

(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
2019年9月6日(06.09.2019)



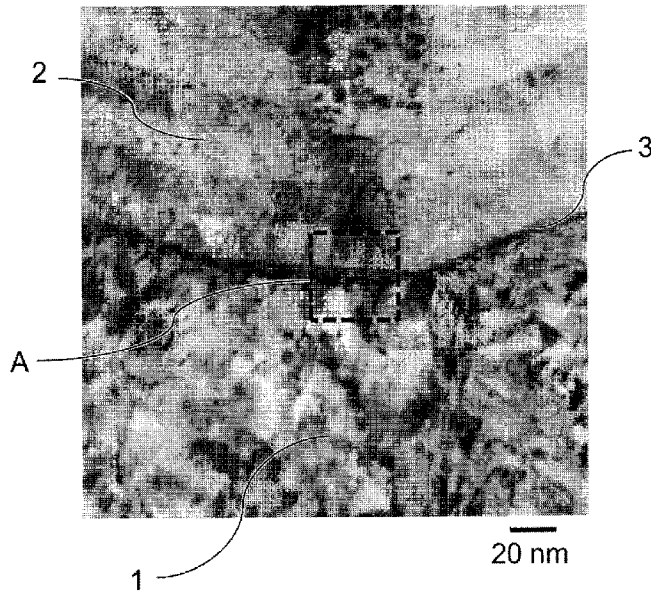
(10) 国際公開番号

WO 2019/167674 A1

- (51) 国際特許分類:
C23C 14/06 (2006.01) *B29C 33/38* (2006.01)
B23B 27/14 (2006.01) *C23C 14/14* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2019/005573
- (22) 国際出願日: 2019年2月15日(15.02.2019)
- (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 2018-032834 2018年2月27日(27.02.2018) JP
- (71) 出願人: 日立金属株式会社 (**HITACHI METALS,LTD.**) [JP/JP]; 〒1088224 東京都港区港南一丁目2番70号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 小関 秀峰(**KOSEKI Shuho**); 〒1088224 東京都港区港南一丁目2番70号 日立金属株式会社内 Tokyo (JP). 進野 大樹(**SHINNO Daiki**); 〒1088224 東京都港区港南一丁目2番70号 日立金属株式会社内 Tokyo (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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT,

(54) **Title:** COVERING MEMBER AND METHOD FOR MANUFACTURING THE SAME

(54) 発明の名称: 被覆部材およびその製造方法



(57) **Abstract:** Provided is a covering member capable of suppressing the occurrence of pitting corrosion caused by droplets and the occurrence of intergranular corrosion, and suppressing the progress of corrosion to the base material even if fine pitting corrosion or intergranular corrosion occurs. The covering member has a hard film on the surface of a base material, wherein the hard film comprises a layer A selected from a nitride, a carbonitride, an oxynitride, and an oxycarbonitride of Cr or CrM (M is one or two or more from a Group 4 metal, a Group 5 metal, a Group 6 metal of the periodic table, Al, Si, and B); a metal layer which is formed on the outer surface side of the A layer and includes Cr, Ti, or W; and a layer B which is formed on the outer surface side of the metal layer and selected from a nitride, a carbonitride, an oxynitride, and an oxycarbonitride of Cr or CrM (M is one or two or more from a Group 4 metal, a Group 5 metal, a Group 6 metal of the periodic table, Al, Si, and B), and wherein strain is introduced in the outer surface side of the metal layer.

WO 2019/167674 A1

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.

(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, ST, 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))

(57) 要約: ドロップレットに起因する孔食の発生や、粒界腐食の発生を抑制し、仮に微小な孔食や粒界腐食が発生しても、基材までの進行を抑制することが可能な被覆部材を得ることができる。基材の表面に硬質皮膜を有する、被覆部材であって、前記硬質皮膜は、CrまたはCrMの窒化物、炭窒化物、酸窒化物、酸炭窒化物 (Mは周期表の4族金属、5族金属、6族金属、Al、Si、Bから1種または2種以上) から選択されるA層と、A層よりも外表面側に形成され、Cr、Ti、またはWを含む金属層と、金属層よりも外表面側に形成され、CrまたはCrMの窒化物、炭窒化物、酸窒化物、酸炭窒化物 (Mは周期表の4族金属、5族金属、6族金属、Al、Si、Bから1種または2種以上) から選択されるB層と、を備え、前記金属層の外表面側は、歪みが導入されていることを特徴とする、被覆部材。

明 細 書

発明の名称：被覆部材およびその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、被覆部材およびその製造方法に関するものである。

背景技術

[0002] 従来よりプラスチックや樹脂、ゴム等を用いたスクリーやシールリングなどの射出成形部品の製造過程において、その射出成形に使用される金型には、その被成形材によってもたらされる腐食環境から、優れた耐食性が求められている。この射出成形部品は耐熱性や強度を向上させるための各種の添加剤が加えられており、射出成形中には、その加熱または発熱によってプラスチックが分解する一方で、上述した添加剤からも腐食ガスを発生するので、射出成形用金型は激しい腐食環境に曝され、孔食やガス焼付き等の要因となる。

[0003] 一方で自動車、精密機械、家電等の部品を製造するために用いられるダイカスト金型においては、溶湯が金型に接触し、その部分が浸食される溶損現象が問題となる。またダイカスト用金型の表面には、熔融金属による加熱と、離型剤の噴霧による冷却を繰り返して受けることで、熱応力による疲労クラックが発生する可能性もある。

[0004] この射出成形用金型の耐食性や、ダイカスト金型の溶損性を向上させる目的で、従来より様々な検討がなされている。例えば特許文献1には、物品の基材表面に物理蒸着法によって少なくとも2層以上からなる硬質皮膜を被覆した被覆物品の製造方法について記載されている。この製造方法は、前記基材表面に第1の硬質皮膜を被覆するステップと、前記第1の硬質皮膜の表面に第2の硬質皮膜を被覆するステップとを含み、前記第2の硬質皮膜を被覆するステップの前に、前記第1の硬質皮膜の表面を、算術平均粗さ R_a が $0.05\mu m$ 以下、かつ最大高さ R_z が $1.00\mu m$ 以下に研磨するステップを更に含む、被覆物品の製造方法である。また特許文献2には、皮膜内部お

よび皮膜表面のマクロ粒子を減少させて、皮膜の穴、ボイド、ポアの量を低減させることを目的とした皮膜付き切削工具について開示されている。すなわち特許文献2に記載の皮膜付き切削工具は、基材上に陰極アーク蒸発PVD堆積法で皮膜を堆積させる工程とを含み、該皮膜は窒化物、酸化物、硼化物、炭化物、炭窒化物、酸炭窒化物またはこれらの組合せである、皮膜付き切削工具を製造する方法において、上記堆積工程において、該皮膜に別個の中間イオンエッチングを1回以上施すことを特徴とする皮膜付き切削工具である。さらに特許文献3には、溶融金属に対する耐溶損性および耐焼付き性を高めるために、ダイカスト用金型の基材の表面にアークイオンプレーティング法で第1の硬質皮膜を被覆する工程と、前記第1の硬質皮膜の表面を平滑化处理する工程と、前記平滑化处理された第1の硬質皮膜の上にアークイオンプレーティング法で第2の硬質皮膜を被覆する工程と、を有するダイカスト用被覆金型について開示されている。

先行技術文献

特許文献

- [0005] 特許文献1：国際公開第2011/125657号
特許文献2：特開2009-78351号公報
特許文献3：国際公開第2016/027832号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0006] 上述したような特許文献1～3の技術は、硬質皮膜上のドロップレットを低減させることで孔食の起点を少なくし、耐食性（耐溶損性）を向上させることができる非常に有効な発明である。しかし特許文献1～3に記載されているように、積層前の硬質皮膜の表面を研磨しても、結晶粒界を腐食経路として進行する粒界腐食の発生を抑制することができず、粒界腐食の進行による腐食経路の拡大により、基材まで貫通する欠陥が発生する可能性がある。この粒界腐食の発生防止、および粒界腐食の成長を抑制することについては

、特許文献1～3には記載されておらず、検討の余地が残されている。よって本発明の目的は、結晶粒界を腐食経路として進行する粒界腐食の発生を抑制しつつ、界面に存在するドロップレット等に起因する孔食の発生も抑制することができる、被覆部材およびその製造方法を提供することである。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明は上述した課題に鑑みてなされたものである。

