

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5111600号  
(P5111600)

(45) 発行日 平成25年1月9日(2013.1.9)

(24) 登録日 平成24年10月19日(2012.10.19)

(51) Int. Cl. F 1  
**B 2 3 B 27/14 (2006.01)** B 2 3 B 27/14 A  
**C 2 3 C 16/30 (2006.01)** C 2 3 C 16/30

請求項の数 2 (全 21 頁)

(21) 出願番号	特願2010-500710 (P2010-500710)	(73) 特許権者	000006633
(86) (22) 出願日	平成21年2月25日 (2009.2.25)		京セラ株式会社
(86) 国際出願番号	PCT/JP2009/053389		京都府京都市伏見区竹田鳥羽殿町6番地
(87) 国際公開番号	W02009/107648	(72) 発明者	谷淵 栄仁
(87) 国際公開日	平成21年9月3日 (2009.9.3)		鹿児島県薩摩川内市高城町1810番地
審査請求日	平成22年9月3日 (2010.9.3)		京セラ株式会社鹿児島川内工場内
(31) 優先権主張番号	特願2008-45559 (P2008-45559)	(72) 発明者	児玉 芳和
(32) 優先日	平成20年2月27日 (2008.2.27)		鹿児島県薩摩川内市高城町1810番地
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		京セラ株式会社鹿児島川内工場内
(31) 優先権主張番号	特願2008-83955 (P2008-83955)	(72) 発明者	深野 剛
(32) 優先日	平成20年3月27日 (2008.3.27)		鹿児島県薩摩川内市高城町1810番地
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		京セラ株式会社鹿児島川内工場内
(31) 優先権主張番号	特願2008-113490 (P2008-113490)	審査官	小川 真
(32) 優先日	平成20年4月24日 (2008.4.24)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 表面被覆部材および切削工具

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

基体の表面に、炭窒化チタン(TiCN)層と、チタン、アルミニウム、炭素および酸素を含むとともに、平均膜厚が0.5~30nmで途切れることなく存在する中間層と、型結晶構造の酸化アルミニウム(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)からなる酸化アルミニウム(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)層とが順に被着形成された積層体を有する被覆層を備え、かつ前記中間層の厚み方向の中央における酸素含有量が15~40原子%であることを特徴とする表面被覆部材。

【請求項2】

請求項1記載の表面被覆部材を備えてなる切削工具。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、被覆層が基体の表面に形成された表面被覆部材およびこれを用いた切削工具に関する。

【背景技術】

【0002】

従来より、金属やプリント基板等の切削加工に広く用いられている切削工具として、超硬合金やサーメット、セラミックス等の基体の表面に、単層または多層で構成された被覆層が形成された表面被覆切削工具が知られている。この被覆層としては、炭化チタン(TiC)層、窒化チタン(TiN)層、炭窒化チタン(TiCN)層および酸化アルミニウ

△ ( $Al_2O_3$ ) 層等が積層された構成のものが多用されている。

【0003】

これらの被覆層のうち、 $Al_2O_3$  層は耐酸化性に優れるため、切削時に切刃が高温になりやすい加工条件、例えば、鋳鉄や合金鋼といった難削材の加工や、高速で切削する加工条件においても、耐摩耗性が高く優れた性能を発揮する。中でも 型結晶構造の  $Al_2O_3$  からなる  $Al_2O_3$  層（以下、型  $Al_2O_3$  層と略す。）は高硬度で耐酸化性が高いため従来から広く利用されてきた。

【0004】

例えば、特許文献 1 には、X 線回折による 型結晶を主体とする  $Al_2O_3$  の ( $hkl$ ) 面のピーク強度を  $I(hkl)$  としたとき、 $I(030)/I(104)$  および  $I(012)/I(030)$  の値がそれぞれ 1 よりも大きい配向の  $Al_2O_3$  で構成された  $Al_2O_3$  層を有した表面被覆切削工具が開示され、 $Al_2O_3$  層の耐久損性を向上できることが記載されている。

【0005】

また、特許文献 2 には、型  $Al_2O_3$  層の ( $012$ ) 面における組織化係数 (TC: 型  $Al_2O_3$  結晶の全回折ピークのうち、( $012$ ) 面に帰属される回折ピークのピーク強度の大きさを表す指数) を 1.3 よりも大きくした被覆物体が開示され、 $Al_2O_3$  層の粒子を微細化することができ、 $Al_2O_3$  層の硬度および強度を向上できることが記載されている。

【0006】

一方、特許文献 3 には、型結晶構造の  $Al_2O_3$  がかつ X 線回折強度が最も大きい最強ピークの面間隔が、1.43 (すなわち、回折角  $2\theta$  が  $65.18^\circ$ ) で構成された  $Al_2O_3$  層を有する被覆工具が開示され、 $Al_2O_3$  層の密着力が向上することが記載されている。

【特許文献 1】特開平 07 - 108405 号公報

【特許文献 2】特開平 06 - 316758 号公報

【特許文献 3】特開平 11 - 77407 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

しかしながら、昨今の切削加工の高能率化に伴って、切削工具はさらに過酷な切削条件で使用されるようになってきている。このような過酷な切削条件下では、上記特許文献 1 や特許文献 2 に記載された回折ピークのピーク強度である結晶全体の配向方向を制御しただけの 型  $Al_2O_3$  層では、 $Al_2O_3$  層の付着力が十分ではなく、過酷な切削条件に耐えきれずに  $Al_2O_3$  層とその下層との境界で剥離してしまう場合があった。

【0008】

さらに、特許文献 3 に記載されたように  $Al_2O_3$  層を 型結晶構造とすると下層との密着力を強化できるが、型結晶構造の  $Al_2O_3$  は 型結晶構造の  $Al_2O_3$  に比べて硬度が低いため摩耗の進行が速いという問題があった。

【0009】

従って、本発明は上記課題を解決するためになされたもので、その目的は、付着力が高くかつ耐摩耗性の高い被覆層を具備する表面被覆部材を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明の表面被覆部材は、基体の表面に、炭窒化チタン (TiCN) 層と、チタン、アルミニウム、炭素および酸素を含むとともに、平均膜厚が  $0.5 \sim 30 \text{ nm}$  で途切れることなく存在する中間層と、型結晶構造の酸化アルミニウム ( $Al_2O_3$ ) からなる酸化アルミニウム ( $Al_2O_3$ ) 層とが順に被着形成された積層体を有する被覆層を備え、かつ前記中間層の厚み方向の中央における酸素含有量が  $15 \sim 40$  原子%であることを特徴とする。

10

20

30

40

50

## 【0011】

ここで、上記構成において、前記中間層の厚み方向の中央における酸素含有量が15～40原子%であることが、酸化アルミニウム( $Al_2O_3$ )層中に部分的に型結晶構造の $Al_2O_3$ 結晶が生成することなく、ほぼ単一の型結晶構造の $Al_2O_3$ 結晶が安定して生成されるため重要である。

## 【0017】

さらに、本発明の表面被覆切削工具は、上述の表面被覆部材を備えてなることを特徴とする。このような構成により、耐摩耗性および耐欠損性に優れ、工具寿命の長い切削工具を提供することができる。

## 【発明の効果】

10

## 【0018】

本発明の表面被覆部材は、チタン、アルミニウム、炭素および酸素を含む中間層が途切れることなく存在することによってその上部の酸化アルミニウム層がほぼ単一の型 $Al_2O_3$ 層にて形成されており、しかも中間層の平均膜厚が0.5～30nmと薄いので酸素を含んで硬度の低い中間層部分から剥離してしまうことを抑制できる。

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0019】

図1は、被覆層3を含む表面被覆部材1の断面における透過電子顕微鏡(TEM)写真のイメージ図である。図2は、被覆層3断面の中間層近傍における走査型電子顕微鏡(SEM)写真であり、(a)本発明品、(b)比較品を示している。図3は、被覆層3断面の要部における電解放出形透過電子顕微鏡(FE-TEM)写真のイメージ図である。

