

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C23C 14/06

C23C 14/24

C23C 14/35



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200510069722.3

[43] 公开日 2005年9月28日

[11] 公开号 CN 1673408A

[22] 申请日 2005.2.16

[21] 申请号 200510069722.3

[30] 优先权

[32] 2004.2.12 [33] JP [31] 034515/2004

[32] 2004.10.27 [33] JP [31] 312731/2004

[32] 2005.1.17 [33] JP [31] 008571/2005

[71] 申请人 日立工具股份有限公司

地址 日本东京都

[72] 发明人 久保田和幸

[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

代理人 张平元 赵仁临

权利要求书2页 说明书28页 附图9页

[54] 发明名称 硬质保护膜及其形成方法、以及硬质保护膜包覆工具

[57] 摘要

一种在基体上形成多层硬质保护膜的方法，所述多层硬质保护膜具有柱状组织，该柱状组织由具有选自周期表4a、5a及6a族过渡金属元素、Al、Si及B中的至少一种金属元素(上述过渡金属元素中的至少一种是必需的)和选自S、O、N及C中的至少一种非金属元素(S是必需的)所构成，且具有S含量不同的多个层的柱状晶粒，将上述基体装载于具有等离子体密度不同的物理蒸镀法用蒸发源及反应气的室内，在上述反应气等离子化的同时使上述蒸发源同时呈激活状态，使上述基体交替地接近各蒸发源。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 一种硬质保护膜, 其是在基体表面上形成多层结构的硬质保护膜, 其特征在于, Si和/或Mo含量相对较多的层中Si和/或Mo的平均含量 Si_A 和/或 Mo_A , 与Si和/或Mo含量相对较少的层中Si和/或Mo的平均含量 Si_B 和/或 Mo_B 之差为0.2~5原子%。

2. 如权利要求1所述的硬质保护膜, 其特征在于, 具有由 $Al_wTi_xM_ySi_z$ (式中, M为周期表4a、5a及6a族中的至少一种过渡金属元素, w、x、y及z分别满足以下条件: 按原子%计, $20 \leq w \leq 50$, $25 \leq x \leq 75$, $2 \leq y \leq 20$, $0.01 \leq z \leq 10$, $w+x+y+z=100$, 及 $w \leq x+y+z$)表示的金属成分, 和由 $O_aS_bN_{100-a-b}$ (式中, a及b分别满足以下条件: 按原子%计, $0.3 \leq a \leq 5$, 及 $0.1 \leq b \leq 5$)表示的非金属成分构成的组成, 摩擦系数为0.4或0.4以下, 表面附近存在Si-O键, 上述硬质保护膜的(200)面和上述基体的(100)面具有异质外延的关系。

3. 如权利要求2所述的硬质保护膜, 其特征在于, 其中的M为Mo。

4. 如权利要求2或3所述的硬质保护膜, 其特征在于, 上述非金属元素总量相对于上述金属元素总量的原子比超过1.0。

5. 如权利要求4所述的硬质保护膜, 其特征在于, 非金属元素总量相对于金属元素总量的原子比为1.02~1.7。

6. 如权利要求2~5任何一项所述的硬质保护膜中, 其特征在于, 用ESCA分析时上述Si-O键处于100~105 eV的范围之内。

7. 如权利要求1~6任何一项所述的硬质保护膜, 其特征在于, 在X射线衍射中, (200)面的峰强度I_b相对于面心立方结构(111)面的峰强度I_a之比(I_b/I_a)为2.0或2.0以上, (200)面的晶格常数λ为0.4155~0.4220nm。

8. 一种硬质保护膜, 其特征在于, 含有选自周期表4a、5a及6a族的过渡金属元素、Al、Si及B中的至少一种金属元素(上述过渡金属元素中的至少一种是必需的), 和S、O、N及C中的至少一种非金属元素(S是必需的), 通过电子分光分析时在表面上可检出处处于167~170eV范围内的表示S-O键的峰。

9. 如权利要求8所述的硬质保护膜, 其特征在于, S的含量为0.1~10原子%。

10. 一种硬质保护膜, 其是通过物理蒸镀法在基体表面上形成的硬质保

护膜，其特征是，由选自周期表 4a、5a 及 6a 族过渡金属元素、Al、Si 及 B 中的至少一种金属元素(上述过渡金属元素中的至少一种是必需的)和选自 S、O、N 及 C 中的至少一种非金属元素(S 是必需的)构成，具有柱状组织，上述柱状组织中的晶粒具有由 S 含量不同的多个层构成的多层结构，上述

5 的层间边界区域的晶格条纹是连续的，各层厚度为 0.1~100nm。

11.如权利要求 10 所述的硬质保护膜，其特征在于，含有 S-O 键。

12.，如权利要求 10 或 11 中所述的硬质保护膜，其特征在于，S 含量为 0.1~10 原子%。

13.如权利要求 1~12 中任何一项所述的硬质保护膜，其特征在于，通

10 过机械加工使表面平滑化。

14. 一种在基体上形成多层硬质保护膜的方法，所述多层硬质保护膜具有柱状组织，其中柱状组织由具有选自周期表 4a、5a 及 6a 族过渡金属元素、Al、Si 及 B 中的至少一种金属元素(上述过渡金属元素中的至少一种是必需的)和选自 S、O、N 及 C 中的至少一种非金属元素(S 是必需的)所构成的，

15 且具有 S 含量不同的多个层的柱状晶粒，其特征在于，将上述基体装载于具有等离子体密度不同的物理蒸镀法用蒸发源及反应气的室内，在上述反应气等离子化的同时使上述蒸发源同时呈激活状态，使上述基体交替地接近各蒸发源。

15. 如权利要求 14 所述的多层硬质保护膜的形成方法，其特征在于，

20 上述的蒸发源为电弧放电型离子电镀靶及磁控管溅镀靶，使两种靶同时处于激活状态下连续、交替地实施电弧放电型离子电镀及磁控管溅镀。

16. 如权利要求 15 所述的多层硬质保护膜的形成方法，其特征在于，将上述的基体装载于旋转台上，通过转动上述的旋转台使上述的基体交替地接近等离子体密度不同的用于物理蒸镀法的靶。

25 17. 用权利要求 1~3 中任一项所述的硬质保护膜包覆的工具。

18. 如权利要求 17 所述的硬质保护膜包覆工具，其特征在于，在上述基体的表面设置有由选自 Ti 的氮化物、碳氮化物或硼氮化物、TiAl 合金、Cr 及 W 中的至少一种物质构成的中间层。

