

(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
2017年3月9日(09.03.2017)



(10) 国際公開番号
WO 2017/038435 A1

- (51) 国際特許分類:
C23C 14/06 (2006.01) B23B 27/14 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/073765
- (22) 国際出願日: 2016年8月12日(12.08.2016)
- (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 2015-168794 2015年8月28日(28.08.2015) JP
- (71) 出願人: 株式会社神戸製鋼所(KABUSHIKI KAISHA KOBE SEIKO SHO (KOBE STEEL, LTD.)) [JP/JP]; 〒6518585 兵庫県神戸市中央区脇浜海岸通二丁目2番4号 Hyogo (JP).
- (72) 発明者: 二井 裕瑛(NII, Hiroaki). 山本 兼司(YAMAMOTO, Kenji).
- (74) 代理人: 小谷 悦司, 外(KOTANI, Etsuji et al.); 〒5300005 大阪府大阪市北区中之島2丁目2番2号大阪中之島ビル2階 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, 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.

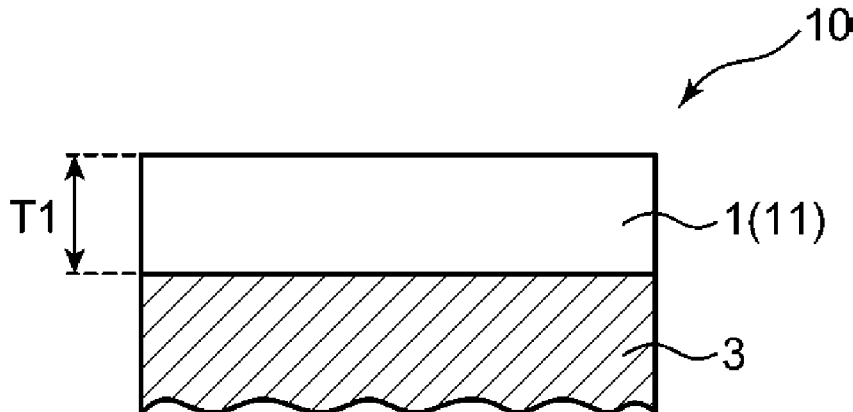
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, 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))

(54) Title: HARD COATING AND HARD COATING-COVERED MEMBER

(54) 発明の名称: 硬質皮膜及び硬質皮膜被覆部材



(57) Abstract: A hard coating 1 is a hard coating 1 that is formed on a substrate 3. The hard coating 1 has a first layer 11. The compositional formula for the first layer 11 is $Zr_{1-a-b}Hf_aMg_b(B_xC_yN_{1-x-y})$. In said compositional formula, a, b, x, and y are the respective atom ratios for Hf, Mg, B and C and satisfy the relational expressions $0 \leq a \leq 0.95$, $0.05 \leq b \leq 0.30$, and $0 < 1-x-y$. A hard coating-covered member 10 is provided with a substrate 3, which is the tool edge of a cutting tool, and a hard coating 1 formed on the substrate 3.

(57) 要約: 硬質皮膜 1 は、基材 3 上に形成される硬質皮膜 1 である。硬質皮膜 1 は、第 1 の層 11 を有している。第 1 の層 11 は、組成式が $Zr_{1-a-b}Hf_aMg_b(B_xC_yN_{1-x-y})$ である。この組成式において a、b、x、y は Hf、Mg、B、C の各原子比であり、かつ、 $0 \leq a \leq 0.95$ 、 $0.05 \leq b \leq 0.30$ 、 $0 < 1-x-y$ の関係式が満たされる。硬質皮膜被覆部材 10 は、切削工具の刃先部である基材 3 と、基材 3 上に形成された硬質皮膜 1 と、を備えている。



WO 2017/038435 A1

明 細 書

発明の名称：硬質皮膜及び硬質皮膜被覆部材

技術分野

[0001] 本発明は、硬質皮膜及びこれを備えた硬質皮膜被覆部材に関する。

背景技術

[0002] 従来、切削工具や金型等の治工具類において、寿命向上のために耐摩耗コーティングとして硬質皮膜を形成することが知られている。このような硬質皮膜の形成に関する技術が下記特許文献1及び2に開示されている。下記特許文献1には、ジルコニウムやハフニウムを含む窒化物からなる硬質皮膜を化学気相蒸着法によりサーメット母材上に形成する技術が開示されている。下記特許文献2には、双晶構造を持つジルコニウム含有膜を工具表面に硬質皮膜として形成する技術が開示されている。

[0003] 下記特許文献1及び2に開示された硬質皮膜は、切削工具の耐久性や耐摩耗性の向上に寄与する。しかし、これらの硬質皮膜は、純チタンやチタン合金などのチタン系金属を被削材とする切削工具の表面に形成されたときに耐摩耗性を十分に向上させることができず、耐摩耗コーティングとして十分に機能することができない。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開平5-222551号公報

特許文献2：特開2003-39207号公報

発明の概要

[0005] 本発明の目的は、チタン系金属を被加工物とする治工具類における耐摩耗コーティングに適した硬質皮膜及びこれを備えた硬質皮膜被覆部材を提供することである。

[0006] 本発明の一局面に係る硬質皮膜は、基材上に形成される硬質皮膜であって、第1の層を有する。前記第1の層は、組成式が $Zr_{1-a-b}Hf_aMg_b$ (B_x

$C_y N_{1-x-y}$) である。前記組成式において a 、 b 、 x 、 y は Hf 、 Mg 、 B 、 C の各原子比であり、 $0 \leq a \leq 0.95$ 、 $0.05 \leq b \leq 0.30$ 及び $0 < 1 - x - y$ の関係式が満たされる。

[0007] 本発明の他局面に係る硬質皮膜は、基材上に形成される硬質皮膜であって、 Zr 及び Hf の少なくともいずれか一方を含む第 1 の層を有する。前記第 1 の層は、組成式が $Zr_{1-a-b-c} Hf_a Mg_b M_c (B_x C_y N_{1-x-y})$ である。前記組成式において、 M は W 、 Mo 、 Nb 及び V からなる群より選択される一種以上の元素であり、 a 、 b 、 c 、 x 、 y は Hf 、 Mg 、 M 、 B 、 C の各原子比であり、 $0 \leq a \leq 0.95$ 、 $0.05 \leq b \leq 0.30$ 、 $0 < c$ 、 $0 < 1 - x - y$ の関係式が満たされる。

図面の簡単な説明

- [0008] [図1]本発明の実施形態 1 に係る硬質皮膜被覆部材を示す斜視図である。
[図2]本発明の実施形態 1 に係る硬質皮膜を示す模式図である。
[図3]上記硬質皮膜被覆部材を用いた切削加工の様子を示す模式図である。
[図4]上記硬質皮膜の成膜に用いられる成膜装置の構成を示す装置図である。
[図5]本発明の実施形態 2 に係る硬質皮膜を示す模式図である。
[図6]上記実施形態 1 の変形例に係る硬質皮膜を示す模式図である。
[図7]上記硬質皮膜の摩耗の様子を示す模式図である。
[図8]上記実施形態 2 の変形例に係る硬質皮膜を示す模式図である。

発明を実施するための形態

- [0009] 以下、図面に基づいて、本発明の実施形態につき詳細に説明する。
- [0010] まず、本発明の実施形態に係る硬質皮膜及び硬質皮膜被覆部材の概要について説明する。
- [0011] 本発明の一実施形態に係る硬質皮膜は、基材上に形成される硬質皮膜であって、第 1 の層を有する。前記第 1 の層の組成式は、 $Zr_{1-a-b} Hf_a Mg_b (B_x C_y N_{1-x-y})$ である。前記組成式において a 、 b 、 x 、 y は Hf 、 Mg 、 B 、 C の各原子比である。前記第 1 の層では、 $0 \leq a \leq 0.95$ 、 $0.05 \leq b \leq 0.30$ 及び $0 < 1 - x - y$ の関係式が満たされる。

[0012] 本発明者は、チタン系金属を被加工物とする治工具類に用いられる優れた耐摩耗コーティング層を提供するため、工具表面上に形成される硬質皮膜の組成について鋭意検討を行った。その結果、本発明者は、チタン (Ti) と固溶しない適量のマグネシウム (Mg) を硬質皮膜中に導入することにより、硬質皮膜と被加工物との凝着が抑制され、硬質皮膜の耐摩耗性が著しく向上することを見出した。

[0013] 上記硬質皮膜には、原子比 b が 0.05 以上となるように Mg が導入されている。これにより、硬質皮膜中の Mg と被加工物中の Ti とが固溶せず、硬質皮膜と被加工物との凝着を抑制することができる。その結果、当該凝着に起因した硬質皮膜の摩耗を抑制することができる。原子比 b は、0.08 以上であることが好ましく、0.10 以上であることがより好ましい。

[0014] 上記硬質皮膜には、原子比 b が 0.30 以下となるように Mg が導入されている。これにより、Mg が過度に含まれることで皮膜が軟化し、耐摩耗性が低下することを抑制することができる。原子比 b は、0.25 以下であることが好ましく、0.20 以下であることがより好ましい。

