

(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
2014年7月3日(03.07.2014)



(10) 国際公開番号
WO 2014/103533 A1

- (51) 国際特許分類:
C23C 16/34 (2006.01) C23C 16/36 (2006.01)
B23B 27/14 (2006.01) C23C 16/38 (2006.01)
B23B 51/00 (2006.01) C23C 16/40 (2006.01)
B23C 5/16 (2006.01) C23C 16/52 (2006.01)
C23C 16/32 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/080395
- (22) 国際出願日: 2013年11月11日(11.11.2013)
- (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 2012-287499 2012年12月28日(28.12.2012) JP
- (71) 出願人: 住友電工ハードメタル株式会社 (SUMITOMO ELECTRIC HARDMETAL CORP.) [JP/JP]; 〒6640016 兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 Hyogo (JP).
- (72) 発明者: パサート アノンサック (PASEUTH, Anongsack); 〒6640016 兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友電工ハードメタル株式会社内 Hyogo (JP). 山縣 一夫 (YAMAGATA, Kazuo); 〒6640016 兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友電工ハードメタル株式会社内 Hyogo (JP). 奥野 晋 (OKUNO, Susumu); 〒6640016 兵庫県伊丹市

昆陽北一丁目1番1号 住友電工ハードメタル株式会社内 Hyogo (JP). 金岡 秀明 (KANAOKA, Hideaki); 〒6640016 兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友電工ハードメタル株式会社内 Hyogo (JP). 森本 浩之 (MORIMOTO, Hiroyuki); 〒6640016 兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友電工ハードメタル株式会社内 Hyogo (JP). 伊藤 実 (ITO, Minoru); 〒0790304 北海道空知郡奈井江町字奈井江776番地 北海道住電精密株式会社内 Hokkaido (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人深見特許事務所 (FUKAMI PATENT OFFICE, P.C.); 〒5300005 大阪府大阪市北区中之島二丁目2番7号 中之島セントラルタワー Osaka (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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, 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.

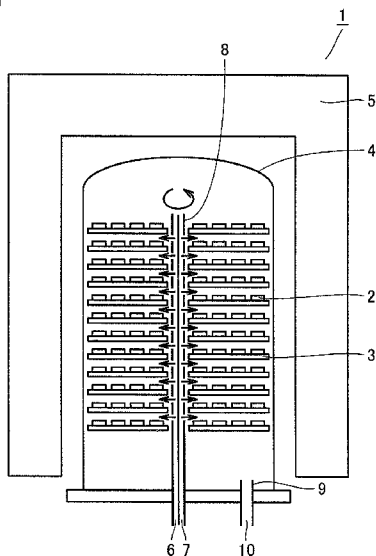
[続葉有]

(54) Title: SURFACE COATED MEMBER, AND MANUFACTURING METHOD FOR SAME

(54) 発明の名称: 表面被覆部材およびその製造方法

[図1]

FIG.1



(57) Abstract: Provided is a surface coated member having improved stability and a longer service life. This surface coated member includes a substrate, and a rigid coating formed on the surface thereof. The rigid coating is formed from at least one layer, and at least one among the layers contains rigid particles, the rigid particles containing a multilayer structure in which a first unit layer and a second unit layer are alternately layered. The first unit layer contains a first compound comprising at least one element selected from the group consisting of a periodic table group 4 element, a group 5 element, a group 6 element, and Al, and at least one element selected from the group consisting of B, C, N, and O. The second unit layer contains a second compound comprising at least one element selected from the group consisting of a periodic table group 4 element, a group 5 element, a group 6 element, and Al, and at least one element selected from the group consisting of B, C, N, and O.

(57) 要約: 安定化、長寿命化された表面被覆部材を提供する。本発明の表面被覆部材は、基材と、その表面に形成された硬質被膜とを含み、上記硬質被膜は1または2以上の層により構成され、該層のうち少なくとも1層は、硬質粒子を含む層であり、硬質粒子は、第1単位層と第2単位層とが交互に積層された多層構造を含む。上記第1単位層は、周期表の4族元素、5族元素、6族元素およびA1からなる群より選ばれる1種以上の元素と、B、C、NおよびOからなる群より選ばれる1種以上の元素とからなる第1化合物を含み、上記第2単位層は、周期表の4族元素、5族元素、6族元素およびA1からなる群より選ばれる1種以上の元素と、B、C、NおよびOからなる群より選ばれる1種以上の元素とからなる第2化合物を含む。

C、NおよびOからなる群より選ばれる1種以上の元素とからなる第2化合物を含む。

WO 2014/103533 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, 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:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：表面被覆部材およびその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、基材と、その表面に形成された硬質被膜とを含む表面被覆部材およびその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 最近の技術動向として、地球環境への負荷低減、資源の効率的な活用などを目的に、切削工具などの表面被覆部材の軽薄短小化が主流になってきている。これに伴い、表面被覆部材の寿命を確保し、かつその信頼性を維持するために、表面被覆部材に用いられる金属材料の高強度化、高硬度化が進められている。一方で、金属加工現場では新興国へ対抗すべく、加工部品の高精度化と加工費の低減が強く要求されている。さらに、工作機械の性能向上もあいまって、表面被覆部材によるさらなる高速加工の期待が高まっている。高速加工において、表面被覆部材の刃先は、高温、高圧環境に曝されるため、過酷な環境下においても長寿命を有することのできる表面被覆部材が今後さらに求められる。

[0003] 例えば、特開平7-205362号公報（特許文献1）には、表面被覆部材の基材の表面を被覆する硬質被膜として、4、5、6族元素、AlおよびSiから選んだ2種類以上の元素の窒化物、炭化物、炭窒化物あるいはホウ化物を、0.4nm～50nmの周期で組成を連続的に変化させた硬質被膜が開示されている。上記硬質被膜は、PVD（Physical Vapor Deposition）法により形成される。具体的には、固体のTi、固体のAl、N₂ガスを用い、真空放電により発生したTiイオン、Alイオン、およびN₂ガスと、500℃に加熱した基材とを接触させて、基材表面に連続的にTiN層とAlN層とを形成させる。この方法で形成された硬質被膜は構造内に大きな歪を有しているため、該硬質被膜を有する表面被覆部材は、優れた耐摩耗性と靱性を有することができる。

[0004] また、例えば、特表2008-545063号公報（特許文献2）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、 $0.75 < x \leq 0.93$ の化学量論係数を有し、かつ、 $0.412\text{ nm} \sim 0.405\text{ nm}$ の格子定数 a_{fcc} を有する立方晶 $NaCl$ 構造の単層構造を有する。上記 $Ti_{1-x}Al_xN$ 被膜は、CVD（Chemical Vapor Deposition）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CVD反応器中に、 $AlCl_3$ 、 $TiCl_4$ 、 H_2 、アルゴンからなる第1の気体混合物と、窒素源としての NH_3 および N_2 からなる第2の気体混合物とを導入して、熱CVD法を行う。この方法で形成された上記被膜は、一般的に公知のPVD法で作成された $Ti_{1-x}Al_xN$ 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。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開平7-205362号公報
特許文献2：特表2008-545063号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかしながら、特許文献1に関し、PVD法で形成された硬質被膜には、金属性のTi、Al、これらの合金といった不純物が含まれる場合がある。このような不純物はドロップレットといわれており、硬質被膜の形成を阻害するのみならず、金属加工を行う際の硬質被膜の脱落の原因となる。また、硬質被膜が脱落した部分を起点として、硬質被膜のチッピング、欠損等が発生し易いため、結果的に、表面被覆部材の長寿命化が困難になり、また、被削材の加工品質、面粗度などが悪化する場合がある。

