

(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
2016 年 11 月 17 日(17.11.2016)



(10) 国際公開番号

WO 2016/181813 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/JP2016/062930
- (22) 国際出願日: 2016 年 4 月 25 日(25.04.2016)
- (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 2015-097299 2015 年 5 月 12 日(12.05.2015) JP
- (71) 出願人: 株式会社神戸製鋼所(KABUSHIKI KAISHA KOBE SEIKO SHO (KOBELCO 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: 山本 兼司(YAMAMOTO Kenji), 二井 裕瑛(NII Hiroaki), フォックス ラビノビッチ ジャーマン(FOX-RABINOVICH, German).
- (74) 代理人: 特許業務法人栄光特許事務所(EIKOH PATENT FIRM, P.C.); 〒1050003 東京都港区西新橋一丁目 7 番 1 3 号 虎ノ門イーストビルディング 10 階 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, 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: 硬質皮膜および硬質皮膜被覆部材

(57) Abstract: A hard coating formed on a substrate and satisfying the composition represented in formula (1). $Ti_aCr_bAl_cZr_dL_e(B_xC_yN_z) \cdots (1)$ (In the formula, L is at least one kind of element from among Si and Y, and a, b, c, d, e, x, y and z satisfy $0 \leq a \leq 0.30$, $0.10 \leq b \leq 0.30$, $0.40 \leq c \leq 0.70$, $0.03 \leq d \leq 0.20$, $0 \leq e \leq 0.10$, $0 \leq x \leq 0.15$, $0 \leq y \leq 0.10$, and $0.80 \leq z \leq 1$, $a+b+c+d+e=1$ and $x+y+z=1$)

(57) 要約: 基材上に形成され、下記式 (1) で表される組成を満たす硬質皮膜。 $Ti_aCr_bAl_cZr_dL_e(B_xC_yN_z) \cdots (1)$ (式中、L は Si と Y のうちの 1 種以上の元素であり、 a 、 b 、 c 、 d 、 e 、 x 、 y 、 z は、 $0 \leq a \leq 0.30$ 、 $0.10 \leq b \leq 0.30$ 、 $0.40 \leq c \leq 0.70$ 、 $0.03 \leq d \leq 0.20$ 、 $0 \leq e \leq 0.10$ 、 $0 \leq x \leq 0.15$ 、 $0 \leq y \leq 0.10$ 、 $0.80 \leq z \leq 1$ 、 $a+b+c+d+e=1$ 、 $x+y+z=1$ を満たす。)



WO 2016/181813 A1

明 細 書

発明の名称：硬質皮膜および硬質皮膜被覆部材

技術分野

[0001] 本発明は、硬質皮膜および硬質皮膜被覆部材に関する。特に耐凝着性と耐摩耗性に優れた硬質皮膜と、基材上に該硬質皮膜の形成された硬質皮膜被覆部材に関する。

背景技術

[0002] 純チタンやチタン合金といったチタン系金属は、高温強度が高く、かつ熱伝導率が低いといった特性を有する。よって、このチタン系金属を例えば被削材として切削を行う場合、切削時に生じる熱が、被削材側や切り粉側に逃げにくく切削工具の刃先に蓄積しやすい。その結果、刃先温度が上昇しやすい。また、チタンは化学的に活性であるため、上記刃先温度の上昇に伴って工具へのチタン凝着が生じやすい。この凝着によって工具の摩耗が進みやすく、耐摩耗性が低下し、結果として工具寿命が短くなるといった問題がある。尚、以下ではチタン系金属等の金属の凝着を単に「凝着」ということがある。

[0003] チタン系金属を切削時、上記凝着を抑制するために、これまでは湿式かつ低い切削速度で加工を行うことが一般的であった。しかし生産性の向上が求められており、上記チタン系金属用の切削工具には、切削速度を遅くせずとも上記凝着を抑制できることが求められている。

[0004] 上記要求を満たすべく、切削工具の刃先にコーティングを施して凝着を抑制し、切削速度を増加させる試みも検討されている。例えば上記コーティングとして、従来よりTiAlN等の高融点化合物の皮膜が提案されている。また特許文献1には、Alと、CrまたはVのいずれか一方または両方の元素と、窒素、炭素または酸素のいずれか1以上の元素とにより構成される化合物からなることを特徴とするチタン合金加工用表面被覆切削工具が示されている。また特許文献1には、上記化合物にVが含まれると、低融点である

V酸化物が、切削時の高温環境で潤滑剤として作用し、被削材の凝着を抑える効果を期待できる旨示されている。

[0005] 特許文献2には、チタン及びその合金の切削に好適な特性を改良した切削工具として、タングステンカーバイドを含む基体と、タングステンカーバイド及びボロンカーバイドから構成されるグループから選択され、物理蒸着法によって前記基体に付着されたコーティング、及びボロンカーバイドを含み、化学蒸着法によって前記基体に付着されたコーティングのうち的一方のコーティングと、を含む、切削工具が示されている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：日本国特開2005-262389号公報