[0015] 上記硬質皮膜は、Zr 及び Hf の少なくともいずれか一方を含む。Zr 及び Hf は、Ti と同じ周期表第 4 族の遷移金属元素であるが、Ti に比べて熱力学的により安定な窒化物 (ZrN、HfN)、酸化物を生成する。TiN を含む硬質皮膜では、加工中に被加工物の表面に形成される活性な新生面において TiN が反応してしまう。これに対して、上記硬質皮膜では、ZrN や HfN が安定な化合物であるため、上記新生面における反応が抑制され、耐摩耗性の低下を抑制することができる。Zr 及び Hf の導入量は、上記 Mg の導入量より決定され、 $0.70 \leq (Zr + Hf) \leq 0.95$ 、となる。なお、Zr 及び Hf のいずれか一方が 0 であってもよいが、 $(Zr + Hf) > 0$ となる。

[0016] 本発明の他の実施形態に係る硬質皮膜は、基材上に形成される硬質皮膜であって、Zr 及び Hf の少なくともいずれか一方を含む第 1 の層を有する。前記第 1 の層の組成式は、 $Zr_{1-a-b-c}Hf_aMg_bM_c(B_xC_yN_{1-x-y})$ で

ある。前記組成式においてMはW、Mo、Nb及びVからなる群より選択される一種以上の元素であり、a、b、c、x、yはHf、Mg、M、B、Cの各原子比である。前記第1の層では、 $0 \leq a \leq 0.95$ 、 $0.05 \leq b \leq 0.30$ 、 $0 < c$ 、 $0 < 1 - x - y$ の関係式が満たされる。

[0017] 本発明者は、チタン系金属を被加工物とする工具表面上に耐摩耗コーティングとして形成される硬質皮膜の耐摩耗性をより改善するため、硬質皮膜の組成についてさらに詳細な検討を行った。その結果、本発明者は、潤滑性を有する酸化物を生成する元素M（タングステン（W）、モリブデン（Mo）、ニオブ（Nb）、バナジウム（V））をさらに硬質皮膜中に導入することを見出した。

[0018] 上記硬質皮膜には、W、Mo、Nb及びVからなる群より選択される一種以上の元素Mが導入されている。これらの元素は、加工中に摩耗面に潤滑性を有する酸化物を生成するため、被加工物に対する硬質皮膜の耐凝着性を向上させることができる。その結果、当該凝着に起因した硬質皮膜の摩耗を抑制することができる。元素Mは、W、Mo、Nb及びVからなる群より選択される一種の元素でもよいし、2種以上の元素でもよい。

[0019] 上記硬質皮膜では、前記第1の層において、 $0 < c \leq 0.50$ の関係式が満たされることが好ましい。上記の通り、元素Mを導入することにより（原子比cを $0 < c$ とすることにより）、潤滑性を有する酸化物が生成され、硬質皮膜の耐凝着性が向上する。この効果を十分に発揮させるため、 $0.10 \leq c$ であることが好ましく、 $0.15 \leq c$ であることがより好ましく、 $0.20 \leq c$ であることがさらに好ましい。

[0020] 一方、元素Mの原子比cが0.50を超える場合には、安定な化合物であるZrN及びHfNの量が相対的に減少し、皮膜の摩耗速度が速くなる。このため、原子比cは、 $c \leq 0.50$ であり、 $c \leq 0.40$ であることが好ましく、 $c \leq 0.30$ であることがより好ましい。

[0021] 上記硬質皮膜は、第2の層をさらに有していることが好ましい。前記第2の層の組成式は、 $M(B_x C_y N_{1-x-y})$ である。前記組成式において、Mは

W、Mo、Nb及びVからなる群より選択される一種以上の元素であり、 x 、 y はB、Cの各原子比であり、 $0 < 1 - x - y$ の関係式が満たされる。

[0022] W、Mo、Nb及びVは、潤滑性を有する酸化物を生成する元素である。このため、これらの元素のうち一種以上である元素Mを含む第2の層を第1の層とは別に設けることにより、硬質皮膜の潤滑性をより向上させることができる。その結果、硬質皮膜の耐凝着性をより向上させることができる。また第1及び第2の層の多層化により、皮膜の硬度をより向上させることができる。

[0023] 元素Mは、W、Mo、Nb及びVからなる群より選択される一種の元素でもよいし、2種以上の元素でもよい。Bの原子比 x は $0 \leq x \leq 0.20$ であり、 $0.05 \leq x$ であることが好ましく、 $x \leq 0.15$ であることが好ましい。Cの原子比 y は $0 \leq y \leq 0.30$ であり、 $0.03 \leq y$ であることが好ましく、 $y \leq 0.20$ であることが好ましく、 $y \leq 0.15$ であることがより好ましい。

[0024] 上記硬質皮膜において、前記第2の層の厚みが前記第1の層の厚み以下であることが好ましい。

[0025] 上記第2の層は、潤滑性を有する酸化物を生成する元素Mを含み、Zr及びHfを含まないため、第1の層に比べて強度が小さくクラックなどが生じやすい層である。このため、強度に劣る第2の層を第1の層よりも薄く形成することにより、第2の層による潤滑性能を発揮させつつ、硬質皮膜全体の強度低下を抑制することができる。

[0026] 上記硬質皮膜において、前記第1の層の厚みが1nm以上150nm以下であり、かつ、前記第2の層の厚みが1nm以上150nm以下であることが好ましい。

[0027] 上記第1及び第2の層の各厚みが1nm未満である場合には、多層化による十分な硬度増加が得られない。また各層の機能を十分に発揮させることができないため、耐摩耗性が低下してしまう。このため、各層の厚みは、1nm以上であり、2nm以上であることが好ましく、5nm以上であることが

より好ましい。

[0028] 一方、各層の厚みが150nmを超える場合にも皮膜の硬度が低下するため、耐摩耗性が低下してしまう。このため、各層の厚みは、150nm以下であり、50nm以下であることが好ましく、30nm以下であることがより好ましい。

[0029] 上記第1及び第2の層の各厚みは、上記範囲における任意の値であり、互いに異なる値であってもよいし、同じ値であってもよい。しかし、上記の通り、第2の層の厚みを第1の層の厚み以下とすることで、硬質皮膜の強度低下を抑制することができる。

[0030] 上記硬質皮膜では、前記第1の層において、 $0 \leq x \leq 0.20$ の関係式が満たされることが好ましい。

[0031] Bの原子比xを0以上とすることにより、皮膜中においてBとNとが結合して固体潤滑剤である窒化ホウ素(BN)が形成される。その結果、皮膜の耐凝着性をより向上させることができる。この効果を十分に発揮させるため、原子比xは $0.05 \leq x$ であることが好ましい。

[0032] 一方、Bの原子比xが0.20を超える場合には、皮膜が非晶質化し、耐摩耗性が低下してしまう。このため、原子比xは、 $x \leq 0.20$ であり、 $x \leq 0.15$ であることが好ましい。

[0033] 上記硬質皮膜では、前記第1の層において、 $0 \leq y \leq 0.30$ の関係式が満たされることが好ましい。

[0034] Cの原子比yを0以上とすることにより、金属窒化物に比べて摩擦係数がより低減された金属炭化物が皮膜中に形成されるため、皮膜の耐摩耗性をより向上させることができる。原子比yは、 $0.03 \leq y$ であることが好ましい。

[0035] 一方、原子比yが0.30を超える場合には、皮膜中の遊離炭素が増加し、皮膜の硬さが低下するため、耐摩耗性が低下する。このため、原子比yは、 $y \leq 0.30$ であり、 $y \leq 0.20$ であることが好ましく、 $y \leq 0.15$ であることがより好ましい。

[0036] 上記実施形態に係る硬質皮膜被覆部材は、切削工具の刃先部又は金型である基材と、前記基材上に形成された上記硬質皮膜と、を備えている。

[0037] 上記硬質皮膜被覆部材では、チタン系金属の被加工物に対して優れた耐凝着性を有する上記硬質皮膜が基材上に形成されている。このため、チタン系金属の加工において硬質皮膜と被加工物との凝着を抑制し、耐摩耗性を向上させることができる。

[0038] (実施形態1)

[硬質皮膜被覆部材]

次に、本発明の実施形態1に係る硬質皮膜被覆部材10について、図1及び図2を主に参照して説明する。図1は、硬質皮膜被覆部材10の全体構造を示す斜視図である。図2は、硬質皮膜被覆部材10の部分断面図である。

[0039] 硬質皮膜被覆部材10は、純チタンやチタン合金などのチタン系金属からなる被削材を切削加工するための切削工具の刃先部（インサート）であり、切削工具の柄部（シャンク）（図示しない）の先端部に取り付けて使用される。硬質皮膜被覆部材10は、平面形状が四角形の基材3と、当該基材3の表面にコーティングされた硬質皮膜1と、を有している。

[0040] 基材3は、超硬合金、金属炭化物を有する鉄基合金、サーメット又は高速工具鋼などの材料からなる。基材3は、被削材に食い込んですくい上げる部分であるすくい面31と、被削材との接触を避けるために逃がされた部分である逃げ面32と、を有している。当該すくい面31が逃げ面32と繋がる部分が切れ刃33となっている。

[0041] 図3は、硬質皮膜被覆部材10をインサートとして用いたときの被削材100の切削加工の様子を示している。図3に示すように、切れ刃33が被削材100の表面に食い込むようにインサートを移動させることで被削材100の表面が切削される。これにより生じた切り屑101は、すくい面31上を通過する。インサートの切れ刃33は、被削材100との接触により負荷を受ける部分であり、温度上昇が大きくなる。このため、当該切れ刃33においては、基材3上にコーティング層として形成された硬質皮膜1の摩耗が

