(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第3743984号

(P3743984)

(45)発行日　平成18年2月8日(2006.2.8)　(24)登録日　平成17年12月2日(2005.12.2)

(51)Int.Cl.		F I		
C04B 41/89	(2006.01)	C04B	41/89	J
B23B 27/14	(2006.01)	B23B	27/14	A
C23C 14/06	(2006.01)	C23C	14/06	P
C04B 35/583	(2006.01)	C04B	35/58	103G

請求項の数 17　(全 30 頁)

(21)出願番号　特願平7-215268
(22)出願日　平成7年8月1日(1995.8.1)
(65)公開番号　特開平8-104583
(43)公開日　平成8年4月23日(1996.4.23)
審査請求日　平成13年6月4日(2001.6.4)
(31)優先権主張番号　特願平6-199101
(32)優先日　平成6年8月1日(1994.8.1)
(33)優先権主張国　日本国(JP)

(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
(74)代理人　100092277
弁理士　越場　隆
(72)発明者　久木野　暁
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
(72)発明者　中井　哲男
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
(72)発明者　後藤　光宏
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

最終頁に続く

(54)【発明の名称】工具用複合高硬度材料

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

立方晶型窒化硼素（ＣＢＮ）を30～90体積％含み、残部結合材が50～98重量％のTiC、TiN、TiCN、（TiM）C、（TiM）Nおよび（TiM）CNから成る群の中から選択される少なくとも１種（ここで、MはTiを除く周期律表第IVａ、Ｖａおよび VIａ族元素の中から選択される遷移金属）と、２～50重量％のアルミニウム化合物およびTiB_2とからなる結合材と、不可避的不純物とで構成されるＣＢＮ焼結体からなる基材(2)を有する工具用の複合高硬度材料において、

周期律表第IVａ、ＶａおよびVIａ族元素、Ａｌ並びにＢから成る群の中から選択される少なくとも１種の元素の立方晶型結晶構造を有する主として金属結合性の窒化物、炭化物または炭窒化物(a)と、常温、常圧、平衡状態で立方晶型以外の結晶構造を有する少なくとも１種の主として共有結合性の化合物(b)とが交互に積層された超薄膜積層膜(1) を基材(2) の少なくとも切削に関与する箇所の表面上に有し、超薄膜積層膜(1)の全体の厚さは 0.5～10μｍであり、超薄膜積層膜(1) を構成する個々の単位層は厚さは0.2～20nmであり、超薄膜積層膜(1) 全体が立方晶型の結晶構造を有することを特徴とする工具用の複合高硬度材料。

【請求項２】

基板(2)の残部結合材が50～98重量％のＴｉＮと、２～50重量％のアルミニウム化合物およびTiB_2とからなる結合材と、不可避的不純物とで構成される請求項１に記載の材料。

【請求項３】
基材(2)が、ＣＢＮ粉末と、結合材粉末であるTiN_z(0.5≦ｚ≦0.85)、アルミニウムおよび／またはアルミニウム化合物および不可避的不純物とを出発原料とした焼結体であって、残部結合材が50～80重量％のＴｉＮと20～50重量％のアルミニウム化合物、TiB_2および不可避不純物とからなり、抗折力（ＪＩＳ規格により測定）が 110 kgf／mm^2以上である請求項２に記載の材料。
【請求項４】
基板(2)の残部結合材が50～98重量％のＴｉＣと、２～50重量％のアルミニウム化合物およびTiB_2とからなる結合材と、不可避的不純物とで構成される請求項１に記載の材料。
【請求項５】
基材(2)がＣＢＮ粉末と、結合材粉末であるTiC_z(0.65≦ｚ≦0.85)、アルミニウムおよび／またはアルミニウム化合物および不可避的不純物とを出発原料とした焼結体であって、残部結合材が50～80重量％のTiCと、20～50重量％のアルミニウムおよび／またはアルミニウム化合物、TiB_2および不可避的不純物とからなり、ＪＩＳ規格で測定した抗折力が105 kgf／mm^2以上である請求項４に記載の材料。
【請求項６】
立方晶型窒化硼素（ＣＢＮ）を40～95体積％含み、残部結合材がＴｉＮ、ＣｏまたはWの硼化物または炭化物、窒化アルミニウム、硼化アルミニウムおよびこれらの固溶体から成る群の中から選択される少なくとも１種の結合材およびおよび不可避的不純物であるＣＢＮ焼結体からなる基材(2)を有する工具用の複合高硬度材料において、
周期律表第IVａ、Ｖａおよび VIａ族元素、Ａｌ並びにＢから成る群の中から選択される少なくとも１種の元素の立方晶型結晶構造を有する主として金属結合性の窒化物、炭化物または炭窒化物(a)と、常温、常圧、平衡状態で立方晶型以外の結晶構造を有する少なくとも１種の主として共有結合性の化合物(b)とが交互に積層された超薄膜積層膜(1) を基材(2) の少なくとも切削に関与する箇所の表面上に有し、超薄膜積層膜(1)の全体の厚さは 0.5～10μｍであり、超薄膜積層膜(1) を構成する個々の単位層は厚さは0.2～20nmであり、超薄膜積層膜(1) 全体が立方晶型の結晶構造を有し、ＣＢＮ焼結体のＣＢＮ粉末原料の平均粒径が３μｍ以下である、ことを特徴とする工具用の複合高硬度材料。
【請求項７】
基材(2)の残部結合材が１～50重量％のＴｉＮと、ＣｏまたはWの硼化物または炭化物、窒化アルミニウム、硼化アルミニウムおよびこれらの固溶体から成る群の中から選択される少なくとも１種とを含む請求項６に記載の材料。
【請求項８】
ＪＩＳ規格で測定した基材(2)の抗折力が105 kgf／mm^2以上である請求項７に記載の材料。
【請求項９】
超薄膜積層膜(1) の互いに隣接した２つの単位層の間に組成が連続的に変化する組成変調層を有する請求項１～８のいずれか一項に記載の材料。
【請求項１０】
共有結合性の化合物(b) がＡｌまたはＢの少なくとも一方を含む化合物である請求項１～９のいずれか一項に記載の材料。
【請求項１１】
金属結合性の窒化物、炭化物または炭窒化物(a) がＴｉ、Ｚｒ、Ｃｒ、Ｖ、Ｈｆ、ＡｌおよびＢからなる群の中から選択される少なくとも一つの元素を含む窒化物、炭化物、炭窒化物、複合窒化物、複合炭化物または複合炭窒化物である請求項１～１０のいずれか一項に記載の材料。
【請求項１２】
周期律表第IVａ、Ｖａおよび VIａ族元素の硼化物、窒化物、炭化物、酸化物並びにこれらの固溶体より成る群の中から選択される少なくとも１種の材料からなる膜厚が0.05～５