即ち本発明の一態様は、基材の表面に硬質皮膜を有する、被覆部材であって、

前記硬質皮膜は、CrまたはCrMの窒化物、炭窒化物、酸窒化物、酸炭窒化物（Mは周期表の4族金属、5族金属、6族金属、Al、Si、Bから選択される1種または2種以上）から選択されるA層と、

A層よりも外表面側に形成され、Cr、Ti、またはWを含む金属層と、

前記金属層よりも外表面側に形成され、CrまたはCrMの窒化物、炭窒化物、酸窒化物、酸炭窒化物（Mは周期表の4族金属、5族金属、6族金属、Al、Si、Bから選択される1種または2種以上）から選択されるB層と、を備え、

前記金属層の外表面側は、歪みが導入されていることを特徴とする、被覆部材である。

好ましくは、前記B層よりも外表面側に、Cr、Ti、またはWを含む第二金属層を備える。

好ましくは、前記A層およびB層の少なくとも一方の厚さが4～20 μm である。

好ましくは、前記A層およびB層の少なくとも一方の厚さが6 μm 以上である。

[0008] 本発明の他の一態様は、基材の表面に硬質皮膜を有する、被覆部材の製造方法であって、

基材にCrまたはCrMの窒化物、炭窒化物、酸窒化物、酸炭窒化物（Mは周期表の4族金属、5族金属、6族金属、Al、Si、Bから選択される

1種または2種以上)から選択されるA層を被覆する第一被覆工程と、

A層を被覆した後に、Cr、Ti、またはWを含む金属層を被覆する金属層被覆工程と、

金属層を被覆した後に、金属層の表層に歪みを導入する、金属層改質工程と、

金属層改質工程後に、CrまたはCrMの窒化物、炭窒化物、酸窒化物、酸炭窒化物(Mは周期表の4族金属、5族金属、6族金属、Al、Si、Bから選択される1種または2種以上)から選択される層を被覆する第二被覆工程と、を備えることを特徴とする、被覆部材の製造方法である。

好ましくは、前記金属層改質工程は、CrイオンまたはTiイオンを含む金属イオンボンバードである。

好ましくは、前記第一被覆工程と金属層被覆工程との間に、A層の表面を研磨する研磨工程を行う。

好ましくは、前記第二被覆工程の後に、Cr、TiまたはWを含む第二金属層を被覆する第二金属層被覆工程を備える。

発明の効果

[0009] 本発明によれば、ドロップレットに起因する孔食の発生や、粒界腐食の発生を抑制することができる可能な被覆部材を得ることができる。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]本発明の被覆部材の断面を示すTEM写真である。

[図2]図1のA部を拡大した、TEM写真である。

[図3]孔食試験後の本発明例の試料表面写真である。

[図4]孔食試験後の比較例の試料表面写真である。

[図5]溶損試験後の本発明例の試料側面写真である。

[図6]溶損試験後の本発明例の試料底面写真である。

[図7]溶損試験後の比較例の試料側面写真である。

[図8]溶損試験後の比較例の試料底面写真である。

[図9]溶損試験後の他の比較例の試料側面写真である。

[図10]溶損試験後の他の比較例の試料底面写真である。

発明を実施するための形態

[0011] 以下に本発明の実施形態を詳しく説明する。ただし、本発明は、ここで取り挙げた実施形態に限定されるものではなく、その発明の技術的思想を逸脱しない範囲で適宜組み合わせや改良が可能である。本発明の被覆部材は、各種機械部品、金型、工具に適用することができる。好ましくは、腐食環境に曝され、高い耐腐食性が求められる射出成形用金型や、溶湯の接触により溶損が発生しやすいダイカスト用金型に適用する。

[0012] まず本発明の実施形態の被覆部材について説明する。本実施形態の被覆部材は、部材の基材表面に硬質皮膜を有し、前記硬質皮膜は、CrまたはCrMの窒化物、炭窒化物、酸窒化物、酸炭窒化物（Mは周期表の4族金属、5族金属、6族金属、Al、Si、Bから選択される1種または2種以上）から選択されるA層と、A層よりも外表面側に形成され、Cr、TiまたはWを含む金属層と、金属層よりも外表面側に形成され、CrまたはCrMの窒化物、炭窒化物、酸窒化物、酸炭窒化物（Mは周期表の4族金属、5族金属、6族金属、Al、Si、Bから選択される1種または2種以上）から選択されるB層と、を備え、前記金属層の外表面側は、歪みが導入されている。

[0013] 本実施形態の被覆部材において、基材との密着性をより向上させるために、A層はCrまたはCrMの窒化物、炭窒化物、酸窒化物、酸炭窒化物（Mは周期表の4族金属、5族金属、6族金属、Al、Si、Bから選択される1種または2種以上）から選択される。このA層におけるCrは、A層に含まれる金属成分の合計を100原子%とした場合、25原子%以上含有されていることが好ましく、更にA層は窒化物からなることが好ましい。またMは、より組織を微細にして耐摩耗性を向上させる効果があるAl、Si、Bから選択することが好ましい。このMの含有量は、A層に含まれる金属成分の合計を100原子%とした場合、5原子%以上含有されていることが好ましい。

[0014] 本実施形態におけるA層は、厚さを4～20 μ mに調整することが好まし

い。これにより、皮膜表面側から腐食が進行した際に、腐食が基板に到達するまでの経路を長くすることができるため、より長寿命な部材を得ることができる。また、仮に皮膜内に存在するドロップレットにより、皮膜中に1~2 μm の欠陥が発生した場合、このような粗大な欠陥が厚さ方向に連続して重なると、貫通欠陥の要因になる可能性がある。そのため膜厚の下限を4 μm 以上とし、A層をある程度厚く形成することによって、ドロップレットが皮膜の厚さ方向に連続して重なることを抑制することができる。A層が厚すぎると全体の膜厚が厚くなりすぎることによって、所望の特性を得ることが出来ない可能性があり、A層が薄すぎると、皮膜による耐食性向上効果が得られ難い傾向にある。より好ましいA層の厚さの下限は5 μm であり、さらに好ましいA層の厚さの下限は6 μm である。より好ましいA層の厚さの上限は15 μm と設定することができる。

[0015] 本実施形態の被覆部材は、A層の上（外表面側）に金属層が形成されている。ここで本実施形態における金属層とは、金属元素が70 at%以上含まれている層を示し、一部非金属元素等が含まれていても良い。なお金属層に非金属元素として窒素を含む場合、金属層の窒素含有量は、A層の窒素含有量の70 at%以上少なくなっていればよい。好ましくは金属元素が80 at%以上であり、より好ましくは金属元素が90 at%以上である。そして、その金属元素として、Cr、Ti、またはWの少なくとも一種を含む。Cr、Ti、またはW以外の元素として、周期表の4族金属、5族金属、6族金属、Al、Si、Bから選択される1種または2種以上の元素を含んでもよい。好ましくは、後述する金属イオンボンバードに適しているCr、Tiから選択する。より好ましくは、耐食性に優れるCrを選択する。Crを選択した場合は、A層に用いたCrターゲットを継続して使用することができるため、生産性にも優れる。本実施形態の被覆部材はA層と面間隔が異なる金属層を備えることにより、原子的にA層と後述するB層との連続性を遮断することができる。成膜中に生成された孔食や粒界腐食の基点となる欠陥組織（ドロップレットにより生じる隙間や、粒界の三重点などの大きな粒界を

含んだ組織)が形成された場合、その上に積層される皮膜も同様の組織形態となるように成長する傾向にある。本実施形態では、A層に欠陥組織が生じた場合も、金属層により、その欠陥組織の連続性がB層に生じることを遮断することができるため、硬質皮膜の表面から基材まで到達する貫通欠陥の発生を抑制することが可能である。この金属層の厚さは、上述した腐食抑制効果をより確実に発揮させるために、0.1~3.0 μm に設定することが好ましい。より好ましい金属層厚さの下限は0.2 μm であり、より好ましい金属層厚さの上限は2.0 μm である。

[0016] 本実施形態の被覆部材のA層と金属層との界面において、界面をまたぐ長径1 μm 以上のドロップレットが膜厚に直交する方向の長さで、50 μm あたり1個以下(0を含む)であることが好ましい。この特徴を有する本実施形態の被覆部材は、孔食の起点となりやすい粗大なドロップレットが界面に存在しないため、孔食の発生をさらに抑制することが可能である。このような界面をまたぐドロップレットが少ない硬質皮膜を得るためには、後述する本実施形態の製造方法に記載されているような、被覆後のA層表面を平滑化する研磨工程を導入すればよい。この研磨工程により、界面をまたぐような粗大なドロップレットを除去することが可能である。