20

## 【0020】

本発明の一実施形態に係る表面被覆部材1は、図1～3に示すように、基体2と、該基体2の表面に形成された被覆層3と、を備えている。そして、この被覆層3は、炭窒化チタン(TiCN)層4と、少なくとも構成元素としてチタン、アルミニウム、酸素および炭素を含む中間層5と、主として型結晶構造の酸化アルミニウム( $Al_2O_3$ )結晶にて構成された酸化アルミニウム層(型 $Al_2O_3$ 層)9とを順に積層している。

## 【0021】

ここで、中間層5は、平均膜厚が0.5～30nmで途切れることなく存在している。これによってその上部の型 $Al_2O_3$ 層9がほぼ単一の型 $Al_2O_3$ にて構成されており、しかも中間層5は薄いので硬度の低い酸素を含んではいるものの中間層5部分からの剥離を抑制できる。

30

## 【0022】

すなわち、チタン、アルミニウム、酸素および炭素を含む中間層5が存在しないと、その上部の型 $Al_2O_3$ 層9中に型結晶構造の $Al_2O_3$ が生成して型結晶構造の $Al_2O_3$ の存在比率が低下するために $Al_2O_3$ 層の硬度が低下する。また、中間層5の平均膜厚が0.5nmより薄いと中間層5を途切れることなく形成することが難しく、中間層5が途切れてしまうと、そこから型 $Al_2O_3$ 層9中に型結晶構造の $Al_2O_3$ が生成してしまう。さらに、中間層5の膜厚が30nmよりも厚いと、酸素を含有する硬度の低い中間層5がTiCN層4と型 $Al_2O_3$ 層9との層間に発生する応力の影響を受けて剥離しやすくなる。

40

## 【0023】

なお、中間層5の厚みは、被覆層3を含む表面被覆部材1の断面における透過電子顕微鏡(TEM)写真を観察する事により、測定することが可能である。また、中間層5を構成する原子種およびその組成比は、透過電子顕微鏡(TEM)を用いて、エネルギー分散型X線分光法(EDS)、電子エネルギー損失分光法(EELS)などを利用した元素の存在判別、定量分析によって測定することが可能である。

## 【0024】

ここで、中間層5の厚み方向の中央における酸素含有量が15～40原子%であることが、型 $Al_2O_3$ 層9中に部分的に型結晶構造の $Al_2O_3$ が生成することなく、ほ

50

ば単一に型結晶構造の $Al_2O_3$ が安定して生成されるため望ましい。

【0025】

また、X線回折分析によって得られる硬質層3の回折ピークについて、TiCNの(200)面に帰属される回折ピークが現れる $2\theta$ の値を $2\theta_t$ 、JCPDSカード(「Joint Committee on Powder Diffraction Standards」から刊行されている化学物質の粉末X線回折データファイル)に記載されている(200)面の回折ピークが現れる $2\theta$ の値を $2\theta_{t0}$ 、 $Al_2O_3$ 層の(012)、(104)、(110)および(113)面に帰属される回折ピークが現れる $2\theta$ の値をそれぞれ $2\theta_{a(hkl)}$ (ただし、(hkl)は、(012)、(104)、(110)および(113)のいずれか)、JCPDSカードに記載されている $Al_2O_3$ の型結晶構造の(012)、(104)、(110)および(113)面の回折ピークが現れる各結晶面の $2\theta$ の値をそれぞれ $2\theta_{a0(hkl)}$ (ただし、(hkl)は、(012)、(104)、(110)および(113)のいずれか)、としたとき、

$2\theta_t$ と $2\theta_{t0}$ との差 $\Delta 2\theta_t (= 2\theta_t - 2\theta_{t0})$ と、(012)、(104)、(110)および(113)面それぞれの $2\theta_{a(hkl)}$ と $2\theta_{a0(hkl)}$ との差 $\Delta 2\theta_{a(hkl)} (= 2\theta_{a(hkl)} - 2\theta_{a0(hkl)})$ と、の差 $\Delta 2\theta_z(hkl) (= \Delta 2\theta_t - \Delta 2\theta_{a(hkl)})$ (ただし、(hkl)は、(012)、(104)、(110)および(113)のいずれか)がいずれも $-0.2^\circ \sim 0.2^\circ$ の範囲内にある場合には、TiCN層4と型 $Al_2O_3$ 層9との界面から剥離することがなくなり、型 $Al_2O_3$ 層9の密着力が向上する結果となった。

【0026】

また、型 $Al_2O_3$ の(012)面における $\Delta 2\theta_z(012)$ が $-0.2^\circ \sim 0^\circ$ の範囲内にある場合には、TiCN層4と型 $Al_2O_3$ 層9との間の付着力がさらに向上することがわかった。

【0027】

なお、本発明におけるX線回折測定法については、X線の管球としてCuを使用したCu-K $\alpha$ 線を用いる。また、回折角 $2\theta$ の位置の特定においては、ピークの位置を正確に測定するためにK $\beta$ 除去を行う。その他の測定条件については、一般的なX線回折法の条件に準拠すればよい。

【0028】

ここで、本実施形態によれば、型 $Al_2O_3$ 層9は、前記 $2\theta_{a(012)}$ と前記 $2\theta_{a0(012)}$ との差をゼロに補正したときに、 $2\theta_{a(116)}$ が $2\theta_{a0(116)}$ ( $57.52^\circ$ )よりも低角度側に現れることが、型 $Al_2O_3$ 結晶を特定の方向に歪ませて結晶にかかる残留応力の分布を最適化できて、型 $Al_2O_3$ 層9の硬度および強度を向上させて、型 $Al_2O_3$ 層9の耐摩耗性と耐欠損性とを共に向上させることができる点で望ましい。

【0029】

すなわち、従来のCVD法で形成した型 $Al_2O_3$ 層では引張応力がかかり、前記 $2\theta_{a(116)}$ が前記 $2\theta_{a0(116)}$ よりも高角度側にシフトした結晶構造を有しているのに対して、本実施形態に係る表面被覆部材1の型 $Al_2O_3$ 層9は、従来のCVD法で形成した型 $Al_2O_3$ 層の(116)面にかかる応力とは異なる方向の応力が(116)面にかかり、引張応力が緩和されて前記 $2\theta_{a(116)}$ が前記 $2\theta_{a0(116)}$ よりも低角度側にシフトした結晶構造を有している。このような構成により、本実施形態による表面被覆部材1は、型 $Al_2O_3$ 層9の強度や硬度が向上し、耐欠損性および耐摩耗性を向上させることができる。

【0030】

このとき、前記 $2\theta_{a(116)}$ が前記 $2\theta_{a(012)}$ よりも $31.8^\circ \sim 31.9^\circ$ 高角度側に現れることが、型 $Al_2O_3$ 結晶にかかる残留応力の状態を最適化することが

10

20

30

40

50

でき、残留応力の過剰増加による 型  $Al_2O_3$  層 9 の耐欠損性の低下を防ぐことができる点で望ましい。

【0031】

なお、このように各面を示す測定データを補正する際に 型  $Al_2O_3$  層 9 のピークのなかで (012) 面に帰属されるピークを基準として用いたのは、このピークが最も低角度側に位置するためである。すなわち、格子に歪みが発生した場合であっても、ピークシフトが小さいためである。

【0032】

また、 $a(104)$ 、 $a(110)$ 、 $a(113)$  および  $a(024)$  が、それぞれ  $a_0(104)$ 、 $a_0(110)$ 、 $a_0(113)$  および  $a_0(024)$  よりも高角度側に現れることによって、 $Al_2O_3$  結晶の強度が向上し、型  $Al_2O_3$  層の耐欠損性を向上させることができるため望ましい。

【0033】

なお、中間層 5 においては厚み方向の中央におけるチタン原子の含有量が、組成分析によって検出された全元素の総量に対して 20 ~ 40 原子%であり、且つ、アルミニウム原子の含有量が 5 ~ 15 原子%であることが、炭窒化チタン層 4 と 型  $Al_2O_3$  層 9 との中間的な組成となつて、互いに強固に結合させることができる点で望ましい。

【0034】

また、中間層 5 における厚み方向の中央における酸素原子の含有量が、組成分析によって検出された全元素の総量に対して 15 ~ 40 原子%であることが重要であり、特に、25 ~ 40 原子%であることが、中間層 5 の硬度と強度を向上させ、強い衝撃の際に生じやすい破壊を抑制でき、優れた密着性を維持できる点で望ましい。