硬质保护膜及其形成方法、以及硬质保护膜包覆工具

5 技术领域

本发明涉及包覆超硬合金、高速钢、模具钢等基体的，且具有优异的抗氧化性、耐摩耗性、耐剥离性、耐溶敷性、耐冲击性、耐缺陷性等的硬质保护膜和其形成方法，以及用该硬质保护膜进行包覆的工具。

10 背景技术

当金属切削达到每刃的进刃量超过 0.3mm 的高速化时，采用原来的硬质保护膜包覆工具，在抗氧化性、耐剥离性、耐溶敷性、耐冲击性、耐缺陷性等方面都存在不足。因此，提出了用于提高硬质保护膜的抗氧化性、耐剥离性、耐溶敷性、耐冲击性、耐缺陷性等各种技术。

15 特开 2003-225807 号公开了一种切削工具，该切削工具具有在高速切削加工中呈现出优异耐磨性的硬包覆层，该硬包覆层是在碳化钨基超硬合金或碳氮化钛类陶瓷合金的基体上，以 1~15 μm 的平均膜厚物理蒸镀由 Ti 和 Y 的复合氮化物构成的硬包覆层而构成，硬包覆层在厚度方向按规定的间隔交替存在着 Y 成分含量最高点(Ti 成分含量最低点)和不含 Y 成分的点(TiN 点)，Y 成分含量最高点和不含 Y 成分的点之间的 Y 成分浓度呈连续变化，Y 成分含量最高点的组成为： $(\text{Ti}_{1-x}\text{Y}_x)\text{N}$ (其中，原子比 x 为 0.05~0.15。)，相邻的 Y 成分含量最高点和不含 Y 成分的点之间的间隔为 0.01~0.1 μm 。另外，日本特许 3460288 号公开了一种在母材表面上具有硬质保护膜的耐磨性优异的包覆构件，其中的硬质保护膜是通过使选自 4a、5a 及 6a 族的金属元素、

25 Al 及 Si 中的 2 种以上的元素的氮化物、氧化物、碳化物、碳氮化物或硼化物层按 0.4nm~50nm 的周期连续变化的组成，并使整体膜厚为 0.5~10 μm 而形成的。特开 2003-225807 号及日本特许 3460288 号中的硬质保护膜是重复浓度或组成变化的多层膜。但是，因为上述技术都只能使用电弧放电离子镀法，容易在刃尖上发生溶敷的钢种在切削时并没有足够的耐溶敷性。

30 硬质保护膜的耐溶敷性依赖于润滑性。在不损害与基体的粘合性、硬

度、抗氧化性、耐磨性、耐热性等情况下，如果不提高硬质保护膜的润滑性、耐冲击性及耐缺损性，就不能获得在激烈的切削加工条件下满意使用的硬质保护膜包覆工具。另外，出于对环境的考虑，譬如在被称为难切削材料的压铸件模具钢的切削中，为了不使用含 Cl、S、P 等切削油，对能够进行干切削的加工工具的期待正在上升。

5 作为硬质保护膜润滑性得到提高的切削工具，特开平 5-239618 号公开了具有由选自氧、硫、硒及碲中的至少一种元素和选自钒、铌、钽、铬、钼及钨中的至少一种元素构成的、含有带来润滑性的二硫化钼的耐磨性及润滑性高的包覆层的机械加工工具。另外，特表平 11-509580 号公开了使用具有由金属硫化物(例如二硫化钼)构成的第一靶和由选自钛、钒、铬、锆、铌、钼、钽、铪及钨中的至少一种金属构成的第二靶的溅射离子电镀系统，在切削工具上形成由例如二硫化钼和 TiN 构成的润滑性高的硬质保护膜的方法。但是，在这些技术中，硬质保护膜的粘合性及硬度存在不足，切削工具的耐磨性没有得到充分提高。

15 特开平 8-127863 号公开了耐磨性层叠硬质保护膜，其由选自周期表 IVa、Va、及 VIa 族的元素、Al、Si 及 B 中的至少一种元素和选自 B、C、N 及 O 中的至少一种元素作为主成分，含有至少两种组成互不相同的化合物层和处于化合物层之间的组成沿厚度方向变化的组成调制层，化合物层和组成调制层呈周期性层叠且层间晶格的连续达到一个周期以上。另外，日本特许 3416938 号公开了一种多层硬质保护膜，其在化合物层(例如 TiN)和元素组成沿厚度方向变化的层(例如 TiAlN)进行交替层叠，前述组成变化层中的晶格发生连续变形的切削工具等中使用。

25 特开 2001-293601 号公开了一种切削工具，该切削工具是形成了基本上以选自周期表 4a、5a 及 6a 族的元素、Al 中的至少一种元素的氮化物或碳氮化物作为主要成分的耐磨性硬质保护膜的切削工具，上述基材是以 WC 基超硬合金、金属陶瓷、碳化硅、氮化硅、氮化铝、氧化铝、碳化硼、氧化铝—碳化钛烧结物、高速钢、模具钢及不锈钢中的至少一种作为主体的，在上述的耐磨性硬质保护膜中含有选自 B_4C 、BN、 TiB_2 、TiB、TiC、WC、SiC、 SiN_x ($X=0.5\sim 1.33$)及 Al_2O_3 中的至少一种的硬超微粒子。

30 但是，上述文献中记载的所有硬质保护膜在保持抗氧化性及耐磨性的同时，不能满足耐干式切削条件的足够的润滑性、耐剥离性、耐冲击性及

耐缺损性的所述要求。

发明内容

因此，本发明的目的是提供不仅具有优异的抗氧化性、耐磨性及润滑
5 性，还具有优异的基体粘合性、耐冲击性及耐缺损性的硬质保护膜。

本发明的另一目的是提供形成该硬质保护膜的方法。

本发明的又一目的是提供具有优异的抗氧化性、耐磨性、润滑性、耐
冲击性及耐缺损性的、基体粘合性得到改善的、并且即使在高温切削中也
能抑制被切削材料的熔敷及被切削材料向硬质保护膜扩散，因而适于干式
10 化切削、高速及高进刀量的硬质保护膜包覆工具。

本发明的第一硬质保护膜是具有在基体表面形成的多层结构的硬质保
护膜，其特征是，Si 和/或 Mo 含量相对较多的层(A 层)中 Si 和/或 Mo 的平
均含量 Si_A 和/或 Mo_A ，与 Si 和/或 Mo 含量相对较少的层(B 层)中 Si 和/或
Mo 的平均含量 Si_B 和/或 Mo_B 之差为 0.2~5 原子%。在这里， Si_A 和 Si_B 分别
15 表示 A 层及 B 层中 Si 的平均含量， Mo_A 及 Mo_B 分别表示 A 层及 B 层中 Mo
的平均含量。