[0017] 本実施形態の金属層の表層側(後述するB層が被覆される側であって、外表面側ともいう)には、歪みが導入されている。この歪みが導入されている領域(以下、歪み領域とも記載する)を有することが、本発明の重要な特徴の一つである。本実施形態の被覆部材は、歪みの導入により金属層の結晶組織が微細化した歪み領域を有するため、金属層における下層からの欠陥組織の成長を遮断する効果を大幅に向上させることで、皮膜の耐食性をさらに高めることができる。特に本実施形態ではセラミック層よりも可塑性である金属層を適用しているため、歪みが入りやすく、歪み領域を容易に形成することが可能である。この歪み領域は、厚さが1~10 nm程度形成されていれば、十分に上記の腐食遮断効果を発揮することが可能である。また本実施形態では、後述するように、被覆後の金属層表面にイオンボンバード処理を行

うことで、歪みを導入することができる。この歪み領域は光学顕微鏡や走査型電子顕微鏡（SEM）で確認することが困難であるため、本実施形態では透過型電子顕微鏡（TEM）の明視野像から歪み領域を観察した。図1、図2に本実施形態の被覆部材の断面図を示す。図1、図2に示すように、金属層1とB層2との間に観察される暗色部分が歪み領域3である。なおTEMの他に、レーザーラマン分光法やX線回折法を用いることでも、本実施形態の被覆部材における歪み領域を観察することが可能である。

[0018] 本実施形態の被覆部材は金属層の上側に、CrまたはCrMの窒化物、炭窒化物、酸窒化物、酸炭窒化物（Mは周期表の4族金属、5族金属、6族金属、Al、Si、Bから選択される1種または2種以上）から選択されるB層を有する。B層は目的に応じて単層構造でも良いし、上述した成分の範囲内で異なる成分の二層以上の複層構造（交互積層構造を含む）としてもよい。例えばより硬さを向上させたり、クラックの進行を抑制してより耐久性を向上させたいときは、交互積層構造とすることが好ましい。単層構造の場合はA層と同様にB層に含まれる金属成分の合計を100原子%とした場合、Crが25原子%以上含有されている窒化物（Cr系窒化物）を選択することがより好ましい。交互積層構造を選択する場合は、Cr系窒化物を含む交互積層皮膜を適用することで、腐食経路を膜成長方向から膜成長方向と直行する方向へ促すというより優れた効果を得られやすくなるため、好ましい。B層の厚さは4~20 μm に設定することが好ましい。より好ましいB層の厚さの下限は5 μm 、さらに好ましいB層の厚さは6 μm 、より好ましいB層の厚さの上限は15 μm と設定することができる。B層がb1層とb2層とを交互に多層積層する交互積層構造である場合、b1層、b2層の個々の厚さは、5nm以上100nm以下であることが好ましい。また、B層がb1層とb2層とを交互に多層積層する交互積層構造である場合、交互積層構造の上に交互積層した2層の個々の膜厚よりも厚い、CrまたはCrMの窒化物、炭窒化物、酸窒化物、酸炭窒化物（Mは周期表の4族金属、5族金属、6族金属、Al、Si、Bから選択される1種または2種以上）から選択

される上部層を被覆してもよい。尚、この上部層を設ける場合は、交互積層構造と上部層とを合わせてB層とする。

[0019] さらに本実施形態の被覆部材では、B層の上にさらにCr、Ti、またはWを含む第二金属層を有してもよい。このときの第二金属層は、A層とB層との間に形成されている金属層と同様の金属原子から構成されていてもよく、異なる金属原子から構成されていてもよい。この第二金属層を有することで、表面欠陥遮断効果に加え、軟質な金属層により相手材との初期なじみ性を向上させる効果を発揮することが期待できる。第二金属層の厚さは、0.1～3.0 μm と設定することが好ましい。また、この第二金属層は、同一炉内で処理することが可能であり、作業効率を高めることができるため、A層とB層との間に形成されている金属層と同じ金属原子から構成されていることが好ましい。

[0020] 続いて、本実施形態の製造方法について説明する。

(第一被覆工程)

本実施形態の製造方法では、まず基材にCrまたはCrMの窒化物、炭窒化物、酸窒化物、酸炭窒化物(Mは周期表の4族金属、5族金属、6族金属、Al、Si、Bから選択される1種または2種以上)から選択されるA層を被覆する。耐食性に優れるCr系の窒化物皮膜を選択することが好ましい。A層の被覆手段は、皮膜密着性を高めることができるアークイオンプレーティング法やスパッタリング法、ホローカソード法などの物理蒸着法を適用することができる。本実施形態では、アークイオンプレーティング法を適用している。被覆時のバイアス電圧は-150～-40Vで実施することが好ましい。より好ましいバイアス電圧の下限は-120Vであり、より好ましいバイアス電圧の上限は-60Vである。またアーク電流は60～150Aが好ましい。より好ましいアーク電流の下限は80Aであり、より好ましいアーク電流の上限は100Aである。

[0021] (研磨工程)

本実施形態では第一被覆工程後、A層の表面を研磨する研磨工程を導入し

てもよい。これによりA層の表面における粗大なドロップレットやパーティクルを除去することができるため、表面凹凸に起因する孔食の発生を抑制し、皮膜全体の耐食性を向上させることが可能である。この研磨手段には、ダイヤモンドペースト等の研磨材を保持した研磨布、ショットブラスト、イオンエッチング処理等を適用することができる。好ましくは、後述する成膜装置と同一炉内で処理可能である、イオンエッチング処理を適用する。研磨工程にイオンエッチング処理を適用した場合、好ましい条件は、Arガスをチャンバー内でイオン化させ、 $-600\sim-200\text{V}$ のバイアス電圧を以てイオンエッチングを行う。より好ましいバイアス電圧の下限は -450V であり、より好ましいバイアス電圧の上限は -300V である。なお本実施形態では、イオン（またはラジカル）を基材や皮膜に衝突させて表面を削り、洗浄や平滑化を行う工程を「イオンエッチング」、イオンを金属層に衝突させて金属層表面に歪みを付与する工程を「イオンボンバード」として区別する。

[0022] （金属層被覆工程）

続いて、A層上に、欠陥組織の成長を遮断する効果を有するCr、Ti、またはWを含む金属層を被覆する。この金属層の被覆方法についても、既存の物理蒸着法を適用することができるが、同一炉内で成膜して作業効率を高めることができるため、A層で用いた成膜方法を適用することが好ましい。この金属層は、バイアス電圧を $-110\text{V}\sim-60\text{V}$ の範囲に設定して被覆することが好ましい。より好ましいバイアス電圧の下限は、 -100V である。上述したバイアス電圧の範囲内に調整することで、金属層の密着性が向上すると共に金属層の組織が緻密化するといった利点がある。この第一被覆工程においては、Arを微量流しながら成膜することが好ましい。このとき、放電を安定させるためArガス圧力は $1\sim 2\text{Pa}$ に設定することができる。より好ましい下限は 1.5Pa であり、より好ましい上限は 1.8Pa である。

[0023] （金属層改質工程）

本実施形態の製造方法では、金属層を被覆後に、金属層の表層に歪みを導

入する金属層改質工程を備える。この金属層改質工程により、B層からの孔食の進行を抑制し、長期間にわたって耐食性を維持することを可能とする歪み領域を、金属層の表層に形成することができる。この歪み領域を形成させるためには、金属イオンやA rイオンによるボンバードを実施することが好ましい。より好ましくは金属イオンボンバードを実施する。これはA rイオンに比べて金属イオンの方が質量が大きいいため、表面に衝突した際に効率的に歪みを付与できる傾向にあるからである。また、金属イオンボンバード中は表面温度がガスボンバードよりも上昇しやすく、結果的に冷却された際の熱ひずみによる歪み領域形成が容易となる傾向にある。ここで本実施形態において金属イオンボンバードを適用する場合、金属イオンは金属層被覆工程で使用した金属を含むことが好ましい。これにより、炉から部材を取りださず、バイアス電圧を変更するだけで歪み領域を形成させることができるため、生産性に優れる。この金属イオンボンバードを行う際、バイアス電圧は -120V 以下に調整することが好ましい。下限は特に規定しないが、より安定して所望の膜厚の金属層を得るために、 -800V 以上に調整することが好ましい。より好ましいバイアス電圧は、 $-250\text{V}\sim-150\text{V}$ である。このバイアス電圧に調整することで、上述した歪み領域を安定して形成させることが可能である。またイオンボンバード時間は、金属イオンを適用する場合は $5\sim30\text{min}$ 、A rイオンを適用する場合は $5\sim20\text{min}$ と設定することができる。なおA rイオンボンバードを行う際、バイアス電圧は金属層が削れず、歪みが入る値に適宜調整すればよい。