[0007] また、特許文献2に関し、 $Ti_{1-x}Al_xN$ 被膜は $0.75 < x \leq 0.93$ の

化学量論係数を有しているが、一般的に、この組成において x が0.7より大きい場合は結晶構造内に大きな歪が生じる傾向にある。この歪を緩和すべく、立方晶NaCl構造の $Ti_{1-x}Al_xN$ 結晶が六方晶ウルツ鉱構造へ変態することは公知である。特に、この変態は高温においてさらに促進される傾向にある。

[0008] 金属加工時、切削工具と被削材とは接触、解放を繰り返しており、表面被覆部材の刃先の表面には常に加熱、冷却のサイクルで負荷が掛けられている。このため、金属加工時の表面被覆部材には常に大きな熱負荷がかけられており、熱疲労が生じている。この熱疲労によって上記の変態が促進され、さらに、繰り返される切削加工に伴い、一旦変態した硬質被膜にチッピング、欠損等が発生し易くなる。このため、特許文献2に開示される技術においても、高速加工における表面被覆部材の長寿命化には限界がある。

[0009] 本発明は、上記のような現状に鑑みなされたものであって、その目的とするところは、安定化、長寿命化された表面被覆部材およびその製造方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明は、基材と、その表面に形成された硬質被膜とを含む表面被覆部材であって、硬質被膜は1または2以上の層により構成され、上記層のうち少なくとも1層は、硬質粒子を含む層であり、硬質粒子は、第1単位層と第2単位層とが交互に積層された多層構造を含み、第1単位層は、周期表の4族元素、5族元素、6族元素およびAlからなる群より選ばれる1種以上の元素と、B、C、NおよびOからなる群より選ばれる1種以上の元素とからなる第1化合物を含み、第2単位層は、周期表の4族元素、5族元素、6族元素およびAlからなる群より選ばれる1種以上の元素と、B、C、NおよびOからなる群より選ばれる1種以上の元素とからなる第2化合物を含む、表面被覆部材である。

[0011] 上記表面被覆部材は、好ましくは、第1単位層と第2単位層との間に中間層を含み、中間層の組成は、その厚み方向において、第1化合物の組成から

第2化合物の組成に連続的に変化する。

[0012] 上記表面被覆部材において、好ましくは、硬質粒子を含む層は、硬質粒子の粒界に、第1化合物または第2化合物を含む粒界層を含む。

[0013] また、本発明は、基材と、その表面に形成された、1または2以上の層により構成される硬質被膜とを含む表面被覆部材の製造方法であって、上記層のうちの少なくとも1層をCVD法により形成するCVD工程を含み、CVD工程は、周期表の4族元素、5族元素、6族元素およびAⅠからなる群より選ばれる2種以上の元素と、B、C、NおよびOからなる群より選ばれる1種以上の元素とを含む混合ガスを基材の表面に向かって噴出する噴出工程と、噴出工程の後に基材を冷却する冷却工程と、を含む表面被覆部材の製造方法である。

[0014] 上記製造方法は、好ましくは、冷却工程において、基材を7℃/min以上の速度で冷却させる。

発明の効果

[0015] 本発明の表面被覆部材によれば、耐摩耗性および耐溶着性などの諸特性が向上するため、安定化、長寿命化を可能にするという優れた効果を示す。また、本発明の、表面被覆部材の製造方法によれば、耐摩耗性および耐溶着性などの諸特性が向上し、もって、安定化、長寿命化された表面被覆部材を製造することができる。

図面の簡単な説明

[0016] [図1]本発明のCVD工程に用いられるCVD装置の概略的な断面図である。

発明を実施するための形態

[0017] 以下、本発明について詳細に説明する。

<表面被覆部材>

本発明の表面被覆部材は、基材と、その表面に形成された硬質被膜とを含む構成を有する。このような被膜は、基材の全面を被覆することが好ましいが、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としても本発明の範囲を逸脱するものではない。

[0018] このような本発明の表面被覆部材としては、切削工具、耐摩工具、金型部品、自動車部品などが挙げられる。なかでも、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、タップなどの切削工具として好適に使用することができる。

[0019] <基材>

本発明の表面被覆部材に用いられる基材は、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等の炭窒化物を添加したものも含む）、サーメット（TiC、TiN、TiCN等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、又はダイヤモンド焼結体のいずれかであることが好ましい。

[0020] 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部材の基材として優れた特性を有するためである。

[0021] なお、表面被覆部材が刃先交換型切削チップ等である場合、このような基材には、チップブレイカを有するものも、有さないものも含まれ、また、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。

[0022] <硬質被膜>

本発明の硬質被膜は、1または2以上の層により構成され、該層のうち少なくとも1層は硬質粒子を含む層である。本発明の硬質被膜は、3～30 μ

mの厚みを有することが好ましい。その厚みが3 μm 未満では、耐摩耗性が不十分となる場合があり、30 μm を超えると、断続加工において硬質被膜と基材との間に大きな応力が加わった際に硬質被膜の剥離または破壊が高頻度で発生する場合がある。

[0023] 本発明の硬質被膜において、少なくとも1層の硬質粒子を含む層を含む限り、他の層を含んでいてもよい。他の層としては、たとえば Al_2O_3 層、 TiB_2 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 層等を挙げることができる。

[0024] たとえば、下地層として TiN 層、 TiC 層、 TiCN 層、 TiBN 層を基材の直上に含むことにより、基材と硬質被膜との密着性を高めることができる。また、 Al_2O_3 層を含むことにより、硬質被膜の耐酸化性を高めることができる。また、 TiN 層、 TiC 層、 TiCN 層、 TiBN 層等からなる最外層を含むことにより、表面被覆部材の刃先が使用済か否かの識別性を有することができる。なお、他の層は、通常0.1~10 μm の厚みで形成することができる。

[0025] なお、本発明において、硬質被膜を構成する各層の組成を「 TiN 」、「 TiCN 」等の化学式を用いて表わす場合、その化学式において特に原子比を特定していないものは、各元素の原子比が「1」のみであることを示すものではなく、従来公知の原子比が全て含まれるものとする。

[0026] また、本発明の硬質被膜は、3000 kgf/mm^2 以上の押し込み硬度を有することができる。なお、押し込み硬度は、切削工具の硬質被膜の表面に対する法線を含む平面に沿って試料を切断し、該切断面に対する垂直方向から硬質粒子層に対して25 gmHv の荷重で圧子を押し込むことによって測定することができる。

[0027] <硬質粒子を含む層>

本発明の硬質被膜は1または2以上の層により構成され、該層のうち少なくとも1層は硬質粒子を含む層（以下、「硬質粒子層」ともいう。）である

。本発明の硬質粒子層は、 $1\ \mu\text{m}$ 以上 $20\ \mu\text{m}$ 以下の厚みを有することが好適であり、より好ましくは $1\ \mu\text{m}$ 以上 $15\ \mu\text{m}$ 以下である。その厚みが $1\ \mu\text{m}$ 未満では、耐摩耗性が不十分となる場合があり、 $20\ \mu\text{m}$ を超えると、断続加工において硬質被膜と基材との間に大きな応力が加わった際に硬質被膜の剥離または破壊が高頻度に発生する場合がある。なお、本発明の硬質粒子層は、部分的に硬質粒子以外の構成、たとえば、アモルファス相、ウルツ型硬質相を含んでいたとしても、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。

[0028] <硬質粒子>

本発明の硬質粒子は、第1単位層と第2単位層とが交互に積層された多層構造を含む。なお、本発明の硬質粒子は、部分的に多層構造以外の構成、たとえば、アモルファス相、ウルツ型硬質相などの構成を含んでいたとしても、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。

[0029] 上記第1単位層は、周期表の4族元素、5族元素、6族元素およびAⅠからなる群より選ばれる1種以上の元素と、B、C、NおよびOからなる群より選ばれる1種以上の元素とからなる第1化合物を含み、上記第2単位層は、周期表の4族元素、5族元素、6族元素およびAⅠからなる群より選ばれる1種以上の元素と、B、C、NおよびOからなる群より選ばれる1種以上の元素とからなる第2化合物を含む。なお、第1化合物の組成と、第2化合物の組成とが異なることはいうまでもない。