μｍの中間層(3)を基材(2)と超薄膜積層膜(1)との間にさらに有する請求項１～１１のいずれか一項に記載の材料。
【請求項１３】
周期律表第IVａ、Ｖａおよび VIａ族元素の窒化物、炭化物、炭窒化物および酸化物から成る群の中から選択される少なくとも１種の材料からなる膜厚が 0.1～5 μｍの表面層(4) を超薄膜積層膜(1) の外側表面にさらに有する請求項１～１２のいずれか一項に記載の材料。
【請求項１４】
ＨＲＣ６０以上の硬度を有する高硬度材の切削加工用の請求項１～１３のいずれか一項に記載の材料。
【請求項１５】
高硬度材が焼き入れ鋼または鋳鉄である請求項１４に記載の材料。
【請求項１６】
請求項１～１３のいずれか一項に記載の工具用複合高硬度材料のＨＲＣ６０以上の硬度を有する高硬度材の切削での使用。
【請求項１７】
高硬度材が焼き入れ鋼または鋳鉄である請求項１６に記載の使用。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【産業上の利用分野】
本発明は立方晶型窒化硼素（ＣＢＮ）を主成分とする焼結体（ＣＢＮ焼結体）よりなる切削工具材料の改良に関するものであり、特に、耐摩耗性に優れた工具用複合硬度材料に関するものである。
【０００２】
【従来の技術】
立方晶型窒化硼素（ＣＢＮ）はダイヤモンドに次ぐ高い硬度を有する材料で、このＣＢＮの焼結体は金属の切削工具として使用されている。
ＣＢＮ焼結体は結合剤（焼結助剤）を用いてＣＢＮ結晶粒子を高温高圧下で焼結させて作られるが、下記の３つのタイプに大別することができる：
(1) ＣＢＮ結晶粒子を20～80体積％含み、結合剤としてＴｉの炭化物、窒化物、炭窒化物を用いるもの（例、特開昭53-77811号）
(2) ＣＢＮ結晶粒子を70体積％以上含み、結合剤としてＡｌおよびＣｏ金属を用いるもの（例、特公昭52-43846号）
(3) ＣＢＮ結晶粒子を95体積％以上含み、結合剤として$M_3B_2N_4$（ここで、Ｍはアルカリ土類金属）を用いるもの（例、特開昭59-57967号）
【０００３】
これらのＣＢＮ焼結体は極めて高い硬度を有し、熱伝導度が高い（高温強度に優れている）ので、各種の鋼の切削工具として利用されている。例えば、タイプ(1) のＣＢＮ焼結体はビッカース硬度 2,800～3,700 を有し、耐摩耗性に優れているので焼入れ鋼の切削等に利用されており、タイプ(2) のＣＢＮ焼結体はビッカース硬度 3,500～4,300 を有し、耐摩耗耐欠損性に優れているので高硬度鋳鉄の切削等に利用されており、タイプ(3) のＣＢＮ焼結体はビッカース硬度 4,000～4,800 を有し、熱伝導性に優れているのでボンディグツール等に利用されている。
【０００４】
しかし、これらのＣＢＮ焼結体は壁開性があり、耐酸化性および鉄との反応性に弱点があるため、難削材料、例えばトランスミッション用の鋼の切削では、ＣＢＮ焼結体のみでは耐摩耗性が不足し、摩耗が回避できない。
ＣＢＮ焼結体の耐摩耗性を向上させるために、ＣＢＮ焼結体に各種耐摩耗層を被覆またはコーティングする方法が提案されている（例えば、特開昭59-134603 号公報、特開昭61-183187 号公報、特開平 1-96083号公報、特開平 1-96084号公報、特公平 2-44710号公報）

が、公知の耐摩耗層は基材のＣＢＮ焼結体よりも硬度が低いため工具の摩耗は避けられない。また、超硬合金にＴｉＮ、(ＴｉＡｌ)Ｎ、ＴｉＣＮ、Al_2O_3 等を被覆した工具も提案されているが、ＨＲＣ60以上の焼入れ鋼を高速・高能率で切削すると切削温度が高くなって、基材内部が塑性変形し、容易に剥離または破壊してしまう。

【０００５】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、母材強度が高く、耐摩耗性、耐反応性に優れ、しかも高温硬度、耐酸化性に優れた焼入れ鋼や高級鋳鉄等の切削に使用可能な工具用複合高硬度材料を提供することにある。

【０００６】

【課題を解決するための手段】

本発明は、立方晶型窒化硼素（ＣＢＮ）を20体積％以上含むＣＢＮ焼結体からなる基材を有する工具用の複合高硬度材料において、少なくとも切削に関与する箇所の表面上に個々の層の厚さが 0.2～20nmである超薄膜が交互に積層した構造を有する超薄膜積層膜を有する点に特徴がある。

この「超薄膜積層膜」とは下記(a) と(b) の化合物：

(a) 立方晶型結晶構造を有する周期律表第IVａ、Ｖａおよび VIａ族元素、Ａｌならびに Bから成る群の中から選択される少なくとも１種の元素の主として金属結合性の窒化物または炭窒化物、

(b) 常温、常圧、平衡状態で立方晶型以外の結晶構造を有する少なくとも１種の主として共有結合性の化合物、

の層を基材上に交互に積層し且つ積層膜全体が立方晶型の結晶構造を有するものを意味する。

【０００７】

図１は本発明の工具用複合高硬度材料の概念的な断面図であり、(1) は超薄膜積層膜であり、 (a)および(b) は超薄膜積層膜(1)を構成する各単位層を表しており、 (2)は基材、(3)および(4) は必要に応じて設けられる中間層および表面層を示している。なお、図１では超薄膜積層膜(1) を構成する各層 (a)および(b)が強調して示してあるが、超薄膜積層膜の各層の厚さは実際には 0.2～20ｎｍであり、中間層(3) の厚さ 0.05 ～5 μｍおよび表面層(4) の厚さ 0.1～5 μｍの約 1/100であることに注意されたい。

【０００８】

「積層周期」とは (a)と(b) の繰り返し単位を意味し、各層 (a)と(b) の厚さの和λを意味する (λ＝(a) ＋(b))。

【０００９】

本発明の超薄膜積層膜(1) は上記定義のものを意味し、少なくとも１種の主として共有結合性化合物の薄膜の結晶構造を主として金属結合性化合物の結晶構造である立方晶に変化させて、共有結合性化合物の性質と金属結合性化合物の性質を併せ持ち且つ全体に立方晶の単一結晶構造を示す超薄膜積層体である。この超薄膜積層膜は２種類またはそれ以上の化合物を界面を形成させないで化合物の組成の全部または一部が連続的に変化し、そのある部分が立方晶型の共有結合性化合物である構造（以下、「組成変調層」とよぶ）でもよい。また、明瞭な界面と界面を持たない組成変調層とが組み合わされた構造にすることもできる。

【００１０】

本発明の超薄膜積層膜の一つの特徴は、組成が連続的に変化する組成変調層を超薄膜積層膜の互いに隣接した２つの単位層の間に有する点にある。この組成変調層を有する超薄膜積層膜は所望特性の超薄膜積層膜を得るための製作条件の許容範囲が広くなるという利点がある。

【００１１】

金属結合性化合物と共有結合性化合物は構成元素の全てが異なる化合物を積層したもの、構成元素の一部が共有な化合物を積層したもの、全ての構成元素が同一で組成比のみが異

なる化合物を積層したものにすることができる。一例としてＴｉＡｌＮの場合にはＴｉリッチになると主として金属結合性の化合物となり、Ａｌリッチになると主として共有結合性の化合物になる。Ａｌの代わりにＢを用いた場合も同様である。また、(a)および／または(b)の層が複数ある場合には(a)および(b)の各々の層の化合物は全て同じでも、層毎に互いに違っていてもよい。

【００１２】

共有結合性の化合物(b)はＡｌまたはＢの少なくとも一方を含む化合物にすることができる。好ましい化合物は窒化アルミニウム（ＡｌＮ）である。

【００１３】

金属結合性の窒化物、炭化物または炭窒化物(a)は、Ｔｉ、Ｚｒ、Ｃｒ、Ｖ、Ｈｆ、ＡｌおよびＢからなる群の中から選択される少なくとも一つの元素を含む窒化物、炭化物、炭窒化物、複合窒化物、複合炭化物または複合炭窒化物にすることができる。

【００１４】

超薄膜積層膜(1)はスパッタリング法やイオンプレーティング法等のＰＶＤ法で作ることができる。これらの方法は基材強度、工具では基材の耐摩耗性、耐欠損性を高いレベルに維持したまま表面処理することができる。

本発明の超薄膜積層膜を作製するには、非晶質成分の少ない結晶性の高い共有結合性化合物の層が形成可能な成膜プロセスが必要である。実際には、原料元素のイオン化率が高いアーク式イオンプレーティング法が適している。反応性イオンプレーティング法、マグネトロンスパッタリングを含めたスパッタリング法でも共有結合性化合物を成膜できるが、非晶質成分がどうしても混在するため、特性は低下する。

【００１５】

また、より高いイオン化率を得るためには、窒化物あるいは炭化物の化合物のターゲットを用いるよりも、少なくともIVａ、Ｖａ、VIａ族元素、Ｂ、Alの１種以上の元素を含んだ金属あるいは合金の複数のターゲットとＣ、Ｎのいずれか、あるいは両方を含む気体を原料として用いる反応性のＰＶＤ法が適している。本発明の立方晶型の共有結合性化合物を形成するには、イオン化率が高く、結晶性の高い共有結合性化合物を形成することができるアーク式イオンプレーティング法が適している。この時、形成する化合物の結晶性向上等のために、原料となる気体以外に、Ar、He等の不活性ガス、H_2 等のエッチング効果を持つ気体を成膜炉内に同時に導入することもできる。