[0024] (第二被覆工程)

本実施形態の製造方法は、金属層改質工程を施した金属層の上に、CrまたはCrMの窒化物、炭窒化物、酸窒化物、酸炭窒化物(Mは周期表の4族金属、5族金属、6族金属、Al、Si、Bから選択される1種または2種以上)から選択されるB層を被覆する第二被覆工程を備える。被覆手段や被覆条件は第一被覆工程と同様の条件を適用することが可能であるが、所望する用途によって単層膜、成分の異なる二層以上の複層膜(交互積層膜も含む

)を適宜選択して被覆することができる。例えばCrNとAlCrSiNとの交互積層膜を被覆する場合は、CrターゲットとAlCrSiターゲットを同時放電させるといった製造方法で作製することができる。

[0025] 本実施形態の製造方法は、被覆したB層の上にさらにCr、Ti、またはWを含む金属層を被覆する、第二金属層被覆工程を実施することもできる。この第二金属層の被覆条件は、前述したA層上に形成される金属層と同条件に設定してもよい。

実施例

[0026] まず基材（YPT42（日立金属株式会社製））を準備した。被覆装置はアークイオンプレーティング装置を用い、A層成膜兼金属イオンボンバード用ターゲットとしてCrおよびTiWを、B層成膜用ターゲットとしてAlCrSi、CrSi、AlCrを準備した。基材にA層を被覆する前に、基材の表面を平均粗さRa0.05 μ m、Rz0.1 μ mに研磨し、脱脂洗浄して、基材ホルダーに固定した。そして、チャンバーに設置された加熱用ヒーターにより、基材を500 $^{\circ}$ C付近に加熱し、50分間保持した。次に、Arガスを導入し、基材には-200Vのバイアス電圧を印加して、20分間のプラズマクリーニング処理（Arイオンエッチング）を行った。続いて、基材に印加するバイアス電圧を-800Vに変更して、約20分間Crイオンボンバードを行った。

[0027] 続いて成膜条件やイオンエッチング条件等を調整し、本発明例と比較例の試料を作製した。

（実施例1）

<試料No. 1>

基材温度500 $^{\circ}$ C、反応ガス圧力4.0Paの条件で、バイアス電圧を-60Vに設定してA層であるCrNを約6 μ m被覆（第一被覆工程）後、バイアス電圧-300VでArエッチングを行い、バイアス電圧を-100Vに設定して金属層であるCrを1 μ m被覆した（金属層被覆工程）。その後バイアス電圧を-120Vに変更し、金属層の表面にCrイオンによる金属

イオンボンバードを約10分間行い、歪み領域を形成した（金属層改質工程）。続いてバイアス電圧 -80V の条件でB層となる AlCrSiN/CrN 交互積層膜（各層の厚さ： $20\sim 30\text{nm}$ ）を約 $6\mu\text{m}$ 被覆し（第二被覆工程）、B層の上部層として CrN を $3\mu\text{m}$ 被覆した。

<試料No. 2>

第一被覆工程から金属層改質工程まで試料No. 1と同じ条件で行った。続いてバイアス電圧を -80V の条件でB層となる AlCrSiN/CrN 交互積層膜（各層の厚さ： $20\sim 30\text{nm}$ ）を約 $3\mu\text{m}$ 被覆し、上部層として CrN を $3\mu\text{m}$ 被覆した。

<試料No. 3>

第一被覆工程から金属層被覆工程まで試料No. 1と同じ条件で行った。その後バイアス電圧を -200V に変更し、金属層の表面にバイアス電圧 -200V の条件で Ar ガスによるイオンボンバードを行い、歪み領域を形成した。続いて、バイアス電圧 -80V の条件でB層となる AlCrSiN/CrN 交互積層膜（各層の厚さ： $20\sim 30\text{nm}$ ）を約 $3\mu\text{m}$ 被覆し、上部層として CrN を $3\mu\text{m}$ 被覆した。

<試料No. 4>

A層は試料No. 1と同じ条件で被覆した。A層被覆後に一旦炉から試料を取り出し、ヤマシタワークス社製エアロラップ装置AERO LAPPY T-300（エアロラップは、株式会社ヤマシタワークスの登録商標）を用いて試料表面を5分程度研磨し、A層表面の算術平均粗さ $R_a=0.01\mu\text{m}$ ，最大高さ $R_z=2.00\mu\text{m}$ 以下となるように調整した。続いて試料を炉に戻し、試料No. 1と同じ条件で金属層を被覆した後、金属層の表面にバイアス電圧 -200V の条件で Ar ガスによるイオンボンバードを行い、歪み領域を形成した。続いてバイアス電圧 -80V の条件でB層となる AlCrSiN/CrN 交互積層膜（各層の厚さ： $20\sim 30\text{nm}$ ）を約 $3\mu\text{m}$ 被覆し、上部層として CrN を $3\mu\text{m}$ 被覆した。

<試料No. 5>

A層であるCrNを約4 μ m被覆した後、バイアス電圧-300VでArエッチングを行った。その後の金属層被覆工程以降は、試料No. 2と同じ条件に設定した。

<試料No. 6>

第一工程は試料No. 1と同じ条件で行った。その後、バイアス電圧-300VでArエッチングを行い、バイアス電圧を-100Vに設定して金属層であるTiWを1 μ m被覆した（金属層被覆工程）。その後バイアス電圧を-120Vに変更し、金属層の表面にTiイオンとWイオンによる金属イオン bombardment を約10分間行い、歪み領域を形成した（金属層改質工程）。続いてバイアス電圧-80Vの条件でB層となるAlCrSiN/CrN交互積層膜（各層の厚さ：20~30nm）を約6 μ m被覆し（第二被覆工程）、B層の上部層としてCrNを3 μ m被覆した。その後の金属層被覆工程以降は、試料No. 2と同じ条件に設定した。

<試料No. 7>

基材温度500 $^{\circ}$ C、反応ガス圧力4.0Paの条件で、バイアス電圧を-80Vに設定してA層であるAlCrNを約6 μ m被覆（第一被覆工程）後、バイアス電圧-300VでArエッチングを行い、バイアス電圧を-100Vに設定して金属層であるCrを1 μ m被覆した（金属層被覆工程）。その後バイアス電圧を-120Vに変更し、金属層の表面にCrイオンによる金属イオン bombardment を約10分間行い、歪み領域を形成した（金属層改質工程）。続いてバイアス電圧-100Vの条件でB層となるCrSiBN/AlCrN交互積層膜（各層の厚さ：20~30nm）を約6 μ m被覆し（第二被覆工程）、B層の上部層としてCrSiBNを3 μ m被覆した。その後の金属層被覆工程以降は、試料No. 2と同じ条件に設定した。

<試料No. 11>

A層は試料No. 1と同じ条件で被覆した。その後、金属層被覆工程時および金属層改質工程時のバイアス電圧を、試料No. 1の条件よりも高く設定し、歪み領域が形成されないように調整して試料を作製した。その他は、

試料N o. 2と同じ条件に設定した。

<試料N o. 12>

A層は試料N o. 1と同じ条件で被覆した。その後、金属層被覆工程時のバイアス電圧も試料N o. 1と同様の値とし、金属層改質工程時のバイアス電圧を、試料N o. 1の条件よりも高く設定し、歪み領域が形成されないように調整して試料を作製した。その他は、試料N o. 2と同じ条件に設定した。

<試料N o. 13>

A層を試料N o. 1と同じ条件で被覆した。その後、バイアス電圧-300VでArエッチングを行った。その後、金属層被覆工程および金属層改質工程を行わず、A層の上に試料N o. 2と同じ条件でB層を被覆し、上部層としてCrNを3 μ m被覆した。