特許文献2：日本国特開平9-216104号公報

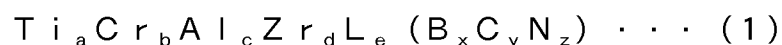
発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 上記チタン系金属が工具に凝着する問題は、上述した切削工具のみならず、チタン系金属の塑性加工に用いる工具についても起こりうる。本発明は、これらの事情に鑑みてなされたものであって、その目的は、従来より用いられているTiAlN等の高融点化合物の皮膜よりも、加工時の被加工成分の凝着が抑えられ、被加工材がチタン系金属であっても切削や塑性加工等の加工を良好に行うことのできる硬質皮膜、および基材上に該硬質皮膜の形成された、切削工具や塑性加工用工具等の硬質皮膜被覆部材を提供することにある。以下、切削や塑性加工等の加工時に被加工成分の凝着が抑えられるといった特性を「耐凝着性」ということがある。

課題を解決するための手段

[0008] 上記課題を解決し得た本発明の硬質皮膜は、基材上に形成される硬質皮膜であって、下記式(1)で表される組成を満たすところに特徴を有する。



上記式（１）において、

LはSiとYのうちの１種以上の元素であり、

a、b、c、d、e、x、y、zは、夫々Ti、Cr、Al、Zr、L、B、C、Nの原子比であり、各原子比は下記範囲を満たす。

$$0 \leq a \leq 0.30, 0.10 \leq b \leq 0.30, 0.40 \leq c \leq 0.70, 0.03 \leq d \leq 0.20, 0 \leq e \leq 0.10, 0 \leq x \leq 0.15, 0 \leq y \leq 0.10, 0.80 \leq z \leq 1, a + b + c + d + e = 1, x + y + z = 1$$

[0009] 上記課題を解決し得た本発明の別の硬質皮膜は、基材上に形成される硬質皮膜であって、下記式（２）で表される組成を満たしかつ膜厚が1.0nm以上50nm以下である皮膜Qと、下記式（３）で表される組成を満たしかつ膜厚が1.0nm以上50nm以下である皮膜Rとを交互に積層したものである点に特徴を有する。



上記式（２）において、

LはSiとYのうちの１種以上の元素であり、

a、b、c、e、x、y、zは、夫々Ti、Cr、Al、L、B、C、Nの原子比であり、各原子比は下記範囲を満たす。

$$0 \leq a \leq 0.30, 0.10 \leq b \leq 0.30, 0.40 \leq c \leq 0.70, 0 \leq e \leq 0.10, 0 \leq x \leq 0.15, 0 \leq y \leq 0.10, 0.80 \leq z \leq 1, a + b + c + e = 1, x + y + z = 1$$



上記式（３）において、

s、t、uは夫々B、C、Nの原子比であり、各原子比は下記範囲を満たす。

$$0 \leq s \leq 0.15, 0 \leq t \leq 0.10, 0.80 \leq u \leq 1, s + t + u = 1$$

[0010] 本発明には、基材上に、前記硬質皮膜が形成された硬質皮膜被覆部材も含まれる。該硬質皮膜被覆部材として、純チタンまたはチタン合金の切削に用いられる切削工具や、純チタンまたはチタン合金の塑性加工に用いられる塑

性加工用工具が挙げられる。

発明の効果

[0011] 本発明によれば、切削加工や塑性加工時の被加工成分の凝着が抑えられ、被加工材がチタン系金属であっても、良好に切削や塑性加工を行うことのできる硬質皮膜と、該硬質皮膜が基材上に形成された硬質皮膜被覆部材を提供できる。

発明を実施するための形態

[0012] 上述の通り、金属材料の加工のうち特に純チタンまたはチタン合金の加工時は、熱伝導率が低いために切削時に刃先の温度が上昇しやすいこと；および、化学的に活性であるといったチタン系金属の特徴；とが相まって、切削工具や塑性加工用工具等の加工用工具の摩耗面に凝着が生じやすい。このチタン系金属を加工するための工具の摩耗、具体的に該工具表面の皮膜の摩耗は、上記チタン系金属の凝着部分を基点として進行する、いわゆる凝着摩耗が支配的である。よって、上記加工用工具の寿命を延ばすには、該工具に被覆させる皮膜が、耐熱性に優れているだけでは不十分であり、摩耗面での耐凝着性に優れていることも必要となる。