第一硬质保护膜具有由 $Al_wTi_xM_ySi_z$ (式中，M 为周期表 4a、5a 及 6a 族中
的至少一种过渡金属元素，w、x、y 及 z 分别满足以下条件：按原子%计，
20 ≤ w ≤ 50、25 ≤ x ≤ 75、2 ≤ y ≤ 20、0.01 ≤ z ≤ 10、w+x+y+z=100，及 w ≤ x+y+z)
20 表示的金属成分，和由 $O_aS_bN_{100-a-b}$ (式中，a 及 b 分别满足以下条件：按原子
%计，0.3 ≤ a ≤ 5，及 0.1 ≤ b ≤ 5)表示的非金属成分构成的组成，摩擦系数为
0.4 或 0.4 以下，表面附近存在 Si-O 键，优选上述硬质保护膜的(200)面和上
述基体的(100)面具有异质外延的关系。

相对于上述金属合金元素的总量(Al+Ti+M+Si)，上述非金属元素的总
25 量(O+S+N)优选的原子比超过 1.0，更优选为 1.02~1.7。上述的 Si-O 键用
ESCA 分析时优选为 100~105 eV。

在 X 射线衍射中，(200)面的峰强度 I_b 相对于面心立方结构(111)面的
峰强度 I_a 的比(I_b/I_a)优选为 2.0 或 2.0 以上，(200)面的晶格常数 λ 为
0.4155~0.4220nm。

30 本发明的第二硬质保护膜的 特征是，含有选自周期表 4a、5a 及 6a 族过
渡金属元素、Al、Si 及 B 中的至少一种金属元素(上述过渡金属元素中的至少

一种是必须的),和选自 S、O、N 及 C 中的至少一种非金属元素(S 是必需的),通过电子分光分析,在表面上可检出处于 167~170eV 范围内的表示 S-O 键的峰。优选 S 的含量为 0.1~10 原子%。

本发明的第三硬质保护膜是通过物理蒸镀法在基体表面上形成的硬质保护膜,其特征是,由选自周期表 4a、5a 及 6a 族过渡金属元素、Al、Si 及 B 中的至少一种金属元素(上述过渡金属元素中的至少一种是必需的)和选自 S、O、N 及 C 中的至少一种非金属元素(S 是必需的)构成,具有柱状组织,上述柱状组织中的晶粒具有由 S 含量不同的多个层构成的多层结构,上述层间的边界区域的晶格条纹是连续的,各层厚度为 0.1~100nm。该硬质保护膜中优选含有 S-O 键。并且优选 S 含量为 0.1~10 原子%。

优选通过机械加工使上述的硬质保护膜的表面平滑化。

本发明的硬质保护膜的形成的特征在于,在基体上形成多层硬质保护膜,所述多层硬质保护膜具有柱状组织,其中柱状组织由具有选自周期表 4a、5a 及 6a 族过渡金属元素、Al、Si 及 B 中的至少一种金属元素(上述过渡金属元素中的至少一种是必需的)和选自 S、O、N 及 C 中的至少一种非金属元素(S 是必需的)所构成的, S 含量不同的多个层的柱状晶粒构成,将上述基体放置于具有等离子体密度不同的物理蒸镀法用蒸发源及反应气的室内,在上述反应气等离子化的同时使上述蒸发源同时呈激活状态,使上述基体交替地接近各蒸发源。

上述的蒸发源为电弧放电型离子镀(AIP)靶及磁控管溅射(MS)靶,优选在两种蒸发源同时作用的状态下连续的交替地实施 AIP 法及 MS 法。将上述的基体装载于旋转台上,通过转动上述的旋转台使上述的基体交替地接近不同的靶,就可以形成 S 含量具有交替连续增减的多个层的柱状晶粒。

本发明的包覆工具的特征,是用上述的硬质保护膜包覆。本发明的硬质保护膜包覆工具,优选在上述基体的表面设置由选自 Ti 的氮化物、碳氮化物或硼氮化物、TiAl 合金、Cr 及 W 中的至少一种物质构成的中间层。

如果用本发明的硬质保护膜包覆切削工具等要求具有高硬度的耐磨部件和耐热部件的表面,在显著地提高抗氧化性及耐磨性的同时,由于与基体的优良的粘合性而具有高的耐缺损性,并且可以抑制干式切削中被切削材料对工具的熔敷。因此,本发明的硬质保护膜包覆工具可以适应干式切削中的高速化及高进刀量。高进刀量切削是每刀的进刀量超过 0.3mm/刃的

切削。

附图说明

图 1 是表示用于形成本发明的硬质保护膜的具有等离子体密度不同的物理蒸镀法用蒸发源的小型真空装置的简图。

图 2 是表示实施例 1 的硬质保护膜断裂面的透射式电子显微镜的照片(5 万倍)。

图 3 是表示实施例 5、8 及比较例 31 的硬质保护膜摩擦系数的曲线。

图 4 是实施例 1 的硬质保护膜的 ESCA 曲线。

图 5 是表示实施例 1 的基体/硬质保护膜的界面上异质外延关系的电子束衍射照片。

图 6 是表示实施例 24 的 XPS 分析结果图。

图 7 是表示实施例 24 的 XPS 分析结果图。

图 8 是表示实施例 24 的硬质保护膜断裂面组织的透射式电子显微镜照片(15000 倍)。

图 9 是表示实施例 24 的硬质保护膜断裂面组织的透射式电子显微镜照片(2 万倍)。

图 10 是表示图 9 所示区域内的晶粒组织透射式电子显微镜照片(20 万倍)。

图 11 是表示图 10 所示区域内的黑色层及灰色层的透射式电子显微镜的照片(200 万倍)。

图 12 为图 11 的模式图。

图 13 为表示图 12 中圆形围绕区域的电子衍射图像。

图 14 为图 13 的模式图。

图 15 是表示比较例 33 的硬质保护膜断裂面组织的透射式电子显微镜照片(15000 倍)。

图 16 是表示实施例 21 和 24 以及先前例 10 和 11 的摩擦系数曲线。

具体实施方式

[1]硬质保护膜的组成

本发明的硬质保护膜包括由选自周期表 4a、5a 及 6a 族过渡金属元素、

Al、Si 及 B 中的至少一种金属元素(上述过渡金属元素中的至少一种是必需的)和选自 S、O、N 及 C 中的至少一种非金属元素(S 是必需的)构成的组分。作为非金属元素, 优选 S 和 O 都是必需的。

硬质保护膜中含有的 S 在表面上约 200°C 的较低温度下被氧化, 该氧化膜可以作为保护膜而抑制被切削材料的熔敷。结果是, 在切削温度下, 硬质保护膜的摩擦系数比不含 S 时相比较有显著的降低。并且即使在因切削而产生发热的情况下氧化膜也能防止被切削材料向硬质保护膜中的扩散, 在抑制被切削材料熔敷的同时, 使耐磨性和耐缺损性得到了提高, 可以进行稳定的切削加工。