進行しやすくなる。

[0042] [硬質皮膜]

次に、本発明の実施形態1に係る硬質皮膜1について、図2を参照して説明する。硬質皮膜1は、耐摩耗コーティングとして基材3の表面上に形成されている。硬質皮膜1は、アークイオンプレーティング(AIP)やスパッタリングなどの物理蒸着(PVD)法により基材3の表面上に形成されている。

[0043] 硬質皮膜1は、基材3上に形成された第1の層11からなる。第1の層11は、耐摩耗コーティングとして有効に機能するために、 $0.5\mu\text{m}$ 以上の厚み T_1 を有している。また、厚みが大きくなり過ぎて切削中に膜の欠損や剥離が生じることを抑制するために、第1の層11の厚み T_1 は、 $10\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $5\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましく、 $3\mu\text{m}$ 以下であることがさらに好ましい。しかし、第1の層11の厚み T_1 は、上記範囲に限定されるものではない。なお、上記硬質皮膜1は、第1の層11のみからなる単層皮膜であるため、第1の層11の厚み T_1 は硬質皮膜1全体の厚みと同じである。

[0044] 第1の層11は、その組成式が $Zr_{1-a-b}Hf_aMg_b(B_xC_yN_{1-x-y})$ である。この組成式において、 a はHfの原子比であり、 b はMgの原子比であり、 x はホウ素(B)の原子比であり、 y は炭素(C)の原子比である。Zr、Hf及びMgの原子比の合計、及びB、C及び窒素(N)の原子比の合計はそれぞれ1となっている。このため、Zrの原子比は $1-a-b$ となり、Nの原子比は $1-x-y (>0)$ となる。以下、各元素の導入量の範囲及び導入による効果について説明する。

[0045] Mgは、原子比 b が 0.05 以上となるように導入されている($0.05 \leq b$)。Mgは、Tiと固溶しない金属である。このため、図3に示したように、チタン系金属からなる被削材100を上記硬質皮膜被覆部材10により切削加工する場合において、硬質皮膜1と被削材100との凝着を抑制することができる。その結果、当該凝着に起因した硬質皮膜1の摩耗を抑制す

ることができる。このように、硬質皮膜1の被削材100に対する耐凝着性を向上させる観点から、Mgの原子比bは0.08以上であることがより好ましく ($0.08 \leq b$)、0.10以上であることがさらに好ましい ($0.10 \leq b$)。

[0046] Mgは、原子比bが0.30以下となるように導入されている ($b \leq 0.30$)。これにより、Mgが過度に含まれることで皮膜が軟化し、耐摩耗性が低下することを抑制することができる。このように、皮膜の軟化を効果的に抑制する観点から、Mgの原子比bは0.25以下であることがより好ましく ($b \leq 0.25$)、0.20以下であることがさらに好ましい ($b \leq 0.20$)。

[0047] 上記硬質皮膜1は、Zr及びHfの少なくともいずれか一方を含み、かつNを含む。Zr及びHfは、Tiと同じ周期表第4族の遷移金属元素であり、Tiに比べて熱力学的により安定な窒化物 (ZrN、HfN) 及び酸化物 (ZrO₂、HfO₂) を生成する。具体的には、ZrN及びHfNは、TiNに比べて標準生成自由エネルギーが小さく、TiNに比べてより反応性の低い化合物となっている。このため、図3に示したように、チタン系金属からなる被削材100を上記硬質皮膜被覆部材10により切削加工する場合において、被削材100の表面に露出した活性な新生面において硬質皮膜1中のZrNやHfNが反応することが抑制される。これにより、当該硬質皮膜1の摩耗を抑制することができる。

[0048] Hfの原子比aは、0以上0.95以下となっている ($0 \leq a \leq 0.95$)。Zr及びHfの合計の原子比 ($(1 - a - b) + a$) は、Zr、Hf及びMgの合計の原子比 (1) とMgの原子比 ($0.05 \leq b \leq 0.30$) とを考慮して、0.70以上0.95以下となる。Zr及びHfのいずれか一方の原子比が0であってもよいし、両方の原子比が0でなくてもよい。つまり、Zr及びHfのうちZrのみが硬質皮膜1に含まれてもよいし、Hfのみが硬質皮膜1に含まれてもよいし、Zr及びHfの両方が硬質皮膜1に含まれてもよい。

[0049] Bは、原子比 x が0以上、好ましくは0.05以上となるように導入されている。これにより、皮膜中においてBとNとが結合して固体潤滑剤である窒化ホウ素(BN)が形成される。その結果、硬質皮膜1の被削材100に対する耐凝着性がさらに向上し、耐摩耗性がさらに向上する。一方、Bが過度に導入されないようにするため、原子比 x は0.20以下となっている($x \leq 0.20$)。これにより、Bが過度に含まれることにより皮膜が非晶質化し、耐摩耗性が低下することを抑制することができる。このように、皮膜の非晶質化を効果的に抑制する観点から、Bの原子比 x は0.15以下であることがより好ましい($x \leq 0.15$)。また、Bは、硬質皮膜1において必須の元素ではなく、導入されなくてもよい($x = 0$)。

[0050] Cは、原子比 y が0以上、好ましくは0.03以上となるように導入されている。これにより、金属窒化物に比べて摩擦係数がより小さい金属炭化物が皮膜中に形成されるため、皮膜の耐摩耗性をより向上させることができる。一方、Cの導入量が過度にならないようにするため、原子比 y は0.30以下となっている($y \leq 0.30$)。これにより、皮膜中において遊離炭素が増加することで硬さが低下し、耐摩耗性が低下することを抑制することができる。このように、遊離炭素の増加による硬度低下を効果的に抑制する観点から、Cの原子比 y は0.20以下であることがより好ましく($y \leq 0.20$)、0.15以下であることがさらに好ましい($y \leq 0.15$)。なお、Cも、Bと同様に硬質皮膜1において必須の元素ではなく、導入されなくてもよい($y = 0$)。

[0051] [硬質皮膜の成膜方法]

次に、基材3上に硬質皮膜1を成膜する手順について、図4を参照して説明する。図4は、硬質皮膜1の成膜に用いられる成膜装置4の装置構成を示している。まず、成膜装置4の構成について、図4を参照して説明する。

[0052] 成膜装置4は、チャンバー11と、複数(2つ)のアーカ電源12及びスパッタ電源13と、基材ステージ14と、バイアス電源15と、ヒータ16と、放電用直流電源17と、フィラメント加熱用交流電源18と、を有して

いる。チャンバー 11 には、当該チャンバー 11 内を真空排気するためのガス排気口 11 A と、当該チャンバー 11 内に成膜ガス及び希ガスを供給するためのガス供給口 11 B と、が設けられている。アーク電源 12 には、ターゲットが配置されるアーク蒸発源 12 A が接続されている。スパッタ電源 13 には、ターゲットが配置されるスパッタ蒸発源 13 A が接続されている。基材ステージ 14 は、回転可能に構成され、成膜対象である基材 3 を支持するための支持面を有する。バイアス電源 15 は、基材ステージ 14 を通して基材 3 に負バイアスを印加する。ヒータ 16 は、チャンバー 11 内において複数（4 つ）配置され、基材 3 の加熱に用いられる。

[0053] 次に、基材 3 上への硬質皮膜 1 の成膜手順について説明する。まず、基材 3 が準備される。次に、基材 3 がエタノールなどの洗浄液中において洗浄される。その後、図 4 に示すように、洗浄後の基材 3 がチャンバー 11 内の基材ステージ 14 上にセットされる。一方、Zr、Hf、Mg が所定の比率で混合された成膜用ターゲットがアーク蒸発源 12 A にセットされる。

[0054] 次に、ガス排気口 11 A から排気することによりチャンバー 11 内が所定の圧力にまで減圧され、真空状態とされる。次に、ガス供給口 11 B から Ar ガスがチャンバー 11 内に導入され、またヒータ 16 により基材 3 が所定の温度にまで加熱される。そして、基材 3 の表面が Ar イオンにより所定時間エッチングされる。これにより、基材 3 の表面に形成された酸化皮膜等が除去され、基材 3 に対する硬質皮膜 1 の密着性が向上する。

[0055] 次に、ガス供給口 11 B から窒素ガス、窒素ガスとメタンガスとの混合ガス、窒素ガスとフッ化ホウ素ガスとの混合ガス、又は窒素ガスとメタンガスとフッ化ホウ素との混合ガスがチャンバー 11 内に導入される。そして、所定のアーク電流を流すことによりアーク蒸発源 12 A にセットされたターゲットを蒸発させると共に、基材ステージ 14 を所定の回転速度で回転させる。これにより、蒸発したターゲットが基材 3 の表面上に付着し、硬質皮膜 1 が成膜される。成膜時において、基材 3 には、バイアス電源 15 から所定の負バイアスが印加される。硬質皮膜 1 の成膜速度は、アーク電流の条件や基

材ステージ 14 の回転速度の条件により調整され、硬質皮膜 1 の膜厚が所望の値に達するように成膜時間が調整される。なお、B を含む硬質皮膜 1 を成膜する場合において、上述のようにフッ化ホウ素がホウ素源として用いられてもよいがこれに限定されず、B を含む成膜用ターゲットが用いられてもよい。