[0013] そこで本発明者らは、被加工材がチタン系金属であっても、特に耐凝着性に優れた硬質皮膜を得るべく、該硬質皮膜の特に組成について鋭意研究を重ねた。その結果、 $TiCrAl(BCN)$ 、 $CrAl(BCN)$ 、 $TiCrAl(Si/Y)(BCN)$ 、 $CrAl(Si/Y)(BCN)$ といった高耐酸化性を有する皮膜に、規定量の Zr を含有させ、下記式(1)に示す組成とすれば、チタン系金属の凝着を低減でき、加工用工具の寿命が十分に高まる、つまり耐凝着性と耐摩耗性に優れた硬質皮膜が得られることを見いだした。上記 Zr は切削時の摩擦熱によって、優先的に酸化され極めて安定な ZrO_2 の酸化物を形成する。また、 ZrO_2 は Ti との反応性が低いことから、摩耗面においてチタン系金属が凝着するのを抑制することができる。

[0014] $Ti_aCr_bAl_cZr_dL_e(B_xC_yN_z) \cdots (1)$

上記式(1)において、

LはSiとYのうちの1種以上の元素であり、

a、b、c、d、e、x、y、zは、夫々Ti、Cr、Al、Zr、L、B、C、Nの原子比であり、各原子比は下記範囲を満たす。

$0 \leq a \leq 0.30$ 、 $0.10 \leq b \leq 0.30$ 、 $0.40 \leq c \leq 0.70$ 、 $0.03 \leq d \leq 0.20$ 、 $0 \leq e \leq 0.10$ 、 $0 \leq x \leq 0.15$ 、 $0 \leq y \leq 0.10$ 、 $0.80 \leq z \leq 1$ 、 $a + b + c + d + e = 1$ 、 $x + y + z = 1$

[0015] 上記作用効果の発揮に必要なZr量は、金属元素、即ち、Ti、Cr、Al、ZrおよびLに占める原子比dで0.03以上である。Zrの原子比dは、好ましくは0.05以上、より好ましくは0.10以上である。一方、Zrが過度に含まれると、皮膜の耐酸化性が低下する。よってZrの原子比dは0.20以下であり、好ましくは0.15以下である。

[0016] 上記Zr以外の元素、即ち、Ti、Cr、Al、L、B、C、Nについては切削時等に必要な耐酸化性および皮膜の硬さを確保する観点から、上記式(1)の範囲内とする。各元素の範囲を、好ましい範囲と共に下記に示す。

[0017] まず金属元素に占めるTiの原子比aは0.30以下とする。Tiの原子比aは、好ましくは0.25以下、より好ましくは0.20以下、更に好ましくは0.10以下である。Tiの原子比aは、ゼロでもよいが、Tiを含有させる場合は例えば0.05以上とすることができる。

[0018] 金属元素に占めるCrの原子比bは、0.10以上であり、0.30以下、好ましくは0.25以下、より好ましくは0.20以下である。

[0019] 金属元素に占めるAlの原子比cは、0.40以上であり、好ましくは0.45以上、より好ましくは0.50以上である。一方、Alの原子比cの上限は、0.70以下であり、好ましくは0.65以下、より好ましくは0.60以下である。

[0020] 金属元素に占めるL、即ち、SiとYのうちの1種以上の元素の原子比eは、ゼロでもよいが、好ましくは0.03以上である。前記原子比eの上限は、0.10以下、好ましくは0.08以下、より好ましくは0.05以下である。前記原子比eは、SiとYの合計量をいう。以下同じである。Si

とYは、単独で用いてもよいし2種を併用してもよい。

[0021] 本発明の皮膜は、BとCとNに占めるNの原子比 z が0.80以上1以下である。Nの原子比 z は、好ましくは0.85以上、より好ましくは0.90以上である。この様に本発明の皮膜は、基本的に窒化物をベースとするものであるが、BやCを添加してもよい。Bの原子比 x はゼロでもよいが、例えば0.01以上、更には0.02以上とすることができる。しかし耐摩耗性確保の観点から、Bの原子比 x は0.15以下、好ましくは0.10以下、より好ましくは0.05以下である。

[0022] また上記Cを添加することによって凝着が抑制される。Cの原子比 y はゼロでもよいが、この凝着抑制効果を得るべく例えば0.03以上とすることができる。しかし耐摩耗性確保の観点から、Cの原子比 y は0.10以下であり、好ましくは0.07以下、より好ましくは0.05以下である。

[0023] 更に本発明者らは、下記式(2)に表すTiCrAlL(BCN)で構成される皮膜と、下記式(3)に表すZr(BCN)で構成される皮膜とを交互に積層させた場合も、上記式(1)の通りZrを膜中に均一に固溶させた皮膜と同様の効果が得られることを見出した。下記式(2)におけるTi、Cr、Al、L、B、C、Nの各原子比 a 、 b 、 c 、 e 、 x 、 y 、 z の範囲や好ましい上下限值、および、下記式(3)におけるB、C、Nの各原子比 s 、 t 、 u の範囲や好ましい上下限値は、上記式(1)のTi、Cr、Al、L、B、C、Nの各原子比と同じである。