[0030] 周期表の4族元素、5族元素、6族元素およびAⅠからなる群より選ばれる1種以上の元素と、B、C、NおよびOからなる群より選ばれる1種以上の元素とからなる第1化合物および第2化合物としては、それぞれ、TiC、TiN、TiCN、TiNO、TiCNO、TiB₂、TiO₂、TiBN、TiBNO、TiCBN、ZrC、ZrO₂、HfC、HfN、TiAlN、TiAlCrN、TiZrN、TiCrN、AlCrN、CrN、VN、N、AlTiCrN、TiAlCN、ZrCN、ZrCNO、Al₂O₃、AlN

、AlCN、ZrN、TiAlC、NbC、NbN、NbCN、Mo₂C、WC、W₂Cなどを挙げることができる。なお、第1化合物および第2化合物において、不可避不純物が含まれていても本発明の範囲を逸脱するものではない。

[0031] 本発明の第1単位層および第2単位層は、それぞれその厚み方向において、それぞれ単一の組成からなる構成を有していてもよく、それぞれ組成が変化する構成を有していてもよい。このような組成が変化する構成について、理解を容易とするために、第1単位層の厚み方向の midpoint における組成がAl_{0.9}Ti_{0.1}Nであり、第2単位層の厚み方向の midpoint における組成がAl_{0.1}Ti_{0.9}Nである場合に言及して説明する。

[0032] 上記の場合、第1単位層は、その厚み方向の組成に関し、midpoint においてAl_{0.9}Ti_{0.1}Nを含み、そのmidpointから隣接する第2単位層に接する側に向けて、Al_{0.9}Ti_{0.1}Nから徐々にAlの原子比が減少する組成へと変化することができる。また、第2単位層は、その厚み方向の組成に関し、midpoint においてAl_{0.1}Ti_{0.9}Nを含み、そのmidpointから隣接する第1単位層に接する側に向けて、Al_{0.1}Ti_{0.9}Nから徐々にTiの原子比が減少する組成へと変化することができる。すなわち、この場合に、第1単位層と第2単位層との組成上の明確な境界はない。

[0033] また、上記多層構造において、その積層周期の厚みは0.5 nm以上20 nm以下であることが好ましい。積層周期を0.5 nm未満にすることは製造技術上困難であり、積層周期が20 nmを超える場合は単位層間の歪みが緩和されてしまい、硬質相としての優れた性質が低下するためである。ここで、積層周期の厚みとは、1つの第1単位層から、該1つの第1単位層に隣接する第2単位層（第1単位層と第2単位層との間に後述する中間層を含む場合は、第2単位層に隣接する中間層を含む）を挟んで隣接する他の第1単位層までの距離をいう。なお、この距離は、第1単位層および他の第1単位層の各層の厚み方向の midpoint を結ぶ距離とする。

[0034] この多層構造層を構成する層の積層数（合計積層数）は、特に限定される

ものではないが、10層以上1000層以下とすることが好ましい。10層未満の場合は、各単位層における結晶粒が粗大化することから硬質粒子の硬度が低下する場合があります、1000層を超えると各単位層が薄くなり過ぎ各層が混合する傾向を示すためである。

[0035] なお、硬質粒子における多層構造およびその粒径等は、走査型電子顕微鏡(SEM; Scanning Electron Microscope)、透過型電子顕微鏡(TEM; Transmission Electron Microscope)、走査型電子顕微鏡-エネルギー分散型X線分光法(EDX)、X線回折法などによって確認することができる。粒径が10nm未満の硬質粒子は製造技術上困難であり、粒径が1000nmを超えるものは、脱落やチッピングをまねくことから、硬質粒子の粒径は10nm以上1000nm以下であることが好ましい。

[0036] 本発明において、硬質粒子層を含む硬質被膜が基材を被覆することによって表面被覆部材の耐摩耗性や耐溶着性等の諸特性が向上する理由については明確ではないが、次の理由が推察される。すなわち、硬質被膜を構成する複数の層のうち、少なくとも1つが硬質粒子層からなることにより、該硬質被膜はその厚み方向において粒状組織からなる領域を有することができる。これにより、硬質被膜の靱性が向上し、また、硬質被膜の表面に亀裂が発生したとしても、その亀裂の基材への進行を効果的に抑制することができる。そして、この効果は、該粒状組織において個々の粒子が多層構造を有することにより特に助長される。

[0037] <中間層>

本発明の硬質被膜は、第1単位層と第2単位層との間に中間層を含むことができる。この中間層の組成は、その厚み方向において、第1単位層と接する側から第2単位層と接する側に向けて、第1化合物の組成から第2化合物の組成へと連続的に変化する。たとえば、第1化合物の組成がTiNであり、第2化合物の組成がAlNである場合の中間層に関し、第1単位層と接する側から第2単位層と接する側に向けて、Tiの原子比が減少するとともにAlの原子比が増加する構成を有することができる。また、たとえば、第1

化合物がTiAlNであり、第2化合物がAlNである場合、中間層は第1単位層と接する側から第2単位層と接する側に向けて、少なくともTiの原子比が連続的に減少する構成を有することができる。

[0038] また、中間層の厚みは特に限定されない。たとえば、第1単位層または第2単位層の厚みと同程度でもよく、それより薄くてもよい。また、第1単位層または第2単位層のそれぞれの厚みに比して極めて厚い、換言すれば、第1単位層および第2単位層の厚みが中間層に比して極めて薄くてもよい。

[0039] 本発明において、硬質粒子層が第1単位層と第2単位層との間に中間層を含むことによって表面被覆部材の耐摩耗性や耐チップング性等の諸特性がさらに向上するが、その理由については明確ではない。たとえば、中間層を有することによって第1単位層と第2単位層との間で組成が連続的に変わるため、硬質粒子層に大きな歪が蓄積されることが関係すると考えられる。また、熱的により安定な層となるため、熱衝撃による変態がさらに起こり難くなること、中間層が存在することにより第1単位層と第2単位層との密着強度が高くなることなどが関係すると考えられる。

[0040] また、中間層を第1単位層および／または第2単位層と捉えることもできる。たとえば、第1化合物がTiNであり、第2化合物がAlNであり、中間層の組成が Ti_xAl_yN であって、第1単位層と接する側から第2単位層と接する側に向けて、Tiの原子比 x が1から0まで連続的に減少するとともにAlの原子比 y が0から1まで連続的に増加する場合を仮定する。この場合、たとえば、中間層のうち、TiとAlとの原子比 x/y が1以上の領域を第1単位層と捉え、該原子比 x/y が1未満の領域を第2単位層と捉えることができる。この場合には、第1単位層と第2単位層とは明確な境界を有さないこととなる。なお、第1単位層および／または第2単位層の厚みが中間層に比して極めて薄い場合、第1単位層中の第1化合物が含まれる領域は、積層周期の厚み方向に関するTi濃度の極大点となり、第2単位層中の第2化合物が含まれる領域は、積層周期の厚み方向に関するAl濃度の極大点となる。

[0041] <硬質粒子層の好ましい構造>

また、本発明の硬質粒子層において、好ましくは、第1化合物および第2化合物のそれぞれは Ti_xAl_yN （但し、第1化合物および第2化合物において、 x 、 y の数値はそれぞれ異なる。）であり、より好ましくは、 TiN および AlN である。この理由は明確ではないが、次の理由が推察される。すなわち、この場合、第1化合物および第2化合物は、それぞれfcc結晶構造を有する TiN （以下、「fcc-TiN」ともいう。）およびfcc結晶構造を有する AlN （以下、「fcc-AlN」ともいう。）となることができ、中間層は、その厚み方向において組成を大きく変化させることができる。このような構成においては、均一な組成をもった $fcc-Ti_{0.1}Al_{0.9}N$ のような層と異なり、層中に熱膨張係数の差に起因する歪みが存在する。この歪みの存在により、熱負荷に起因するfcc結晶構造からhcp結晶構造への転位が特に起こりにくくなるため、結果として耐摩耗性、耐溶着性などの諸特性が向上する。