[0028] 作製した試料に対して、耐食性評価試験を行った。実際の射出成形中に発生するハロゲンガス、硫化ガスなどの腐食ガスを模擬して、試料を10%硫酸水溶液中に10時間浸漬する試験を実施した。前記水溶液の温度は50℃とし、JIS-G-0591-2007に従って、試験片の被覆された面以外はマスキングし、浸漬後に表面に現れる孔食の観察を行った。試験面(ϕ 18mm)における孔食の状態は、ニコン製実体顕微鏡による実体顕微鏡写真(倍率: \times 10)にて評価した。耐食性の評価は、実体顕微鏡写真において、0.2mm以上、0.8mm未満のサイズの孔食が存在する場合を Δ 、0.2mm未満のシミ状の腐食が存在する場合を \circ 、孔食やシミ状の腐食が生じていない場合を \odot とした。それぞれのサイズの孔食数を測定した。評価結果を表1に示す。

[0029]

[表1]

試料 No.	A層組成	A層膜厚 (μm)	研磨工程	金属層組成	金属層被覆工程時のバイアス電圧(V)	金属層改質工程	金属層改質工程時のバイアス電圧(V)	B層組成	B層膜厚 (μm)	上部層組成	上部層膜厚 (μm)	試験結果
1	CrN	6	Arエッチング	Cr	-100	Crボンバード	-120	AlCrSiN /CrN	6	CrN	3	◎
2		6	Arエッチング	Cr	-100	Crボンバード	-120		◎			
3		6	Arエッチング	Cr	-100	Arボンバード	-200		○			
4		6	エアロラップ	Cr	-100	Arボンバード	-200		○			
5		4	Arエッチング	Cr	-100	Crボンバード	-120		○			
6		6	Arエッチング	TiW	-100	Ti, Wボンバード	-120		◎			
7	AlCrN	6	Arエッチング	Cr	-100	Crボンバード	-120	CrSiBN /AlCrN	6	CrSiBN	◎	
11	CrN	6	Arエッチング	Cr	-40	Crボンバード	-60	AlCrSiN /CrN	3	CrN	△	△
12		6	Arエッチング	Cr	-100	Crボンバード	-60		△			
13		6	Arエッチング	無し	無し	無し	無し		△			

[0030] 表1の結果に示すように、本発明例である試料No. 1～7は、0.2mm以上の大きな孔食が発見されず、良好な値を示した。特に試料No. 1、2、6、7はシミ状の腐食も観察されず、本発明例3～5の試料より良好な耐食性を示すことが確認できた。例として図3に試料No. 1の耐食試験30h経過時の試料表面写真を示す。試料No. 2は40h経過時にわずかな腐食が観察されたが、試料No. 1は50h経過時でも腐食は観察されず、非常に良好な耐食性を示すことが確認できた。また図では示していないが、試料No. 6や試料No. 7についても試料No. 1と同様、50h経過しても腐食は観察されなかったことを確認した。対して比較例である試料No. 11、No. 13の試料は、いずれも試験開始から10h程度で比較的大きな孔食が発生していることを確認した。例として図4に、比較例である試料No. 13の耐食試験10h経過時の試料表面写真を示す。図4より、No. 13に孔食4が発生していることが確認できる。また試料No. 12においては、試験開始から10h経過時に試料表面にシミ状の腐食が観察され、20h経過時に孔食が発生していた。この結果より、本発明例は歪み領域の形成により耐食性が向上したと判断した。

続いて、良好な結果を示した試料No. 1を膜厚方向に切断し、断面をJ E O L製TEM（測定条件：加速電圧 200kV）で確認した。その結果を図1および図2に示す。図1は金属層とB層との境界付近を表した試料断面のTEM写真であり、図2は歪み領域を確認するために、図1のA領域を拡大したTEM写真である。図1および図2に示すように、本発明例である試料No. 1の金属層上面側（B層側）には、金属層であるCr層1とB層であるAlCrSiN/CrN多層膜2との間に、暗色の歪み領域が形成されていることが確認できた。

[0031]（実施例2）

続いて、耐溶損性の評価を行った。基材にはDAC（日立金属株式会社製、硬さ：45HRC程度）を準備した。被覆装置はアークイオンプレーティング装置を用い、成膜兼金属イオンボンバード用ターゲットとしてCrを、

硬質成分用ターゲットとしてAlCrSiを準備した。基材にA層を被覆する前に、基材の表面を平均粗さRa0.05 μ m、Rz0.1 μ mに研磨し、脱脂洗浄して、基材ホルダーに固定した。そして、チャンバーに設置された加熱用ヒーターにより、基材を500 $^{\circ}$ C付近に加熱し、50分間保持した。次に、Arガスを導入し、基材には-200Vのバイアス電圧を印加して、20分間のプラズマクリーニング処理（Arイオンエッチング）を行った。続いて、基材に印加するバイアス電圧を-800Vに変更して、約20分間Crボンバードを行った。

[0032] 続いて成膜条件やイオンエッチング条件等を調整し、本発明例と比較例の試料を作製した。

<試料No. 8>

基材温度500 $^{\circ}$ C、反応ガス圧力4.0Paの条件で、A層であるCrNを約6 μ m被覆（第一被覆工程）後、バイアス電圧-300VでArエッチングを行い、バイアス電圧を-100Vに設定して金属層であるCrを1 μ m被覆した（金属層被覆工程）。その後バイアス電圧を-120Vに変更し、金属層の表面にCrイオンによる金属イオンボンバードを約10分間行い、歪み領域を形成した（金属層改質工程）。続いてバイアス電圧-80Vの条件でB層となるAlCrSiN/CrN交互積層膜（各層の厚さ：20~30nm）を約6 μ m被覆し（第二被覆工程）、B層の上部層としてCrNを3 μ m被覆し、本発明である試料No. 8を作製した。

<試料No. 14>

基材温度500 $^{\circ}$ C、反応ガス圧力4.0Paの条件で、バイアス電圧を-50VでCrNを約3 μ m被覆後、バイアス電圧-80Vの条件でAlCrSiN/CrN交互積層膜（各層の厚さ：20~30nm）を約4 μ m被覆し、さらにその上部層としてCrNを3 μ m被覆し、比較例である試料No. 14を作製した。

<試料No. 15>

基材温度500 $^{\circ}$ C、反応ガス圧力4.0Paの条件で、バイアス電圧を-

80Vの条件でAlCrSiN膜を約3 μ m被覆し、比較例である試料No. 15を作製した。

[0033] 作製した上記の試料No. 8、No. 14、No. 15について、耐溶損性評価試験を行った。アルミニウムの700℃の溶湯中に、本発明例および比較例を30時間浸漬させ、光学顕微鏡により溶損の有無を確認した。また、試験前後の質量を測定して、溶損率(%)を確認した。本発明例と比較例との溶損試験結果を図5～図10に示す。

図5および図6に示すように、本発明例の試料No. 8は30時間経過したあとも溶損が確認されず、溶損率は0.0%と非常に良好な結果を示した。対して比較例の試料No. 14は図7および図8に示すように試料に溶損が発生した。その溶損率は1.3%であり、試料No. 8よりも低い溶損性を示すことが確認できた。さらに比較例の試料No. 15に関しては、試験開始から6時間の時点で、図9および図10に示すような大きい溶損が発生したため、試験を中止した。このときの溶損率は23%であった。No. 15の溶損進行が速い理由としては、膜厚が薄く、被膜の構造も単層であったため、貫通欠陥が発生しやすかったことが原因と考えられる。

符号の説明

- [0034] 1 金属層
2 B層
3 歪み領域
4 孔食

請求の範囲

- [請求項1] 基材の表面に硬質皮膜を有する被覆部材であって、
前記硬質皮膜は、CrまたはCrMの窒化物、炭窒化物、酸窒化物、酸炭窒化物（Mは周期表の4族金属、5族金属、6族金属、Al、Si、Bから選択される1種または2種以上）から選択されるA層と、
前記A層よりも外表面側に形成され、Cr、Ti、またはWを含む金属層と、
前記金属層よりも外表面側に形成され、CrまたはCrMの窒化物、炭窒化物、酸窒化物、酸炭窒化物（Mは周期表の4族金属、5族金属、6族金属、Al、Si、Bから選択される1種または2種以上）から選択されるB層と、を備え、
前記金属層の外表面側は、歪みが導入されていることを特徴とする、被覆部材。
- [請求項2] 前記B層よりも外表面側に、Cr、Ti、またはWを含む第二金属層を備えることを特徴とする、請求項1に記載の被覆部材。
- [請求項3] 前記A層およびB層の少なくとも一方の厚さが4～20 μm であることを特徴とする、請求項1または2に記載の被覆部材。
- [請求項4] 前記A層およびB層の少なくとも一方の厚さが6 μm 以上であることを特徴とする、請求項3に記載の被覆部材。
- [請求項5] 基材の表面に硬質皮膜を有する被覆部材の製造方法であって、
基材にCrまたはCrMの窒化物、炭窒化物、酸窒化物、酸炭窒化物（Mは周期表の4族金属、5族金属、6族金属、Al、Si、Bから選択される1種または2種以上）から選択されるA層を被覆する第一被覆工程と、
前記A層を被覆した後に、Cr、Ti、またはWを含む金属層を被覆する金属層被覆工程と、
前記金属層を被覆した後に、前記金属層の表層に歪みを導入する、