皮膜Q: $Ti_aCr_bAl_cL_e(B_xC_yN_z) \cdots (2)$

上記式(2)において、

LはSiとYのうちの1種以上の元素であり、

a 、 b 、 c 、 e 、 x 、 y 、 z は、夫々Ti、Cr、Al、L、B、C、Nの原子比であり、各原子比は下記範囲を満たす。

$0 \leq a \leq 0.30$ 、 $0.10 \leq b \leq 0.30$ 、 $0.40 \leq c \leq 0.70$ 、 $0 \leq e \leq 0.10$ 、 $0 \leq x \leq 0.15$ 、 $0 \leq y \leq 0.10$ 、 $0.80 \leq z \leq 1$ 、 $a + b + c + e = 1$ 、 $x + y + z = 1$

皮膜R： $Z_r (B_s C_t N_u) \cdots (3)$

上記式(3)において、

s、t、uは夫々B、C、Nの原子比であり、各原子比は下記範囲を満たす。

$0 \leq s \leq 0.15$ 、 $0 \leq t \leq 0.10$ 、 $0.80 \leq u \leq 1$ 、 $s + t + u = 1$

[0024] 上記多層化により、上記式(1)の Z_r を膜中に均一に固溶させた皮膜と同じ効果を得るには、皮膜Qと皮膜Rの各々の1層の膜厚を1.0nm以上とする必要がある。各膜厚は、好ましくは2nm以上、より好ましくは5nm以上である。また皮膜Qと皮膜Rの各々の1層の膜厚を50nm以下とする必要があり、好ましくは30nm以下、より好ましくは20nm以下、更に好ましくは10nm以下である。以下、この様に皮膜Qと皮膜Rを積層させた硬質皮膜を「積層型硬質皮膜」ということがある。

[0025] 尚、皮膜Qと皮膜Rの1層の膜厚は、必ずしも同じである必要はなく上記範囲であれば任意の値をとりうる。本発明の積層型硬質皮膜は、基材側が皮膜Qと皮膜Rのいずれであってもよい。更に、基材側に存在する皮膜Qまたは皮膜Rが、最表面側に存在するような膜構造であってもよく、目的に応じて、様々な積層構造とすることができる。

[0026] 上記皮膜Qと皮膜Rを積層させた硬質皮膜の全体厚みは、何ら限定されない。しかし本発明の特性を有効に発揮させるには、皮膜の全体厚みは、 $0.5 \mu\text{m}$ 以上であることが好ましい。但し、皮膜の全体厚みが厚くなり過ぎると、切削中に膜の欠損や剥離が発生しやすくなる。よって全体厚みは、 $10 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、より好ましくは $5 \mu\text{m}$ 以下であり、更に好ましくは $3 \mu\text{m}$ 以下である。尚、上記した式(1)を満足する単層の場合も、膜厚を $10 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。

[0027] 皮膜Qと皮膜Rの積層回数は、上述した好ましい全体厚みを満足するように適切に制御することが推奨される。積層した状態での皮膜Qと皮膜Rによる機能を最大限に発揮させるには、積層回数が5以上の複数であることが好ましい。こうした観点から、皮膜Qと皮膜Rの各々の膜厚を薄くして、積層

回数を多くすることが好ましい。ここで積層回数とは、1層の皮膜Qと1層の皮膜Rとの積層を積層回数1としたときの値である。

[0028] 本発明には、基材上に前記硬質皮膜の形成された硬質皮膜被覆部材も含まれる。該硬質皮膜被覆部材として、例えばチップ、ドリル、エンドミル等の切削工具や、鍛造加工、プレス成形、押し出し成形、せん断などの各種金型や、打ち抜きパンチ等の塑性加工用工具等が挙げられる。特に、金属材料の加工用工具、例えば、鉄系材料等の一般的な切削や塑性加工に用いられる加工用工具が挙げられる。本発明が最も効果を発揮するのは、被切削材が純チタンまたはチタン合金である切削工具や、被加工材が純チタンまたはチタン合金であって塑性加工時に摺動面で焼付きが問題となるような塑性加工用工具（治具）に適用した場合である。前記加工は、凝着や焼付きが問題となるような加工であれば湿式加工、乾式加工の別を問わない。

[0029] 上記硬質皮膜被覆部材に用いられる基材の種類は特に限定されず、次の様な基材が挙げられる。即ち、例えばWC-Co系合金、WC-TiC-Co系合金、WC-TiC-(TaCまたはNbC)-Co系合金、WC-(TaCまたはNbC)-Co系合金等のWC基超硬合金；例えばTiC-Ni-Mo系合金、TiC-TiN-Ni-Mo系合金等のサーメット；例えばJIS G 4403（2006）に規定されるSKH51やSKD61等の高速度鋼；セラミックス；立方晶型窒化硼素焼結体；ダイヤモンド焼結体；窒化硅素焼結体；酸化アルミニウムと炭化チタンとからなる混合体；等が挙げられる。