[0042] ここで注意すべきことは、積層周期の厚みが100nmを超えると、力学的に安定な六方晶のウルツ鉱構造の AlN が析出してしまい、上述の優れた特性が低下してしまう。

[0043] <粒界層>

本発明の硬質粒子層は、第1化合物または第2化合物からなる粒界層を、硬質粒子同士の粒界、すなわち、硬質粒子の最表面に有することができる。たとえば、第1化合物および第2化合物がそれぞれ TiN および AlN の場合、粒界層の組成は TiN または AlN となる。この粒界層を有することによって表面被覆部材の耐摩耗性や耐チップング性等の諸特性がさらに向上するが、その理由については明確ではない。たとえば、粒界層が存在することにより、硬質粒子の耐熱性が向上することや、硬質粒子の過剰な粒成長が抑制されることなどが推察される。なお、粒界層に関し、強度と靱性のバランスの観点から、その厚みは10nm以上100nm以下であることが好ましい。

[0044] 以上、詳述したように、本発明の表面被覆部材によれば、基材が硬質粒子層を含む硬質被膜で被覆されることによって、表面被覆部材の耐摩耗性や耐溶着性等の諸特性が向上する。したがって、本発明によって、安定化、長寿命化された表面被覆部材を提供することができる。

[0045] <表面被覆部材の製造方法>

本発明の表面被覆部材の製造方法は、基材と、その表面に形成された、1または2以上の層により構成される硬質被膜とを含む表面被覆部材の製造方法であって、該層のうちの少なくとも1層をCVD法により形成するCVD工程を含む。該CVD工程は、周期表の4族元素、5族元素、6族元素およびA1からなる群より選ばれる2種以上の元素と、B、C、NおよびOからなる群より選ばれる1種以上の元素とを含む混合ガスを基材の表面に向かって噴出する噴出工程と、噴出工程の後に基材を冷却する冷却工程と、を含む。なお、本発明の表面被覆部材の製造方法は、上記のCVD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、アニーリングなどの熱処理工程、表面研削、ショットブラストなどの表面処理工程、また、他の硬質層を構成するためのCVD工程などを挙げることができる。以下、本発明の各工程について詳述する。

[0046] <CVD工程>

本発明のCVD工程は、本発明の硬質被膜を構成する層のうちの少なくとも1層をCVD法により形成する工程である。このCVD工程においては、図1に示すCVD装置を用いることができる。

[0047] 図1を参照し、CVD装置1内には、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、これらは耐熱合金鋼製の反応容器4でカバーされる。また、反応容器4の周囲には調温装置5が配置されており、この調温装置5により、反応容器4内の温度を制御することができる。

[0048] CVD装置1には、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が配置される領域を貫通するように配置されており、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、導入管 8 内においても混合されることなく、それぞれ異なる貫通孔を経て、反応容器 4 内に導入される。この導入管 8 は、その軸を中心軸として回転することができる。また、CVD 装置 1 には排気管 9 が配置されており、排気ガスは排気管 9 の排気口 10 から外部へ排出することができる。なお、反応容器 4 内の治具類等は、通常黒鉛により構成される。

[0049] 本工程において、図 1 に示すような CVD 装置を用いて、以下の噴出工程および冷却工程を行うことによって、上述の硬質粒子層を形成することができる。

[0050] <噴出工程>

本工程では、上記 CVD 装置を用いて、周期表の 4 族元素、5 族元素、6 族元素および A 1 からなる群より選ばれる 2 種以上の元素と、B、C、N および O からなる群より選ばれる 1 種以上の元素とを含む混合ガスを基材の表面に向かって噴出する。

[0051] 具体的には、たとえば、周期表の 4 族元素、5 族元素、6 族元素および A 1 からなる群より選ばれる 2 種以上の元素を含む第 1 ガスを導入口 6 から導入管 8 内に導入し、B、C、N および O からなる群より選ばれる 1 種以上の元素を含む第 2 ガスを導入口 7 から導入管 8 内に導入する。なお、第 1 ガスは、混合ガス、たとえば、4 族元素を含む原料ガスと 5 族元素を含む原料ガスとキャリアガスとの第 1 混合ガスであってもよく、第 2 ガスも、混合ガス、たとえば、B を含む原料ガスと C を含む原料ガスとキャリアガスとの第 2 混合ガスであってもよい。

[0052] 導入管 8 の図中上側には複数の貫通孔が開いているため、導入された第 1 ガス（または第 1 混合ガス）および第 2 ガス（または第 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 は、図中回転矢印で示すようにその軸を中心として回転する。このため、第 1 ガス（または第 1 混合ガス）と第 2 ガス（または第 2 混合ガス）とは均一に混合された混合ガスとして、基材セット治具 3 にセットされた基材 2 の表面

に向かって噴出される。

[0053] 周期表の4族元素、5族元素、6族元素またはAⅠからなる群より選ばれる2種以上の元素を含むガスとしては、これらの塩化物ガスを好適に用いることができる。また、Bを含むガスとしては、BCl₃ガスなどの塩化ホウ素ガスを、Cを含むガスとしては、CH₄などの炭化水素ガスを、Nを含むガスとしては、アンモニア、N₂などの窒素含有ガスを、Oを含むガスとしてはH₂O（水蒸気）などを用いることができる。なお、炭化水素ガスは、好ましくは不飽和炭化水素である。

[0054] また、本工程において、反応容器4内の温度は700～900℃の範囲が好ましく、反応容器4内の圧力は0.1～13kPaであることが好ましい。また、キャリアガスとして、H₂ガス、N₂ガス、Arガスなどを用いることができる。なお、第1単位層、第2単位層、中間層、粒界層等の組成は、原料ガスの混合割合によって制御することができ、硬質粒子層の厚みは、原料ガスの流量と、成膜時間とを調節することによって制御することができ、第1単位層、第2単位層、中間層のそれぞれの厚み、これらの積層周期は成膜時間と、冷却速度とを調節することによって制御することができ、硬質粒子層の積層数は導入管8の回転速度と、成膜時間とを調節することによって制御することができる。

[0055] <冷却工程>

次に、本工程において、噴出工程後の基材2を冷却する。たとえば、調温装置5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。通常、CVD炉で熱CVD処理された基材2は放置により自然冷却される。この場合、その冷却速度は5℃/minを超えることはなく、また、その冷却速度は基材2の温度が低下するにつれて遅くなる。これに対し、本発明では、少なくとも自然冷却よりも早い速度、すなわち5℃/min以上の速度で基材2を冷却する。より好ましくは、7℃/min以上の速度で冷却させる。また、本冷却工程において、少なくとも、基材2を300℃以下にまで冷却させることが好ましい。これにより、より均一な硬質粒子層を形

成することができる。

[0056] 以上詳述した製造方法により、上述の硬質粒子層を形成することができるため、当該製造方法を用いて硬質被膜を形成することにより、耐摩耗性や耐溶着性等の諸特性が向上した表面被覆部材を製造することができる。したがって、本発明によって、安定化、長寿命化された表面被覆部材を提供することができる。

実施例

[0057] 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。

[0058] <基材の調製>

以下の表 1 に記載の基材 A および基材 B を準備した。具体的には、表 1 に記載の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 CNMG120408NUX と SEET13T3AGSN-G との 2 種類の形状の超合金製の基材を得た。すなわち、各基材毎に 2 種の異なる形状のものを作製した。