金属層改質工程と、

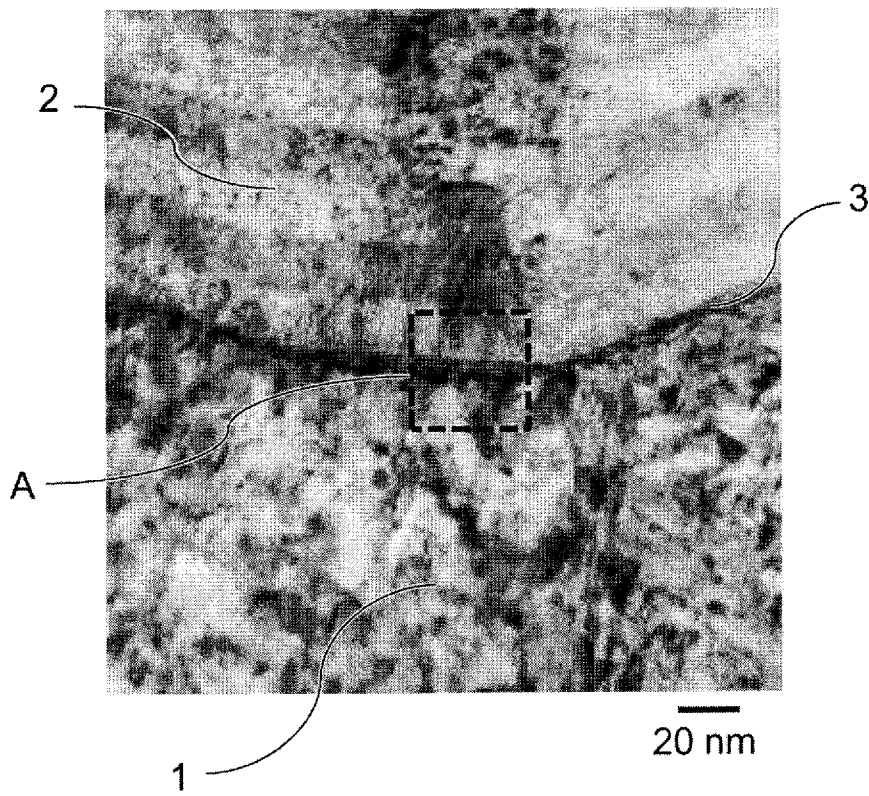
前記金属層改質工程後に、CrまたはCrMの窒化物、炭窒化物、酸窒化物、酸炭窒化物（Mは周期表の4族金属、5族金属、6族金属、Al、Si、Bから選択される1種または2種以上）から選択される層を被覆する第二被覆工程と、を備えることを特徴とする、被覆部材の製造方法。

[請求項6] 前記金属層改質工程は、CrイオンまたはTiイオンを含む金属イオンボンバードであることを特徴とする、請求項5に記載の被覆部材の製造方法。

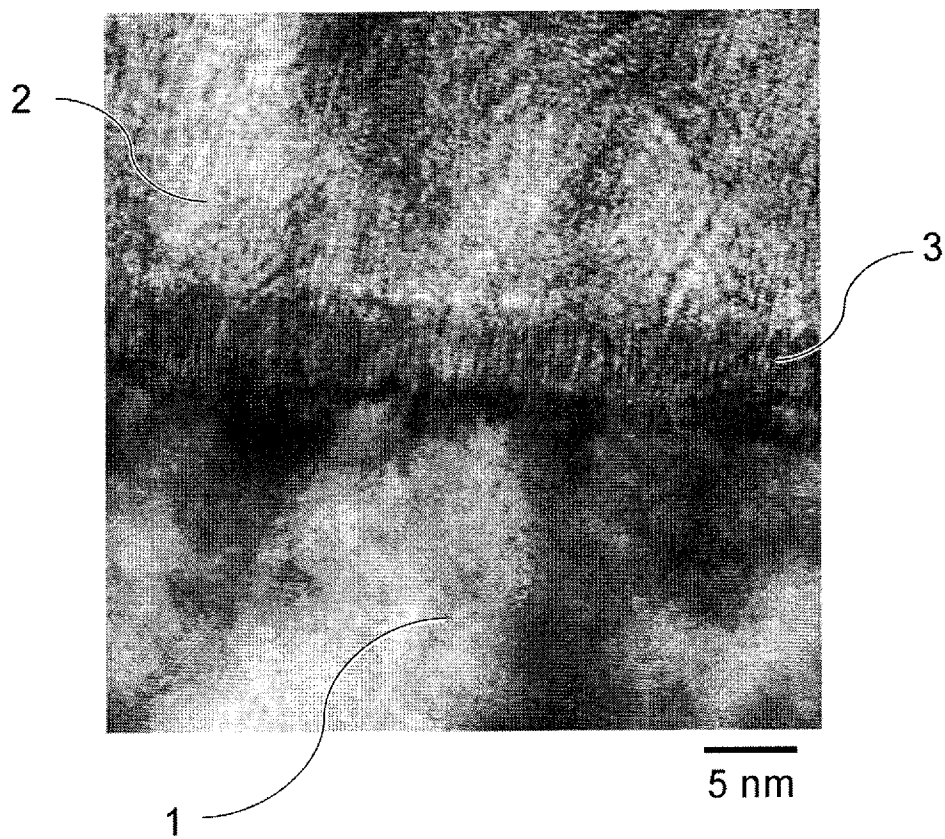
[請求項7] 前記第一被覆工程と金属層被覆工程との間に、A層の表面を研磨する研磨工程を行うことを特徴とする、請求項5または6に記載の被覆部材の製造方法。

[請求項8] 前記第二被覆工程の後に、Cr、TiまたはWを含む第二金属層を被覆する第二金属層被覆工程を備えることを特徴とする、請求項5乃至7のいずれかに記載の被覆部材の製造方法。

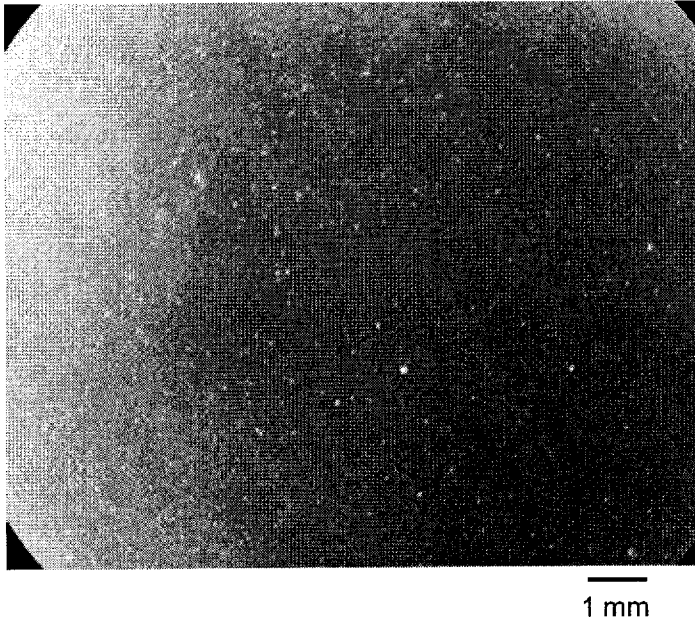
[図1]