[0030] 本発明の硬質皮膜を基材上に形成するにあたり、基材と硬質皮膜の間に、別の金属、窒化物、炭窒化物、炭化物などの中間層を、基材と硬質皮膜の密着性向上の目的で形成してもよい。前記中間層として、例えばTiN、CrN、TiAlN、CrAlN、TiCrAlN等が挙げられる。

[0031] 本発明の硬質皮膜は、PVD法（Physical Vapor Deposition process、物理的気相成長法）やCVD法（Chemical Vapor Deposition process、化学的

気相成長法)等、公知の方法を用いて基材表面に形成できる。こうした方法としては、例えば、アーキオンプレーティング(AIP: Arc Ion Plating)法等のイオンプレーティング法や、スパッタリング法等の反応性PVD法が有効である。

[0032] 上記式(1)～(3)の各組成の硬質皮膜の形成方法として、次の方法が挙げられる。例えば、蒸発源であるターゲットとして、上記皮膜を構成するCやN以外の成分である金属元素、更には必要に応じてBを含む合金ターゲットを用い、雰囲気ガスとして、窒素ガスやメタン、アセチレン等の炭化水素ガスを用い、AIP法またはスパッタリング法で形成することが挙げられる。前記雰囲気ガスにはArガスが含まれていてもよい。または、上記式(1)～(3)の各組成を満たす化合物からなるターゲット、即ち、窒化物、炭窒化物、窒ほう化物、または炭窒ほう化物からなるターゲットを用いて成膜してもよい。ただし、設備コストや成膜速度の観点からは合金ターゲットを用いる方法が推奨される。

[0033] 特に、上記式(2)で表される皮膜Qと上記式(3)で表される皮膜Rとの積層型の硬質皮膜を形成するには、例えばAIP法でTiCrAlN(BCN)より構成される皮膜を形成しつつ、AIP法またはスパッタリング法でZrを放電させながら、積層型硬質皮膜を形成することが挙げられる。

[0034] 前記硬質皮膜を形成するための装置としては、例えば、日本国特開2008-024976号公報の図1に示された、アーク蒸発源とスパッタリング蒸発源の両方を備えたPVD複合装置を用いることができる。

[0035] 成膜時の基材の温度は、基材の種類に応じて適宜選択すればよい。基材と硬質皮膜との密着性を確保する観点からは、300℃以上、更には400℃以上とすることができる。また基材の変形防止等の観点から、基材の温度を700℃以下、更には600℃以下とすることができる。

[0036] またその他の成膜条件として、雰囲気ガスの全圧: 0.5Pa以上4Pa以下、アーク電流: 100～200A、基材に印加するバイアス電圧: -30～-200V、スパッタリング蒸発源への投入電力: 0.1～3kW等を

採用することができる。

実施例

[0037] 以下、実施例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明はもとより下記実施例によって制限を受けるものではなく、前・後記の趣旨に適合し得る範囲で適当に変更を加えて実施することも勿論可能であり、それらはいずれも本発明の技術的範囲に包含される。

[0038] 実施例 1

表 1 に示す組成の皮膜を、アーク蒸発源とスパッタリング蒸発源をそれぞれ複数個有し、AIP法とスパッタリング法のいずれも実施可能なPVD複合装置を用いて形成した。尚、本発明の硬質皮膜は、上述の通りAIP法とスパッタリング法のいずれの方法でも成膜可能であるが、以下ではAIP法で形成した。基材として、硬さ調査用に13mm角×4mm厚の鏡面超硬合金試験片を用意し、また切削試験用にインサート(CNMG432、超硬合金)を用意した。そして、これらの基材上に同時に成膜した。詳細には、これらの基材を上記装置に導入後、 5×10^{-3} Paまで排気し、その後、基材を500℃まで加熱してから、Arイオンによるエッチングを5分間実施した。その後、窒素のみまたは窒素とメタンガスの混合ガスを4Paとなるまで導入し、アーク電流：150A、基材に印加するバイアス電圧：-50Vの条件で、約3μmの上記皮膜を形成して、硬さ調査用サンプルと切削試験用サンプルを得た。

[0039] 上記成膜には、各膜を構成するCやN以外の成分である金属元素、更にはBを組成に応じて含む合金ターゲットを用いた。該合金ターゲットとして、これらの元素を所望の組成となるように混合し、HIP法により固化、焼成して得られる粉末冶金ターゲットを用いた。