【0035】

そして、中間層 5 の直下に形成される  $TiCN$  層 4 としては、粒状結晶からなる  $TiCN$  層であっても、柱状結晶からなる  $TiCN$  層であっても構わないが、この  $TiCN$  層 4 が柱状結晶からなると、被覆層 3 全体の靱性が高くなるため、被覆層 3 の欠損やチッピングを抑えることができる。

【0036】

このような  $TiCN$  層 4 と 型  $Al_2O_3$  層 9 との界面に位置する中間層 5 は、 $TiCN$  層 4 のチタン元素および 型  $Al_2O_3$  層 9 のアルミニウム元素の両方を含み、かつ化学反応を起こさない原料ガスのみを供給して、成膜中の被覆層 ( 型  $Al_2O_3$  層 9 を形成する前 ) の表面に原料ガスが一部付着して残存することによって極薄かつ途切れることのない中間層 5 が形成される。

【0037】

さらに、 $TiCN$  層 4 と基体 2 との間や、型  $Al_2O_3$  層 9 の上層に、窒化チタン層、炭化チタン層、炭窒酸化チタン層、炭酸化チタン層、酸窒化チタン層の群から選ばれる少なくとも 1 層である他の  $Ti$  系被覆層を形成することが望ましい。

【0038】

また、表面被覆部材 1 の基体 2 は、炭化タングステン (  $WC$  ) と、所望により周期表第 4、5、6 族金属の炭化物、窒化物、炭窒化物の群から選ばれる少なくとも 1 種と、からなる硬質相を、コバルト (  $Co$  ) および / またはニッケル (  $Ni$  ) 等の鉄属金属からなる結合相にて結合させた超硬合金や、 $Ti$  基サーメット、または  $Si_3N_4$ 、 $Al_2O_3$ 、ダイヤモンド、立方晶窒化ホウ素 (  $cBN$  ) 等のセラミックスのいずれかが好適に使用できる。中でも、表面被覆部材 1 を切削工具として用いる場合には、基体 2 は、超硬合金またはサーメットからなることが耐欠損性および耐摩耗性の点で望ましい。また、用途によっては、基体 2 は炭素鋼、高速度鋼、合金鋼等の金属からなるものであっても良い。

【0039】

さらに、上記構成からなる表面被覆部材 1 は、切削工具以外の用途として、摺動部品や金型等の耐摩部品、掘削工具、刃物、耐衝撃部品等の各種の用途へ応用可能である。例えば、切削工具として用いる場合には、すくい面と逃げ面との交差部に形成された切刃を被

10

20

30

40

50

切削物に当てて切削加工する形態で使用されるが、上述した優れた効果を発揮できる。また、他の用途に用いた場合であっても優れた機械的信頼性を有する。

#### 【0040】

特に、切削工具への応用に関しては、被削材として、ねずみ鋳鉄（FC材）やダクタイル鋳鉄（FCD材）に代表される高硬度粒子が分散した金属の重断続切削等のような切刃に強い衝撃がかかる過酷な切削条件において、従来の切削工具に比べて優れた切削性能を示す。つまり、例え突発的に大きな衝撃が被覆層3にかかっても、本実施形態による被覆層3によれば、型 $Al_2O_3$ 層9が中間層5を介して炭窒化チタン層4と強固に結合しているため、被覆層3がチップングしたり欠損したりすることを抑制することができる。また、鋳鉄に存在する湯口、鋳型バリの切削のような、切削中に切込み変動が発生する連続切削条件、さらには、このような連続切削と前記断続切削とを組み合わせた複合切削条件においても、上記優れた切削性能を示すことができる。もちろん、鋼の切削加工においても、従来の工具に対して優れた耐欠損性および耐摩耗性を示すことができる。

10

#### 【0041】

（製造方法）

次に、上述した表面被覆切削工具の製造方法の一実施形態について説明する。

#### 【0042】

まず、上述した基体を焼成によって形成しうる金属炭化物、窒化物、炭窒化物、酸化物等の無機物粉末に、金属粉末、カーボン粉末等を適宜添加、混合し、プレス成形、鋳込成形、押出成形、冷間静水圧プレス成形等の公知の成形方法によって所定の工具形状に成形する。その後、得られた成形体を真空中または非酸化性雰囲気中にて焼成することによって上述した硬質合金からなる基体2を作製する。そして、上記基体2の表面に所望によって研磨加工や切刃部のホーニング加工を施す。

20

#### 【0043】

次に、得られた基体2の表面に化学気相蒸着（CVD）法によって被覆層3を形成する。

まず、所望により、基体2の直上に、下地層7として窒化チタン（TiN）層を形成する。下地層7の窒化チタン層の成膜条件の一例としては、混合ガス組成として四塩化チタン（ $TiCl_4$ ）ガスを0.5～10体積%、窒素（ $N_2$ ）ガスを10～60体積%の割合で含み、残りが水素（ $H_2$ ）ガスからなる混合ガスを用い、成膜温度を800～940（チャンバ内）、圧力を8～50kPaとすることが望ましい。

30

#### 【0044】

次に、下地層7の上層に炭窒化チタン（TiCN）層4を形成する（a工程）。

#### 【0045】

このTiCN層4の成膜条件の一例としては、混合ガス組成として四塩化チタン（ $TiCl_4$ ）ガスを0.5～10体積%、窒素（ $N_2$ ）ガスを10～60体積%、アセトニトリル（ $CH_3CN$ ）ガスを0.1～3.0体積%の割合で含み、残りが水素（ $H_2$ ）ガスからなる混合ガスを用い、成膜温度を780～880（チャンバ内）、圧力を5～25kPaの条件が挙げられ、いわゆる柱状結晶にて構成されるMT-TiCN層が成膜される。これにより被覆層3の耐欠損性の向上が図れる。

40

#### 【0046】

また、TiCN層4は、膜全体にわたって単一条件で成膜された単一組織である必要はなく、成膜の途中から条件を変えることもできる。例えば、上述した条件での成膜の途中から、成膜条件を、四塩化チタン（ $TiCl_4$ ）ガスを0.1～3体積%、メタン（ $CH_4$ ）ガスまたはアセトニトリル（ $CH_3CN$ ）ガスを0.1～10体積%、窒素（ $N_2$ ）ガスを0～15体積%の割合で含み、残りが水素（ $H_2$ ）ガスからなる混合ガスを用い、成膜温度を950～1100、圧力を5～40kPaとする成膜条件に切り替えて粒状結晶からなるHT-TiCN層を成膜することもできる。このように、柱状結晶からなるMT-TiCN層と、粒状結晶からなるHT-TiCN層とが積層された構成とすることが、TiCN層4と型 $Al_2O_3$ 層9との密着力を向上できる点で望ましい。

50

## 【0047】

次いでTiCN層4の上層に中間層5を形成する。

## 【0048】

まず、塩化チタン( $TiCl_4$ )のみを流すか、または水素をキャリアガスとして塩化チタン( $TiCl_4$ )と酸素源と炭素源とを含む反応ガスを流して中間層5となるベースを成膜する(b-1工程:チタン化工程)。これによって、TiCN層4の表面がエッチングされて中間層5となるベースとなる。その際の混合ガスとしては、混合ガス組成として、体積%で四塩化チタン( $TiCl_4$ )ガスを0.5~10体積%の割合で含み、残りが水素( $H_2$ )ガスからなる混合ガスを用いる。そして、この混合ガスを反応チャンバ内に導入し、反応チャンバ内の温度を950~1100、圧力を5~40kPaとする(チタン化工程:b-1工程)。

10

## 【0049】

この工程では、処理ガスである $TiCl_4$ ガスが分解する過程で、TiCN層4の表面を腐食させる効果があり、当該化合物によるエッチング効果でTiCN層4の表面に微視的な凹凸を付与する効果が得られる。そのため、この微視的な凹凸によるアンカー効果によって密着性を更に高めることができる。