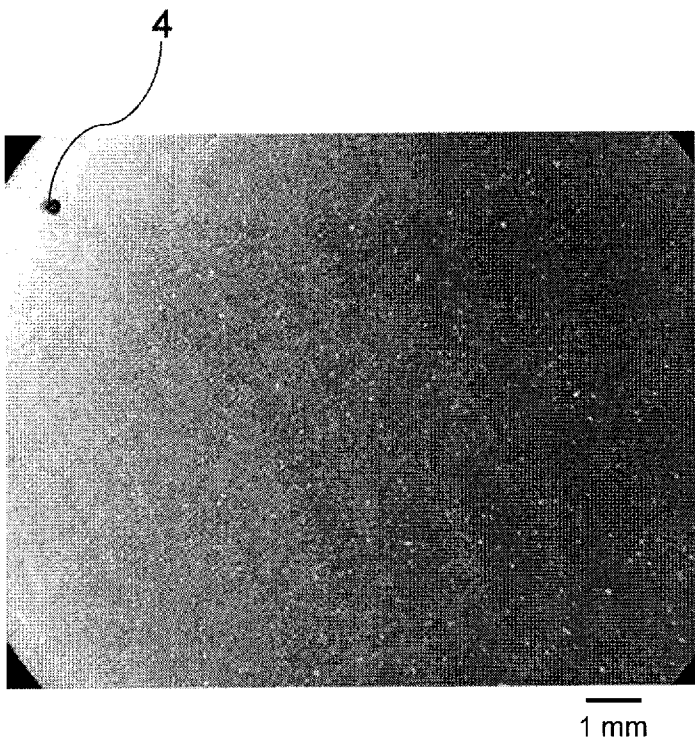
[図2]



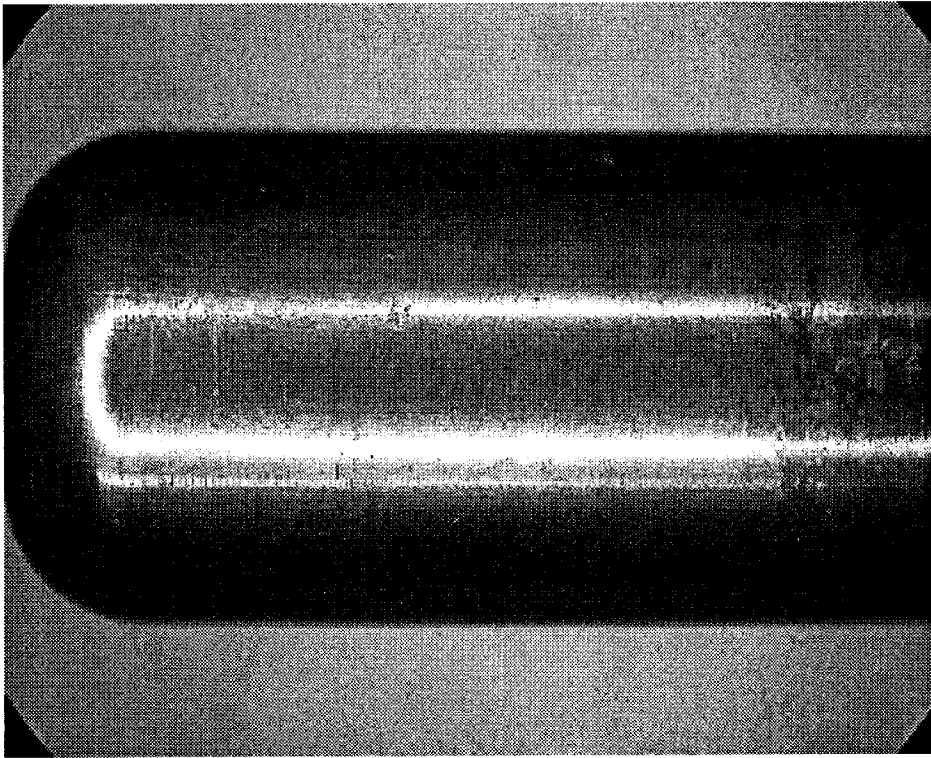
[図3]



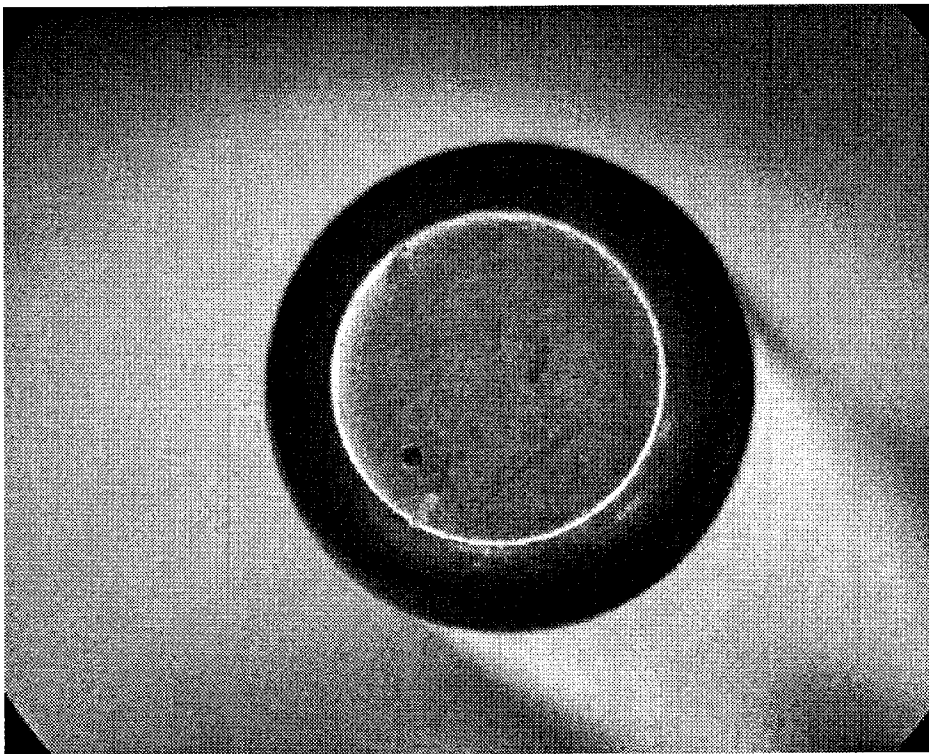
[図4]



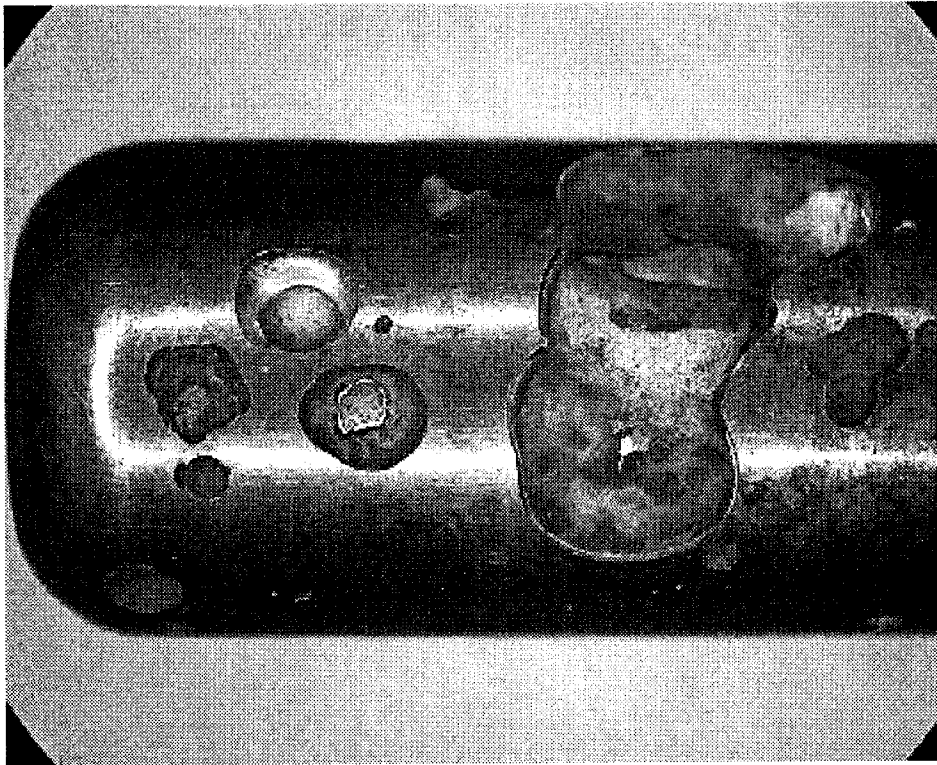
[図5]