[0040] また比較例として、TiAlN膜、TiCrAlN膜、TiCrAlSiN膜、AlCrN膜をそれぞれ形成したサンプルも用意した。

[0041] この様にして得られた硬さ調査用サンプルと切削試験用サンプルを用いて、下記の通り、硬さ調査と切削試験を行った。

[0042] 硬さ調査

前記硬さ調査用サンプルを用いて、荷重 1 N の条件でビッカース硬さを測定した。

[0043] 切削試験

チタン系金属を切削する場合の摩耗進行は、凝着摩耗が主体であるといわれている。よって本実施例では、耐凝着性を下記に示す通り切削寿命で評価した。即ち、前記切削試験用サンプルを用いて、下記条件で切削試験を行い、下記に示す通り逃げ面摩耗の最大部分が 300 μm に達する切削長で耐凝着性を評価した。以下では、前記逃げ面摩耗の最大部分が 300 μm に達する切削長を単に「切削寿命」という。

切削試験条件

工具：C N M G 4 3 2、材質 K 3 1 3

被削材：T i - 6 A l - 4 V

速度：45 m / 分

送り：0.15 mm / 分

D O C (D e p t h O f C u t) : 2 mm

潤滑：湿式

評価：逃げ面摩耗の最大部分が 300 μm に達する切削長

[0044] 上記ビッカース硬さが高かつ切削寿命が長いほど、耐凝着性と耐摩耗性に優れ、工具寿命は長いと評価した。これらの結果を表 1 に示す。

[0045]

[表1]

No.	皮膜の組成 (原子比)									硬さ HV	切削寿命 (m)
	Ti	Cr	Al	Zr	Si	Y	B	C	N		
1	0.19	0.20	0.60	0.01	0	0	0	0	1	2500	1500
2	0.15	0.20	0.60	0.05	0	0	0	0	1	2800	3500
3	0.10	0.20	0.60	0.10	0	0	0	0	1	3000	4000
4	0.10	0.15	0.60	0.15	0	0	0	0	1	3000	3000
5	0.10	0.10	0.60	0.20	0	0	0	0	1	2900	3000
6	0.05	0.05	0.60	0.30	0	0	0	0	1	2600	2200
7	0	0.30	0.63	0.07	0	0	0	0	1	2800	3200
8	0.10	0.23	0.60	0.07	0	0	0	0	1	3000	4000
9	0.30	0.10	0.53	0.07	0	0	0	0	1	2700	3300
10	0.40	0.10	0.43	0.07	0	0	0	0	1	2400	1500
11	0.20	0	0.73	0.07	0	0	0	0	1	2200	1000
12	0.20	0.10	0.63	0.07	0	0	0	0	1	2800	3000
13	0.20	0.20	0.53	0.07	0	0	0	0	1	3000	3600
14	0.10	0.30	0.53	0.07	0	0	0	0	1	2700	3200
15	0.10	0.40	0.43	0.07	0	0	0	0	1	2500	1500
16	0.365	0.365	0.20	0.07	0	0	0	0	1	2200	1300
17	0.265	0.265	0.40	0.07	0	0	0	0	1	2600	2600
18	0.215	0.215	0.50	0.07	0	0	0	0	1	2800	3100
19	0.165	0.165	0.60	0.07	0	0	0	0	1	3000	3700
20	0.115	0.115	0.70	0.07	0	0	0	0	1	2700	2800
21	0.065	0.065	0.80	0.07	0	0	0	0	1	2300	1900
22	0.165	0.165	0.60	0.07	0.03	0	0	0	1	3200	4000
23	0.165	0.165	0.55	0.07	0.05	0	0	0	1	3300	4100
24	0.165	0.165	0.50	0.07	0.10	0	0	0	1	2900	3500
25	0.165	0.165	0.45	0.07	0.15	0	0	0	1	2200	1700
26	0.165	0.165	0.57	0.07	0.03	0.02	0	0	1	3300	4000
27	0.165	0.165	0.60	0.07	0	0.05	0	0	1	3300	3900
28	0.165	0.165	0.60	0.07	0	0	0.10	0	0.90	3300	3700
29	0.165	0.165	0.60	0.07	0	0	0.20	0	0.80	2400	2000
30	0.165	0.165	0.60	0.07	0	0	0	0.05	0.95	3000	3600
31	0.165	0.165	0.60	0.07	0	0	0.03	0.07	0.90	3100	3600
32	0.165	0.165	0.60	0.07	0	0	0	0.15	0.85	2400	1800
33	Ti0.5Al0.5N									2300	1000
34	(Ti0.2Cr0.2Al0.6)N									2500	1500
35	(Ti0.2Cr0.2Al0.57Si0.03)N									2900	2000
36	(Al0.6Cr0.4)N									2500	1800

[0046] 表1より次のことがわかる。No. 1～6は、Zr量dの影響を調べた例である。これらの例のうち、No. 2～5は、Zrおよび他の元素の原子比が規定範囲内にあり、硬さが高く切削寿命も高くなった。一方、No. 1の通りZr量dが不足すると、切削寿命が短くなった。また、No. 6の通りZr量dが過剰の場合も切削寿命が短くなった。