## 【0050】

次に、窒素( $N_2$ )またはアルゴン(Ar)等の希ガスをキャリアガスとして二酸化炭素( $CO_2$ )を流して中間層5となるベースの表面を酸化する(b-2工程:酸化処理工程)。これによって、中間層5を形成するためとなるベースを含めた成膜中の被覆層の表面が過度にならない程度に酸化される。その際の混合ガスの条件としては、二酸化炭素( $CO_2$ )ガスを0.5~4.0体積%、残りが窒素( $N_2$ )ガスからなる混合ガスを用いる。そして、この混合ガスを反応チャンバ内に導入し、反応チャンバ内の温度を950~1100、圧力を5~40kPaにして前記中間層5となるベースを含むTiCN層4の表面を酸化処理する。

20

## 【0051】

なお、上記条件において、b-1工程(チタン化工程)を省略するとともに、次のb-2工程(酸化工程)の成膜時の混合ガスの条件を、二酸化炭素( $CO_2$ )ガスを0.1~0.5体積%、残りが窒素( $N_2$ )ガスとし、この混合ガスを反応チャンバ内に導入し、反応チャンバ内の温度を950~1100、圧力を5~40kPaにして前記中間層5を0.5~5nm厚みと極薄く形成することもできる。

30

## 【0052】

そして、水素をキャリアガスとし塩化アルミニウム( $AlCl_3$ )を流して前記b-2工程で酸化された前記中間層の表面に後述する $Al_2O_3$ 層を成膜する前処理を行う(b-3工程:アルミ化処理工程)。具体的な成膜条件の一例としては、混合ガス組成として、三塩化アルミニウム( $AlCl_3$ )ガスを0.5~5.0体積%、残りが水素( $H_2$ )ガスからなる混合ガスを用い、この混合ガスを反応チャンバ内に導入し、反応チャンバ内の温度を950~1100、圧力を5~40kPaとする。なお、このb-3工程は後述する型 $Al_2O_3$ 層9の成膜工程であるc工程にて置き換えることもできるので省略することもできるが、型 $Al_2O_3$ 層9を成膜するためのベースとなる型結晶構造の $Al_2O_3$ 結晶の核を中間層5の表面に生成させ、 $Al_2O_3$ 層9と中間層5との密着力を高めるためにはこのb-3工程を行ったほうがよい。

40

## 【0053】

上述したように、中間層5は、TiCN層4の表面部分をエッチングした後に続いて酸化させることによって生成されたTiCN層4の改質層である。

## 【0054】

このような工程を備えた製法によって中間層5を形成することによって、中間層5の直上に形成される型 $Al_2O_3$ 層9の結晶成長に影響を及ぼす中間層5を極薄くかつ途切れることなく形成することができる。すなわち、中間層5を通常の原料ガスを導入して化学反応によって成膜する方法では、まず成膜された中間層5の核がまばらに形成されてこ

50

の核が次第に増えながら堆積するので、30nmと極薄い厚みで途切れることなく中間層5を成膜することは困難である。本発明によれば、成膜中に被覆層の表面を酸化させることによって中間層5を制御している。ここで、この酸化に際して、CVD法で通常キャリアガスとして使用される水素( $H_2$ )を使うと、水素( $H_2$ )と酸化させるための二酸化炭素( $CO_2$ )が反応して水を生成する( $H_2 + CO_2 = H_2O + CO$ )ために、生成した水によって被覆層の表面が急激に反応してしまい、酸化チタンが生成してこれが異常成長して成膜されてしまう(図2(b)参照)。そこで、本発明によれば、酸化工程において、被覆層の表面が過度に酸化されることを抑制するために、キャリアガスを水素( $H_2$ )ではなく窒素( $N_2$ )または希ガスとしている。これによって、酸化するための二酸化炭素( $CO_2$ )と反応して被覆層の表面が過度に酸化されることなく、極薄かつ途切れることのない中間層5を形成することができる(図2(a)参照)。なお、酸化するためのガスとして二酸化炭素( $CO_2$ )ではなく一酸化炭素( $CO$ )を用いた場合には、被覆層の表面を十分に酸化させることができず、型 $Al_2O_3$ 層9中に型結晶が生成しやすくなる。

10

**【0055】**

その後、引き続き、型 $Al_2O_3$ 層9を形成する(c工程)。具体的な成膜条件の一例としては、三塩化アルミニウム( $AlCl_3$ )ガスを0.5~5.0体積%、塩化水素( $HCl$ )ガスを0.5~3.5体積%、二酸化炭素( $CO_2$ )ガスを0.5~5.0体積%、硫化水素( $H_2S$ )ガスを0~0.5体積%、残りが水素( $H_2$ )ガスからなる混合ガスを用い、成膜温度を950~1100、圧力を5~10kPaとすることが望ましい。

20

**【0056】**

ここで、型 $Al_2O_3$ 層9としては、まず、 $HCl$ ガスの流量を低くした成膜条件で型 $Al_2O_3$ 層9の下部領域を形成し、その後、前記条件よりも $HCl$ ガスの流量を高めた条件で型 $Al_2O_3$ 層9の上部領域を形成する、すなわち、型 $Al_2O_3$ 層9は結晶構造の異なる2種の領域を有していることがより望ましい。これによって、成膜初期に型 $Al_2O_3$ の微細な結晶の核が形成される。そのために、中間層5との界面に存在するそれぞれの型 $Al_2O_3$ 粒子にかかる残留応力は分散されるので界面の密着力が高くなる。また、型 $Al_2O_3$ の微細な結晶の核が形成されることによって、型 $Al_2O_3$ 層9全体の結晶が微細化して、型 $Al_2O_3$ 層9の硬度が高くなるという効果もある。

30

**【0057】**

さらに、所望により、型 $Al_2O_3$ 層9の上層に表層10として、窒化チタン層を形成する。TiN層の成膜条件としては、混合ガス組成として四塩化チタン( $TiCl_4$ )ガスを0.1~1.0体積%、窒素( $N_2$ )ガスを10~60体積%の割合で含み、残りが水素( $H_2$ )ガスからなる混合ガスを用い、反応チャンバ内の温度を960~1100、圧力を10~85kPaとすることが望ましい。

**【0058】**

そして、所望により、形成した被覆層3表面の少なくとも切刃部を研磨加工する。この研磨加工により、切刃部が平滑に加工され、被削材の溶着を抑制して、さらに耐欠損性に優れた工具となる。

40

**【実施例1】****【0059】**

平均粒径1.5 $\mu m$ の炭化タングステン(WC)粉末に対して、平均粒径1.2 $\mu m$ の金属コバルト(Co)粉末を6質量%、炭化タンタル(TaC)粉末を0.2質量%との割合で添加、混合して、プレス成形により切削工具形状(CNMA120412)に成形した。得られた成形体について、脱バインダ処理を施し、0.5~100Paの真空中、1400で1時間焼成して超硬合金を作製した。さらに、作製した超硬合金に対して、ブラシ加工にてすくい面側について刃先処理(Rホーニング)を施した。

**【0060】**

50

次に、上記超硬合金に対して、CVD法により各種の被覆層3を表1～表4に示す成膜条件および層構成にて形成した。そして、被覆層3の表面をすくい面側から30秒間ブラシ加工して試料No. 1～29の表面被覆切削工具を作製した。