【００１６】

切削工具、特に切削チップに超薄膜積層膜を被覆する場合には、チップの各面に求められる特性に応じて、チップの逃げ面とすくい面に積層周期の異なる超薄膜積層を被覆するのが好ましい。

【００１７】

図２(a)は本発明の超薄膜積層膜の作製装置の第１実施例の概念図である。この実施例では工具チップすなわち基材(2)を回転ホルダー(5)の外周に取付け、回転ホルダー(5)を回転させながら窒素雰囲気中でアーク電極(20)との間にアーク放電を起こさせることによって２つの蒸発原(10)、(11)からＡｌとＴｉの蒸気を蒸発させて、基材(2)上にＡｌＮおよびＴｉＮの超薄膜を交互に積層させる。この実施例では遮蔽板(6)を用いることによって、(b)の概念図に示すような、組成変調層を実質的に有しない超薄膜積層膜(a/b/a・・・)、すなわち、(c)の組成分布図に示すような組成分布を有する超薄膜積層膜が基材(2)上に形成される。

【００１８】

図３(a)は本発明の超薄膜積層膜の作製装置の第２実施例の概念図である。この第２実施例は組成変調層ｃを有する超薄膜積層膜が得られるようにした点で第１実施例と相違している。すなわち、この実施例では例えば図示したようにＡｌとＴｉの４つの蒸発原(10), (10'), (11), (11')を用いて、回転ホルダー(5)を回転させることによって、基材(2)上のＡｌおよびＴｉの両方の蒸気が到達する部分にＡｌとＴｉの窒化物すなわち組成変調層ｃが作られる。(b)はこの実施例で得られる超薄膜積層膜の概念図であり、(c)はその超

薄膜積層膜の概念的な組成分布図である。

【００１９】

基材(2) と超薄膜積層膜(1) との間には膜厚が0.05～5 μｍの少なくとも１層の中間層(3) を設けるのが好ましい。この中間層(3) は周期律表第IVａ、Ｖａおよび VIａ族元素の硼化物、窒化物、炭化物、酸化物並びにこれらの固溶体より成る群の中から選択される材料で作るのが好ましい。この中間層(3) は超薄膜積層膜(1) と基材(2) との間の密着性を向上させる役目をする。また、特性が大きく異なる基材および超薄膜積層膜の間に中間的な特性の中間層を設けることは、特性の変化を段階的に制御して、膜の残留応力を低減する効果が期待できる。

【００２０】

同様に、超薄膜積層膜(1) の外側表面に膜厚が 0.1～5 μｍの表面層(4) を形成することもできる。この表面層(4) はIVａ、Ｖａ、VIａ族元素の窒化物、炭化物、炭窒化物または酸化物中から選択する材料で作るのが好ましい。

【００２１】

【作用】

共有結合性の化合物は一般に立方晶型とは異なる結晶型を有し、高い硬度と優れた耐熱性を示す。例えば焼結体として用いられている窒化アルミ（AlN）は常温、常圧、平衡相でウルツァイト構造をもち、硬度と耐熱性の両者において優れた特性を示す。また、常温、常圧下では非平衡相である立方晶型の結晶構造をもつ共有結合性化合物であるダイヤモンドや立方晶窒化ホウ素（ＣＢＮ）も硬度と耐熱性の両者において極めて優れた特性を有している。このことから、他の共有結合性物質でも立方晶型の非平衡相は極めて優れた特性を有すると予測される。しかし、非平衡相である立方晶型の共有結合性化合物の薄膜は合成が非常に困難であり、また、合成できたとしても、基材または中間層として一般に用いられるTiN、TiＣＮ等の立方晶 NaCl 型結晶構造を有する金属結合性の硬質薄膜との密着性が非常に低いため、耐摩耗被膜・保護膜として用いられていないのが現状である。

【００２２】

また、金属結合性化合物と共有結合性化合物の両者の性質を取り入れるために両化合物を積層構造にしても、両化合物の界面の密着性が悪く、容易に剥離が起こるため、やはり耐摩耗性被膜・保護膜として従来の積層膜を用いることはできない。すなわち、共有結合性に対して金属結合性という化合物のもつ結合性の違いに加えて、結晶構造も異なるため、基材または境界層との界面または積層膜の各化合物界面において原子間の十分な結合が形成されないためである。

特公平 5-80547号には金属表面の保護層として 0.5～40ｎｍの薄膜を積層した多層保護膜が開示されているが、この多層保護膜は結晶格子に対してコヒーレントな界面を有することが必須である。すなわち、この多層保護膜は各薄膜が完全エピタキシャルに成長するためには、結合が金属結合性化合物どうしの組成であり，互いに隣接する２つの薄膜の結晶格子定数（面間隔等）を含めた特性が実質的に同じものでなければならない。

【００２３】

本発明では、厚さが 0.2ｎｍ～20ｎｍの極めて薄い立方晶の主として金属結合性の化合物の層(a) と、常温、常圧、平衡状態で立方晶とは異なる結晶構造を有する主として共有結合性化合物の層(b) とを繰り返し積層して得られる全体が単一の立方晶型結晶構造を有する超薄膜積層膜(1) を採用する。

【００２４】

すなわち、本発明は、常温、常圧、平衡状態で立方晶型の結晶構造をもたない主として共有結合型の化合物を20ｎｍ以下という極めて薄い層厚にし、その前後に立方晶型の主として金属結合性化合物を同じく20ｎｍ以下という極めて薄い層厚で積層し、超薄膜積層膜全体を立方晶型の共有結合性化合物にする。換言すれば、本発明の超薄膜積層膜では２種類の層(a) と(b) とを交互に積層することによって、互いに隣接する層の間で結晶構造の変化が起こり、全体が単一の立方晶型結晶構造になる。このことはＸ線解析データからも確認されている。

【００２５】
本発明の超薄膜積層膜では、共有性化合物が立方晶型に変化する。この化合物層の結晶構造の変化に伴って歪みエネルギーが蓄積される効果と、両方の化合物の境界部分または組成変調層での原子の結合による各化合物層の歪みによる歪みエネルギーが蓄積される効果とによって超薄膜積層膜の硬度はさらに向上するものと考えられる。
【００２６】
本発明の超薄膜積層膜では立方晶型の共有結合性化合物の極めて優れた特性が発揮されるとともに、結晶構造を同一にすることで超薄膜積層膜の各層の間で十分な原子間結合が形成され、基材または中間層と十分な密着力を示す。この超薄膜積層膜は従来の被膜またはコーティング膜よりも硬度、耐酸化性、耐摩耗性に優れている。従って、本発明の超薄膜積層膜を有する工具は優れた耐摩耗性、耐熱性を発揮する。
【００２７】
金属結合性化合物の層厚は特に限定されないが、共有結合性化合物の層厚に比べて金属結合性化合物の層厚があまりにも大きくなり過ぎると共有結合性化合物による高硬度、高耐酸化性などの効果が薄れるので、金属結合性化合物の層厚も上限は同じ20ｎｍにするのが好ましい。
逆に、超薄膜積層膜の各化合物の各層 (a)および(b) の層厚を 0.2ｎｍ以下にすると、相互拡散等の影響により超薄膜積層膜全体が均質な混合層となるので上記の効果は期待できない。
超薄膜積層膜の全膜厚が 0.5μｍ未満の場合には耐摩耗性の向上がほとんど見られない。また、10μｍを越えると超薄膜積層膜中の残留応力等の影響で基材との密着強度が低下する。従って、積層する超薄膜積層体の全体の膜厚は 0.5μｍ～10μｍにする。
【００２８】
本発明の超薄膜積層膜の効果は積層した各化合物層の間の界面で生ずるものではないので、化合物層間に明瞭、不明瞭を問わず界面が存在する必要はない。つまり、隣接する化合物の全てまたは一部の元素が連続的に変化して、ある組成の範囲が立方晶型の共有結合性化合物である構造すなわち組成変調層でも上記の効果は発現される。この場合、共有結合性化合物の結晶構造は立方晶型により安定化され、硬度、耐酸化性は向上し、耐摩耗性、耐熱性に優れた極めて優れた切削特性が実現され、欠陥や膜応力の急激な変化等による剥離も回避できる。本発明の超薄膜積層膜は硬度が非常に高く、荷重１ｇｆでのビッカース硬度は4,000kgf/mm^2 以上である。
【００２９】
中間層(3) の膜厚は0.05μｍ未満では密着強度の向上が見られず、逆に５μｍを越えても密着強度は向上しない。従って、特性および生産性の観点から中間層(3) の膜厚は0.05～５μｍの範囲にするのが好ましい。また、本発明の超薄膜積層膜の最上層の上に形成される表面層(4) の厚さは 0.1μｍ以上且つ５μｍ以下にするのが好ましい。この表面層(4) の膜厚が 0.1μｍ以下では耐摩耗特性の向上は見られず、５μｍを越えると剥離等により、やはり、耐摩耗特性の向上は見られない。
【００３０】
本発明の工具用複合高硬度材料は、チップ、ドリル、エンドミル等の切削工具に加工して使用することができる。本発明の工具用複合高硬度材料から作った工具は切削性能および寿命が格段に向上することが確認されている。
また、切削工具チップにおいては、すくい面の超薄膜積層膜の積層周期を逃げ面の超薄膜積層膜の周期より大きくすると、切削チップの切削性能および寿命が格段に向上することが確認されている。また、異なるチップ形状、切削用途においては、逃げ面の超薄膜積層膜の積層周期をすいく面の超薄膜積層膜の周期より大きくすると、切削チップの切削性能および寿命が格段に向上する場合がある。これは、各用途によって逃げ面とすくい面に要求される耐摩耗性、耐酸化性等の特性が異なり、最適な超薄膜積層膜の周期が互いに異なるものと思われる。
【００３１】