5 S 含量优选 0.1~10 原子%。例如在向从前例 3 的 TiAlMoN 类硬质保护膜中添加 S 时, 摩擦系数从 0.8 降低到 0.3~0.4(实施例 1~15)。其中也包含了与 O 的协同效果。如果含 Ti、Al、Si 和/或 Mo 的硬质保护膜中含有 S, 润滑性能得到长时间的维持。但是, 如果 S 的含量不足 0.1 原子%, 润滑性不足, 因切削时发热摩擦系数大。另一方面, 如果 S 的含量超过 10 原子%, 15 硬质保护膜中的结晶组织从柱状晶态变为无定形的微细组织, 结果不但硬质保护膜的硬度下降, 由于在粘合性无法保证的情况下, 残余压缩应力增大, 使硬质保护膜的耐剥离性下降。S 含量更优选为 0.1~7 原子%, 最优选为 0.1~5 原子%。

由于 B 提高了硬质保护膜的硬度和润滑性, 当包覆盖含 B 的硬质保护膜 20 时, 工具的寿命变长。硬度的提高靠 c-BN 相, 而润滑性的提高靠 h-BN 相。通过使 B 和 N 的比率最优化, 可以同时提高硬度和润滑性。c-BN 相和 h-BN 相的比率可能通过成膜时所施加的偏压进行控制。

由本发明的优选实施方式得到的硬质保护膜具有由 $Al_wTi_xM_ySi_z$ (式中, M 为周期表 4a、5a 及 6a 族中的至少一种过渡金属元素, w、x、y 及 z 分别 25 满足以下条件: 按原子%计, $20 \leq w \leq 50$, $25 \leq x \leq 75$, $2 \leq y \leq 20$, $0.01 \leq z \leq 10$, $w+x+y+z=100$, 及 $w \leq x+y+z$) 表示的金属成分, 和由 $O_aS_bN_{100-a-b}$ (式中, a 及 b 分别满足以下条件: 按原子%计, $0.3 \leq a \leq 5$, 及 $0.1 \leq b \leq 5$) 表示的非金属成分构成的组成。

如果金属成分中 Al 较多, 表层中会形成 Al_2O_3 , 硬质保护膜的静止耐 30 热性提高, 但在实际切削加工时被切削材料中的 Fe 等会向硬质保护膜中扩散。因此, 优选 w 为 50 或 50 以下, 且 $w \leq x+y+z$ 。另一方面, 当 w 不足 20

时, 保护膜的耐磨性和抗氧化性不足。

在 TiAlN 系硬质保护膜中添加 Mo 及 Si, 对于防止被切削材料的熔敷是有效的。如果在硬质保护膜中适量地添加 Si, 抑制了成为熔敷原因的 Al 的迁移, 改善了化学稳定的 Al_2O_3 层的耐剥离性。另外, 通过适量地添加 Mo, 5 能够使 Ti 氧化物微细化。从而, 在切削即使发热时也能抑制熔敷。

如果在包覆切削工具的硬质保护膜中添加 Si, 通过切削时的发热在表层附近形成了比 Al 的氧化物更为致密的 Si 氧化物, 抑制了被切削材料中的 Fe 等向硬质保护膜中的扩散, 结果抑制了熔敷。Si 的含量 z 优选为 0.01~10 原子%。如果 z 超过 10 原子%, 硬质保护膜的硬度和耐热性得到了提高, 10 但断裂面组织从柱状组织变为微细粒状组织。如果形成微细粒状组织, 硬质保护膜的晶粒界面变多, 切削时由于发热, 大气中的氧和被切削材料中的 Fe 容易扩散。结果是, 对切削刃发生熔敷, 润滑性受到损害。因此, 硬质保护膜断裂面的组织形态也是重要的, 特别是在高进刀量加工时形成柱状组织是重要的。另外, 如果 z 超过 10 原子%, 硬质保护膜内的残留应力 15 变大, 易于从基体和硬质保护膜的界面上发生剥离。由于在剥离部位产生熔敷, 故防止剥离发生是重要的。另一方面, z 的下限 0.01 原子%是能够容易地检测到 Si 的界限。

如果在 TiAlN 类硬质保护膜中添加 Mo, 因硬质保护膜的氧化而形成的 Ti 氧化物变成致密地结晶。具有致密结晶组织的氧化物层抑制了氧透过 Si 20 和 Al 的氧化物进行的扩散。Ti 氧化物结晶的致密化抑制了表面的 Al_2O_3 层剥离。Mo 的含量 y 优选 2~20 原子%。通过添加 Mo 提高了热稳定性和抑制了熔敷, 此外, 硬质保护膜还达到了高硬度化。但是, Mo 是高熔点金属, 如果 y 超过 20 原子%, 硬质保护膜的硬度反而会降低, 而且, 物理蒸镀形成的硬质保护膜的断裂面组织, 从耐冲击性优异的柱状组织变为微细粒状 25 组织, 切削初期产生碎裂和磨损, 并且蒸发源放电出现不稳定, 难以稳定地形成均匀的硬质保护膜。另一方面, 如果 y 不足 2 原子%, 硬质保护膜的高硬度化就不充分。所添加的 Mo 实际上取代了 Ti 或 Al。

如果将非金属成分表示为 $\text{O}_a\text{S}_b\text{N}_{100-a-b}$, 为了改善润滑性, 更优选 $0.3 \leq a \leq 5$, 及 $0.1 \leq b \leq 5$ 。如果 O 的含量 a 超过 5 原子%, 硬质保护膜润滑性提 30 高的同时硬度下降, 另外, 断裂面的结晶组织发生微细化, 易于产生纸浆磨损。

如果将硬质保护膜的组成表示为 $(Al_wTi_xMo_ySi_z)_m(O_aS_bN_{100-a-b})_n$ ，非金属元素的总量相对于金属元素的总量的原子比 (n/m) 优选超过 1.0，更优选为 1.02 或 1.02 以上。并且优选 n/m 的上限为 1.7。

5 [硬质保护膜的构造及特性]