【0061】

【表1】

被覆層		混合ガス組成(体積%)	炉内温度(°C)	圧力(kPa)
下地層(TiN)		TiCl <sub>4</sub> :3.0,N <sub>2</sub> :33,H <sub>2</sub> :残	880	16
TiCN1		TiCl <sub>4</sub> :3.0,N <sub>2</sub> :33,CH <sub>3</sub> CN:0.4,H <sub>2</sub> :残	865	9
TiCN2		TiCl <sub>4</sub> :2.7,N <sub>2</sub> :23,CH <sub>3</sub> CN:0.9,H <sub>2</sub> :残	865	9
TiCN3		TiCl <sub>4</sub> :3.0,N <sub>2</sub> :3,CH <sub>3</sub> CN:1.0,H <sub>2</sub> :残	1000	20
TiCN4		TiCl <sub>4</sub> :3.5,N <sub>2</sub> :5,CH <sub>4</sub> :8,H <sub>2</sub> :残	1010	30
I	チタン化工程1	TiCl <sub>4</sub> :3.0,H <sub>2</sub> :残	1010	9
II	チタン化工程2	TiCl <sub>4</sub> :1.6,H <sub>2</sub> :残	1010	8
III	酸化工程1	CO <sub>2</sub> :2.0,N <sub>2</sub> :残	1010	9
IV	酸化工程2	CO <sub>2</sub> :1.7,Ar:残	1010	9
V	酸化工程3	CO:2.0,Ar:残	1010	9
VIII	酸化工程4	CO <sub>2</sub> :0.6,N <sub>2</sub> :残	1010	9
IX	酸化工程5	CO <sub>2</sub> :0.9,N <sub>2</sub> :残	1010	9
VI	アルミ化工程1	AlCl <sub>3</sub> :1.8 H <sub>2</sub> :残	1010	9
VII	アルミ化工程2	AlCl <sub>3</sub> :2.2 H <sub>2</sub> :残	1010	7
TiCNO1		TiCl <sub>4</sub> :3.0,CH <sub>4</sub> :7.0,N <sub>2</sub> :20,CO <sub>2</sub> :2.0,H <sub>2</sub> :残	1010	9
TiCNO2		TiCl <sub>4</sub> :1.5,CH <sub>4</sub> :3.4,N <sub>2</sub> :27,CO <sub>2</sub> :1.0,H <sub>2</sub> :残	1010	10
TiCNO3		TiCl <sub>4</sub> :1.5,CH <sub>4</sub> :3.0,N <sub>2</sub> :10,CO:1.5,H <sub>2</sub> :残	1010	10
TiAlCNO		TiCl <sub>4</sub> :1.0,AlCl <sub>3</sub> :4.0,CH <sub>4</sub> :2.0,N <sub>2</sub> :4.0,CO:1.5,H <sub>2</sub> :残	1010	10
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 1		AlCl <sub>3</sub> :1.5,HCl:1.0,CO <sub>2</sub> :4,H <sub>2</sub> :残	1005	9
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 2		AlCl <sub>3</sub> :1.5,HCl:2,CO <sub>2</sub> :4,H <sub>2</sub> S:0.3,H <sub>2</sub> :残	1005	9
表層(TiN)		TiCl <sub>4</sub> :3.0,N <sub>2</sub> :30,H <sub>2</sub> :残	1010	30

【0062】

【表 2】

被覆層		混合ガス組成(体積%)	炉内温度 (°C)	圧力 (kPa)
下地層(TiN)		TiCl <sub>4</sub> :3.0,N <sub>2</sub> :30,H <sub>2</sub> :残	880	16
a	TiCN1	TiCl <sub>4</sub> :3.0,N <sub>2</sub> :30,CH <sub>3</sub> CN:0.5,H <sub>2</sub> :残	865	9
	TiCN2	TiCl <sub>4</sub> :2.5,N <sub>2</sub> :20,CH <sub>3</sub> CN:1.0,H <sub>2</sub> :残	865	9
	TiCN3	TiCl <sub>4</sub> :2.5,N <sub>2</sub> :4,CH <sub>3</sub> CN:1.0,H <sub>2</sub> :残	1000	20
	TiCN4	TiCl <sub>4</sub> :3.0,N <sub>2</sub> :7,CH <sub>4</sub> :6,H <sub>2</sub> :残	1010	30
b-1	チタン源付着 工程(①)	TiCl <sub>4</sub> :3.0,H <sub>2</sub> :残	1010	9
	チタン源付着 工程(②)	TiCl <sub>4</sub> :1.6,H <sub>2</sub> :残	1010	8
	TiCNO1	TiCl <sub>4</sub> :2.8,CH <sub>4</sub> :6.0,N <sub>2</sub> :20,CO <sub>2</sub> :2.0,H <sub>2</sub> :残	1010	9
	TiCNO2	TiCl <sub>4</sub> :1.5,CH <sub>4</sub> :3.5,N <sub>2</sub> :27,CO <sub>2</sub> :0.9,H <sub>2</sub> :残	1010	10
	TiCNO3	TiCl <sub>4</sub> :2.0,CH <sub>4</sub> :3.0,N <sub>2</sub> :8,CO:1.5,H <sub>2</sub> :残	1010	10
	TiAlCNO	TiCl <sub>4</sub> :1.0,AlCl <sub>3</sub> :4.0,CH <sub>4</sub> :2.0,N <sub>2</sub> :4.0,CO:1.5,H <sub>2</sub> :残	1010	10
b-2	酸化 工程(③)	CO <sub>2</sub> :2.0,N <sub>2</sub> :残	1010	9
	酸化 工程(④)	CO <sub>2</sub> :1.7,Ar:残	1010	9
	酸化 工程(⑤)	CO:2.0,Ar:残	1010	9
b-3	アルミ源付着 工程(⑥)	AlCl <sub>3</sub> :1.8 H <sub>2</sub> :残	1010	9
	アルミ源付着 工程(⑦)	AlCl <sub>3</sub> :2.2 H <sub>2</sub> :残	1010	7
c	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 1	AlCl <sub>3</sub> :1.5,HCl:1.0,CO <sub>2</sub> :4,H <sub>2</sub> :残	1005	9
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 2	AlCl <sub>3</sub> :1.5,HCl:2,CO <sub>2</sub> :4,H <sub>2</sub> S:0.3,H <sub>2</sub> :残	1005	9
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 3*	AlCl <sub>3</sub> :1.5,HCl:2,CO <sub>2</sub> :4,H <sub>2</sub> S:0.3,H <sub>2</sub> :残	1050	9
表層(TiN)		TiCl <sub>4</sub> :3.0,N <sub>2</sub> :30,H <sub>2</sub> :残	1010	30

\*Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>3(変態)は、成膜後に1050°Cで5時間保持し、κ型からα型に相変態。

得られた工具について、Cu-K 線を用いたX線回折分析によって、X線回折強度のピークを測定し、TiCNの(200)ピークと、型Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の(012)、(104)、(110)、(113)のピークが現れる2θの値であるd、a(hkl)を確認して、z(hkl)を算出した。結果は表3、4に示した。なお、図4、5は、試料No.1、図6は試料No.15について得られたX線回折強度のピークチャートを実線で示したものである。

## 【0063】

また、透過電子顕微鏡(TEM)を用いて表3、4に記載する層構成を有する被覆層3が観察できるように機械研磨およびイオンミリングによる研磨加工を実施し、断面を露出させた。各層の断面に略垂直な方向からみた各層のミクロな組織状態を観察し、層の厚みを測定した。そして、エネルギー分散型X線分光法(EDS)または電子エネルギー損失分光法(EELS)により、中間層の中央において、存在する原子種の確認およびその組成について分析した。なお、表4の各中間層については、いずれもTi、Al、C、OおよびNが検出されたが、表中には酸素含有量のみを表記した。また、被覆層3の断面を含む任意破断面5ヵ所について電界放出形透過電子顕微鏡(FE-TEM)写真を撮り、各写真において中間層5の形成状態とその厚みを測定し、得られた中間層5の厚みの平均値

10

20

30

40

50

を算出した。結果は表 3、4 に示した。なお、表 3 ~ 10 中の試料 No. 2、7、16、21、22 は本発明の参考試料である。

【0064】

ここで、図 5 のように  $a(hkl)$  と  $a_0(hkl)$  との位置を比較する際には、図 6 に示すように、 $a(012)$  と  $a_0(012)$  とが重なるようにして、実測された X 線回折チャート (実線) と、各結晶面に起因する  $2\theta$  の値の JCPDS カードが示す  $2\theta$  の位置 (破線) とを重ね合わせて測定した。この図 5 のようなデータを基に、表 3 の各試料について、 $a(hkl)$  と  $hkl$  (JCPDS データとの差)、 $a(116)$  と  $a(012)$  との差 (表中の ) を求めた。結果は表 5 に示した。