[0059] 上記 2 種の形状はいずれも住友電気ハードメタル社製のものであり、CNMG120408NUX は旋削用の刃先交換型切削チップの形状であり、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。

[0060] [表1]

		配合組成 (質量%)			
		Co	Cr ₃ C ₂	TaC	WC
超硬 基材	A	5.2	0.5	-	残り
	B	10.0	-	2.0	残り

[0061] <硬質被膜の形成>

上記で得られた基材に対してその表面に硬質被膜を形成した。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、熱 C

V D法を行うことにより、基材上に硬質被膜を形成した。各硬質被膜の形成条件は以下の表2および表3に記載した通りであり、表4に記載した各厚みとなるように原料ガスの流量、原料ガスの混合割合、成膜時間および冷却速度を調整した。なお、表2 Aは硬質粒子層の形成条件を示し、表2 Bは従来の硬質層の形成条件を示し、表3は他の層の形成条件を示している。

[0062] 表2 Aに示すように、硬質粒子層の形成条件はa～gの7通りであり、表2 Bに示すように、x、yは比較例（従来技術）の条件である。形成条件a～gにおいては、Alを含む原料ガスとしてAlCl₃ガスを、Tiを含む原料ガスとしてTiCl₄ガスを用い、これらの原料ガスをH₂ガスおよびN₂ガスからなるキャリアガスとともに第1混合ガスとして導入口6から導入管8に導入した。また、Nを含む原料ガスとしてNH₃ガスを用い、該原料ガスをN₂ガスからなるキャリアガスとともに第2混合ガスとして導入口7より導入管8に導入した。そして、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ることによって、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基材の表面に向かって噴出させた。その後、調温装置5によって、噴出工程後の基材を冷却した。

[0063] 具体的には、たとえば、形成条件aにおいては、AlCl₃ガスを0.065 mol/min、TiCl₄ガスを0.025 mol/min、H₂ガスおよびN₂ガスをそれぞれ2.9 mol/minおよび1.0 mol/minとなるように混合して第1混合ガスとし、これを導入管6から反応容器4内に導入した。したがって、第1混合ガスにおけるAl/Tiの原子比率は2.6となる。また、NH₃ガスを0.09 mol/min、N₂ガスを0.9 mol/minとなるように混合して第2混合ガスとし、これを導入管7から反応容器4内に導入した。このときの反応容器4内は圧力1.3 kPa、温度800℃の条件に保持されていた。そして、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ることによって、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基材の表面に向かって噴出させた。その後、熱噴出工程後の基材の温度が200℃になるまで1

0°C/minの冷却速度で反応容器4を冷却した。

[0064] また、表2Aを参照し、形成条件aにおいて、「TiN(2nm)/AlN(6nm)」とあるが、これは、第1単位層としてのTiN層の厚みが2nm、第2単位層としてのAlN層の厚みが6nmであり、この各層が交互に積層されていることを示し、「積層周期」とは、TiN層の厚み方向の midpoint から1つのAlN層を介して隣接するTiN層の厚み方向の midpoint までの距離、すなわち、1つのTiN層の厚みと1つのAlN層の厚みとの和を示している。なお、硬質粒子層の厚みは成膜時間でもって制御し、硬質粒子層におけるTiNとAlNとの積層周期は導入管8の冷却速度でもって制御した。

[0065] また、表3に記載した硬質粒子層以外の各層についても、原料ガス、キャリアガスなどの全てのガスを導入口6から導入し、熱CVD処理後の基材を自然冷却により冷却したことを除き、同様に形成した。なお、表3中の「残り」とは、H₂が原料ガス(反応ガス)の残部を占めることを示している。また、「全ガス量」とは、標準状態(0°C、1気圧)における気体を理想気体とし、単位時間当たりにCVD炉に導入された全容積流量を示す。

[0066] 形成条件xにおいては特許文献1に開示されるPVD法を用いて硬質被膜を形成し、形成条件yにおいては特許文献2に開示されるCVD法を用いて硬質被膜を形成した。なお、形成条件xでは、4nmの厚みのTiN層と4nmの厚みのAlN層とが交互に積層された積層構造からなる層(AlN/TiN層)が形成され、形成条件yでは、Ti_{0.1}Al_{0.9}Nの組成を主とする単層からなる層(Ti_{0.1}Al_{0.9}N層)が形成された。

[0067]

[表2A]

	形成方法	層の特徴 層の厚みと周期の厚み(nm)	成膜条件					炉内温度 (°C)	冷却速度 (°C/min)
			第1混合ガス (mol/min)	第2混合ガス (mol/min)	原料中の Al/Ti比率	炉内圧力 (kPa)	炉内温度 (°C)		
a	CVD	TiN (2)/AIN (6) 積層周期 (8)	AlCl ₃ (0.065) TiCl ₄ (0.025) H ₂ (2.9),N ₂ (1.0)	NH ₃ (0.09) N ₂ (0.9)	2.6	1.3	800	10.0	
b	CVD	TiN (1)/AIN (3.5) 積層周期(4.5)	AlCl ₃ (0.065) TiCl ₄ (0.025) H ₂ (2.9),N ₂ (1.0)	NH ₃ (0.09) N ₂ (0.9)	2.6	1.3	800	15.0	
c	CVD	TiN (10)/AIN (10) 積層周期 (20)	AlCl ₃ (0.058) TiCl ₄ (0.032) H ₂ (2.9),N ₂ (1.0)	NH ₃ (0.09) N ₂ (0.9)	1.8	2.6	830	7.0	
d	CVD	TiN (6)/AIN (3) 積層周期 (9)	AlCl ₃ (0.028) TiCl ₄ (0.062) H ₂ (2.9),N ₂ (1.0)	NH ₃ (0.09) N ₂ (0.9)	0.45	1.3	800	10.0	
e	CVD	TiN (12)/AIN (8) 積層周期 (20)	AlCl ₃ (0.034) TiCl ₄ (0.056) H ₂ (2.9),N ₂ (1.0)	NH ₃ (0.09) N ₂ (0.9)	0.6	2.6	850	7.0	
f	CVD	TiN (2)/AIN (1) 積層周期 (3)	AlCl ₃ (0.028) TiCl ₄ (0.062) H ₂ (2.9),N ₂ (1.0)	NH ₃ (0.09) N ₂ (0.9)	0.45	1.3	800	15.0	
g	CVD	TiN (0.5)/AIN (1) 積層周期 (1.5)	AlCl ₃ (0.065) TiCl ₄ (0.025) H ₂ (2.9),N ₂ (1.0)	NH ₃ (0.09) N ₂ (0.9)	2.6	1.3	780	20.0	

実施例

[表2B]

	形成方法	層の特徴 層の厚みと周期の厚み(nm)	成膜条件					冷却速度 (°C/min)
			第1混合ガス (mol/min)	第2混合ガス (mol/min)	原料中の Al/Ti 比率	炉内圧力 (kPa)	炉内温度 (°C)	
x	PVD	TiN (4)/AIN (4) 積層周期 (8)	—					
y	CVD	Ti _{0.1} Al _{0.9} N	AlCl ₃ (0.0009) TiCl ₄ (0.00015) H ₂ (2.9),N ₂ (1.0)	NH ₃ (0.09) N ₂ (0.9)	6.0	1	800	3.5 (自然冷却)

[0069]

[表3]