[0056] そして、硬質皮膜 1 の膜厚が所望の値に達した後、アーク電流の供給及び基材ステージ 14 の回転が停止される。その後、チャンバー 11 内が大気開放され、成膜後の基材 3 がチャンバー 11 の外に取り出される。以上のような手順により、基材 3 上への硬質皮膜 1 の成膜が行われる。

[0057] (実施形態 2)

次に、本発明の実施形態 2 に係る硬質皮膜被覆部材 20 及び硬質皮膜 2 について、図 5 を参照して説明する。実施形態 2 に係る硬質皮膜被覆部材 20 は、上記実施形態 1 と同様に、切削工具の刃先部である。上記硬質皮膜被覆部材 20 は、超硬合金等からなる基材 3 と、基材 3 上に形成された硬質皮膜 2 と、を有している。また硬質皮膜 2 は、上記実施形態 1 と同様に、成膜装置 4 (図 4) を用いて蒸発させたターゲットを基材 3 上に堆積させることにより形成される。しかし、実施形態 2 に係る硬質皮膜 2 は、以下に説明するように、Zr、Hf、Mg に加えて、タングステン (W)、モリブデン (Mo)、ニオブ (Nb)、バナジウム (V) などの潤滑性の酸化物を生成する金属元素 (M) をさらに含む点で、上記実施形態 1 の硬質皮膜 1 とは組成が異なっている。

[0058] 硬質皮膜 2 は、基材 3 上に形成された第 1 の層 21 からなる。第 1 の層 21 は、上記実施形態 1 における第 1 の層 11 と同じ厚み T1 を有する。第 1 の層 21 は、その組成式が $Zr_{1-a-b-c}Hf_aMg_bM_c(B_xC_yN_{1-x-y})$ である。この組成式において、「M」は、W、Mo、Nb 及び V からなる群より選択される一種以上の元素である。a は Hf の原子比である。b は Mg の原子比である。c は M の原子比である。x は B の原子比である。y は C の原子比である。Zr、Hf、Mg 及び M の原子比の合計、及び B、C 及び N の

原子比の合計は、それぞれ1となっている。このため、Zrの原子比は $1 - a - b - c$ となり、Nの原子比は $1 - x - y$ (> 0)となる。元素Mは、硬質皮膜2中において均一に固溶されている。

[0059] Hf、Mg、B、Cの各原子比a、b、x、yは、上記実施形態1の場合と同じ範囲に調整されている ($0 \leq a \leq 0.95$ 、 $0.05 \leq b \leq 0.30$ 、 $0 \leq x \leq 0.20$ 、 $0 \leq y \leq 0.30$)。またこれらの元素の導入による効果も上記実施形態1で説明した通りである。また上記実施形態1の場合と同様に、第1の層21は、Zr及びHfの少なくともいずれか一方を含み、かつNを含む。以下、元素「M」の導入量の範囲及びその効果について説明する。

[0060] M (W、Mo、Nb、V) は、原子比cが0を超えるように導入されている ($0 < c$)。W、Mo、Nb、Vは、潤滑性を有する酸化物を生成する元素である。このため、上記硬質皮膜被覆部材20を用いて被削材100を切削加工する場合には、硬質皮膜2の摩耗面において潤滑性を有する上記酸化物が生成される。これにより、硬質皮膜2と被削材100との凝着が抑制され、当該硬質皮膜2の摩耗がさらに抑制される。このように、硬質皮膜2の潤滑性を上げて耐凝着性を向上させるため、原子比cは0.10以上であることが好ましく ($0.10 \leq c$)、0.15以上であることがより好ましく ($0.15 \leq c$)、0.20以上であることがさらに好ましい ($0.20 \leq c$)。

[0061] またMは、原子比cが0.50以下となるように導入されている ($c \leq 0.5$)。Mが過度に含まれると、安定な化合物であるZrN及びHfNの量が相対的に減少して皮膜の摩耗速度が速くなる。これに対して、原子比cを0.50以下にすることで、皮膜の摩耗を抑制することができる。このように、安定な窒化物 (ZrN、HfN) の量を確保して摩耗速度が過剰になることを抑制する観点から、原子比cは、0.40以下であることが好ましく ($c \leq 0.40$)、0.30以下であることがより好ましい ($c \leq 0.30$)。

[0062] Mは、W、Mo、Nb及びVのうち一種の元素であってもよいし、2種以上の元素であってもよい。またW、Mo、Nb及びVは、それぞれ酸化物の融点が異なる。このため、Mの種類は、切削時に切削工具が受ける負荷及び温度上昇を考慮して選択されることが好ましい。具体的には、Vの酸化物は、W、Mo及びNbの酸化物に比べて融点が低い。このため、切削時に切削工具が受ける負荷が小さく、かつ刃先温度の上昇が小さい場合には、Vを含む硬質皮膜2が用いられてもよい。一方、切削時に切削工具が受ける負荷が大きく、かつ刃先温度の上昇が大きい場合には、酸化物の融点が高いW、Mo、Nbを含む硬質皮膜2が用いられてもよい。特に、チタン系金属からなる被削材100の切削加工においては、刃先温度の上昇が大きいため、W、Mo、Nbを含む硬質皮膜2を用いることが好ましい。

[0063] (変形例)

[実施形態1の変形例]

次に、上記実施形態1の変形例に係る硬質皮膜被覆部材10A及び硬質皮膜1Aについて、図6を参照して説明する。硬質皮膜被覆部材10Aは、上記実施形態1と同様に、基材3上に硬質皮膜1Aが形成された構造を有する。この変形例に係る硬質皮膜1Aは、第1の層11に加えて第2の層12をさらに有し、図6に示すように第1及び第2の層11、12が交互に積層された積層型硬質皮膜である。このような交互積層構造により、皮膜の硬さをより向上させることができる。

[0064] 第2の層12は、その組成式が $M(B_x C_y N_{1-x-y})$ である。この組成式において、 x はBの原子比であり、 y はCの原子比である。またB、C及びNの原子比の合計は1であるため、Nの原子比は $1-x-y (>0)$ となる。

[0065] 第2の層12は、B、Cの各原子比 x 、 y が第1の層11と同じ範囲に調整されており($0 \leq x \leq 0.20$ 、 $0 \leq y \leq 0.30$)、かつNを含む。「M」は、W、Mo、Nb及びVからなる群より選択される一種以上の元素である。つまり、Mは、W、Mo、Nb及びVのうち一種の元素であってもよ

いし、二種以上の元素であってもよい。このように、潤滑性を有する酸化物を生成するMを含む第2の層12をさらに有することにより、皮膜の耐凝着性がより向上する。また第1及び第2の層11, 12の多層化により、単層皮膜の場合に比べて皮膜の硬度がより向上する。

[0066] 第2の層12の厚みT2は、第1の層11の厚みT1と異なっており、具体的には第1の層11の厚みT1以下となっている。第2の層12は、潤滑性を有する酸化物を生成する元素Mを含み、Zr及びHfを含まないため、第1の層11に比べて強度が小さくクラックなどが生じやすい層である。このため、強度に劣る第2の層12を第1の層11よりも薄く形成することにより、第2の層12による潤滑性能を発揮させつつ、硬質皮膜1A全体の強度低下を抑制することができる。

[0067] 図7は、切れ刃33（図3）における切削加工中の硬質皮膜1Aの摩耗の様子を示している。図7に示すように、切削加工中において硬質皮膜1Aは斜め方向に摩耗されるため、第1及び第2の層11, 12の積層断面13が露出する。これにより、第2の層12においてW、Mo、Nb、Vの酸化が進行し易くなる。このため、第2の層12の厚みT2が大きすぎると、酸化により脆くなった第2の層12においてクラックが発生し、硬質皮膜1A全体の強度が低下してしまう。これを防止するため、第2の層12の厚みT2は、第1の層11の厚みT1以下となっている。

[0068] 第1及び第2の層11, 12の厚みT1, T2は、1nm以上150nm以下である。第1及び第2の層11, 12の厚みT1, T2が1nm未満である場合には、多層化による十分な硬度増加が得られない。また各層の機能を十分に発揮させることができないため、耐摩耗性が低下してしまう。このため、第1及び第2の層11, 12の厚みT1, T2は、1nm以上であり、2nm以上であることがより好ましく、5nm以上であることがさらに好ましい。また第1及び第2の層11, 12の厚みT1, T2が150nmを超える場合にも皮膜の硬度が低下するため、同様に耐摩耗性が低下してしまう。このため、上記第1及び第2の層11, 12の厚みT1, T2は、15

0 nm以下であり、50 nm以下であることがより好ましく、30 nm以下であることがさらに好ましい。

[0069] 図6に示すように第1の層11が基材3に接触するように形成されてもよいし、また第2の層12が基材3に接触するように形成されてもよい。また硬質皮膜1Aの最表面（基材3と反対側の表面）には、基材3に接触する層と同じ層（図6では第1の層11）が形成されてもよいし、基材3に接触する層と異なる層が形成されてもよい。

[0070] また硬質皮膜1Aは、上記態様だけでなく、目的に応じて様々な積層構造を採用することができる。例えば、硬質皮膜1Aは、第1及び第2の層11, 12からなる多層構造に限定されず、第1及び第2の層11, 12と異なる組成を有する第3の層をさらに有し、第1～第3の層からなる多層構造を有していてもよい。