基材(2) は前記の３つのタイプのＣＢＮ焼結体の中から選択できる。好ましいＣＢＮ焼結体としては下記 (1)～(3) のものを挙げることができる：
(1) 立方晶型窒化硼素（ＣＢＮ）を30～90体積％含み、残部が周期律表第IVａ、Ｖａおよび VIａ族元素の窒化物、炭化物、硼化物、酸化物ならびにこれらの固溶体から成る群の中から選択される少なくとも１種と、アルミニウム化合物と、TiB_2とからなる結合材および不可避的不純物である焼結体。残部結合材は、50～98重量％のＴｉＣ、ＴｉＮ、ＴｉＣＮ、（ＴｉＭ）Ｃ、（ＴｉＭ）Ｎおよび（ＴｉＭ）ＣＮから成る群の中から選択される少なくとも１種（ここで、ＭはＴｉを除く周期律表第IVａ、ＶａおよびVIａ族元素の中から選択される遷移金属）と、２～50重量％のアルミニウム化合物とからなるのが好ましい。

【００３２】
(2) 立方晶型窒化硼素（ＣＢＮ）を40～95体積％含み、残部がＴｉＮ、ＣｏまたはＷの硼化物または炭化物、窒化アルミニウム、硼化アルミニウムならびにこれらの固溶体から成る群の中から選択される少なくとも１種の結合材および不可避的不純物からなる焼結体。残部結合材は１～50重量％のＴｉＮを含むのが好ましい。
(3) 立方晶型窒化硼素（ＣＢＮ）を90体積％以上を含み、残部が周期律表第１ａまたは２ａ族元素の硼窒化物とＴｉＮとを含む結合材と、不可避的不純物からなる焼結体。残部結合材は１～50重量％のＴｉＮを含むのが好ましい。

【００３３】
タイプ(1) のＣＢＮ焼結体自体は公知であり、その特性および製造方法は特開昭53-77811号公報に詳細に記載されている。
タイプ(2) のＣＢＮ焼結体は特公昭52-43846号に記載の結合材にＴｉＮを加えたものにすることができる。ＴｉＮを加えることによって超薄膜積層膜との接着性が良くなる。
タイプ(3) のＣＢＮ焼結体は特開昭59-57967号に記載の結合材にＴｉＮを加えたものにすることができる。このタイプのＣＢＮ焼結体もＴｉＮを加えることによって超薄膜積層膜との接着性が良くなる。

【００３４】
ＣＢＮ粉末と、結合材粉末であるTiN、TiCおよびこれらの固溶体とアルミニウムおよび／またはアルミニウム化合物と、不可避的不純物とを出発原料としたタイプ(1) のＣＢＮ焼結体では、高温高圧下での焼結時に結合材とＣＢＮとが反応して硼化チタン（TiB_2)、硼化アルミニウム（AlB_2)、窒化アルミニウム（AlN）等の化合物がＣＢＮ粒子と結合材との界面に生成して各粒子間の結合力を高め、焼結体の靭性および強度を向上させている。

【００３５】
特に出発結合材としてTiNまたはTiCを用いた場合には、TiN_Z およびTiC_Z のｚの値をそれぞれ 0.5≦ｚ≦0.85、0.65≦ｚ≦0.85として化学量論比からずらして遊離チタン量を増やすことによって、ＣＢＮと結合材との反応を効果的に促進させるたとができ、AlB_2、AlN、TiB_2 等の反応生成物によって良好な摩耗特性および強度を有するＣＢＮ焼結体が得られる。ここで、TiN_Z およびTiC_Z のｚの値をそれぞれ 0.5≦ｚ≦0.85、0.65≦ｚ≦0.85と規定したのは、それぞれのｚ値が 0.5および0.65未満になると酸化反応による発熱により粉末の充填操作が困難になり、0.85を超えるとＣＢＮと結合材との反応性が化学量論比のTiNおよびTiCを用いた場合とほとんど変わらなくなるためである。

【００３６】
タイプ(1) のＣＢＮ焼結体の出発結合材粉末としてTiN_Z (0.5≦ｚ≦0.85) またはTiC_Z（0.65≦ｚ≦0.85）を用いた場合、ＣＢＮ焼結体中のアルミニウム化合物量が２重量％未満では、アルミニウムおよび／またはアルミニウム化合物とＣＢＮとの反応が不十分になるため、結合材によるＣＢＮの保持力が弱くなる。逆に40重量％を超えるとAlB_2 および AlNに比べ硬度や機械的強度に優れるＣＢＮの相対的な含有量が低下するため耐摩耗性が著しく低下する。従って、従来の工具用硬度材料では、出発結合材粉末としてTiN_Z （0.5 ≦ｚ≦0.85）またはTiC_Z （0.65≦ｚ≦0.85）を用いたタイプ(1) のＣＢＮ焼結体を切

削工具として用いる場合には、焼結体中の結合材の組成としては60～80重量％のTiNまたはTiCと、20～40重量％のアルミニウム化合物、TiB_2 および不可避的不純物からなるものが最も適していた。

【００３７】

しかし、本発明の工具用複合高硬度材料においては、耐摩耗性に優れた超薄膜積層膜を被覆することによって耐摩耗性に劣るＣＢＮ焼結体に優れた耐摩耗性を付与させることができるので、本発明の工具用複合高硬度材料の基材用のＣＢＮ焼結体には、耐摩耗性よりも高靭性かつ高強度であることがより重要な要素として要求される。換言すれば、本発明では、従来では十分な靭性を備えていても耐摩耗性に欠点があるために高硬度の難削材の切削に用いることができなかった材料、例えば、焼結体中の結合材が多量のアルミニウム化合物とTiB_2 および不可避的不純物を含むＣＢＮ焼結体でも、本発明の超薄膜積層膜を被覆することによって耐欠損性と耐摩耗性とを兼ね備えた理想的な工具用複合高硬度材料となり得る。

【００３８】

特に、タイプ(1) のＣＢＮ焼結体の出発結合材粉末として、TiN_Z （0.5 ≦ｚ≦0.85）またはTiC_Z （0.65≦ｚ≦0.85）と、アルミニウムおよび／またはアルミニウム化合物と、不可避的不純物とを用いた場合には、焼結体中の結合材部の組成が50～80重量％のTiNと、20～50重量％のアルミニウム化合物、TiB_2 および不可避的不純物とからなる抗折力（ＪＩＳ規格により測定）が 110 kgf/mm^{2}以上である材料と、焼結体中の結合材部の組成が50～80重量％のTiCと、20～50重量％のアルミニウム化合物、TiB_2 および不可避的不純物とからなり抗折力（ＪＩＳ規格により測定）が 105 kgf/mm^{2}以上である材料で上記の効果顕著であり、通常のＣＢＮ焼結体工具や従来の耐摩耗層被覆ＣＢＮ焼結体工具では切削不可能であった高硬度焼入鋼の強断続切削においても実用レベルを十分に満たす工具寿命を実現することができる。