【0065】

【表 3】

試料 No	下地層	MT-TiCN層		結合層						Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 層注1)		表層			
		1層目	2層目	HT-TiCN層	工程	厚み [nm]	途切れ	構成元素 [Atom%]					1層目	2層目	
								Ti	Al	C	N				O
1	TiN (0.5)	TiCN1 (5.0)	TiCN2 (3.6)	TiCN4 (1.0)	II → III → VI	10	なし	25	14	25	14	22	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 1 (0.5)[α]	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 2 (4.0)[α]	TiN (0.5)
2	TiN (0.6)	TiCN1 (9.0)	-	-	I → IV → VII	25	なし	23	18	17	29	13	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 2 (5.5)[α]	-	TiN (0.4)
3	TiN (0.8)	TiCN1 (6.1)	TiCN2 (3.2)	TiCN4 (0.8)	I → III → VII	8	なし	26	15	18	16	25	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 1 (0.3)[α]	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 2 (4.2)[α]	TiN (0.7)
4	TiN (0.5)	TiCN1 (5.5)	TiCN1 (3.6)	TiCN4 (0.6)	II → III → VI	20	なし	30	12	30	8	20	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 1 (1.0)[α]	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 2 (3.6)[α]	TiN (0.8)
5	TiN (1.0)	TiCN1 (4.6)	TiCN2 (3.4)	TiCN4 (0.7)	I → III → VII	15	なし	31	10	20	23	16	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 1 (0.8)[α]	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 2 (4.4)[α]	TiN (0.7)
6	TiN (0.9)	TiCN2 (8.0)	-	TiCN4 (1.0)	I → III → VII	10	なし	29	9	15	30	17	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 2 (3.9)[α]	-	なし
7	TiN (1.0)	TiCN1 (6.5)	TiCN1 (2.3)	-	II → IV → VII	16	なし	23	17	37	10	13	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 2 (5.3)[α]	-	なし
8	TiN (0.6)	TiCN1 (5.5)	TiCN2 (3.2)	TiCN4 (0.6)	I → III → VI	1~2	あり	32	8	32	7	21	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 1 (0.8)[α/κ]	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 2 (4.7)[α/κ]	TiN (0.7)
9	TiN (0.9)	TiCN1 (8.6)	-	TiCN3 (0.7)	I → V → VI	12	なし	23	15	36	21	5	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 2 (4.0)[α/κ]	-	TiN (0.7)
10	TiN (0.5)	TiCN1 (7.8)	TiCN2 (2.0)	TiCN4 (0.8)	TiCN03	75	なし	38	3	36	7	16	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 2 (3.9)[α]	-	TiN (0.8)
11	TiN (0.6)	TiCN1 (6.9)	TiCN2 (3.0)	TiCN4 (1.0)	TiAlCN0	1350	なし	13	35	20	18	14	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 2 (3.6)[α]	-	TiN (1.0)
12	TiN (0.8)	TiCN1 (7.6)	TiCN2 (1.6)	TiCN4 (1.0)	TiCN02 → VI	80	なし	32	11	26	14	17	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 1 (0.7)[α]	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 2 (4.2)[α]	TiN (0.2)
13	TiN (0.5)	TiCN1 (6.2)	TiCN2 (2.9)	TiCN3 (0.8)	I → TiCN01 → VIII	65	なし	29	13	27	12	19	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 1 (0.7)[α]	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 2 (4.2)[α]	TiN (0.2)
14	TiN (0.6)	TiCN1 (8.0)	-	TiCN4 (0.8)	-	-	あり	-	-	-	-	-	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (4.0)[κ]	-	TiN (0.4)

注( )表記は層厚み(単位μm)を示す。  
 注1)[ ]表記はAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の結晶系を示す。

【 0 0 6 6 】

10

20

30

40

【表 4】

試料 No	TiCN層			中間層			Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 層 <sup>注1)</sup>					表層				
	下地層	1層目	2層目	3層目	Δθ <sub>t</sub> (°)	処理工程	膜厚 (nm)	途切れ	酸素含有量 (原子%)	1層目	2層目		θ <sub>z(012)</sub>	θ <sub>z(104)</sub>	θ <sub>z(110)</sub>	θ <sub>z(113)</sub>
15	TiN (1.0)	TiCN1 (8.8)	-	-	0.02	②→④→⑦	6	なし	22	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 2 (5.3)[α]	-	+0.03	+0.04	+0.04	+0.05	なし
16	TiN (1.0)	TiCN1 (4.6)	TiCN2 (3.4)	TiCN4 (0.7)	0.02	①→③→⑦	22	なし	13	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 1 (0.8)[α]	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 2 (4.4)[α]	+0.17	+0.15	+0.16	+0.17	TiN (0.7)
17	TiN (0.6)	TiCN1 (9.0)	-	-	0.03	①→④→⑦	8	なし	25	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 2 (5.5)[α]	-	-0.14	-0.10	-0.10	-0.16	TiN (0.4)
18	TiN (0.5)	TiCN1 (5.0)	TiCN2 (3.6)	TiCN4 (1.0)	0.01	②→③→⑥	17	なし	20	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 1 (0.5)[α]	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 2 (4.0)[α]	-0.04	+0.01	0	-0.02	TiN (0.5)
19	TiN (0.5)	TiCN1 (9.1)	TiCN4 (0.6)	-	0.01	②→③→⑥	15	なし	16	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 1 (1.0)[α]	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 2 (3.6)[α]	-0.01	+0.05	+0.07	+0.05	TiN (0.8)
20	TiN (0.9)	TiCN2 (8.0)	TiCN4 (1.0)	-	0.03	①→③→⑦	10	なし	17	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 2 (3.9)[α]	-	-0.16	-0.15	-0.14	-0.17	なし
21	TiN (0.8)	TiCN1 (6.1)	TiCN2 (3.2)	TiCN4 (0.8)	0.04	①→③→⑦	9	なし	13	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 1 (0.3)[α]	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 2 (4.2)[α]	-0.06	-0.03	-0.05	-0.02	TiN (0.7)
22	TiN (0.5)	TiCN1 (7.8)	TiCN2 (2.0)	TiCN4 (0.6)	0.02	TiCN03→③	28	なし	10	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 2 (3.9)[α]	-	-0.17	-0.18	-0.12	-0.11	TiN (0.8)
23	TiN (0.5)	TiCN1 (7.8)	TiCN2 (2.0)	TiCN4 (0.6)	0.01	TiCN03→④→⑦	26	なし	15	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 1 (0.3)[α]	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 2 (3.7)[α]	-0.05	-0.01	-0.03	0	TiN (0.5)
24	TiN (0.9)	TiCN1 (8.6)	TiCN3 (0.7)	-	0.03	①→⑤→⑥	8	あり	5	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 2 (4.0)[α/κ]	-	-	-	-	-	TiN (0.7)
25	TiN (0.5)	TiCN1 (6.2)	TiCN2 (2.9)	TiCN3 (0.8)	0.02	①→TiCN01→⑦	59	あり	16	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 1 (0.7)[α]	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 2 (4.2)[α]	-0.50	-0.49	-0.48	-0.48	TiN (0.2)
26	TiN (0.6)	TiCN1 (6.9)	TiCN2 (3.0)	TiCN4 (1.0)	0.02	TiAlCNO	100	なし	14	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 2 (3.6)[α]	-	-0.45	-0.44	-0.44	-0.42	TiN (1.0)
27	TiN (0.8)	TiCN1 (7.6)	TiCN2 (1.6)	TiCN4 (1.0)	0.04	TiCN02→⑥	50	なし	17	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 1 (0.7)[α]	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 2 (4.2)[α]	-0.30	-0.32	-0.34	-0.31	TiN (0.2)
28	TiN (0.8)	TiCN1 (7.0)	TiCN4 (0.6)	-	0.02	TiCN01	20	あり	19	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 3 (4.0)[α]	-	+0.46	+0.39	+0.44	+0.40	TiN (0.4)
29	TiN (0.6)	TiCN1 (5.5)	TiCN2 (3.2)	TiCN4 (0.6)	0.04	①→③→⑥	22	あり	-	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 1 (0.8)[α/κ]	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 2 (4.7)[α/κ]	-	-	-	-	TiN (0.7)

注( )表記は層厚み(単位μm)を示す。  
 注1) ]表記はAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の結晶系を示す。