[0047] No. 7～10は、Ti量aの影響を調べた例である。これらの例のうち、No. 7～9は、Tiおよび他の元素の原子比が規定範囲内にあり、硬さ

が高く切削寿命も長くなった。一方、No. 10は、Ti量aが過剰であるため切削寿命が短くなった。

[0048] No. 11～15は、Cr量bの影響を調べた例である。これらの例のうち、No. 12～14は、Crおよび他の元素の原子比が規定範囲内にあり、硬さが高く切削寿命も高くなった。一方、No. 11はCrを含まずAl量cが過剰であるため、硬さが低く切削寿命もかなり短くなった。またNo. 15は、Cr量bが過剰であるため切削寿命が短くなった。

[0049] No. 16～21は、Al量cの影響を調べた例である。これらの例のうちNo. 17～20は、Alおよび他の元素の原子比が規定範囲内にあり、硬さが高く切削寿命も長くなった。一方、No. 16は、Alが不足しTiとCrを過剰に含むため、硬さが低く切削寿命も短くなった。またNo. 21は、Al量cが過剰であるため、硬さが低く切削寿命が短かった。

[0050] No. 22～27は、L、即ちSi、Yの含有量eの影響を調べた例である。これらの例のうち、No. 22～24、26および27は、Lおよび他の元素の原子比が規定範囲内にあり、硬さが高く切削寿命も高くなった。これらLを規定量含む例と、例えばNo. 19とを比較すると、Lを少量加えることによって切削寿命が十分に長くなることがわかる。一方、No. 25は、L量eが規定の上限を超えたため、硬さが低く切削寿命も短くなった。

[0051] No. 28と29は、B量xの影響を調べた例である。No. 28はBおよび他の元素の原子比が規定範囲内にあり、硬さが高く切削寿命も長くなった。これに対して、No. 29はBが過剰に含まれるため、硬さが低く切削寿命が短くなった。

[0052] No. 30～32は、C量yの影響を調べた例である。No. 30および31は、Cおよび他の元素の原子比が規定範囲内にあり、硬さが高く切削寿命も長くなった。一方、No. 32はC量yが過剰であるため、硬さが低く切削寿命が短くなった。

[0053] No. 33～36は、従来用いられていた皮膜を形成した結果を示す例である。これらの例ではいずれも、特に切削寿命が短かった。

[0054] 実施例 2

表 2 に示す通り皮膜 Q として T i C r A l N 膜、皮膜 R として Z r N 膜を、交互に積層した積層型硬質皮膜を、実施例 1 と同じ装置の特に A l P 蒸発源を用い、A l P 法で形成した。詳細は次の通りである。実施例 1 と同じ基材を用意し、表 2 に示す組成・膜厚の皮膜 Q と、表 2 に示す組成・膜厚の皮膜 R とを交互に積層させ、全体厚みが約 3 μ m の積層皮膜を形成する以外は、実施例 1 と同様にして成膜した。表 2 の皮膜 Q と皮膜 R の各膜厚は、積層周期を変化させることにより変えた。前記皮膜 Q の形成には、N 以外の成分である (T i , C r , A l) ターゲット、上記皮膜 R の形成には、Z r ターゲットを用いた。

[0055] この様にして得られた硬さ調査用サンプルと切削試験用サンプルを用いて、実施例 1 と同様に、硬さ調査と切削試験を行った。その結果を表 2 に示す。

[0056]

[表2]

No.	皮膜Q		皮膜R		硬さ HV	切削寿命 (m)
	組成	膜厚(nm)	組成	膜厚(nm)		
1	(Ti0.20Cr0.20Al0.60)N	0.5	ZrN	0.5	2500	1700
2		5		5	3000	3100
3		10		10	3100	3200
4		20		20	2900	3000
5		50		50	2900	3000
6		100		100	2200	1800

[0057] 表2より次のことがわかる。No. 1～6は、皮膜Qと皮膜Rの組成と全体厚みを同じとし、各皮膜の1層の膜厚を変化させた例である。これらの例のうちNo. 2～5は、皮膜Qと皮膜Rの組成と膜厚が本発明で規定する範囲を満たしているので、硬さが高く切削寿命も長く、耐凝着性と耐摩耗性に優れる結果が得られた。これらに対しNo. 1は、皮膜Qと皮膜Rの膜厚がいずれも薄いため、硬さが低く切削寿命も短くなった。No. 6は、皮膜Qと皮膜Rの膜厚がいずれも規定の範囲を超えているため、硬さが低く切削寿命も短く、耐凝着性と耐摩耗性に劣る結果となった。