被膜の構成	成膜条件	反応雰囲気		
		圧力(kPa)	温度(°C)	全ガス量(L/min)
組成	反応ガス組成(容積%)			
TiN(下地層)	TiCl ₄ =2.0%, N ₂ =39.7%, H ₂ =残り	6.7	915	63.8
TiN(最外層)	TiCl ₄ =0.5%, N ₂ =41.2%, H ₂ =残り	79.8	980	45.9
TiCN	TiCl ₄ =2.0%, CH ₃ CN=0.7%, H ₂ =残り	9	860	50.5
TiBNO	TiCl ₄ =36.7%, BCl ₃ =0.1%, CO=1.6%, CO ₂ =1.7%, N ₂ =61.7%, H ₂ =残り	6.7	980	80.3
TiCNO	TiCl ₄ =2.1%, CO=3.2%, CH ₄ =2.8%, N ₂ =23.7%, H ₂ =残り	16.0	1030	70.5
Al ₂ O ₃	AlCl ₃ =1.6%, CO ₂ =4.5%, H ₂ S=0.2%, HCl=3.5%, H ₂ =残り	6.7	1000	46.2

[0070] <表面被覆部材の作製>

上記の表2および表3の条件により基材上に硬質被膜を形成することにより、以下表4に示した実施例1～15および比較例1～6の表面被覆部材としての切削工具を作製した。

[0071] たとえば実施例13の切削工具は、基材として表1に記載の基材Bを採用し、その基材Bの表面に下地層として厚み1.0 μm のTiN層（下地層）を表3の条件で形成し、そのTiN層（下地層）上に厚み3.0 μm のTiCN層を表3の条件で形成し、そのTiCN層上に厚み5.0 μm の硬質粒子層を表2の形成条件fで形成し、その硬質粒子層上に厚み0.5 μm のTiN層（最外層）を表3の条件で形成することにより、基材上に合計厚み9.0 μm の硬質被膜を形成した構成であることを示している。表4中の空欄（ハイフン）は、該当する層が形成されていないことを示す。

[0072] なお、下地層および多層構造含有層に関し、同組成からなる層でありながら、その厚みが異なるものがある。たとえば、実施例1の硬質粒子層は形成条件aによって形成された厚み5 μm の層であるのに対し、実施例6の硬質粒子層は形成条件aによって形成された厚み8 μm の層である。これらの層の厚みの違いは、層の形成時間、すなわち、第1ガスと第2ガスを基材の表面に交互に噴出させた合計時間を調整することによって制御した。

[0073]

[表4]

	基体種別	層構成および各層の厚み			
		下地層 (μm)	硬質粒子層 (μm)	最外層 (μm)	層合計厚み (μm)
実施例 1	A	TiN (0.5)-TiCN (2.5)	a (5.0)	-	8.0
実施例 2	A	TiN (0.5)-TiCN (2.5)	b (3.0)	-	6.0
実施例 3	A	TiN (0.5)-TiCN (2.5)	d (7.5)	-	10.5
実施例 4	A	TiN (0.5)-TiCN (2.5)	f (12.0)	-	15.0
実施例 5	A	TiN (1.5)	c (10.0)	-	11.5
実施例 6	A	TiN (1.5)	a (8.0)	-	9.5
実施例 7	A	TiN (1.5)	g (3.7)	-	5.2
実施例 8	A	TiN (1.5)	e (15.0)	-	16.5
実施例 9	A	TiN (0.5)-TiCN (5.0)	d (6.0)	-	11.5
実施例 10	B	TiN (1.0)	a (5.0)	TiN (1.0)	6.0
実施例 11	B	TiN (1.0)	d (6.5)	-	7.5
実施例 12	B	TiN (1.0)	g (5.5)	-	6.5
実施例 13	B	TiN (1.0)-TiCN (3.0)	f (5.0)	TiN (0.5)	9.0
実施例 14	B	TiN (1.0)-TiCN (3.0)	a (4.0)	-	8.0
実施例 15	B	TiN (1.0)-TiCN (3.0)	b (2.5)	TiBN (0.3)-Al ₂ O ₃ (1.0)	7.8
比較例 1	A	-	x (10.0)	-	10.0
比較例 2	A	TiN (0.5)-TiCN (2.5)	x (5.0)	-	8.0
比較例 3	B	TiN (1.0)	x (5.0)	TiN (1.0)	7.0
比較例 4	A	TiN (0.5)-TiCN (2.5)	y (5.0)	-	8.0
比較例 5	A	TiN (1.5)	y (10.0)	TiN (0.5)	11.5
比較例 6	B	TiN (1.0)-TiCN (3.0)	y (5.0)	-	9

[0074] <硬質粒子層の観察>

被覆された硬質被膜を透過型電子顕微鏡およびX線回折法を用いて観察したところ、表2 Aに示す各条件で形成された硬質粒子層において、硬質粒子からなる粒状組織が観察された。また、各硬質粒子は、fcc-TiNとfcc-AlNとが交互に積層された積層構造を有していた。さらに、各硬質粒子の粒界には微細なfcc-TiNからなる層が存在していた。一方、表

2 Bに示す各条件で形成された各層では、粒状組織は観察されなかった。

[0075] なお、上記観察に基づき、fcc-TiNからなる層およびfcc-AlNからなる層のそれぞれの厚みを表2 Aに示したが、これは顕微鏡観察において、積層構造が観察される領域において、AlよりもTiの原子比のほうが高い領域をTiNとし、TiよりもAlの原子比が高い領域をAlNとみなしたことによる。すなわち、fcc-TiNからなる層は、隣接するfcc-AlNからなる層に近づくにつれてその組成がTiNから連続的にAlNに変化しており、fcc-AlNからなる層は、隣接するfcc-TiNからなる層に近づくにつれてその組成がAlNからTiNに連続的に変化していた。この場合、硬質粒子層の厚み方向において、Tiの原子比が最も高い領域を第1単位層、Alの原子比が最も高い領域を第2単位層とみなし、その間の組成が変化する領域を中間層とみなすこともできる。

[0076] <切削試験>

上記で得られた切削工具を用いて、以下の5種類の切削試験を行った。

[0077] <切削試験1>

以下の表5に記載した実施例および比較例の切削工具（基材の形状がC N M G 1 2 0 4 0 8 N U Xであるものを使用）について、以下の切削条件により逃げ面摩耗量（V b）が0. 2 0 m mとなるまでの切削時間を測定するとともに刃先の最終損傷形態を観察した。その結果を表5に示す。切削時間が長いもの程、耐摩耗性に優れていることを示す。また、最終損傷形態が正常摩耗に近いもの程、耐溶着性に優れていることを示す。

[0078] <切削条件>

被削材：S U S 3 1 6 丸棒外周切削

周速：2 0 0 m / m i n

送り速度：0. 1 5 m m / r e v

切込み量：1. 0 m m

切削液：あり

[0079]

[表5]

	切削時間(分)	最終損傷形態
実施例 1	17.0	正常摩耗
実施例 3	15.0	正常摩耗
実施例 7	19.0	正常摩耗
実施例 9	20.0	正常摩耗
比較例 1	7.0	正常摩耗
比較例 2	6.0	欠損
比較例 4	13.0	正常摩耗

[0080] 表5より明らかなように、本発明の実施例の切削工具は、比較例の切削工具に比し、耐摩耗性および耐溶着性の両者に優れており、もって、安定化、長寿命化されていた。なお、表5の最終損傷形態において、「正常摩耗」とはチッピング、欠けなどを生じず、摩耗のみで構成される損傷形態（平滑な摩耗面を有する）を意味し、「欠損」とは切れ刃部に生じた大きな欠けを意味する。

[0081] <切削試験2>

以下の表6に記載した実施例および比較例の切削工具（基材の形状がC N M G 1 2 0 4 0 8 N U Xであるものを使用）について、以下の切削条件により逃げ面摩耗量（V b）が0. 2 0 m mとなるまでの切削時間を測定するとともに刃先の最終損傷形態を観察した。その結果を表6に示す。切削時間が長いもの程、耐摩耗性に優れていることを示す。また、最終損傷形態が正常摩耗に近いもの程、耐溶着性に優れていることを示す。