【表5】

試料 No	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 層の $\theta_{a(hkl)}$ と $\theta_{aO(hkl)}$					$\delta$
	(104)	(110)	(113)	(024)	(116)	
	35.13 (JCPDS)	37.78 (JCPDS)	43.36 (JCPDS)	52.55 (JCPDS)	57.52 (JCPDS)	
上段: $\theta_{a(hkl)}$ ((012)面基準) 下段: $\Delta hkl$ ( $\theta_{aO(hkl)}$ (JCPDSデータ)との差)						
15	35.16	37.78	43.36	52.53	57.48	31.90
	-0.03	0	0	0.02	0.04	
16	35.17	37.78	43.36	52.58	57.37	31.79
	-0.04	0	0	-0.03	0.15	
17	35.2	37.8	43.38	52.6	57.51	31.93
	-0.07	-0.02	-0.02	-0.05	0.01	
18	35.18	37.78	43.36	52.6	57.4	31.82
	-0.05	0	0	-0.05	0.12	
19	35.15	37.82	43.38	52.58	57.4	31.82
	-0.02	-0.04	-0.02	-0.03	0.12	
20	35.14	37.8	43.4	52.56	57.44	31.86
	-0.01	-0.02	-0.04	-0.01	0.08	
21	35.18	37.78	43.4	52.56	57.44	31.86
	-0.05	0	-0.04	-0.01	0.08	
22	35.12	37.78	43.4	52.53	57.5	31.92
	0.01	0	-0.04	0.02	0.02	
23	35.16	37.82	43.36	52.56	57.4	31.82
	-0.03	-0.04	0	-0.01	0.12	
24	—	—	—	—	—	—
25	35.16	37.76	43.34	52.56	57.55	31.97
	-0.03	0.02	0.02	-0.01	-0.03	
26	35.15	37.78	43.4	52.55	57.54	31.96
	-0.02	0	-0.04	0	-0.02	
27	35.18	37.74	43.4	52.57	57.56	31.98
	-0.05	0.04	-0.04	-0.02	-0.04	
28	35.16	37.74	34	52.53	57.6	32.02
	-0.03	0.04	9.36	0.02	-0.08	
29	—	—	—	—	—	—

そして、この切削工具を用いて下記の条件により、断続切削試験を行い、耐欠損性を評価した。

【0068】

(断続切削条件)

被削材 : ダクタイル鋳鉄 8本溝付スリーブ材 (FCD700)

工具形状 : CNMA120412

10

20

30

40

50

切削速度：250 m / 分

送り速度：0.45 mm / rev

切り込み：1.5 mm

その他：水溶性切削液使用

評価項目：欠損に至る衝撃回数

衝撃回数1000回、2000回、3000回となるように切削した時点で顕微鏡にて切刃の被覆層の剥離状態を観察。

【0069】

結果は表6、7に示した。

【0070】

【表6】

試料 No	試験途中での硬質被覆層状態			欠損した衝撃回数 (回)
	1000回衝撃時	2000回衝撃時	3000回衝撃時	
1	剥離なし	剥離なし	剥離なし	3800
2	剥離なし	微小な Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 剥離	部分的な Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 剥離	3650
3	剥離なし	剥離なし	部分的な Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 剥離	3760
4	剥離なし	剥離なし	剥離なし	3840
5	剥離なし	剥離なし	部分的な Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 剥離	3710
6	剥離なし	剥離なし	剥離なし	3740
7	剥離なし	微小な Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 剥離	部分的な Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 剥離	3620
8	剥離なし	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 剥離と 部分的な母材露出	-	2640
9	部分的な Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 剥離	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 剥離と 母材露出	-	2410
10	部分的な Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 膜剥離	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 剥離と 母材露出	-	2560
11	部分的な Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 膜剥離	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 剥離と 母材露出	-	2475
12	剥離なし	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 剥離と 部分的な母材露出	-	2610
13	剥離なし	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 剥離と 部分的な母材露出	-	2460
14	部分的な Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 膜剥離	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 剥離と 母材露出	-	1900

【0071】

10

20

30

40

【表 7】

試料 No	試験途中での被覆層状態			欠損した 衝撃回数(回)
	1000回衝撃時	2000回衝撃時	3000回衝撃時	
15	剥離なし	微小な Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 層剥離	部分的な Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 層剥離	3680
16	剥離なし	剥離なし	部分的な Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 層剥離	3600
17	剥離なし	微小な Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 剥離	部分的な Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 層剥離	3600
18	剥離なし	剥離なし	剥離なし	3900
19	剥離なし	剥離なし	剥離なし	3700
20	剥離なし	剥離なし	剥離なし	3850
21	剥離なし	剥離なし	部分的な Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 層剥離	3750
22	剥離なし	剥離なし	部分的な Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 層剥離	3500
23	剥離なし	剥離なし	剥離なし	3750
24	部分的な Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 層剥離	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 層剥離と 母材露出	-	2340
25	剥離なし	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 層剥離と 部分的な母材露出	-	2550
26	部分的な Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 層剥離	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 層剥離と 母材露出	-	2450
27	剥離なし	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 層剥離と 部分的な母材露出	-	2360
28	部分的な Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 層剥離	-	-	1850
29	剥離なし	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 層剥離と 部分的な母材露出	-	2450

10

20

30

表 1 ~ 7 より、試料 No . 8 ~ 1 4 および試料 No . 2 4 ~ 2 9 では衝撃回数 1 0 0 0 から 2 0 0 0 回時に A l <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 層の剥離が発生し、損傷が基体にまで達成して耐欠損性に劣るものであった。

## 【 0 0 7 2 】

これに対して、本発明に従う、試料 1 ~ 7、および特に  $z(hkl)$  の値が  $-0.2 \sim 0.2$  の範囲内であった試料 No . 1 5 ~ 2 3 では、切削評価において A l <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 層の剥離が抑制され、耐欠損性が優れた切削性能を有するものであった。

## 【 実施例 2 】

## 【 0 0 7 3 】

実施例 1 の刃先処理 ( R ホーニング ) を施した超硬合金に対して、C V D 法により各種の被覆層 3 を表 1、表 7 に示す成膜条件および層構成にて形成した。得られた試料 ( 3 0 ~ 3 3 ) については実施例 1 と同様に評価した。結果は、表 8 ~ 1 0 に示した。

## 【 0 0 7 4 】

40

【表 8】

試料 No	下地層	MT-TiCN層		結合部								
				HT-TiCN層	結合層					構成元素[atom%]		
		1層目	2層目		工程	厚み [nm]	途切 れ	Ti	Al	C	N	O
30	TiN (0.3)	TiCN1 (5.4)	TiCN2 (3.3)	TiCN4 (0.6)	VIII→VI	0.6	なし	25	14	15	11	35
31	TiN (0.6)	TiCN1 (5.3)	TiCN1 (3.2)	TiCN4 (0.6)	VIII→VII	0.9	なし	30	12	18	15	25
32	TiN (0.8)	TiCN2 (8.6)	-	TiCN4 (0.7)	IX→VII	1.6	なし	29	17	13	1	40
33	TiN (1.0)	TiCN1 (7.0)	TiCN1 (2.0)	-	IX→VI	2.5	なし	23	10	20	16	31

注 ( )表記は層厚み(単位 $\mu\text{m}$ )を示す。

【 0 0 7 5 】

【表 9】

試料 No	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 層 <sup>注1)</sup>						表層
	1層目	2層目	$\theta_z$ (012)	$\theta_z$ (104)	$\theta_z$ (110)	$\theta_z$ (113)	
30	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 1 (0.5)[ $\alpha$ ]	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 2 (4.0)[ $\alpha$ ]	+0.04	+0.03	+0.05	+0.06	TiN (0.5)
31	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 1 (1.0)[ $\alpha$ ]	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 2 (3.6)[ $\alpha$ ]	-0.02	+0.02	+0.04	+0.03	TiN (0.8)
32	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 2 (3.9)[ $\alpha$ ]	-	+0.09	+0.12	+0.13	+0.12	なし
33	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 2 (5.3)[ $\alpha$ ]	-	+0.02	+0.06	-0.01	+0.04	なし