10 如果通过透射式电子显微镜进行观察，发现本发明的硬质保护膜具有以明暗表示的多个层。这些层是由 Si 和/或 Mo 含量相对较多的层(称为 A 层)和 Si 和/或 Mo 含量相对较少的层(称为 B 层)构成，A 层和 B 层交替进行无界面地层叠。通过 EPMA(Electron Probe Microanalyzer, 电子探针微量分析仪，株式会社岛津制作所制造的 EPM-1610 型)分析组或得到的结果是，发现 A 层中 Si 和/或 Mo 的平均含量 Si_A 和/或 Mo_A ，与 B 层中 Si 和/或 Mo 的平均含量 Si_B 和/或 Mo_B 之差优选为 0.2~5 原子%。如果 Si_A-Si_B 和 Mo_A-Mo_B 分别为 0.2~5 原子%，硬质保护膜具有高度的耐冲击性。通过设定 A 层及 B 层中 Si 和/或 Mo 的含量差，可以获得在维持优异的润滑性的同时，耐冲击性及韧性得到提高、残留压缩应力得到抑制的硬质保护膜。

15 本发明的硬质保护膜还具有柱状组织，柱状晶粒没有明确界面且具有 S 含量不同的多个层，层间边界区域的晶格条纹是连续的。柱状组织是在膜厚方向沿纵向生长的结晶组织。硬质保护膜是多晶的，但各晶粒呈现与单晶类似的形态。而且柱状晶粒在生长方向上具有 S 含量不同的多个层，层间边界区域的晶格条纹是连续的。在这里，晶格条纹的连续性不必存在于整个层间边界区域，通过电子显微镜观察时存在有实际的晶格条纹连续的层间边界区域就可以。由于柱状晶粒具有由 S 含量不同的多个层构成的多层结构，硬质保护膜在整体上具有韧性。这是因为 S 含量多的层比较软，在较硬层之间发挥了缓冲器的效果。含有 S 的硬质保护膜还具有高度的润滑性。因此，在含有柱状组织的硬质保护膜中具有 S 含量不同的多个层，不但因高强度性而使耐缺损性优异，还具有高的润滑性。但是，优选 S 的含量差最大为 10 原子%。

25 优选本发明的硬质保护膜中具有 S-O 键。特别是通过在表面存在 S-O 键，可以使硬质保护膜发挥优异的润滑性，例如在切削初期抑制强烈的熔融。S-O 键可以通过 X 射线光电子分光法(XPS)在 167~174eV 范围内峰的存在来确认。XPS 在 $AlK\alpha$ 的 X 射线源及直径 100 μ m 的分析领域中，是使用

电子中和枪实施的。

优选硬质保护膜的摩擦系数为 0.4 或 0.4 以下。如果摩擦系数超过 0.4, 硬质保护膜的润滑性不足。摩擦系数是使用球盘式摩擦磨损试验机, 在大气中和 600°C 下测定的。

5 硬质保护膜中各层的厚度 T 优选为 0.1~100nm。如果 T 超过 100nm, 层间边界区域发生变形, 晶粒中晶格条纹不连续, 硬质保护膜的机械强度下降。例如, 在切削工具上形成硬质保护膜时, 切削初期的切削冲击使硬质保护膜发生层状破坏。避免层间边界区域发生变形, 在改善硬质保护膜与基体的粘合性方面是有效的。另一方面, T 的下限是能通过 X 射线装置
10 或透射式电子显微镜确认层结构的最小厚度为 0.1nm。如果以还不到 0.1nm 的层叠周期形成多层硬质保护膜, 保护膜特性发生混乱。为了将具有柱状组织的多层硬质保护膜的各层厚度 T 控制在 100 nm 或 100 nm 以下的同时, 使各晶粒中晶格条纹连续起来, 优选将 MS 法蒸发源的放电功率设定在 6.5kW 或 6.5kW 以下。

15 通过作为等离子体密度较低的 MS 法蒸发源的金属硫化物放电得到的硬质保护膜, 比用 AIP 法得到的硬质保护膜稍微软一些。特别是 S 含量多的层更软。因此, 如果使 S 含量多的较软层存在于硬层之间, 硬质保护膜具有高润滑性的同时, 还具有高度的耐冲击性和韧性。

20 在 MS 法中, 作为蒸发源, 可以使用由 WS、CrS、NbS、TiS 等金属硫化物构成的靶。如果使用这些金属硫化物靶, 使得 S 含量多的较软层得以形成, 获得了润滑性、耐冲击性及韧性优异的硬质保护膜。

由于等离子体密度较高的 AIP 法中的放电能量非常大, 难以在硬质保护膜中含有 S。因为在 AIP 法中, WS、CrS、NbS、TiS 等靶的放电非常困难, 使用选自(a)周期表 4a、5a 及 6a 族中的至少一种过渡金属元素或(b)周期表 4a、
25 5a 及 6a 族中的至少一种过渡金属元素、和 Al、Si 及 B 中的至少一种金属元素构成的靶。

本发明的硬质保护膜的膜厚(总厚)优选为 0.5~10 μ m。另外, 为了得到润滑性、耐冲击性优异的硬质保护膜, 从表面至平均膜厚 1~30%的区域内氧含量 O_N , 和从与基体的界面至平均膜厚 1~30%的区域内氧含量 O_M
30 的差 $O_N - O_M$, 优选为 0.3 原子%或 0.3 原子%以上。由于 O 的添加使残留压缩应力增大, 优选从成膜开始到结束使氧的添加量慢慢增大。由于硬质保

护膜表面附近的含氧量多，形成了许多金属氧化物，硬质保护膜的润滑性得到了改善。反之，如果从成膜初期就大量添加氧，使得基体表面和真空装置的内壁形成绝缘，因而不是优选的。

通过 ESCA 发现，本发明的硬质保护膜的表面附近具有在 100~150eV 范围内的 Si 和 O 的结合能。这被认为是由于 Al-O 和 Si-O 生成自由能之差，优先生成了 Si-O。通过形成致密的 Si-O，硬质保护膜的润滑性提高了，即使在高效率切削加工时也抑制熔敷。

为了进行高进刃量的切削加工，硬质保护膜必须对基体有高度的粘合性(分子间力)。因此，必须以使硬质保护膜从基体上进行异质外延生长的方式，控制位于基体正上方的硬质保护膜的取向面。

通过控制结晶取向性，抑制硬质保护膜在与基体的界面上发生变形。例如，在超硬合金基体的情况下，为了在作为 WC 的优先方位的(100)面上形成具有面心立方结构的硬质保护膜，必须进行控制使在(200)面上取向。也就是说，在硬质保护膜的 X 射线衍射中，(200)面的峰强度 Ib 相对于(111)面的峰强度 Ia 之比(Ib/Ia)优选为 2 或 2 以上。如果 Ib/Ia 不足 2，由于在与基体的界面上以变形的形式发生结晶生长，不但硬质保护膜与基体的粘合性不足而且硬质保护膜的內应力大，在干式切削那样的严格条件下易于发生剥离。