[0071] 硬質皮膜1A全体の厚みTは、上記実施形態1における第1の層11の厚みT1と同様に、0.5 μm以上であり、かつ10 μm以下に調整されている。硬質皮膜1Aにおける第1及び第2の層11, 12の積層回数は、各層の厚みを考慮し、硬質皮膜1A全体の厚みTが上記範囲となるように設計される。ここで、「積層回数」は、一つの第1の層11と一つの第2の層12とを積層したときに1回と数えられる。また積層状態において第1及び第2の層11, 12の各機能を最大限に発揮させるため、積層回数は2回以上であることが好ましい。つまり、第1及び第2の層11, 12の各厚みを薄くして積層回数を増やすことが好ましい。

[0072] 次に、基材3上に硬質皮膜1Aを成膜する手順について、図4を参照して説明する。硬質皮膜1Aは、基本的には上記実施形態1と同様の手順により成膜されるが、第1及び第2の層11, 12が交互積層される点が異なっている。

[0073] まず、基材3が洗浄され、洗浄後の基材3が基材ステージ14上にセットされる。また、アーク蒸発源12AにZrなどの下地層用ターゲットがセットされる。また、アーク蒸発源12A及びスパッタ蒸発源13Aの一方にZ

r、Hf、Mgが所定の比率で混合された第1のターゲットがセットされ、他方にNb、V、Mo、Wの単体又はこれらが所定の比率で混合された第2のターゲットがセットされる。

[0074] 次に、チャンバー11内が所定の圧力に減圧され、その後、Arガスがチャンバー11内に供給される。また、ヒータ16により基材3が所定の温度にまで加熱される。そして、基材3の表面に対してArイオンにより所定時間エッチング処理が行われる。

[0075] 次に、窒素ガス、メタンガス、フッ化ホウ素などの成膜ガスが所定の圧力になるまでチャンバー11内に導入される。そして、所定のアーク電流の条件で下地層用ターゲットを蒸発させると共に、基材ステージ14を回転させる。これにより、基材3上に所定の厚みの下地層(ZrN)が成膜される。この下地層は、基材3と第1及び第2の層11、12の積層膜との密着性を向上させるために成膜される。

[0076] 次に、基材3の温度とガス圧力が保持された状態で、アーク蒸発源12A及びスパッタ蒸発源13Aを同時放電させて第1及び第2のターゲットを蒸発させると共に、基材ステージ14を回転させる。これにより、基材3は、第1及び第2のターゲットがセットされたアーク蒸発源12A及びスパッタ蒸発源13Aを交互に通過し、基材3上に第1及び第2の層11、12が交互積層される。このような手順により、基材3上に硬質皮膜1Aが形成される。

[0077] [実施形態2の変形例]

次に、上記実施形態2の変形例に係る硬質皮膜被覆部材20A及び硬質皮膜2Aについて、図8を参照して説明する。硬質皮膜被覆部材20Aは、上記実施形態2と同様に、基材3上に硬質皮膜2Aが形成された構造を有する。この変形例に係る硬質皮膜2Aは、第1の層21に加えて第2の層22をさらに有し、図8に示すように第1及び第2の層21、22が交互に積層された積層型硬質皮膜である。つまり、硬質皮膜2Aは、上記実施形態1の変形例と同様に、第1の層21と第2の層22との交互積層膜である。この硬

質皮膜 2 A は、第 1 の層 2 1 の組成以外において基本的に上記実施形態 1 の変形例（図 6）と同様の構成を有し、同様に成膜される。

[0078] 第 2 の層 2 2 は、上記実施形態 1 の変形例と同様に、その組成式が $M(B_x C_y N_{1-x-y})$ である。この組成式において、 x は B の原子比であり、 y は C の原子比である。また B、C 及び N の原子比の合計は 1 であるため、N の原子比は $1 - x - y (> 0)$ となる。

[0079] 第 2 の層 2 2 は、B、C の各原子比 x 、 y が第 1 の層 2 1 と同じ範囲に調整されており ($0 \leq x \leq 0.20$ 、 $0 \leq y \leq 0.30$)、かつ N を含む。M は、W、Mo、Nb 及び V からなる群より選択される一種以上の元素であり、当該群より選択される一種の元素であってもよいし、二種以上の元素であってもよい。このように、潤滑性を有する酸化物を生成する M を含み、かつ Zr 及び Hf を含まない第 2 の層 2 2 をさらに有することにより、皮膜の耐凝着性がさらに向上する。また第 1 及び第 2 の層 2 1、2 2 の多層化により単層皮膜の場合に比べて皮膜の硬度がより向上する。

[0080] 第 2 の層 2 2 の厚みは、上記実施形態 1 の変形例と同様に、第 1 の層 2 1 の厚み以下となっている。また第 1 及び第 2 の層 2 1、2 2 の厚みは、上記実施形態 1 の変形例と同様に、1 nm 以上 150 nm 以下の範囲となっている。

[0081] 上記実施形態 1、2 及びこれらの変形例では、硬質皮膜被覆部材の基材が切削工具の刃先部（インサート）である場合について説明したがこれに限定されず、プレス用金型、鍛造用金型、成形用金型などの他の治工具類であってもよい。

実施例

[0082] 硬質皮膜の耐摩耗性について本発明の効果を確認するため、以下の実験を行った。

[0083] [実施例 1]

はじめに、下記表 1 に示す No. 1 の組成を有する硬質皮膜を以下の手順で作製した。まず、切削工具及び断面評価用の鏡面の超硬試験片（13 mm

平方、厚み5 mm) をエタノール中にて超音波洗浄し、成膜装置4内にセットした。また、No. 1の組成に調整された成膜用のターゲットをアーク蒸発源12Aにセットした。

[0084] 次に、チャンバー11内を 5×10^{-3} Paにまで真空排気した。次に、チャンバー11内にArガスを導入し、ヒータ16により基材3を500℃まで加熱した後、基材3の表面をArイオンにより2分間エッチングした。

[0085] その後、チャンバー11内の圧力が4 Paになるまで、窒素ガスを導入した。そして、アーク電流150 Aで運転すると共に基材3を回転速度5 rpmで回転させることにより、基材3上に硬質皮膜を成膜した。成膜時には、バイアス電源15から基材3に対して-30 Vのバイアスを印加した。また硬質皮膜全体の厚みが3 μ mとなるように成膜時間を調整した。

[0086] またNo. 1と同様に、No. 2~36の組成を有する硬質皮膜も同様の手順により作製した。成膜用のターゲットとしては、C、N以外の元素であるZr、Hf、Mgを含み、一部の実施例ではさらにM、Bを含むものを用いた。また比較例として、TiAlNのターゲットも準備した。成膜ガスとしては、窒素ガス又は窒素ガスとメタンガスとの混合ガスを用いた。なお、表1のNo. 31~34におけるMの原子比は、複数種の元素の原子比の合計値である。

[0087] 切削工具としては、インサートを用いた。被削材としては、Ti-6Al-4Vを用いた。硬質皮膜を成膜したインサートを用いて以下の条件で切削試験を行い、摩耗量の評価を行った。

[0088] 摩耗量の評価は、摩耗幅の測定を1000 mで実施することにより行った。摩耗幅の測定は、逃げ面と対物レンズとが平行になるようにインサートを設置し、光学顕微鏡で撮影し(倍率: 300倍)、1視野において5箇所測定を行い、その平均値(μ m)を算出することにより行った。

[0089] <切削条件>

被削材: Ti-6Al-4V

工具: CNMG432、材質K313

切削速度：45 m／分

送り：0.15 mm／REV

深さ切り込み：2.0 mm

潤滑：湿式（エマルジョン）

[0090]

[表1]