なお、出発結合材粉末として、TiN_Z (0.5≦ｚ≦0.85) またはTiC_Z （0.65≦ｚ≦0.85）を用いる場合、焼結体中のアルミニウム化合物、TiB_2 および不可避的不純物が50重量％を超えるとＣＢＮ焼結体の硬度および強度が不十分となり、本発明の工具用複合高硬度材料の基材としては不適当になる。

【００３９】

タイプ(2) のＣＢＮ焼結体は、平均粒径が３μｍ以下のＣＢＮ粉末を出発材料として用いることによって抗折力が 105 kgf/mm^{2}以上のＣＢＮ焼結体を製造することが可能となり、得られた高靭性のＣＢＮ焼結体を基材として超薄膜積層膜を被覆することによって、通常のＣＢＮ焼結体工具や従来の耐摩耗層被覆ＣＢＮ焼結体工具では切削不可能であった高硬度の焼入鋼の強断続切削でも実用レベルを十分に満たす工具寿命を実現できる。

【００４０】

以下、本発明の実施例を説明するが、本発明が下記の実施例に限定されるものではない。

【実施例】

実施例１

超硬合金製ポットとボールとを用いてＴｉＮ粉末とアルミニウム粉末とを80：20の重量比で混合して、結合材粉末を得た。次に、この結合材粉末とＣＢＮ粉末とを体積比で30：70となるように配合した後、Ｍｏ製容器に充填し、48kbの圧力で 1,400℃で20分間焼結した。

【００４１】

得られた焼結体を切削工具用のチップの形に加工した後、チップの切削に関与する部分に真空アーク放電によるイオンプレーティング法によって超薄膜積層膜を付けた。

すなわち、図２に示す成膜装置内にＴｉのターゲットと、Ａｌのターゲットとを配置し、これらのターゲットの中心に設けた回転式の基材保持具にチップを装着し、成膜装置を 10^{-5} Torr の真空度まで減圧し、アルゴン(Ar)ガスを導入して 10^{-2}Torrの雰囲気にして 500℃に加熱し、基材保持具を回転させながらチップに－2,000 Ｖの電圧を加えて洗浄する。次いで、Arガスを排気し、N_2 ガスを 300 cc/min の割合で導入し、真空アーク放電

によってＴｉおよびＡｌのターゲットとを蒸発イオン化してチップ上にＴｉＮの層とＡｌＮの層とを交互に積層した。超薄膜積層膜の積層周期と層厚は基材保持具の回転速度と真空アーク放電量とを調整して制御し、全体の層厚は積層時間で制御した。
Ｔｉターゲットを周期律表IVａ～VIａ族の他の元素（Ｚｒ等）に代えて同様な超薄膜積層膜層を形成させた。
比較例として、同じチップに公知の方法でコーテング膜を付けたものを作った（試料番号１－28～30）。
被覆層の構成は〔表１〕～〔表４〕にまとめて示してある。

【００４２】

【表１】

試　料	硬質被覆層の構成　（膜厚：μm）		
	中間層 (厚さ：μm)	超薄膜積層膜 (表３参照)	表面層
1－1	な　し	あ　り	な　し
1－2	〃	〃	〃
1－3	〃	〃	〃
1－4	〃	〃	〃
1－5	〃	〃	〃
1－6	〃	〃	〃
1－7	〃	〃	〃
1－8	〃	〃	〃
1－9	〃	〃	〃
1－10	〃	〃	〃
1－11	〃	〃	〃
1－12	〃	〃	〃
1－13	〃	〃	〃
1－14	〃	〃	〃

【００４３】

【表２】

試　料	硬質被覆層の構成　（膜厚：μm）		
	中間層 （厚さ：μm）	超薄膜積層膜 （表４参照）	表面層
1－15	TiN(0.01)　☆	あ　り	な　し
1－16	TiN(0.05)	〃	〃
1－17	TiN(0.5)	〃	〃
1－18	TiN(1.0)	〃	〃
1－19	TiN(3.0)	〃	〃
1－20	TiN(5.0)	〃	〃
1－21	TiN(7.0)　☆	〃	〃
1－22	な　し	〃	〃
1－23	〃	〃	〃
1－24	〃	〃	〃
1－25	〃	〃	〃
1－26	〃	〃	〃
1－27	〃	〃	〃
1－28	TiN(1.0)	(1)	TiN(1.0)
1－29	な　し	な　し	TiN(4.0)
1－30	TiN(2.0)	(2)	TiN(0.5)

(注)

1－28～30は比較例

(1)　超薄膜積層膜の代わりに2.0 μm のTiCN　被覆層を有する。

(2)　超薄膜積層膜の代わりに1.0 μm のAl_2O_3 被覆層を有する。

(試料１－30はＣＶＤ法で作製)

【００４４】

【表３】

試　料	表１の超薄膜積層膜の構成					
	(a)	(b)	積層周期 (nm)	全膜厚 μm	各層の結晶構造 ＊	全体のＸ線回折パターン**
	(層厚：ｎｍ)					
1－1	TiN ☆ (0.14)	AlN ☆ (0.16)	☆ 0.3	3.4	異なる	立方晶
1－2	TiN (0.24)	AlN (0.26)	0.5	3.5	〃	〃
1－3	TiN (1.0)	AlN (1.0)	2.0	3.8	〃	〃
1－4	TiN (1.2)	AlN (1.3)	2.5	3.5	〃	〃
1－5	TiN (3.6)	AlN (2.4)	6.0	3.6	〃	〃
1－6	TiN (5.9)	AlN (4.0)	9.9	3.4	〃	〃
1－7	TiN (7.0)	AlN (12.0)	19.0	3.5	〃	〃
1－8	TiN (4.0)	AlN ☆ (21.0)	25.0	3.6	〃	立方＋☆六方晶
1－9	TiN (1.3)	AlN (1.4)	2.7	☆ 0.3	〃	立方晶
1－10	TiN (1.3)	AlN (1.4)	2.7	0.5	〃	〃
1－11	TiN (1.3)	AlN (1.4)	2.7	2.0	〃	〃
1－12	TiN (1.3)	AlN (1.4)	2.7	5.0	〃	〃
1－13	TiN (1.3)	AlN (1.4)	2.7	10.0	〃	〃
1－14	TiN (1.3)	AlN (1.4)	2.7	☆ 13.0	〃	〃

＊　常温・常圧・平衡状態での単層成膜時の結晶構造

**　超薄膜積層体全体のＸ線回折パターン

【００４５】

【表４】

試　料	表２の超薄膜積層膜の構成					
	(a)	(b)	積層周期 (nm)	全膜厚 μm	各層の結晶構造 ＊	全体のＸ線回折パターン**
	(層厚： nm)					
1－15	TiN (1.3)	AlN (1.4)	2.7	3.6	異なる	立方晶
1－16	TiN (1.3)	AlN (1.4)	2.7	3.7	〃	〃
1－17	TiN (1.3)	AlN (1.4)	2.7	3.8	〃	〃
1－18	TiN (1.3)	AlN (1.4)	2.7	3.9	〃	〃
1－19	TiN (1.3)	AlN (1.4)	2.7	3.8	〃	〃
1－20	TiN (1.3)	AlN (1.4)	2.7	3.7	〃	〃
1－21	TiN (1.3)	AlN (1.4)	2.7	3.8	〃	〃
1－22	ZrN (2.5)	AlN (1.5)	4.0	3.9	〃	〃
1－23	VN (2.5)	AlN (1.5)	4.0	3.9	〃	〃
1－24	CrN (2.5)	AlN (1.5)	4.0	3.9	〃	〃
1－25	HfN (2.5)	AlN (1.5)	4.0	3.6	〃	〃
1－26	TiN, AlN, CrN (1.0) (1.0) (1.0)		3.0	3.2	〃	〃
1－27	CrN (1.7)	VN (1.7)	3.4	3.7	同じ☆	〃
1－28						
1－29						
1－30						