因为硬质保护膜的残留应力大时，与基体的粘合性降低，故对残留应力产生影响的(200)面的晶格常数 λ 优选为 0.4155~0.4220。如果晶格常数超过 0.4220nm，硬质保护膜中的残留压缩应力超过 8GPa，即使硬质保护膜和基体间满足了异质外延的关系，硬质保护膜也会发生剥离。另一方面，如果晶格常数 λ 不足 0.4155nm，硬质保护膜的润滑性下降。可以通过调节 Al 或 Si 的含量将晶格常数 λ 控制在 0.4155~0.4220 的范围内。如果 Al 或 Si 增多，由于 Al 或 Si 原子半径的影响，晶格常数 λ 降低。反之，如果使 Al 的含量下降，且设定等离子体密度大的成膜条件，则晶格常数 λ 会增大。

[3]硬质保护膜的制造方法

为了进行本发明的硬质保护膜的制造，使用等离子体密度不同的物理蒸镀膜法。具体来说，为了使无界面的晶粒连续生长，在等离子体化的反应气中同时实施等离子体密度高的 AIP 法和等离子体密度低的 MS 法。因此，

硬质保护膜内的晶粒本身具有大的机械强度。反之，依次或间歇地实施 AIP 法和 MS 法，硬质保护膜的层间产生明显的界面，因此硬质保护膜的强度下降。

5 由于 AIP 法产生的等离子体密度非常高，等离子体中产生的离子向基体入射时能量大，虽然能形成良好的硬质保护膜，但难以抑制残留压缩应力。另外，难以形成多层之间的组成差(浓度差)。因此，通过 AIP 法和 MS 法的组合使用，可以使高硬度的硬质保护膜具有优异的润滑性、粘合性及耐磨性。

10 具体而言，优选使用图 1 所示的，具有 AIP 靶 2、MS 靶 3 和适于 AIP 法及 MS 法两者反应气的真空装置。各靶的组成本身没有限定。AIP 靶 2 可以用单一的合金靶组成，也可以用多种金属或合金靶组成。反应气为等离子体化状态，使基体交替接近两个靶 2、3 并同时实施 AIP 法及 MS 法，就有价数不同的离子同时达到基体上。如果基体接近等离子体密度高的 AIP 法蒸发源，就形成了硬质层，接着接近等离子体密度低的 MS 法蒸发源，形
15 成软质层。硬质层和软质层间组成没有突然变化(没有明显的界面)，存在着组成逐渐变化的区域。从而，使软质层以渐变层为间隔而在硬质层中形成夹层，由于这种缓冲垫的效果，硬质保护膜整体富有韧性和耐冲击性。

另外，由该方法得到的硬质保护膜具有柱状组织，各柱状晶粒具有晶格无界面连续的多层结构。反之，如果间歇地实施 AIP 法和 MS 法，使 AIP
20 靶 2、MS 靶 3 交替放电，所得到的多层结构的层间存在有界面，由于界面上产生的变形，结合力低下。

为了使硬质保护膜中含有 S，使 AIP 法蒸发源和 MS 法蒸发源同时处于激活状态，通过 AIP 法蒸发源以过渡金属元素(或其与 Al 等金属元素)为主体形成硬质保护膜，同时从 MS 蒸发源添加 S 而形成 WS、CrS、NbS 等金属
25 硫化物。由于 MS 法中使用的等离子体密度较低，能够容易地在硬质保护膜中添加硫。从 MS 靶蒸发的 S 被离子化，在基体表面上与通过 AIP 法蒸发的其它离子形成晶粒。由晶粒构成的多个层以无界面的形式连续生长，S 以原子水平进入晶粒。此时，为了在硬质保护膜中形成 S-O 键，优选反应气中含有 O。

30 如果 MS 法的靶中使用金属硫化物，使用 H₂S 等反应气的化学蒸镀法在环境上及安全性上没有问题，可以安全地使硬质保护膜中含有 S。还有，如

果等离子体密度高的 AIP 法所用靶中添加金属硫化物，难以使硬质保护膜中含有 S。因此，优选通过 MS 法在等离子体密度比较低的状态下添加 S。另外，为了使硬质保护膜中含有 S-O 键，优选在反应气中含有 O。

因为 MS 法中使用了 MoS₂ 等硫化物靶，并同时实施了高能量的 AIP 法，S 固溶在 TiAlMoSi 类化合物等的晶粒中。因此，硬质保护膜中 MoS₂ 等硫化物的存在比率小到 3% 以下。

[包覆工具]

如果在切削工具上形成本发明的硬质保护膜，由于具有优异的润滑性、粘合性及耐磨性，防止了被切削材料的熔敷。特别是由于本发明的硬质保护膜具有优异的润滑性，在高温发热的干式切削加工中能够被抑制。形成了本发明硬质保护膜的切削工具适应于切削加工的干式化、高速化、高进刃量。高进刃量切削是例如每刃的进刃量超过 0.3mm/刃的切削。

通过机械加工使硬质保护膜表面平滑化，稳定了耐磨性，降低切削寿命的标准偏差。

如果在基体表面设置由 Ti 的氮化物、碳氮化物或硼氮化物、TiAl 合金、Cr、W 等构成的中间层，基体与硬质保护膜的附着力增大，硬质保护膜的耐剥离性及耐缺损性提高。本发明的硬质保护膜包覆切削工具适于干式切削加工，也可以用于湿式切削加工。在任何情况下，由于中间层的存在，能够防止因反复使用导致的硬质保护膜的破坏。

本发明中，形成硬质保护膜的切削工具的材料没有限制，超硬合金、高速钢、模具钢都可以。除了切削工具之外，还可以在模具、轴承、辊、活塞环、滑动部件等要求高硬度的耐磨部件及内燃装置部件等耐热部件上形成本发明的硬质保护膜。

通过以下的实施例对本发明进行更详细的说明，但本发明并不局限于这些例子。

实施例 1~15，比较例 1~27，先前例 1~4

在本发明的实施例 1~15 中，使用图 1 所示的具备作为蒸发源的 AIP 靶 2 和 MS 靶 3 的小型真空装置 1，在装载于旋转台 4 上的超硬合金嵌件基体上形成硬质保护膜。AIP 靶 2 由各种组成的合金制成，MS 靶 3 由金属硫

化物制成。对应于目的硬质保护膜，反应气可以使用 N_2 气、 CH_4 气或 Ar/O_2 混合气。为了使硬质保护膜中 S 含量在层叠方向的分布产生周期性地平滑变化，将反应气压力设定为 3.0Pa，用 AIP 法和 MS 法两种成膜法同时产生等离子体。另外，使基体温度为 $400^\circ C$ ，偏压为 $-40V \sim -150V$ 。而在比较例 1~5 27 和先前例 1~4 中，除了使用等离子体密度相同的物理蒸镀法(AIP 法或 MS 法)之外，按与实施例相同的条件在嵌段物体上形成硬质保护膜。

