチ層が形成された表面被覆切削工具であることを示している。試料1の表面被覆切削工具は、条件T1により形成したラメラ層を、条件C1によりアニールすることにより得たAlリッチ層を有している。

【0100】

さらに、たとえば試料9は、基材Aの直上に下地層として $1\mu\text{m}$ の厚みのTiN層が形成され、このTiN層上に $3\mu\text{m}$ の厚みの Al_2O_3 層が形成され、この Al_2O_3 層上に5

50

μm の厚みのAlリッチ層が形成された表面被覆切削工具であることを示している。試料9の表面被覆切削工具は、条件T3により形成したラメラ層を、条件C3によりアニールすることにより得たAlリッチ層を有している。たとえば試料10は、基材Aの直上に下地層として $0.5\mu\text{m}$ の厚みのTiN層が形成され、このTiN層上に $2\mu\text{m}$ の厚みのTiCN層が形成され、このTiCN層上に $2\mu\text{m}$ の厚みの Al_2O_3 層が形成され、この Al_2O_3 層上に $5\mu\text{m}$ の厚みのAlリッチ層が形成された表面被覆切削工具であることを示している。試料10の表面被覆切削工具は、条件T3により形成したラメラ層を、条件C3によりアニールすることにより得たAlリッチ層を有している。

【0101】

【表6】

実施例 /比較例	母材	TiN (μm)	TiCN (μm)	Alリッチ層 (μm)	Al_2O_3 (μm)	Alリッチ層 (μm)	表面処理
試料1	A	1	-	10 (T1+C1)	-	-	-
試料2	A	1	-	10 (T1+C2)	-	-	-
試料3	A	1	-	10 (T1+C3)	-	-	-
試料4	A	1	-	10 (T1+C4)	-	-	-
試料5	A	1	-	10 (T2+C1)	-	-	-
試料6	A	0.5	2.5	5.5 (T1+C2)	-	-	-
試料7	A	0.5	2.5	5.5 (T1+C2)	-	-	α
試料8	A	0.5	2.5	5.5 (T1+C2)	-	-	β
試料9	A	1	-	-	3	5 (T4+C4)	-
試料10	A	0.5	2	-	2	5 (T4+C4)	-
試料11	A	1	-	10 (T3+C3)	-	-	-
試料12	A	1	-	10 (T1)	-	-	-
試料13	A	1	-	10 (T4)	-	-	-
試料14	A	1	-	-	PVD		-
試料15	A	1	-	-	PVD+C1		-

【0102】

表面被覆切削工具の評価

< Alリッチ層の観察 >

10

20

30

40

50

試料 1 ~ 試料 1 1 の表面被覆切削工具に対し、まず X 線回折法により Al リッチ層を被膜の表面の法線方向から解析し、どの結晶面において回折ピークが最大となるかを調べた。その結果、試料 1 ~ 試料 1 1 の表面被覆切削工具における Al リッチ層は、回折ピークが (2 2 0) 面で最大を示した。たとえば図 5 は、試料 1 の表面被覆切削工具における Al リッチ層の X 線回折の結果を示している。これにより試料 1 ~ 試料 1 1 の表面被覆切削工具は、耐摩耗性および耐欠損性に優れるため、耐熱合金などの難削材の切削加工および鋳物などの断続加工が必要な用途において、優れた性能を発揮することができると期待される。

【 0 1 0 3 】

さらに、試料 1 ~ 試料 1 1 の表面被覆切削工具に対し、それぞれ Al リッチ層を上述した透過顕微鏡を用いて観察し、当該透過顕微鏡に付帯した EDX で元素分析した。これにより Al リッチ層の第 1 単位相におけるピークの Al の原子比 x (平均値)、第 2 単位相におけるバレーの Al の原子比 y (平均値)、第 1 単位相の $\langle 1 0 0 \rangle$ 方位の大きさ (平均値) を測定した。その結果を表 7 に示す。加えて試料 1 ~ 試料 1 1 の表面被覆切削工具に対し、それぞれ上述した方法により膜強度 (押し込み硬さ) を調べた。その結果も表 7 に示す。