＊　常温・常圧・平衡状態での単層成膜時の結晶構造
＊＊　超薄膜積層膜全体のＸ線回折パターン

【００４６】
〔表１～４〕で☆を付けた部分は本発明の定義から外れる部分を示している。例えば、試料１－１では、ＴｉＮ層＝0.14 nm 、ＡｌＮ層＝ 0.16 nmで、積層周期が 0.3 nm の超薄

膜積層膜（全膜厚＝3.4 μｍ）であり、本発明の定義に入らない。この超薄膜積層膜膜をＴＥＭで観察したところ、明瞭な積層構造は観られず、アイランド状の混合層となる。

【００４７】

〔表１〕の試料１－28～30は比較例であり、公知のコーティングした切削チップである。試料１－28、29は通常の成膜装置を使用して真空アーク放電を用いたイオンプレーティング法で上記と同じ組成・形状の切削チップの表面にＴｉＮ層とＴｉＣＮ層とを単独または組み合せたて付けた硬質被覆層を有するチップである。試料１－30は通常のＣＶＤ法で上記と同じ組成・形状のチップの表面にＴｉＮと$A1_2O_3$とを組合せて付けた硬質被覆層を有するチップである。

【００４８】

得られた各チップに対して切削テストを行って耐摩耗性を調べた。すなわち、被削材として硬度ＨＲＣ60のＳＵＪ２の丸棒を用い、この丸棒の外周を切削速度120 m/min 、切込み量 0.2 mm 、送り量 0.1 mm/rev で乾式で20分間切削した後の逃げ面の摩耗幅（mm）を測定した。結果は〔表５〕にまとめて示してある。

【００４９】

【表５】

試　料	逃げ面摩耗幅 mm	評価	試　料	逃げ面摩耗幅 mm	評価	試　料	逃げ面摩耗幅 mm	評価
1－1	0.240	×	1－11	0.130	◎	1－21	0.211	×
1－2	0.139	○	1－12	0.111	◎	1－22	0.135	○
1－3	0.145	○	1－13	0.128	◎	1－23	0.123	○
1－4	0.122	○	1－14	0.190	×	1－24	0.121	○
1－5	0.119	◎	1－15	0.185	×	1－25	0.117	◎
1－6	0.107	◎	1－16	0.134	○	1－26	0.100	◎
1－7	0.124	○	1－17	0.115	◎	1－27	0.205	×
1－8	0.196	×	1－18	0.105	◎	1－28	0.222	×
1－9	0.188	×	1－19	0.112	◎	1－29	0.230	×
1－10	0.142	○	1－20	0.127	○	1－30	0.200	×

超薄膜積層膜を被覆していないＣＢＮ工具：　0.250

◎：　～0.119　　○：　～0.150　　×：　0.151～

【００５０】

実施例２

実施例１と同じ操作を繰り返したが、成膜装置を図３のものに代え（ＴｉおよびＡｌのターゲット数を合計４つにした）、実施例１の試料１－６と同じ材料と同じ条件（TiN 層厚：5.9 nm、AlN 層厚：4.0 nm）を用いて超薄膜積層膜を作った。

この超薄膜積層膜が組成変調層を有することはＴＥＭ（透過電子顕微鏡）、ＥＤＸ（分析ＴＥＭ付帯のエネルギー分散型Ｘ線分析計）およびＥＥＬＳ（電子エネルギー損失分析）で確認された。
この場合の逃げ面摩耗幅は 0.100ｍｍであった。
【００５１】
実施例３
実施例１と同様な操作を行ったが、基材のＣＢＮ含有率（体積％）および結合材の組成（重量％）を〔表６〕に示すものに代えた。
得られた焼結体をＸ線回折で観察すると、不可避不純物としてのα - Al_2O_3 、ＷＣおよびCoと思われるピークが観察された。
各ＣＢＮ焼結体を用いて切削チップを作製し、チップの切削に関与する表面にＴｉＮの中間層をＰＶＤ法で２μｍの厚さに被覆した後、実施例１と同様な方法ＴｉＮとＡｌＮとを超薄膜積層膜の全膜厚が 4.2μｍとなるように交互に成膜した。各層の厚さは 2.6 nm で、積層周期は 5.2 nm である。なお、成膜装置を図２のものを使用した。
全ての超薄膜積層膜のＸ線回折パターンは立方晶構造であることを示した。
〔表６〕には外周４箇所にＶ形状の溝を有する浸炭焼き入れしたＳＣＭ415 の丸棒の外周を各工具を用いて切削した場合の欠損時間（工具が欠損するまでの時間：分）が示してある。
【００５２】
【表６】

試料番号	CBN (Vol%)	結合材組成 (Wt%)	欠損時間 (分)
2－1	35	80:(TiHf)C, 20:TiB_2, AlN, AlB_2	25
2－2	70	78:(TiW)N, 22:AlN, AlB_2, TiB_2	42
2－3	95	80:TiCN, 10:WC, 10:TiB_2, AlN	22
2－4	45	70:CoWC, Co_3W_3B, 30:AlN, AlB_2	34
2－5	80	80:CoWB, Co_3W_3B, 20:AlN	39
2－6	98	100:AlN	29
2－7	65	40:TiN, 20:VN, 20:HfC, 20:AlN, TiB_2	26
2－8	99	100:$Mg_2B_2N_4$, $Li_2B_2N_4$	23
2－9	60	100:Al_2O_3	4
2－10	20	60:TiN, 40:AlB_2, TiB_2	11

超薄膜積層膜を被覆していないＣＢＮ工具： 欠損時間： 10 分

(ＣＢＮ：80 vol%、結合材組成 (Wt%)： 80:CoWB, Co_3W_3B, 20:AlN)

【００５３】

実施例４

ＣＢＮ粉末と、CoWＢ、 Co_3W_3 Ｂ、AlNおよびAlB_2 よりなる結合材とを体積比で80：20となるように混合したものを焼結圧力 50kb 、焼結温度1,450 ℃で0.5 時間焼結して得られたＣＢＮ焼結体を作った。 なお、成膜装置を図２のものを使用した。

各ＣＢＮ焼結体を切削工具用チップの形に加工した後、実施例１と同様な方法でチップの切削に関与する部分に真空アーク放電によるイオンプレーティング法で超薄膜積層膜を成膜した。ターゲットとしてはTi、Al、Ti－Al、Zr、Ｖ、HfおよびCrを用いた。各積層膜TiN、AlN、TiAlN、TiＣＮ、ZrN、ＶＮ、CrNおよびHfNの層厚は被覆時間を調節して制御した。

被覆層の構成は〔表７〕～〔表１０〕にまとめて示してある。

【００５４】

【表７】

試　料	硬質被覆層の構成　（膜厚μm）		
	中間層	超薄膜積層膜 （表９参照）	表面層
3－1	な　し	あ　り	な　し
3－2	〃	〃	〃
3－3	〃	〃	〃
3－4	〃	〃	〃
3－5	〃	〃	〃
3－6	〃	〃	〃
3－7	〃	〃	〃
3－8	〃	〃	〃
3－9	〃	〃	〃
3－10	〃	〃	〃
3－11	〃	〃	〃
3－12	〃	〃	〃
3－13	〃	〃	〃
3－14	〃	〃	〃
3－15	〃	〃	〃
3－16	〃	〃	〃
3－17	〃	〃	〃
3－18	〃	〃	〃

【００５５】

【表８】

試　料	硬質被覆層の構成　(膜厚μm)		
	中間層	超薄膜積層膜 (表10参照)	表面層
3－19	TiN(0.5)	あり	な　し
3－20	な　し	〃	TiN(0.6)
3－21	〃	〃	な　し
3－22	〃	〃	〃
3－23	〃	〃	〃
3－24	〃	〃	〃
3－25	〃	〃	〃
3－26	〃	〃	〃
3－27	TiN(1.0)	(1)	TiN(1.0)
3－28	な　し	な　し	TiN(4.0)
3－29	TiN(2.0)	(2)	TiN(0.5)