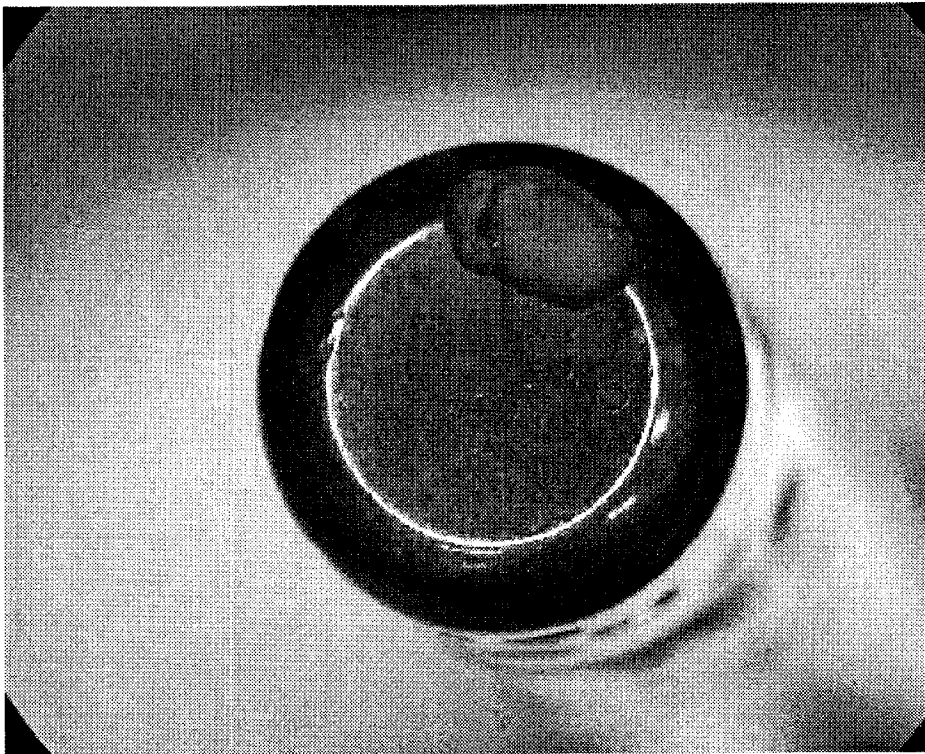
[図6]



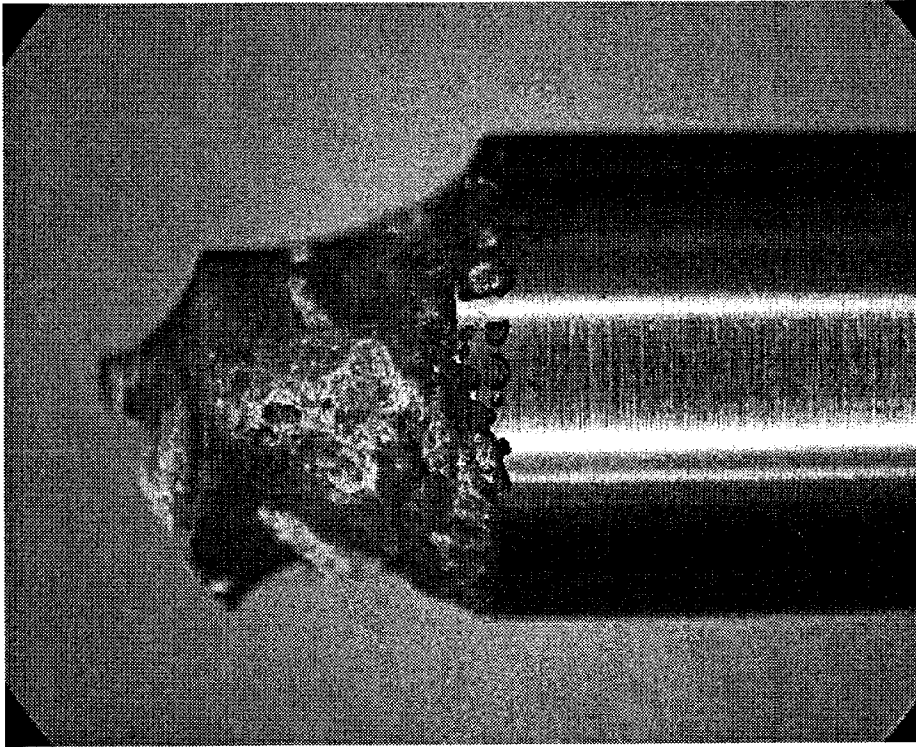
[図7]



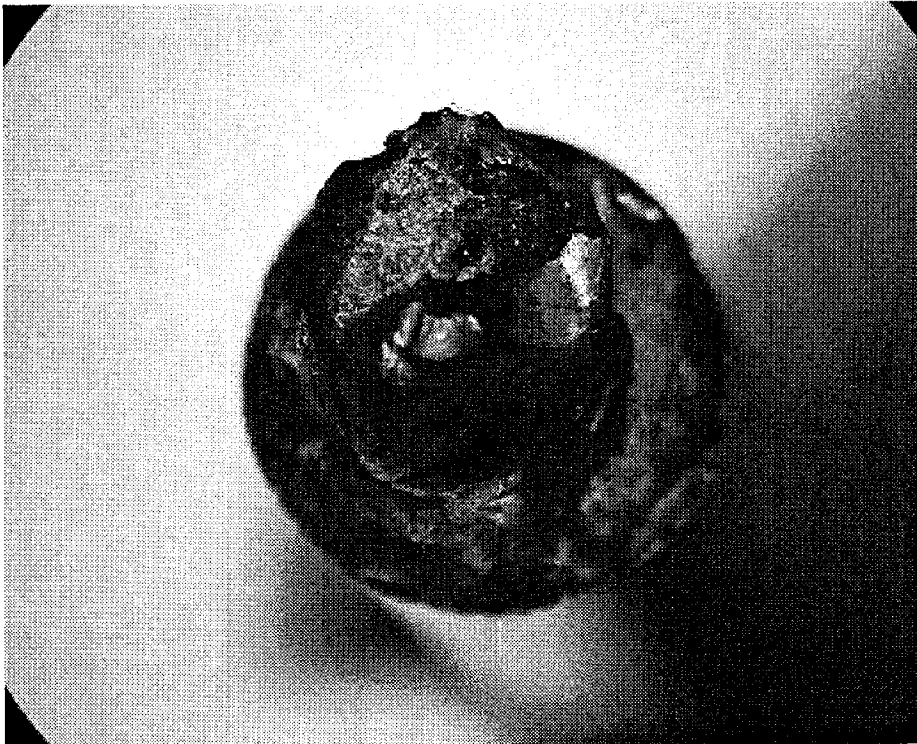
[図8]



[図9]



[図10]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/005573

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 Int.Cl. C23C14/06(2006.01) i, B23B27/14(2006.01) i, B29C33/38(2006.01) i,
 C23C14/14(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)
 Int.Cl. C23C14/06, B23B27/14, B29C33/38, C23C14/14

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2019
Registered utility model specifications of Japan	1996-2019
Published registered utility model applications of Japan	1994-2019

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
 JSTPlus/JST7580/JSTChina (JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2009/119269 A1 (HITACHI METALS, LTD.) 01 October 2009, entire text (Family: none)	1-8
A	JP 2000-256878 A (SUMITOMO METAL MINING CO., LTD.) 19 September 2000, entire text (Family: none)	1-8

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

* Special categories of cited documents:	"I" 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 12 March 2019 (12.03.2019)	Date of mailing of the international search report 07 May 2019 (07.05.2019)
---	--

Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.
--	---

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C23C14/06(2006.01)i, B23B27/14(2006.01)i, B29C33/38(2006.01)i, C23C14/14(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C23C14/06, B23B27/14, B29C33/38, C23C14/14

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

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2019年
日本国実用新案登録公報	1996-2019年
日本国登録実用新案公報	1994-2019年

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)

JSTPlus/JST7580/JSTChina (JDreamIII)

C. 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	WO 2009/119269 A1 (日立金属株式会社) 2009.10.01, 全文 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 2000-256878 A (住友金属鉱山株式会社) 2000.09.19, 全文 (ファミリーなし)	1-8

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- | | |
|--|---|
| 「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 | 「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 |
| 「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 | 「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 |
| 「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) | 「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 |
| 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 | 「&」 同一パテントファミリー文献 |
| 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願 | |

国際調査を完了した日

12.03.2019

国際調査報告の発送日

07.05.2019

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
郵便番号 100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

岡田 隆介

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

4G

3442