No	原子比			Mの種類	原子比			M	原子比			硬さ (HV)	摩耗幅 (μm)
	Zr	Hf	Mg		B	C	N		M	B	C		
1	0.9	0.1	0	-	-	-	-	-	0	0	1	2200	180
2	0.90	0.00	0.10	-	-	-	-	-	0	0	1	2350	85
3	0.80	0.10	0.10	-	-	-	-	-	0	0	1	2400	70
4	0.30	0.60	0.10	-	-	-	-	-	0	0	1	2600	65
5	0.45	0.45	0.10	-	-	-	-	-	0	0	1	2700	55
6	0.60	0.30	0.10	-	-	-	-	-	0	0	1	2650	60
7	0.00	0.90	0.10	-	-	-	-	-	0	0	1	2600	70
8	0.60	0.34	0.06	-	-	-	-	-	0	0	1	2650	70
9	0.55	0.30	0.15	-	-	-	-	-	0	0	1	2450	75
10	0.60	0.20	0.20	-	-	-	-	-	0	0	1	2300	75
11	0.45	0.25	0.30	-	-	-	-	-	0	0	1	2300	80
12	0.40	0.20	0.40	-	-	-	-	-	0	0	1	2000	230
13	0.80	0.10	0.10	-	-	-	-	-	0.05	0	0.95	2400	65
14	0.80	0.10	0.10	-	-	-	-	-	0.1	0	0.9	2400	60
15	0.80	0.10	0.10	-	-	-	-	-	0.2	0	0.8	2250	70
16	0.80	0.10	0.10	-	-	-	-	-	0.3	0	0.7	2000	140
17	0.80	0.10	0.10	-	-	-	-	-	0	0.1	0.9	2350	65
18	0.80	0.10	0.10	-	-	-	-	-	0	0.25	0.75	2400	75
19	0.80	0.10	0.10	-	-	-	-	-	0	0.4	0.6	1800	160
20	0.80	0.10	0.10	-	-	-	-	-	0.03	0.12	0.85	2450	70
21	0.80	0.10	0.10	-	-	-	-	-	0.05	0.05	0.9	2500	55
22	0.55	0.20	0.20	Nb	-	-	-	0.05	0.00	0.00	1.00	2800	65
23	0.50	0.20	0.20	Nb	-	-	-	0.10	0.00	0.00	1.00	2800	55
24	0.40	0.20	0.20	Nb	-	-	-	0.20	0.00	0.00	1.00	3000	50
25	0.35	0.20	0.20	Nb	-	-	-	0.25	0.00	0.00	1.00	3000	40
26	0.10	0.20	0.20	Nb	-	-	-	0.50	0.00	0.00	1.00	3200	60
27	0.25	0.05	0.10	Nb	-	-	-	0.60	0.00	0.00	1.00	1700	150
28	0.65	0.10	0.10	V	-	-	-	0.15	0.00	0.00	1.00	2800	60
29	0.65	0.10	0.10	Mo	-	-	-	0.15	0.00	0.00	1.00	3100	50
30	0.65	0.10	0.10	W	-	-	-	0.15	0.00	0.00	1.00	3100	45
31	0.60	0.10	0.10	W, Nb	-	-	-	0.20	0.00	0.00	1.00	3000	40
32	0.60	0.10	0.10	Mo, V	-	-	-	0.20	0.00	0.00	1.00	2900	55
33	0.60	0.10	0.10	W, V	-	-	-	0.20	0.00	0.00	1.00	3000	55
34	0.60	0.10	0.10	W, Nb	-	-	-	0.20	0.05	0.05	0.90	3100	40
35	0.60	0.10	0.10	Nb	-	-	-	0.20	0.10	0.00	0.90	2900	45
36				TiAIN								2500	200

[0091] 以下、上記実験結果について、表1を参照して説明する。まず、No. 1 ~ 12及びNo. 36の実験結果について説明する。No. 1では、Mgが

含まれていないため、硬質皮膜と被削材との凝着が大きくなり、摩耗幅が大きくなった（ $180\mu\text{m}$ ）。一方、No. 12では、Mgが過度に含まれているため、皮膜が軟化し、摩耗幅が大きくなった（ $230\mu\text{m}$ ）。またNo. 36では、TiAlNからなる硬質皮膜を用いており、硬質皮膜と被削材との凝着により摩耗幅が大きくなった（ $200\mu\text{m}$ ）。これに対して、No. 2～No. 11では、Mgの原子比が0.05～0.30の範囲に調整されており、No. 1、12及び36の結果に比べて耐摩耗性が大幅に改善された。

[0092] 次に、No. 13～21の実験結果について説明する。No. 13～21では、Zr、Hf、Mgの原子比を固定し、C、B、Nの原子比を変化させた。No. 13～15（B原子比：0～0.2）では、No. 16（B原子比：0.3）に比べて、摩耗幅が小さくなった。これは、No. 16ではBが過度に含まれるため、皮膜の硬度が低下し、耐摩耗性が低下したためである。一方、No. 17、18（C原子比：0～0.3）では、No. 19（C原子比：0.4）に比べて、摩耗幅が小さくなった。これは、No. 19ではCが過度に含まれるため、皮膜が軟化し、耐摩耗性が低下したためである。

[0093] 次に、No. 22～35の実験結果について説明する。No. 22～27では、元素MとしてNbを使用し、Nbの原子比を変化させた。No. 28～30では、元素MとしてNb以外の元素を使用した。No. 31～34では、元素Mとして2種以上の元素を組み合わせた。No. 35では、Bを包含させた。No. 27では、Nbが過度に含まれているため（M原子比：0.6）、ZrN及びHfNの量が減少し、皮膜の熱的安定性が失われ、No. 22～26（M原子比：0～0.50）に比べて摩耗幅が増加した。また、No. 10とNo. 22～No. 26との比較から明らかなように、硬質皮膜中に元素Mをさらに導入することにより、耐摩耗性が改善された。

[0094] [実施例2]

はじめに、下記表2に示すNo. 1の組成を有する硬質皮膜を以下の手順

で作製した。まず、切削工具及び断面評価用の鏡面の超硬試験片（13 mm 平方、厚み5 mm）をエタノール中にて超音波洗浄し、成膜装置4内にセットした。また、アーク蒸発源12AにZrを下地層用ターゲットとしてセットした。また、アーク蒸発源12A及びスパッタ蒸発源13Aの一方にNo. 1の第1の層の組成を有する第1のターゲットをセットし、他方にNo. 1の第2の層の組成を有する第2のターゲットをセットした。

[0095] 次に、チャンバー11内を 5×10^{-3} Paにまで真空排気した。次に、チャンバー11内にArガスを導入し、ヒータ16により基材3を500℃まで加熱した後、基材3の表面をArイオンにより2分間エッチングした。

[0096] その後、チャンバー11内の圧力が4 Paになるまで窒素ガスを導入した。そして、AIPによりアーク電流150 Aで運転すると共に基材ステージ14を回転させることにより、基材3上に下地層としてZrN層（100 nm）を成膜した。

[0097] 次に、基材3の温度とガス圧力を保持した状態で、アーク蒸発源12A及びスパッタ蒸発源13Aを同時放電させて第1のターゲット及び第2のターゲットを蒸発させると共に、基材ステージ14を回転させた。これにより、基材3上において第1及び第2の層が交互積層された硬質皮膜を成膜した（厚み3 μ m）。成膜ガスとしては、窒素ガス又は窒素ガスとメタンガスとの混合ガスを使用し、基材3の回転速度は5 rpmとし、成膜時に基材3に印加するバイアスは-30 Vとした。

[0098] またNo. 1と同様に、No. 2～26の組成を有する硬質皮膜も同様の手順により作製した。第1のターゲットとしては、C、N以外の元素であるZr、Hf、Mgを含み、一部の実施例ではさらにBを含むものを用いた。第2のターゲットとしては、Mを含み、一部の実施例ではさらにBを含むものを用いた。

[0099] 切削工具としては、インサートを用いた。被削材としては、Ti-6Al-4Vを用いた。硬質皮膜を成膜したインサートを用いて以下の条件で切削試験を行い、摩耗量の評価を行った。

[0100] 摩耗量の評価は、摩耗幅の測定を1000mで実施することにより行った。摩耗幅の測定は、逃げ面と対物レンズとが平行になるようにインサートを設置し、光学顕微鏡で撮影し（倍率：300倍）、1視野において5箇所測定を行い、その平均値（ μm ）を算出することにより行った。

[0101] <切削条件>

被削材：Ti-6Al-4V

工具：CNMG432、材質K313

切削速度：45m/分

送り：0.15mm/REV

深さ切り込み：2.0mm

潤滑：湿式（エマルジョン）

[0102]

[表2]

No	第1の層										第2の層					膜厚 (nm)	硬さ (HV)	摩擦幅 (μm)
	原子比					膜厚	原子比											
	Zr	Hf	Mg	B	C		N	M	B	C	N							
1	0.8	0.1	0.1	0	0	0	1	1.5	Nb	0	0	0	1	1	2400	100		
2	0.8	0.1	0.1	0	0	0	1	2	Nb	0	0	0	1	2	2700	60		
3	0.8	0.1	0.1	0	0	0	1	3	Nb	0	0	0	1	3	2900	50		
4	0.8	0.1	0.1	0	0	0	1	5	Nb	0	0	0	1	5	3100	55		
5	0.8	0.1	0.1	0	0	0	1	10	Nb	0	0	0	1	10	2950	50		
6	0.8	0.1	0.1	0	0	0	1	25	Nb	0	0	0	1	25	2700	65		
7	0.8	0.1	0.1	0	0	0	1	50	Nb	0	0	0	1	50	2550	70		
8	0.8	0.1	0.1	0	0	0	1	75	Nb	0	0	0	1	75	2100	90		
9	0.8	0.1	0.1	0	0	0	1	100	Nb	0	0	0	1	100	2000	130		
10	0.8	0.1	0.1	0	0	0	1	150	Nb	0	0	0	1	120	1800	120		
11	0.8	0.1	0.1	0	0	0	1	10	Nb	0.1	0	0	0.9	10	2800	50		
12	0.8	0.1	0.1	0	0	0	1	10	Nb	0	0.1	0	0.9	10	3000	55		
13	0.8	0.1	0.1	0	0	0	1	25	Nb	0	0	0	1	2	3000	65		
14	0.8	0.1	0.1	0	0	0	1	25	Nb	0	0	0	1	5	3000	50		
15	0.8	0.1	0.1	0	0	0	1	25	Nb	0	0	0	1	10	3100	55		
16	0.8	0.1	0.1	0	0	0	1	25	Nb	0	0	0	1	15	2950	55		
17	0.8	0.1	0.1	0	0	0	1	25	V	0	0	0	1	5	2850	65		
18	0.8	0.1	0.1	0	0	0	1	25	Mo	0	0	0	1	5	3000	55		
19	0.8	0.1	0.1	0	0	0	1	15	W	0	0	0	1	5	3100	55		
20	0.8	0.1	0.1	0	0	0	1	15	Nb0.50, W0.50	0	0	0	1	5	3100	45		
21	0.8	0.1	0.1	0	0	0	1	15	Mo0.50, W0.50	0	0	0	1	5	3200	45		
22	0.8	0.1	0.1	0	0	0	1	15	Nb0.50, V0.10, W0.40	0	0	0	1	5	2900	50		
23	0.8	0.1	0.1	0	0	0	1	15	Mo0.40, V0.20, W0.40	0	0	0	1	5	2950	50		
24	0.8	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.8	20	Nb	0	0	0	1	10	3000	45		
25	0.8	0.1	0.1	0.15	0	0.85	0.75	20	Nb	0	0	0	1	10	2950	50		
26	0.8	0.1	0.1	0	0.25	0.75	0.75	20	Nb	0	0	0	1	10	2500	60		