[0058] 本発明を詳細にまた特定の実施態様を参照して説明したが、本発明の精神と範囲を逸脱することなく様々な変更や修正を加えることができることは当

業者にとって明らかである。

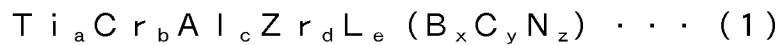
本出願は、2015年5月12日出願の日本特許出願（特願2015-097299）に基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

産業上の利用可能性

[0059] 本発明は、純チタンまたはチタン合金の切削に用いられる切削工具や、純チタンまたはチタン合金の塑性加工に用いられる塑性加工用工具に有用である。

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、下記式（１）で表される組成を満たすことを特徴とする硬質皮膜。



上記式（１）において、

LはSiとYのうちの１種以上の元素であり、

a、b、c、d、e、x、y、zは、夫々Ti、Cr、Al、Zr、L、B、C、Nの原子比であり、各原子比は下記範囲を満たす。

$$0 \leq a \leq 0.30、$$

$$0.10 \leq b \leq 0.30、$$

$$0.40 \leq c \leq 0.70、$$

$$0.03 \leq d \leq 0.20、$$

$$0 \leq e \leq 0.10、$$

$$0 \leq x \leq 0.15、$$

$$0 \leq y \leq 0.10、$$

$$0.80 \leq z \leq 1、$$

$$a + b + c + d + e = 1、$$

$$x + y + z = 1$$

[請求項2] 基材上に形成される硬質皮膜であって、下記式（２）で表される組成を満たしかつ膜厚が1.0nm以上50nm以下である皮膜Qと、下記式（３）で表される組成を満たしかつ膜厚が1.0nm以上50nm以下である皮膜Rとを交互に積層したものであることを特徴とする硬質皮膜。



上記式（２）において、

LはSiとYのうちの１種以上の元素であり、

a、b、c、e、x、y、zは、夫々Ti、Cr、Al、L、B、C、Nの原子比であり、各原子比は下記範囲を満たす。

$$0 \leq a \leq 0.30、$$

$$0.10 \leq b \leq 0.30、$$

$$0.40 \leq c \leq 0.70、$$

$$0 \leq e \leq 0.10、$$

$$0 \leq x \leq 0.15、$$

$$0 \leq y \leq 0.10、$$

$$0.80 \leq z \leq 1、$$

$$a + b + c + e = 1、$$

$$x + y + z = 1$$

$$\text{皮膜} R : Z_r (B_s C_t N_u) \cdots (3)$$

上記式 (3) において、

s、t、u は夫々 B、C、N の原子比であり、各原子比は下記範囲を満たす。

$$0 \leq s \leq 0.15、$$

$$0 \leq t \leq 0.10、$$

$$0.80 \leq u \leq 1、$$

$$s + t + u = 1$$

[請求項3] 基材上に、請求項1または2に記載の硬質皮膜が形成された硬質皮膜被覆部材。

[請求項4] 純チタンまたはチタン合金の切削に用いられる切削工具である請求項3に記載の硬質皮膜被覆部材。

[請求項5] 純チタンまたはチタン合金の塑性加工に用いられる塑性加工用工具である請求項3に記載の硬質皮膜被覆部材。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/062930

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)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2006-082209 A (Sumitomo Electric Hardmetal Corp.), 30 March 2006 (30.03.2006), paragraphs [0019] to [0085] (Family: none)	1, 3 4, 5
X Y	JP 2007-191765 A (Kobe Steel, Ltd.), 02 August 2007 (02.08.2007), paragraphs [0006] to [0086] & US 2007/0172694 A1 paragraphs [0008] to [0106] & DE 102006047414 A & KR 10-2007-0077083 A & CN 101003196 A	2, 3 4, 5

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"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)

"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

"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

"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

"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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
29 June 2016 (29.06.16)

Date of mailing of the international search report
12 July 2016 (12.07.16)

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/JP2016/062930

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2008-006546 A (Sumitomo Electric Hardmetal Corp.), 17 January 2008 (17.01.2008), paragraphs [0017] to [0186] (Family: none)	4, 5

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)

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
X Y	JP 2006-082209 A (住友電工ハードメタル株式会社) 2006.03.30, [0019]～[0085] (ファミリーなし)	1, 3 4, 5
X Y	JP 2007-191765 A (株式会社神戸製鋼所) 2007.08.02, [0006]～ [0086] & US 2007/0172694 A1[0008]-[0106] & DE 102006047414 A & KR 10-2007-0077083 A & CN 101003196 A	2, 3 4, 5
Y	JP 2008-006546 A (住友電工ハードメタル株式会社) 2008.01.17, [0017]～[0186] (ファミリーなし)	4, 5

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

29.06.2016

国際調査報告の発送日

12.07.2016

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

9055

電話番号 03-3581-1101 内線 3416