[0082] <切削条件>

被削材：F C D 7 0 0 丸棒外周切削

周速：1 5 0 m / m i n

送り速度：0. 1 5 m m / r e v

切込み量：1. 0 m m

切削液：あり

[0083]

[表6]

	切削時間(分)	最終損傷形態
実施例 1	18.0	正常摩耗
実施例 4	23.0	正常摩耗
実施例 5	20.0	正常摩耗
実施例 8	17.0	正常摩耗
比較例 2	9.0	欠損
比較例 4	13.0	前境界微小チップング

[0084] 表6より明らかなように、本発明の実施例の切削工具は、比較例の切削工具に比し、耐摩耗性および耐溶着性の両者に優れており、もって、安定化、長寿命化されていた。なお、表6の最終損傷形態において、「正常摩耗」とはチップング、欠けなどを生じず、摩耗のみで構成される損傷形態（平滑な摩耗面を有する）を意味し、「欠損」とは切れ刃部に生じた大きな欠けを意味し、「前境界微小チップング」とは仕上げ面を生成する切れ刃部に生じた微小な欠けを意味する。

[0085] <切削試験3>

以下の表7に記載した実施例および比較例の切削工具（基材の形状がC N M G 1 2 0 4 0 8 N U Xであるものを使用）について、以下の切削条件により工具刃先部において欠損またはチップングが発生するまでの切削時間（分）を測定した。その結果を表7に示す。切削時間が長いものほど、耐疲労靱性に優れていることを示している。

[0086] <切削条件>

被削材：SCM435溝材

切削速度：200m/min

送り速度：0.3mm/s

切込み量：1.0mm

切削液：あり

[0087]

[表7]

	切削時間(分)
実施例 1	6.0
実施例 2	7.0
実施例 3	4.0
実施例 5	4.0
実施例 6	4.5
比較例 2	5.0
比較例 4	3.0
比較例 5	1.0

[0088] 表7より明らかのように、本発明の実施例の切削工具は、従来のCVD法によって形成された硬質被膜を有する切削工具に比し、耐疲労靱性に優れており、もって、安定化、長寿命化されていた。

[0089] <切削試験4>

以下の表8に記載した実施例および比較例の切削工具（基材の形状がSEET13T3AGSN-Gであるものを使用）について、以下の切削条件により欠損または逃げ面摩耗量（Vb）が0.20mmになるまでのパス回数および切削距離を測定するとともに刃先の最終損傷形態を観察した。その結果を表8に示す。パス回数が多いもの程（すなわち切削距離が長いもの程）、耐摩耗性に優れていることを示す。また、最終損傷形態が正常摩耗に近いもの程、耐衝撃性に優れていることを示す。

[0090] なお、パス回数とは、下記被削材（形状：300mm×100mm×80mmのブロック状）の一側面（300mm×80mmの面）の一方端から他方端までを、切削工具（刃先交換型切削チップ）を1枚取付けたカッタにより転削する操作を繰り返し、その繰り返し回数をパス回数とした（パス回数に少数点以下の数値を伴うものは、一方端から他方端までの途中で上記の条件に達したことを示す）。切削距離とは、上記の条件に達するまでに切削加工された被削材の合計距離を意味し、パス回数と上記側面の長さ（300mm）との積に相当する。

[0091] <切削条件>

被削材：FC250ブロック材

周速：300m/min

送り速度：0.3mm/s

切込み量：2.0mm

切削液：あり

カッタ：WGC4160R（住友電工ハードメタル社製）

[0092] [表8]

	パス回数	切削距離(m)	最終損傷形態
実施例 10	12.6	3.8	正常摩耗
実施例 11	11.5	3.5	正常摩耗
実施例 13	14.0	4.2	正常摩耗
実施例 15	15.0	4.5	正常摩耗
比較例 3	6.0	1.8	正常摩耗
比較例 6	8.0	2.4	正常摩耗

[0093] 表8より明らかなように本発明の実施例の切削工具は、比較例の切削工具に比し、耐摩耗性に優れており、もって、安定化、長寿命化されていた。なお、表8の最終損傷形態において、「正常摩耗」とはチップング、欠けなどを生じず、摩耗のみで構成される損傷形態（平滑な摩耗面を有する）を意味する。

[0094] <切削試験5>

以下の表9に記載した実施例および比較例の切削工具（形状がSEET13T3AGSN-Gであるものを使用）について、以下の切削条件により欠損または逃げ面摩耗量（Vb）が0.20mmになるまでのパス回数および切削距離を測定するとともに刃先の最終損傷形態を観察した。その結果を表9に示す。パス回数が多いもの程（すなわち切削距離が長いもの程）、耐摩耗性に優れていることを示す。また、最終損傷形態が正常摩耗に近いもの程、耐衝撃性に優れていることを示す。

[0095] <切削条件>

被削材：SUS304ブロック材

周速：160m/min

送り速度：0.3mm/s

切込み量：2.0mm

切削液：なし

カッタ：WGC4160R（住友電工ハードメタル社製）

[0096] [表9]

	パス回数	切削距離(m)	最終損傷形態
実施例 10	7.0	2.1	正常摩耗
実施例 12	8.0	2.4	正常摩耗
実施例 13	10.0	3.0	正常摩耗
実施例 14	11.0	3.3	正常摩耗
比較例 3	2.5	0.8	チッピング
比較例 6	5.5	1.7	チッピング

[0097] 表9より明らかなように本発明の実施例の切削工具は、比較例の切削工具に比し、耐摩耗性および耐衝撃性の両者に優れており、もって、安定化、長寿命化されていた。なお、表9の最終損傷形態において、「正常摩耗」とはチッピング、欠けなどを生じず、摩耗のみで構成される損傷形態（平滑な摩耗面を有する）を意味し、「チッピング」とは切れ刃部に生じた小さな欠けを意味する。

[0098] 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。

[0099] 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

[0100] 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。

請求の範囲

- [請求項1] 基材と、その表面に形成された硬質被膜とを含む表面被覆部材であって、
- 前記硬質被膜は1または2以上の層により構成され、
- 前記層のうち少なくとも1層は、硬質粒子を含む層であり、
- 前記硬質粒子は、第1単位層と第2単位層とが交互に積層された多層構造を含み、
- 前記第1単位層は、周期表の4族元素、5族元素、6族元素およびAⅠからなる群より選ばれる1種以上の元素と、B、C、NおよびOからなる群より選ばれる1種以上の元素とからなる第1化合物を含み、
- 、
- 前記第2単位層は、周期表の4族元素、5族元素、6族元素およびAⅠからなる群より選ばれる1種以上の元素と、B、C、NおよびOからなる群より選ばれる1種以上の元素とからなる第2化合物を含む、表面被覆部材。
- [請求項2] 前記第1単位層と前記第2単位層との間に中間層を含み、
- 前記中間層の組成は、その厚み方向において、前記第1化合物の組成から前記第2化合物の組成に連続的に変化する、請求項1に記載の表面被覆部材。
- [請求項3] 前記硬質粒子を含む層は、前記硬質粒子の粒界に、前記第1化合物または前記第2化合物を含む粒界層を含む、請求項1または2に記載の表面被覆部材。
- [請求項4] 基材と、その表面に形成された、1または2以上の層により構成される硬質被膜とを含む表面被覆部材の製造方法であって、
- 前記層のうちの少なくとも1層を、CVD法により形成するCVD工程を含み、
- 前記CVD工程は、
- 周期表の4族元素、5族元素、6族元素およびAⅠからなる群より