[0103] 以下、上記実験結果について、表2を参照して説明する。No. 1~10

では、 ZrO_2 、 $80HfO_2$ 、 $10MgO$ 、 $10N$ を第1の層とし、 NbN を第2の層として交互積層し、各層の膜厚を変化させた。No. 11, 12では、第2の層におけるB、Cの原子比を変化させた。No. 13~16では、第1の層と第2の層を互いに異なる膜厚とした。No. 17~23では、第2の層において元素MとしてNb以外の元素を含有させ、また2種以上の元素を含有させた。No. 24~26では、第1の層においてB、C、Nの原子比を変化させた。

[0104] No. 2~7 (膜厚: 2~50 nm) では、積層皮膜における各層の性能が十分に発揮され、かつ硬度の低下が小さいため、No. 1及びNo. 8~10よりも摩耗量が改善された。またNo. 6とNo. 14~16との対比により、第2の層の厚みを第1の層の厚み以下とすることにより、摩耗量がさらに改善された。

請求の範囲

- [請求項1] 基材上に形成される硬質皮膜であって、
組成式が $Zr_{1-a-b}Hf_aMg_b(B_xC_yN_{1-x-y})$ であり、前記組成式において a 、 b 、 x 、 y は Hf 、 Mg 、 B 、 C の各原子比であり、 $0 \leq a \leq 0.95$ 、 $0.05 \leq b \leq 0.30$ 及び $0 < 1 - x - y$ の関係式を満たす第1の層を有することを特徴とする、硬質皮膜。
- [請求項2] 組成式が $M(B_xC_yN_{1-x-y})$ であり、前記組成式において M は W 、 Mo 、 Nb 及び V からなる群より選択される一種以上の元素であり、 x 、 y は B 、 C の各原子比であり、 $0 < 1 - x - y$ の関係式を満たす第2の層をさらに有することを特徴とする、請求項1に記載の硬質皮膜。
- [請求項3] 前記第2の層の厚みが前記第1の層の厚み以下であることを特徴とする、請求項2に記載の硬質皮膜。
- [請求項4] 前記第1の層の厚みが1nm以上150nm以下であり、かつ、前記第2の層の厚みが1nm以上150nm以下であることを特徴とする、請求項2又は3に記載の硬質皮膜。
- [請求項5] 基材上に形成される硬質皮膜であって、
組成式が $Zr_{1-a-b-c}Hf_aMg_bM_c(B_xC_yN_{1-x-y})$ であり、前記組成式において M は W 、 Mo 、 Nb 及び V からなる群より選択される一種以上の元素であり、 a 、 b 、 c 、 x 、 y は Hf 、 Mg 、 M 、 B 、 C の各原子比であり、 $0 \leq a \leq 0.95$ 、 $0.05 \leq b \leq 0.30$ 、 $0 < c$ 、 $0 < 1 - x - y$ の関係式を満たし、 Zr 及び Hf の少なくともいずれか一方を含む第1の層を有することを特徴とする、硬質皮膜。
- [請求項6] 前記第1の層において、 $0 < c \leq 0.50$ の関係式が満たされることを特徴とする、請求項5に記載の硬質皮膜。
- [請求項7] 組成式が $M(B_xC_yN_{1-x-y})$ であり、前記組成式において M は W 、 Mo 、 Nb 及び V からなる群より選択される一種以上の元素であり

、 x 、 y はB、Cの各原子比であり、 $0 < 1 - x - y$ の関係式を満たす第2の層をさらに有することを特徴とする、請求項5又は6に記載の硬質皮膜。

[請求項8] 前記第2の層の厚みが前記第1の層の厚み以下であることを特徴とする、請求項7に記載の硬質皮膜。

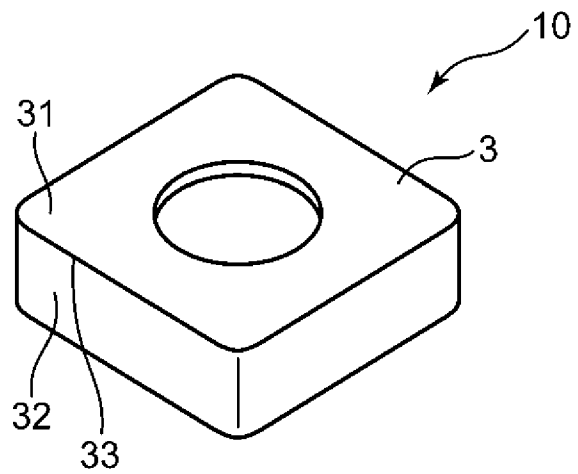
[請求項9] 前記第1の層の厚みが1 nm以上150 nm以下であり、かつ、前記第2の層の厚みが1 nm以上150 nm以下であることを特徴とする、請求項7に記載の硬質皮膜。

[請求項10] 前記第1の層において、 $0 \leq x \leq 0.20$ の関係式が満たされることを特徴とする、請求項1～3、5、6の何れか1項に記載の硬質皮膜。

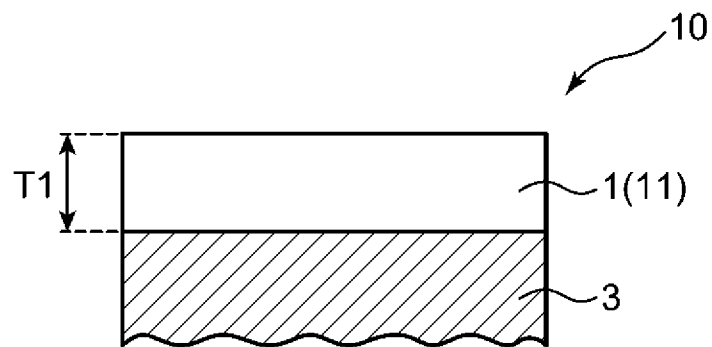
[請求項11] 前記第1の層において、 $0 \leq y \leq 0.30$ の関係式が満たされることを特徴とする、請求項1～3、5、6の何れか1項に記載の硬質皮膜。

[請求項12] 切削工具の刃先部又は金型である基材と、
前記基材上に形成された請求項1～3、5、6の何れか1項に記載の硬質皮膜と、を備えた、硬質皮膜被覆部材。

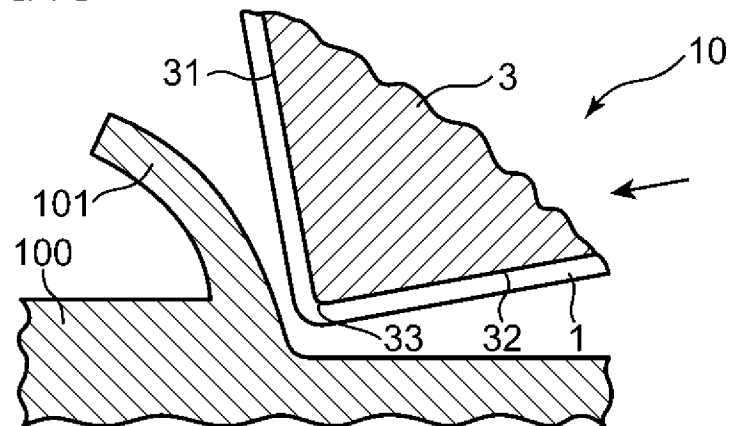
[図1]