(注)　3－27～29は比較例

(1)　超薄膜積層膜の代わりに 2.0μm厚さの TiCN 被覆層を有する。

(2)　超薄膜積層膜の代わりに 1.0μm厚さのAl_2O_3 被覆層を有する。
(試料3－29はＣＶＤ法で作製)

【００５６】
【表９】

試　料	表７の超薄膜積層の構造					
	組成＊		変化する周期(nm)	全膜厚（μm）	各層の結晶構造**	全体のＸ線回折パターン***
	(a)	(b)				
3－1	TiN	AlN	0.15☆	3.4	異なる	立方晶
3－2	〃	〃	0.6	3.5	〃	〃
3－3	〃	〃	2.5	3.8	〃	〃
3－4	〃	〃	5	3.5	〃	〃
3－5	〃	〃	18	3.6	〃	〃
3－6	〃	〃	30	3.4	〃	〃
3－7	〃	〃	40	3.5	〃	〃
3－8	〃	〃	80　☆	3.6	〃	立方＋六方晶☆
3－9	TiAlN	〃	0.15☆	3.5	〃	立方晶
3－10	〃	〃	1	3.7	〃	〃
3－11	〃	〃	3	3.6	〃	〃
3－12	〃	〃	8	3.2	〃	〃
3－13	〃	〃	15	3.3	〃	〃
3－14	〃	〃	20	3.3	〃	〃
3－15	〃	〃	35	3.5	〃	〃
3－16	〃	〃	50　☆	3.0	〃	立方＋六方晶☆

＊　個々の単位層の厚さは同じ (a)＝(b)

**　常温・常圧・平衡状態での単層成膜時の結晶構造

***　超薄膜積層部材全体のＸ線回折パターン

【００５７】
【表１０】

試　料	表８の超薄膜積層の構造					
	組成＊		変化する周期(nm)	全膜厚（μm)	各層の結晶構造**	全体のＸ線回折パターン***
	(a)	(b)				
３－17	TiCN	〃	5	3.4	〃	立方晶
３－18	TiC	〃	5	3.8	〃	〃
３－19	TiN	〃	5	3.9	〃	〃
３－20	TiN	〃	5	3.2	〃	〃
３－21	ZrN	〃	2	3.2	〃	〃
３－22	VN	〃	6	3.5	〃	〃
３－23	CrN	〃	5	3.5	〃	〃
３－24	HfN	〃	3	3.4	〃	〃
３－25	TiN/CrN/AlN 1)		9	3.2	〃	〃
３－26	CrN	ZrN	9	3.7	同じ☆	〃
３－27						
３－28						
３－29						

1) TiN ＝CrN ＝AlN ＝約 3nm

＊　個々の単位層の厚さは同じ (a)＝(b)

＊＊　常温・常圧・平衡状態での単層成膜時の結晶構造

＊＊＊ 超薄膜積層部材全体のＸ線回折パターン

【００５８】

〔表７～10〕で☆を付けた部分は本発明の定義から外れる部分を示している。また、試料３－27～29は比較例の従来法の被覆切削チップであり、実施例１の比較例と同じ方法で作製した。

得られた各切削チップを用い切削テストを行った。

切削テストでは、硬度ＨＲＣ60のＳＫＤ11材の丸棒からなる被削材の外周を切削速度 220 m/min 、切込み量 0.5mm、送り量 0.25mm/rev で、乾式で15分間切削した場合の逃げ面摩耗幅(mm)を測定した。結果は〔表１１〕にまとめて示してある。

【００５９】

【表１１】

試　料	逃げ面摩耗幅 mm	評価
3－1	0.310	×
3－2	0.141	○
3－3	0.117	◎
3－4	0.108	◎
3－5	0.131	○
3－6	0.107	◎
3－7	0.124	○
3－8	0.322	×
3－9	0.288	×
3－10	0.142	○
3－11	0.114	◎

試　料	逃げ面摩耗幅 mm	評価
3－12	0.097	◎
3－13	0.135	○
3－14	0.116	◎
3－15	0.140	○
3－16	0.299	×
3－17	0.144	○
3－18	0.129	○
3－19	0.108	◎
3－20	0.115	◎
3－21	0.150	○
3－22	0.144	○

試　料	逃げ面摩耗幅 mm	評価
3－23	0.136	○
3－24	0.127	○
3－25	0.088	◎
3－26	0.232	×
3－27	0.305	×
3－28	0.291	×
3－29	0.278	×

◎：　～0.119
○：　～0.150
×：　0.151 ～

【００６０】
実施例５
実施例１と同じ操作を繰り返したが、Ａｌターゲットの代わりにＢターゲットを用いた。
超薄膜積層膜の構成は〔表12〕〔表13〕に、また、結果は〔表14〕に示してある。
【００６１】
【表１２】

試　料	硬質被覆層の構成　（膜厚：μm）		
	中間層 （厚さ：μm）	超薄膜積層膜 （表13参照）	表面層
5－1	TiN　(1.0)	あ　り	TiN　(1.0)
5－2	〃	〃	〃
5－3	〃	〃	〃

【００６２】
【表１３】

試　料	表１２の超薄膜積層膜の構成					
	(a)	(b)	積層周期 (nm)	全膜厚 μm	各層の結晶構造　＊	全体のＸ線回折パターン**
	（層厚：nm）					
5－1	TiN (1.3)	BN (1.4)	2.7	3.6	異なる	立方晶
5－2	TiN (1.3)	BN (1.0)	2.3	3.7	〃	〃
5－3	TiN (1.3)	BN (1.2)	2.5	3.8	〃	〃

＊　常温、常圧、平衡状態での単層成膜時の結晶構造

**　超薄膜積層膜全体のＸ線回折パターン

【００６３】
【表１４】

試　料	逃げ面摩耗幅 mm	評価
5－1	0.110	○
5－2	0.100	◎
5－3	0.105	◎

超薄膜積層膜を被覆していないＣＢＮ工具の逃げ面摩耗幅：　0.230 mm

【００６４】

実施例６

基材のＣＢＮ焼結体を〔表１５〕〔表１６〕に示すＣＢＮ含有率（体積%）および結合材組成（重量%）のものに代えた。各組成は50kb、1450℃で15分間焼結した。

得られた焼結体をＳＮＧＮ120408（ＩＳＯ規格）型のチップに加工した後、CH_4　ガスとN_2　ガスとを用いて実施例１と同様の方法で、先ず、ＴｉＣＮから成る中間層を２μｍ被覆し、次に、ＴｉＣとＡｌＮとからなる超積層薄膜を膜厚が５μｍと成るように被覆した。なお、ＴｉＣの層厚は３nm、ＡｌＮの層厚は３nmであった。

この超薄膜積層膜を被覆した切削工具を用いて、外周に４箇所のＵ字形状の溝を有する硬度ＨＲＣ60のＳＫＤ11を被削材として、切削速度 120m／分、切り込み 0.2mm、送り 0.1mm／回転で乾式切削し、１km切削したときの欠損率（サンプル数５）を測定した。比較ために、超薄膜積層膜を被覆していない通常のＣＢＮ焼結体もテストした。

得られた結果は〔表１７〕にまとめて示してある。

【００６５】

【表１５】

試料番号	CBN (体積%)	結合材粉末の組成	焼結体中の結合材部の組成 (重量%)
6－1	96	TiN Al	80: TiN, 20: AlN, AlB_2, TiB_2
6－2	96	Co, Al, WC, TiN	98: CoWB, $Co_{21}W_2B$, AlN, AlB_2 2: TiN
6－3	92	Co, Al, WC, TiN	98: CoWB, $Co_{21}W_2B$, AlN, AlB_2 2: TiN
6－4	87	TiN Al	60: TiN 40: AlN, AlB_2, TiB_2
6－5	85	TiCN Al, WC	75: TiCN 10: WC 15: AlN, AlB_2, TiB_2
6－6	85 (平均粒径 3 μm)	Co, Al, WC, TiN	98: CoWB, $Co_{21}W_2B$, AlN, AlB_2 2: TiN
6－7	85 (平均粒径 3 μm)	Co, Al, WC, TiN	98: CoWB, $Co_{21}W_2B$, AlN, AlB_2 2: TiN
6－8	70	(TiHf)N Al	70: (TiHf)N 30: AlN, AlB_2, TiB_2
6－9	70	(TiHf)C $TiAl_3$	70: (TiHf)C 30: AlN, AlB_2, TiB_2
6－10	65	TiN, Al, VN, HfC	65: TiN, VN, HfC 25: AlN, AlB_2, TiB_2
6－11	60	Al_2O_3	100: Al_2O_3
6－12	55	$TiN_{0.7}$ Al	90: TiN 10: AlN, AlB_2, TiB_2
6－13	55	$TiN_{0.7}$ Al	70: TiN 30: AlN, AlB_2, TiB_2
6－14	55	$TiN_{0.7}$ Al	50: TiN 50: AlN, AlB_2, TiB_2