10

【 0 1 0 4 】

ここで試料 1 2 ~ 試料 1 5 の表面被覆切削工具に対しては、Al リッチ層を形成していないことから、上述した X 線回折法による解析、EDX による元素分析および第 1 単位相の $\langle 1 0 0 \rangle$ 方位の大きさの測定を行わなかった。ただし、試料 1 2 ~ 試料 1 5 の表面被覆切削工具に対し、それぞれ上述した方法により膜強度 (押し込み硬さ) について評価した。その結果を表 7 に示す。

20

【 0 1 0 5 】

なお上述した表 6 に示すように、試料 1 2 は、下地層として TiN 層を被覆した基材 A に対して条件 T 1 のみを行なうことにより被膜を形成した表面被覆切削工具であり、試料 1 3 は、下地層として TiN 層を被覆した基材 A に対して条件 T 4 のみを行なうことにより被膜を形成した表面被覆切削工具である。試料 1 4 は、下地層として TiN 層を被覆した基材 A に対して上述した条件の PVD により AlTiN 層を形成した表面被覆切削工具であり、試料 1 5 は、下地層として TiN 層を被覆した基材 A に対して上述した条件の PVD により AlTiN 層を形成し、続けて条件 C 1 の熱処理を行なうことにより被膜を形成した表面被覆切削工具である。

30

【 0 1 0 6 】

【表 7】

	試料 1	試料 2	試料 3	試料 4	試料 5	試料 6	試料 7	試料 8	試料 9	試料 10	試料 11	試料 12	試料 13	試料 14	試料 15
Alのピーク 原子比x(平均値)	0.87	0.9	0.92	0.86	0.88	0.92	0.89	0.9	0.92	0.93	0.88	-	-	-	-
Alのバレー 原子比y(平均値)	0.6	0.57	0.52	0.6	0.62	0.56	0.58	0.57	0.55	0.55	0.58	-	-	-	-
第1単位相の <100>方位の大きさ (平均値)(nm)	4	4.5	7.5	3.5	5.5	5.0	4.7	4.5	10	9.7	4	-	-	-	-
膜強度 (GPa)	38	42	40	39	40	41	43	42	36	36	40	34	34	30	28

10

20

30

40

【0107】

表7より、たとえば試料1のAlリッチ層中の硬質粒子は、第1単位相におけるピークのAlの原子比xが0.87(すなわち、 $Al_{0.87}Ti_{0.13}N$)であり、第2単位相におけるバレーのAlの原子比yが0.6(すなわち、 $Al_{0.6}Ti_{0.4}N$)である。さらに第1単位相は、<100>方位の大きさが4nmである。試料1のAlリッチ層は、膜強度

50

(押し込み硬さ)が38GPaであった。

【0108】

さらに表7より、試料1～試料11のAlリッチ層は、試料12～試料15に比べ、膜強度の特性で優れていた。

【0109】

<切削試験>

次に、試料1～試料15の表面被覆切削工具に対し、以下の切削条件の下で切削試験(耐摩耗性試験)を行った。具体的には、試料1～試料15の表面被覆切削工具(形状はSEET13TAGSN-G)について、以下の切削条件により逃げ面摩耗量(Vb)が0.30mmになるまでの切削可能時間を測定した。その結果を、表8に示す。切削可能時間が長い表面被覆切削工具である程、初期摩耗が抑えられることにより、耐摩耗性に優れていることを示す。

10

【0110】

<切削条件>

被削材：FCDブロック材

カッター：WGC4160R(住友電工ハードメタル社製)

周速：500m/min

送り速度：0.3mm/秒

切込み量：1.0mm

切削液：なし。

20

【0111】

【表8】

実施例/比較例	切削可能時間
試料1	20
試料2	22
試料3	22
試料4	18
試料5	20
試料6	28
試料7	30
試料8	35
試料9	26
試料10	27
試料11	12
試料12	10
試料13	10
試料14	6
試料15	3

30

40

【0112】

表8より、試料1～試料11(実施例)の表面被覆切削工具は、試料12～試料15(比較例)の表面被覆切削工具に比べ、初期摩耗が抑えられることにより、耐摩耗性に優れていることが分かる。

【0113】

以上のように本発明の実施の形態および実施例について説明を行なったが、上述の各実施の形態および実施例の構成を適宜組み合わせることも当初から予定している。

【0114】

今回開示された実施の形態および実施例はすべての点で例示であって制限的なものでは

50

ないと考えられるべきである。本発明の範囲は上記した説明ではなくて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。