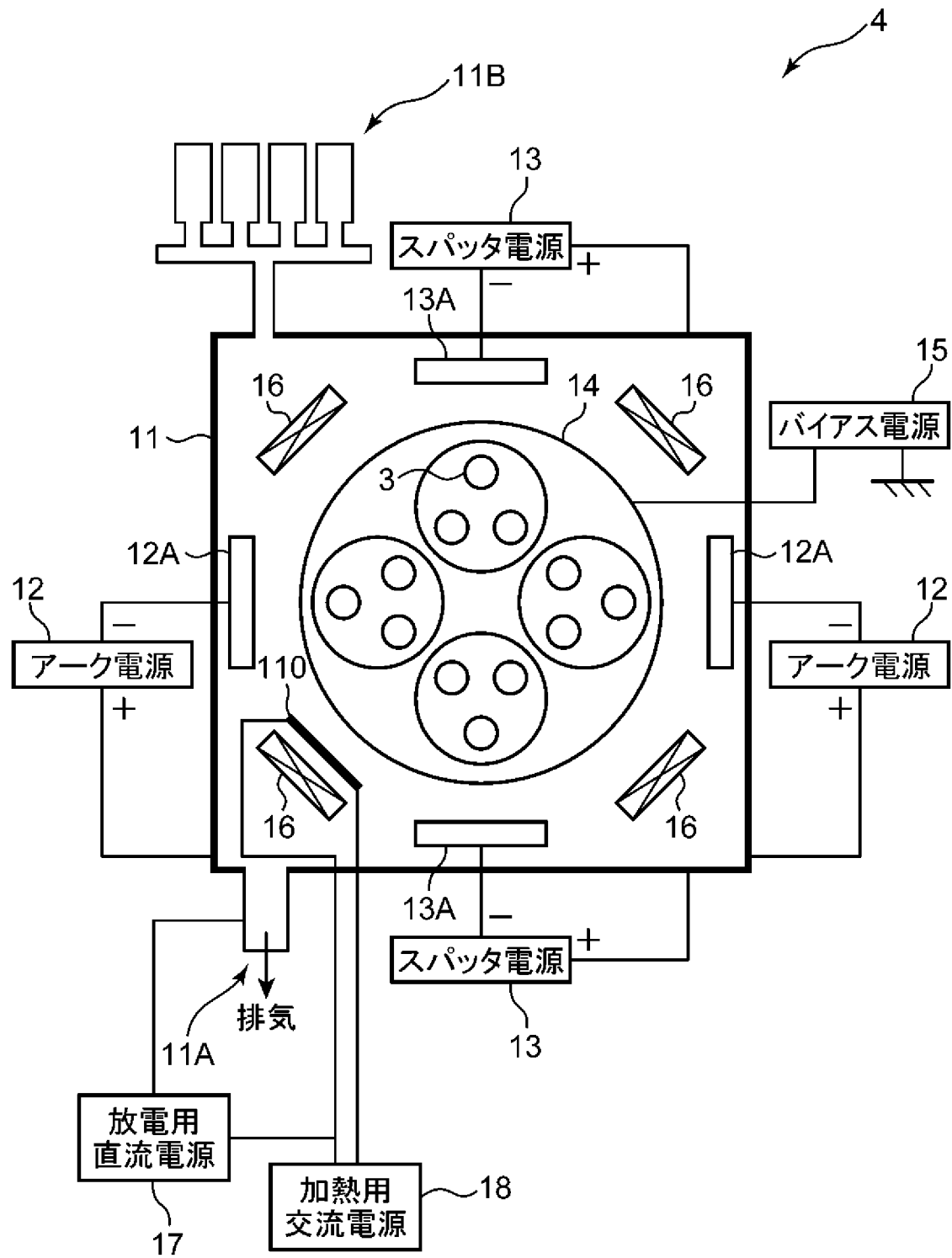
[図2]



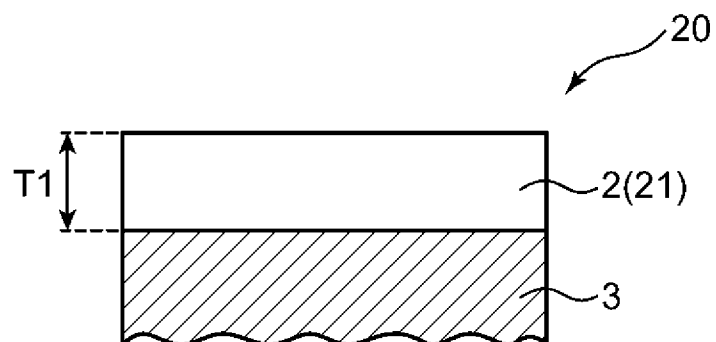
[図3]



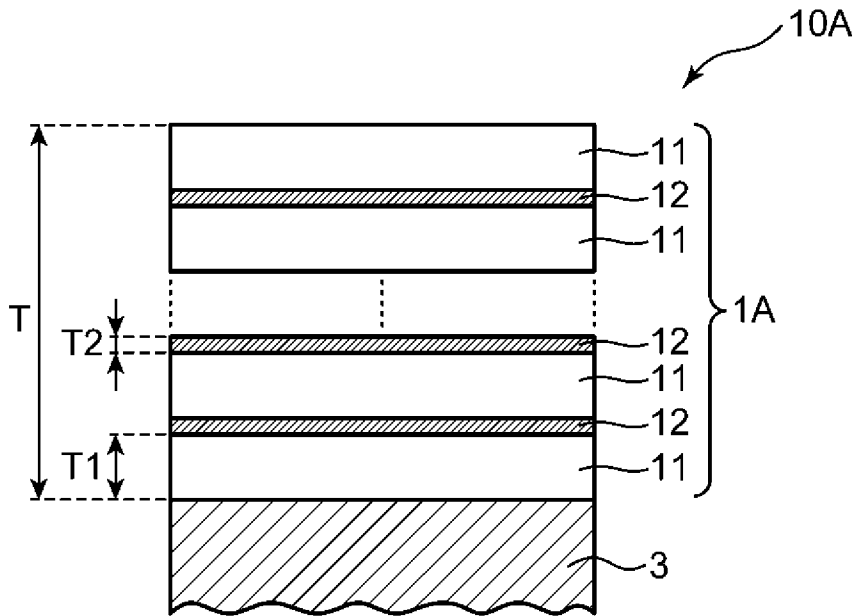
[図4]



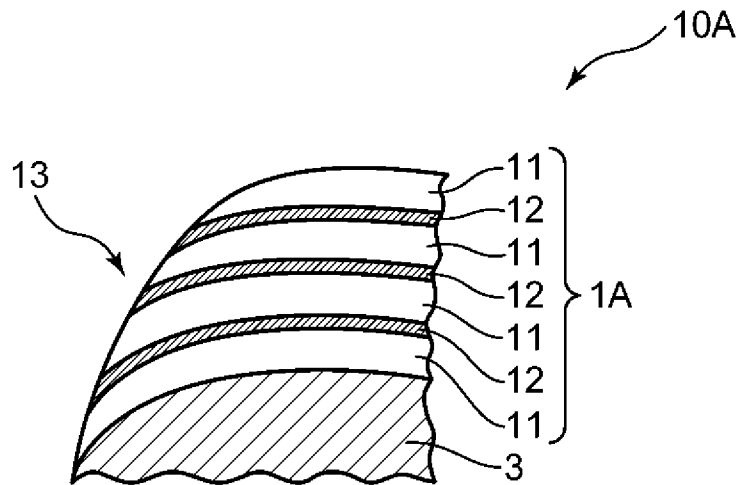
[図5]



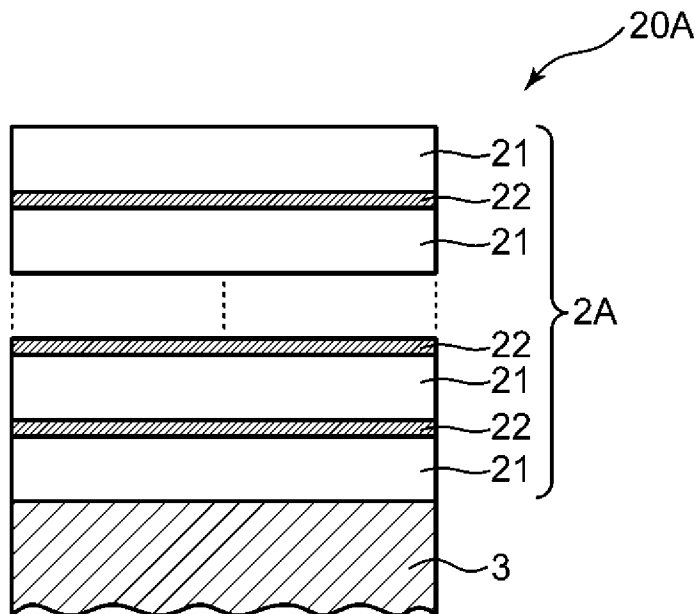
[図6]



[図7]



[図8]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2016/073765

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

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	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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 2008/041402 A1 (Sumitomo Electric Industries, Ltd.), 10 April 2008 (10.04.2008), claim 4 & JP 5172687 B & US 2009/0202312 A1 claim 4 & EP 2077172 A1	1-12
A	JP 2012-72500 A (Kobe Steel, Ltd.), 12 April 2012 (12.04.2012), claim 1 (Family: none)	1-12

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 26 September 2016 (26.09.16)	Date of mailing of the international search report 11 October 2016 (11.10.16)
---	--

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/073765

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 2007-126714 A (Hitachi Tool Engineering Ltd.), 24 May 2007 (24.05.2007), claim 1 (Family: none)	1-12
A	JP 2004-58270 A (Seco Tools AB.), 26 February 2004 (26.02.2004), claim 1 & US 2004/0105974 A1 claim 1 & EP 1378304 A2 & CN 1495290 A	1-12

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

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

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	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016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 2008/041402 A1 (住友電気工業株式会社) 2008.04.10, 請求項 4 & JP 5172687 B & US 2009/0202312 A1, claim 4 & EP 2077172 A1	1-12
A	JP 2012-72500 A (株式会社神戸製鋼所) 2012.04.12, 請求項 1 (ファミリーなし)	1-12
A	JP 2007-126714 A (日立ツール株式会社) 2007.05.24, 請求項 1 (ファミリーなし)	1-12

☑ 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
 「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
 「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)
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「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
 「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
 「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
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

26.09.2016

国際調査報告の発送日

11.10.2016

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)

今井 淳一

4G

6109

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

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	JP 2004-58270 A (セコ ツールズ アクティエボラーグ) 2004.02.26, 請求項 1 & US 2004/0105974 A1, claim 1 & EP 1378304 A2 & CN 1495290 A	1-12