各硬质保护膜摩擦系数的测量是使用球盘式摩擦磨损试验机，在大气中和 $600^\circ C$ 下进行的。

将得到的硬质保护膜包覆嵌件安装在下述工具上，按下述条件 1 及 2 10 进行切削试验。在条件 1 的切削试验中，将嵌件的刃尖因缺损或磨损而不能进行切削时的长度作为工具寿命。另外，在条件 2 的切削试验中，在没有缺损、异常磨损或剥离的情况下，将后隙面的最大磨损量达到 0.3mm 的时间作为工具寿命。切削条件 1 中的被切削材料是在表面上预先用钻等间隔地打孔。通过在高能量加工条件下对该被切削材料表面进行断续地切削，15 来评价嵌件的寿命。

切削条件 1

	工具:	正面铣刀
	嵌件形状:	SDE53 型特殊形状
	切削方法:	中部掏槽方式
20	被切削材料形状:	宽 100mm × 长 250mm
	被切削材料:	S50C(HRC30)，表面上具有多个直径 6mm 的钻孔
	切入量:	2.0mm
	切削速度:	120m/分
	每刃进刀量:	1.0mm/刃
25	切削油:	无

切削条件 2

	工具:	正面铣刀
	嵌件形状:	SDE53 型特殊形状
	切削方法:	中部掏槽方式
30	被切削材料形状:	宽 100mm × 长 250mm
	被切削材料:	S50C(HRC30)

切入量: 2.0mm
 切削速度: 120m/分
 每刃进刀量: 1.0mm/刃
 切削油: 无

- 5 表1中示出了实施例、比较例及先前例的硬质保护膜组成及制造条件, 表2中示出了得到的硬质保护膜的组成、特性及工具寿命。硬质保护膜的组成用 $(Al_wTi_xMo_ySi_z)(O_aS_bN_{100-a-b})_n$ 表示。表1中 $Al+Ti+Mo+Si=100.0$, 且 $N=100.0-(O+S)$ 。n/m为非金属元素总量相对于金属元素总量的原子比。因此, 例如在实施例1中, 由于n/m为1.10, 以硬质保护膜全部为100原子%
 10 时, O含量为 $1.1 \times [n/(m+n)]=0.58$ 原子%, S为 $1.0 \times [n/(n+m)]=0.52$ 原子%。

表1

例 No.	组成(原子%)							制造条件	
	Al	Ti	Mo	Si	O ⁽¹⁾	S ⁽¹⁾	n/m	蒸发源	控制对象
实施例 1	20.0	73.6	5.4	1.0	1.1	1.0	1.10	AIP+MS	等离子体密度
实施例 2	46.4	25.0	19.2	9.4	0.5	0.5	1.02	AIP+MS	等离子体密度
实施例 3	36.4	53.2	10.0	0.4	2.5	3.5	1.15	AIP+MS	等离子体密度
实施例 4	26.4	62.5	5.5	5.6	3.8	2.8	1.20	AIP+MS	等离子体密度
实施例 5	33.4	51.1	6.6	8.9	4.8	1.0	1.15	AIP+MS	等离子体密度
实施例 6	40.5	39.2	15.3	5.0	0.4	0.2	1.20	AIP+MS	等离子体密度
实施例 7	40.0	38.3	16.2	5.5	1.6	4.6	1.35	AIP+MS	等离子体密度
实施例 8	22.0	71.4	5.0	1.6	0.0	1.0	1.70	AIP+MS	等离子体密度
实施例 9	33.6	51.5	10.5	4.4	3.3	4.5	1.10	AIP+MS	等离子体密度
实施例 10	39.4	42.8	17.4	0.4	3.1	1.9	1.15	AIP+MS	等离子体密度
实施例 11	40.0	47.6	2.6	9.8	1.9	1.8	1.15	AIP+MS	等离子体密度
实施例 12	36.2	48.1	12.2	3.5	4.6	2.7	1.10	AIP+MS	等离子体密度
实施例 13	24.0	62.7	4.4	8.9	4.5	3.0	1.15	AIP+MS	等离子体密度
实施例 14	48.4	25.5	17.2	8.9	2.1	2.4	1.45	AIP+MS	等离子体密度
实施例 15	48.0	39.5	3.1	9.4	4.9	4.7	1.15	AIP+MS	等离子体密度
比较例 1	20.0	77.5	2.0	0.5	1.3	4.9	1.15	MS	溅射电流值
比较例 2	48.0	23.4	19.2	9.4	0.7	4.4	1.20	AIP	靶的组成
比较例 3	36.4	53.2	10.0	0.4	2.7	6.6	1.15	AIP	电弧电流值
比较例 4	20.0	76.0	3.0	1.0	4.0	5.6	1.20	MS	靶的组成
比较例 5	33.4	51.1	6.6	8.9	5.0	5.1	1.10	AIP	靶的组成

比较例 6	40.5	39.2	15.3	5.0	0.6	6.0	1.15	AIP	靶的组成
比较例 7	40.0	38.3	16.2	5.5	1.8	6.2	1.15	AIP	电弧电流值
比较例 8	22.0	71.4	5.0	1.6	2.4	4.3	1.10	AIP	靶的组成
比较例 9	33.6	51.5	10.5	4.4	3.5	5.7	1.15	AIP	电弧电流值

注：(1) 通过 EPMA(Electron Probe Microanalyzer, 株式会社岛津制作所制造的 EPM-1610 型)得到的测定值(最大值)。

表 1(续)