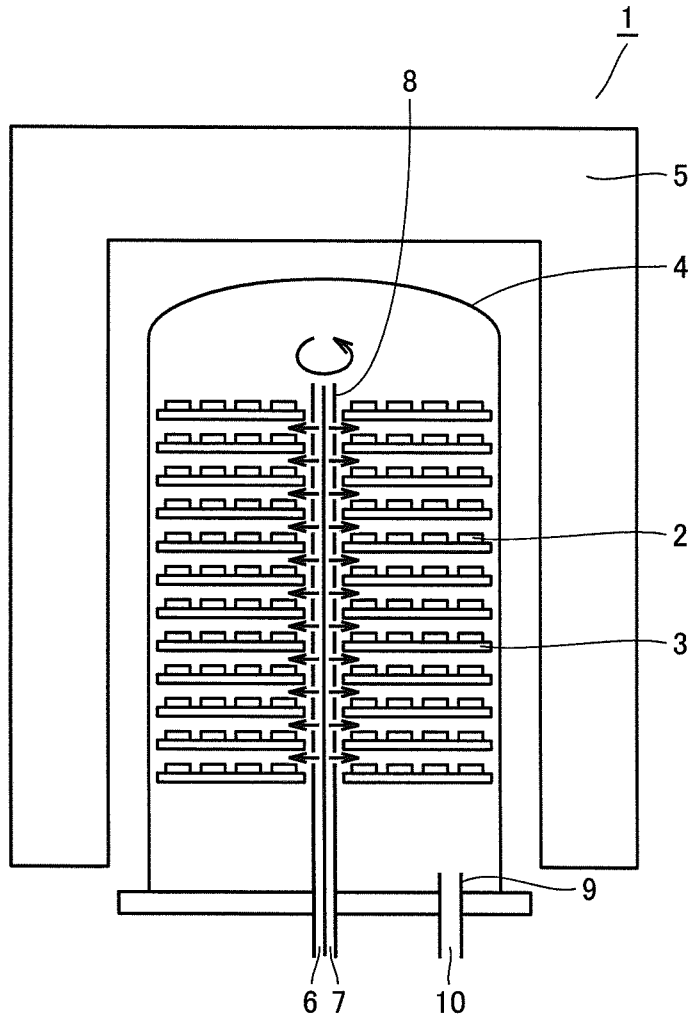
選ばれる2種以上の元素と、B、C、NおよびOからなる群より選ばれる1種以上の元素とを含む混合ガスを前記基材の表面に向かって噴出する噴出工程と、

前記噴出工程の後に前記基材を冷却する冷却工程と、を含む表面被覆部材の製造方法。

[請求項5] 前記冷却工程において、前記基材を $7^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 以上の速度で冷却させる、請求項4に記載の表面被覆部材の製造方法。

[図1]

FIG.1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2013/080395

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C23C16/34(2006.01)i, B23B27/14(2006.01)i, B23B51/00(2006.01)i, B23C5/16(2006.01)i, C23C16/32(2006.01)i, C23C16/36(2006.01)i, C23C16/38(2006.01)i, C23C16/40(2006.01)i, C23C16/52(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)
C23C16/00-16/56

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2014 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2014

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2010-46757 A (Sumitomo Electric Hardmetal Corp.), 04 March 2010 (04.03.2010), claims 1, 5, 9, 10; paragraphs [0001], [0009], [0028], [0033], [0039] to [0041], [0045], [0048], [0051], [0052] (Family: none)	4, 5 1-3
X	JP 2008-545063 A (Fraunhofer-Gesellschaft zur Foerderung der angewandten Forschung e.V.), 11 December 2008 (11.12.2008), claims 1, 6, 9; paragraphs [0001], [0021] to [0028] & US 2009/0123779 A1 & EP 1902155 A & WO 2007/003648 A1 & CN 101218370 A	4

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

* Special categories of cited documents:	"T" 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 20 January, 2014 (20.01.14)	Date of mailing of the international search report 04 February, 2014 (04.02.14)
--	--

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/080395

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 11-350139 A (Mitsubishi Materials Corp.), 21 December 1999 (21.12.1999), claim 1; paragraphs [0001], [0004], [0005], [0010], [0014] (Family: none)	1-5

<p>A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))</p> <p>Int.Cl. C23C16/34(2006.01)i, B23B27/14(2006.01)i, B23B51/00(2006.01)i, B23C5/16(2006.01)i, C23C16/32(2006.01)i, C23C16/36(2006.01)i, C23C16/38(2006.01)i, C23C16/40(2006.01)i, C23C16/52(2006.01)i</p>											
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))</p> <p>Int.Cl. C23C16/00-16/56</p>											
<p>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</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2014年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2014年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2014年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2014年	日本国実用新案登録公報	1996-2014年	日本国登録実用新案公報	1994-2014年	
日本国実用新案公報	1922-1996年										
日本国公開実用新案公報	1971-2014年										
日本国実用新案登録公報	1996-2014年										
日本国登録実用新案公報	1994-2014年										
<p>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)</p>											
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X A</td> <td>JP 2010-46757 A (住友電工ハードメタル株式会社) 2010.03.04, 請求項 1, 5, 9, 10, 【0001】, 【0009】, 【0028】, 【0033】, 【0039】 - 【0041】, 【0045】, 【0048】, 【0051】, 【0052】 (ファミリーなし)</td> <td>4, 5 1-3</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>JP 2008-545063 A (フラウンホーファーゲゼルシャフト ツル フェルデルング デル アンゲヴァンテン フォルシュング エーファウ) 2008.12.11, 請求項 1, 6, 9, 【0001】, 【0021】 - 【0028】 & US 2009/0123779 A1 & EP 1902155 A & WO 2007/003648</td> <td>4</td> </tr> </tbody> </table>			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	X A	JP 2010-46757 A (住友電工ハードメタル株式会社) 2010.03.04, 請求項 1, 5, 9, 10, 【0001】, 【0009】, 【0028】, 【0033】, 【0039】 - 【0041】, 【0045】, 【0048】, 【0051】, 【0052】 (ファミリーなし)	4, 5 1-3	X	JP 2008-545063 A (フラウンホーファーゲゼルシャフト ツル フェルデルング デル アンゲヴァンテン フォルシュング エーファウ) 2008.12.11, 請求項 1, 6, 9, 【0001】, 【0021】 - 【0028】 & US 2009/0123779 A1 & EP 1902155 A & WO 2007/003648	4
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									
X A	JP 2010-46757 A (住友電工ハードメタル株式会社) 2010.03.04, 請求項 1, 5, 9, 10, 【0001】, 【0009】, 【0028】, 【0033】, 【0039】 - 【0041】, 【0045】, 【0048】, 【0051】, 【0052】 (ファミリーなし)	4, 5 1-3									
X	JP 2008-545063 A (フラウンホーファーゲゼルシャフト ツル フェルデルング デル アンゲヴァンテン フォルシュング エーファウ) 2008.12.11, 請求項 1, 6, 9, 【0001】, 【0021】 - 【0028】 & US 2009/0123779 A1 & EP 1902155 A & WO 2007/003648	4									
<p><input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p>											
<p>* 引用文献のカテゴリー</p> <p>「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</p> <p>「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</p> <p>「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)</p> <p>「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献</p> <p>「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</p> <p>「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</p> <p>「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</p> <p>「&」同一パテントファミリー文献</p>											
<p>国際調査を完了した日</p> <p>20.01.2014</p>	<p>国際調査報告の発送日</p> <p>04.02.2014</p>										
<p>国際調査機関の名称及びあて先</p> <p>日本国特許庁 (ISA/J P)</p> <p>郵便番号100-8915</p> <p>東京都千代田区霞が関三丁目4番3号</p>	<p>特許庁審査官 (権限のある職員)</p> <p>末松 佳記</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3416</p>	<table border="1"> <tr> <td>4G</td> <td>3443</td> </tr> </table>	4G	3443							
4G	3443										

C (続き) . 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	A1 & CN 101218370 A JP 11-350139 A (三菱マテリアル株式会社) 1999.12.21, 請求項1, 【0001】 , 【0004】 , 【0005】 , 【0010】 , 【0014】 (ファミリーなし)	1-5