注 ( )表記は層厚み(単位 $\mu\text{m}$ )を示す。

注1)[ ]表記はAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の結晶系を示す。

【 0 0 7 6 】

10

20

30

【表 10】

試料 No	試験途中での硬質被覆層状態			欠損した衝撃回数 (回)
	1000回衝撃時	2000回衝撃時	3000回衝撃時	
30	剥離なし	剥離なし	部分的な Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 剥離	3780
31	剥離なし	微小な Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 剥離	部分的な Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 剥離	3760
32	剥離なし	微小な Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 剥離	部分的な Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 剥離	3700
33	剥離なし	微小な Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 剥離	部分的な Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 剥離	3670

表 1、8 ~ 10 より、試料 No. 30 ~ 33 のいずれにおいても、切削評価において Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 層の剥離が抑制され、耐欠損性が優れた切削性能を有するものであった。

【図面の簡単な説明】

【0077】

【図 1】本発明の一実施形態に係る表面被覆部材 1 の要部についての走査電子顕微鏡 (SEM) イメージである。

【図 2】本発明の一実施形態に係る表面被覆部材 1 の被覆層 3 の中間層近傍についての走査型電子顕微鏡写真である。

【図 3】本発明の一実施形態に係る表面被覆部材 1 の被覆層 3 の要部についての電界放出形透過電子顕微鏡 (FE-TEM) イメージである。

【図 4】本発明の一実施形態に係る表面被覆切削工具について得られた X 線回折強度のピークチャートである。

【図 5】(a) および (b) は、図 2 の一部拡大図である。

【図 6】本発明の他の実施形態に係る表面被覆切削工具について得られた X 線回折強度のピークチャートである。

【符号の説明】

【0078】

- 1 表面被覆部材
- 2 基体
- 3 被覆層
- 4 炭窒化チタン層
- 5 中間層
- 7 下地層
- 9 型 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 層
- 10 表層

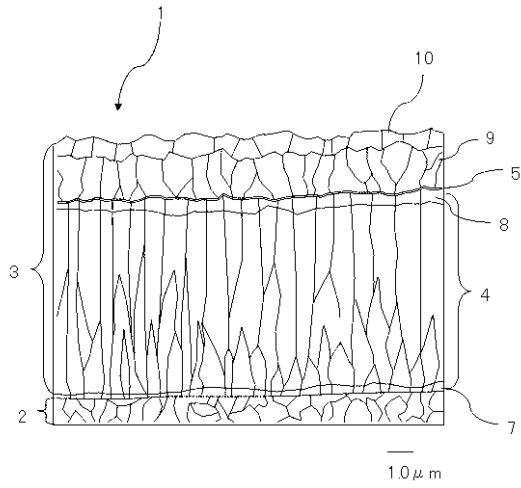
10

20

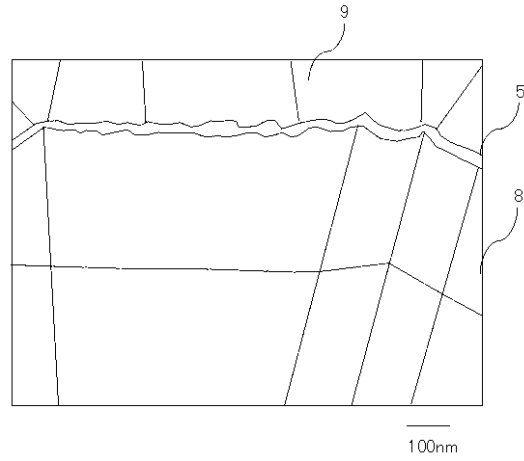
30

40

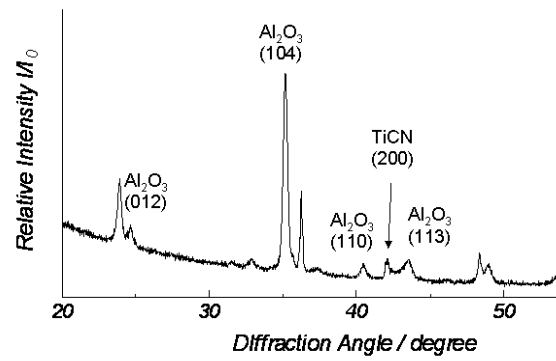
【 図 1 】



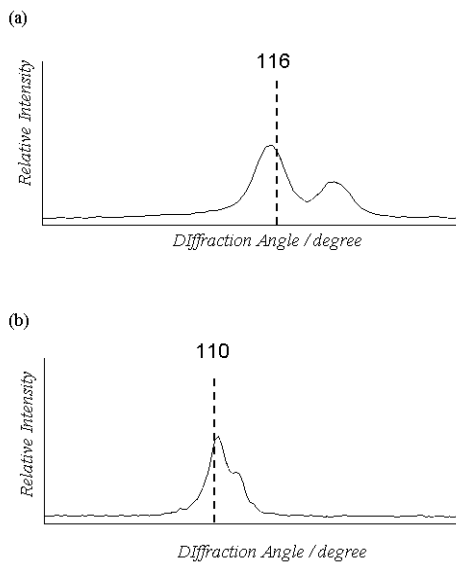
【 図 3 】



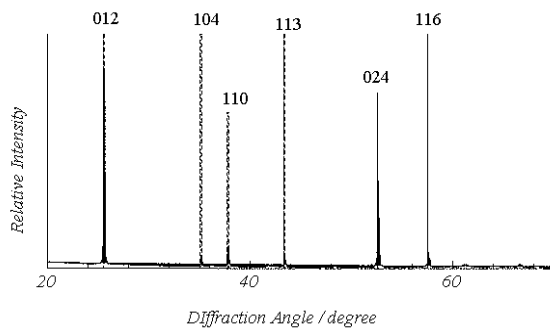
【 図 4 】



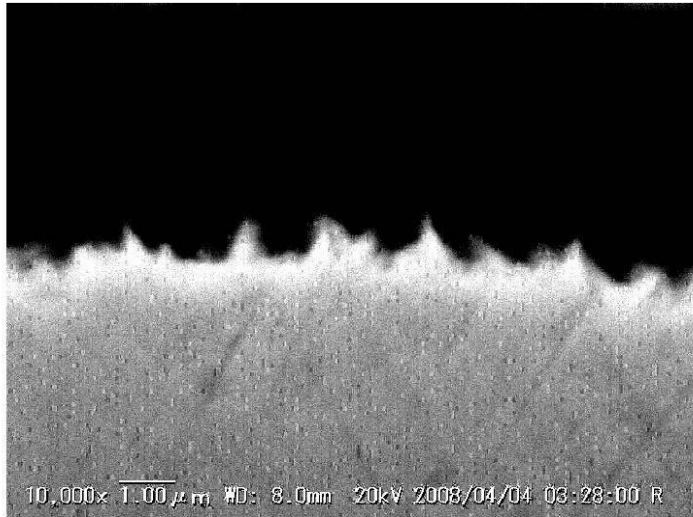
【 図 5 】



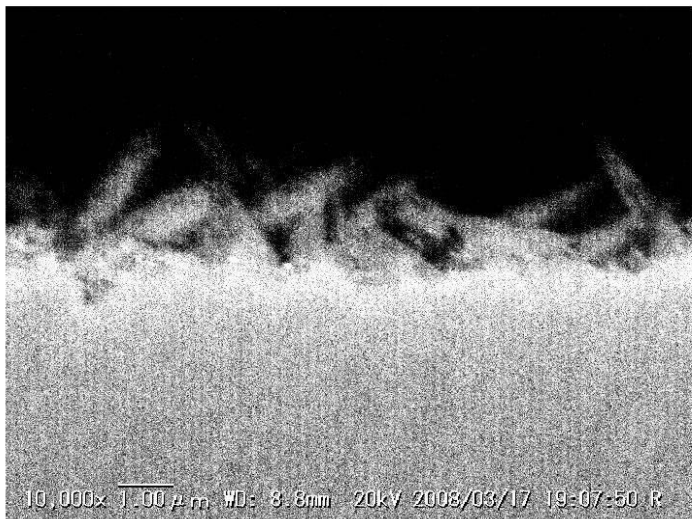
【 図 6 】



【 図 2 】



(a)



(b)

---

フロントページの続き

(56)参考文献 特開2003-048104(JP,A)  
特開平06-316758(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B23B 27/14

C23C 16/30

B23B 51/00

B23C 5/16

B23P 15/28