【００６６】
【表１６】

試料番号	ＣＢＮ（体積%）	結合材粉末の組成	焼結体中の結合材部の組成（重量%）
6－15	55	$TiN_{0.7}$ Al	40: TiN 60: AlN, AlB_2, TiB_2
6－16	55	$TiN_{0.7}$ Al	75: TiN 25: AlN, AlB_2, TiB_2
6－17	55	$TiN_{0.9}$ Al	75: TiN 25: AlN, AlB_2, TiB_2
6－18	55	TiN Al	75: TiN 25: AlN, AlB_2, TiB_2
6－19	55	$TiN_{0.8}$ $TiAl_3$	60: TiC 40: AlN, AlB_2, TiB_2
6－20	55	$TiC_{0.95}$ $TiAl_3$	60: TiC 40: AlN, AlB_2, TiB_2
6－21	55	TiC $TiAl_3$	60: TiC 40: AlN, AlB_2, TiB_2
6－22	45	Co, Al WC, TiN	88: CoBWO, $Co_{21}W_2B$, AlN, AlB_2 12: TiN
6－23	35	Co, Al WC, TiN	88: CoWB, $Co_{21}W_2B$, AlN, AlB_2 12: TiN
6－24	34	TiN Al	60: TiN 40: AlN, AlB_2, TiB_2
6－25	20	TiN Al	60: TiN 40: AlN, AlB_2, TiB_2

【００６７】
【表１７】

試料番号	ＣＢＮ焼結体基材の抗折力 (kgf／mm²)	欠損率 (%)
6－1	60	☆100 100
6－2	75	☆100 100
6－3	85	☆100 80
6－4	95	☆100 60
6－5	90	☆100 80
6－6	105	☆ 80 0
6－7	95	☆100 40
6－8	105	☆ 80 40
6－9	105	☆ 80 20
6－10	100	☆ 80 40
6－11	70	☆100 100
6－12	90	☆100 80
6－13	120	☆ 60 0

試料番号	ＣＢＮ焼結体基材の抗折力 (kgf／mm²)	欠損率 (%)
6－14	125	☆100 0
6－15	80	☆100 100
6－16	110	☆ 60 0
6－17	105	☆ 60 20
6－18	105	☆ 80 40
6－19	105	☆100 20
6－20	90	☆100 100
6－21	90	☆100 100
6－22	95	☆100 60
6－23	85	☆100 100
6－24	90	☆100 80
6－25	85	☆100 100

☆は硬質耐摩耗層を被覆していない比較例のＣＢＮ焼結体工具の結果

【００６８】

【発明の効果】

本発明の複合硬度材料は母材強度が高く、耐摩耗性に優れ、高温硬度、耐酸化性に優れているので、難削鋼の切削に用いることができる。

【図面の簡単な説明】

【図１】　本発明の複合硬度材料の概念的な断面図。

【図２】　本発明の複合硬度材料の超薄膜積層膜を作製する１つの実施例の装置と、この装置で得られる超薄膜積層膜の概念図と、超薄膜積層膜の組成分布とを示す概念図。

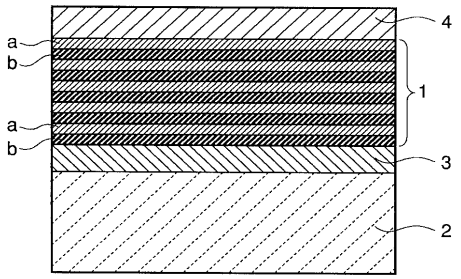
【図３】　本発明の複合硬度材料の超薄膜積層膜を作製する別の実施例の装置と、この装置で得られる組成変調層を有する超薄膜積層膜の概念図と、この超薄膜積層膜の組成分布

とを示す概念図。

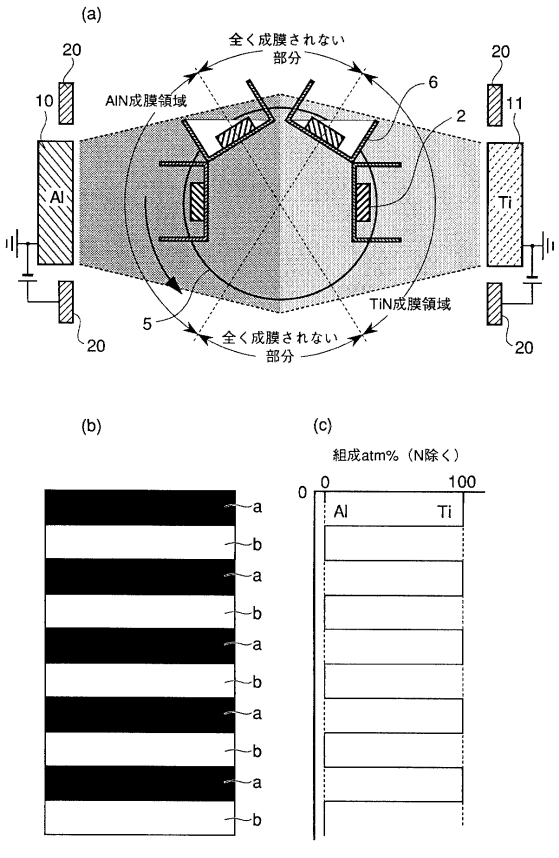
【符号の説明】

1　超薄膜積層膜
1(a)　金属結合性の窒化物、炭化物または炭窒化物
1(b)　共有結合性の化合物
2　ＣＢＮ焼結体
3　中間層
4　表面層

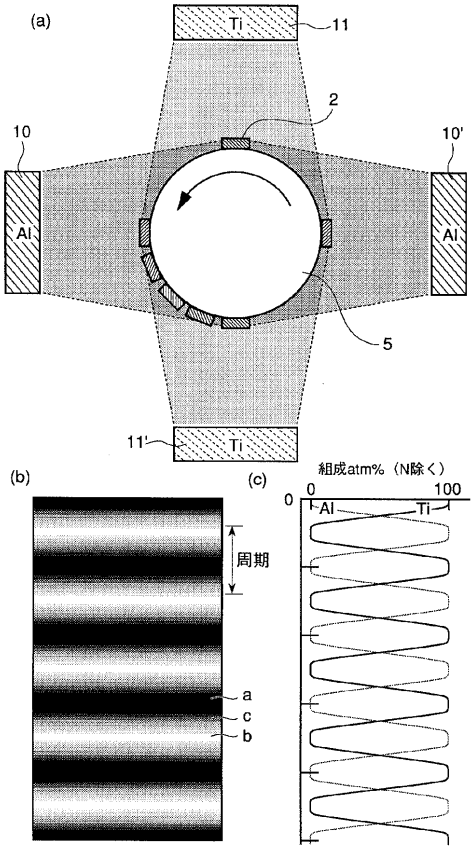
【図１】



【図２】



【図３】



フロントページの続き

(72)発明者　吉岡　剛
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
(72)発明者　瀬戸山　誠
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　三崎　仁

(56)参考文献　特開平０３－１２０３５３（ＪＰ，Ａ）
特開平０８－１１９７７４（ＪＰ，Ａ）
特開昭６１－１８３１８７（ＪＰ，Ａ）
特開昭６１－１７０５５９（ＪＰ，Ａ）
特開昭６２－０５０４６５（ＪＰ，Ａ）
特開昭５３－０７７８１１（ＪＰ，Ａ）
特表平０６－５０９７８９（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
C04B41/80～41/91
B23B27/14
C23C14/06
C04B35/583