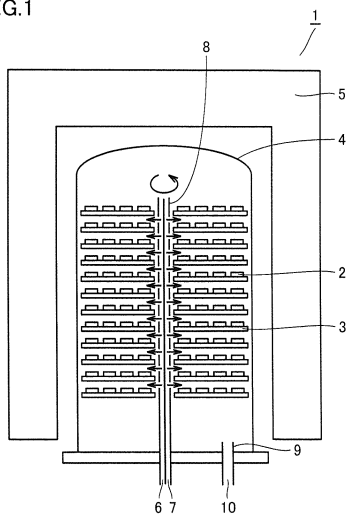
【符号の説明】

【0115】

- 1 CVD装置、2 基材、3 基材セット治具、4 反応容器、5 調温装置、6、7 導入口、8 導入管、9 排気管、10 排気口。

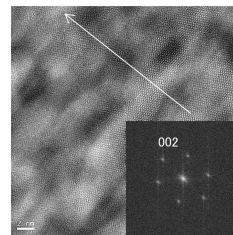
【図1】

FIG.1



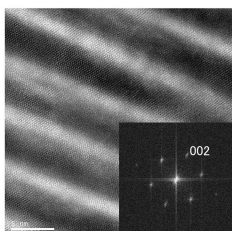
【図3】

FIG.3



【図2】

FIG.2



【 図 4 】

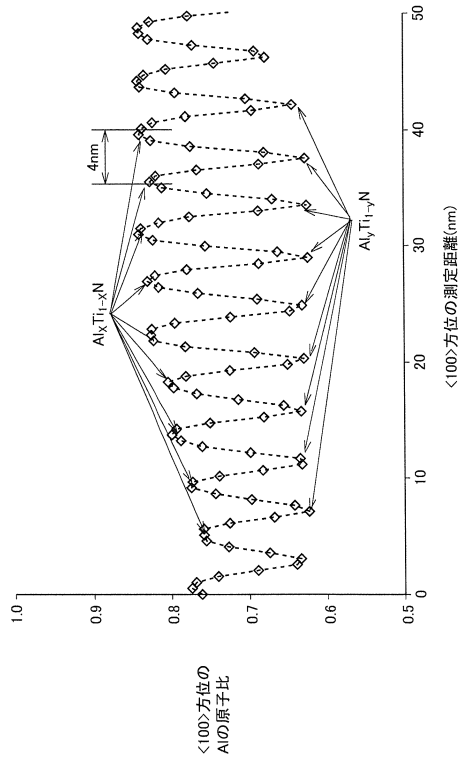
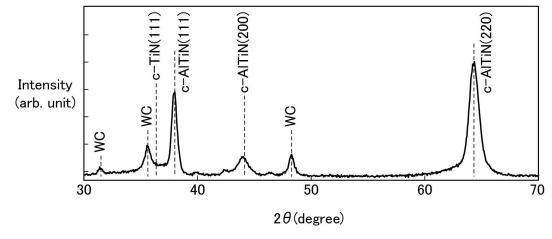


FIG.4

【 図 5 】

FIG.5



フロントページの続き

(51) Int.Cl.		F I	
B 2 3 G 5/06 (2006.01)		B 2 3 G 5/06	C
C 2 3 C 16/56 (2006.01)		C 2 3 C 16/56	
C 2 3 C 16/30 (2006.01)		C 2 3 C 16/30	

(72)発明者 今村 晋也
北海道空知郡奈井江町字奈井江776番地 住友電工ハードメタル株式会社内

(72)発明者 倉持 幸治
兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友電気工業株式会社 伊丹製作所内

審査官 小川 真

(56)参考文献 特表2015-509858(JP, A)
米国特許出願公開第2016/0333473(US, A1)
国際公開第2017/016826(WO, A1)
J.Todt et al., Al-rich cubic Al_{0.8}Ti_{0.2}N coating with self-organized nano-lamellar microstructure: Thermal and mecha, Surface and Coatings Technology, ELSEVIER, 2016年, vol.291, pp89-93

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
B 2 3 B 2 7 / 1 4
B 2 3 B 5 1 / 0 0
B 2 3 C 5 / 1 6
C 2 3 C 1 6 / 3 0
Science Direct
DWPI(Derwent Innovation)