例 No.	组成(原子%)							制造条件	
	Al	Ti	Mo	Si	O(1)	S(1)	n/m	蒸发源	控制对象
比较例 10	39.4	42.8	17.4	0.4	3.3	4.4	1.15	AIP	靶的组成
比较例 11	48.0	23.4	19.2	9.4	2.1	5.5	1.20	AIP+MS	靶的组成
比较例 12	33.4	51.1	6.6	8.9	4.8	5.8	1.15	AIP+MS	等离子体密度
比较例 13	20.0	77.5	2.0	0.5	--	--	1.15	AIP	靶的组成
比较例 14	52.0	31.2	10.0	6.8	0.8	5.3	1.20	AIP	靶的组成
比较例 15	18.0	52.0	18.0	12.0	5.4	7.4	1.15	AIP	靶的组成
比较例 16	50.0	36.2	13.5	0.3	5.9	7.2	1.20	AIP	靶的组成
比较例 17	36.0	61.2	2.4	0.4	1.5	5.6	1.10	AIP	靶的组成
比较例 18	55.0	20.4	15.0	9.6	2.4	6.2	1.15	AIP	靶的组成
比较例 19	39.0	32.5	20.5	8.0	3.3	6.1	1.15	AIP	靶的组成
比较例 20	22.0	71.4	5.0	1.6	2.6	5.7	1.10	AIP	靶的组成
比较例 21	27.0	43.8	18.0	11.2	3.7	6.0	1.15	AIP	靶的组成
比较例 22	26.0	47.8	22.0	4.2	4.7	5.4	1.15	AIP	靶的组成
比较例 23	40.0	47.6	2.6	9.8	2.7	5.6	1.15	AIP	靶的组成
比较例 24	36.2	48.1	12.2	3.5	4.0	5.4	1.20	AIP	靶的组成
比较例 25	24.0	62.7	4.4	8.9	5.0	5.1	1.15	AIP	靶的组成
比较例 26	49.4	24.5	17.2	8.9	0.6	5.7	1.20	AIP	靶的组成
比较例 27	48.0	39.5	3.1	9.4	1.8	5.5	1.10	AIP	靶的组成
先前例 1	(TiAl)N							AIP	靶的组成
先前例 2	(TiAlSi)(CN)							AIP	靶的组成
先前例 3	(TiAlMo)N							AIP	靶的组成

先前例 4	(TiAl)(ON)	AIP	靶的组成
-------	------------	-----	------

注：(1) 通过 EPMA 得到的测定值(最大值)。

用 EPMA 测定的 O 含量为 3.3 原子%。

5

表 2

例 No.	Si _A -Si _B ⁽¹⁾	O _N -O _M ⁽²⁾	S-O ⁽³⁾	Ib/Ia ⁽⁴⁾	HE ⁽⁵⁾	μ ⁽⁶⁾	λ ⁽⁷⁾	寿命 ⁽⁸⁾ (m)	
								条件 1	条件 2
实施例 1	0.3	0.9	有	2.40	有	0.33	0.4198	55	69.5
实施例 2	4.9	0.4	有	3.60	有	0.36	0.4189	50	70.6
实施例 3	0.2	2.2	有	4.80	有	0.29	0.4178	52	79.6
实施例 4	1.5	3.5	有	7.90	有	0.30	0.4170	54	67.8
实施例 5	4.2	4.4	有	8.90	有	0.26	0.4160	64	68.4
实施例 6	2.4	0.1	有	2.90	有	0.40	0.4194	58	72.4
实施例 7	2.3	1.2	有	3.00	有	0.35	0.4192	57	80.0
实施例 8	0.8	1.8	有	4.30	有	0.30	0.4182	46	75.0
实施例 9	1.6	2.9	有	7.60	有	0.25	0.4176	55	78.0
实施例 10	0.3	3.2	有	7.40	有	0.27	0.4174	60	73.0
实施例 11	4.0	1.6	有	3.20	有	0.36	0.4190	60	71.2
实施例 12	2.2	4.3	有	8.50	有	0.24	0.4164	54	84.2
实施例 13	1.7	4.2	有	8.20	有	0.27	0.4166	60	69.0
实施例 14	3.4	1.8	有	4.00	有	0.32	0.4186	53	73.0
实施例 15	4.7	4.7	有	9.30	有	0.30	0.4156	60	70.4
比较例 1	— ⁽⁹⁾	0.7	有	0.05	有	0.54	0.4256	0.5	10.0
比较例 2	4.9	0.3	有	0.12	有	0.55	0.4255	18	5.0 ⁽¹⁰⁾
比较例 3	0.2	2.2	有	0.88	有	0.58	0.4226	14	16.0
比较例 4	0.4	3.5	有	0.96	有	0.44	0.4230	4	11.0 ⁽¹¹⁾
比较例 5	4.2	4.5	有	1.66	有	0.48	0.4210	14	9.2 ⁽¹¹⁾
比较例 6	2.4	0.3	有	0.66	有	0.53	0.4242	15	— ⁽¹²⁾
比较例 7	2.3	1.3	有	0.72	有	0.59	0.4236	15	— ⁽¹²⁾
比较例 8	— ⁽⁹⁾	1.9	有	0.44	有	0.57	0.4252	15	2.0
比较例 9	1.6	3.0	有	0.56	有	0.54	0.4248	17	8.5 ⁽¹³⁾

注：(1) 用 EPMA 测定的 Si 含量大的 A 层中 Si 含量 Si_A，与 Si 含量小的 B 层中 Si 含量 Si_B 之差(原子%)；

(2) 从表面至平均膜厚 1~30% 的区域内氧含量 O_N 和从与基体的界面

开始至平均膜厚 1~30% 的区域内氧含量 O_M 之差(用 EPMA 测定);

(3) 表层中是否有 Si-O 键;

(4) X 射线衍射中(200)面的峰强度 I b 相对于面心立方晶格(111)面的峰强度 I a 之比;

5 (5) 基体和硬质保护膜的界面中是否有异质外延;

(6) 摩擦系数;

(7) (200)面的晶格常数;

(8) 表示因刃尖缺损或磨损等而不能进行切削时的切削长度。

(9) 无法检出。

10

表 2(续)

例 No.	$Si_A-Si_B^{(1)}$	$O_N-O_M^{(2)}$	S-O ⁽³⁾	Ib/Ia ⁽⁴⁾	HE ⁽⁵⁾	$\mu^{(6)}$	$\lambda^{(7)}$	寿命 ⁽⁸⁾ (m)	
								条件 1	条件 2
比较例 10	— ⁽⁹⁾	2.8	有	0.79	有	0.55	0.4228	19	13.0 ⁽¹⁴⁾
比较例 11	5.3	0.3	有	9.30	有	0.58	0.4156	24	28.0
比较例 12	7.2	4.5	有	8.00	有	0.44	0.4166	28	35.0
比较例 13	0.2	—	无	0.44	有	0.59	0.4252	15	29.0
比较例 14	4.2	0.2	有	0.12	无	0.57	0.4255	16	5.0 ⁽¹⁵⁾
比较例 15	9.4	5.2	有	0.44	有	0.54	0.4252	15	26.0
比较例 16	0.1	5.7	有	0.12	无	0.55	0.4255	16	11.0 ⁽¹¹⁾
比较例 17	0.2	0.2	无	0.88	有	0.58	0.4226	20	15.0 ⁽¹⁶⁾
比较例 18	7.0	2.2	有	0.12	无	0.44	0.4255	16	9.2 ⁽¹¹⁾
比较例 19	5.4	3.1	有	0.79	有	0.48	0.4228	19	— ⁽¹²⁾
比较例 20	0.8	0.2	有	0.44	有	0.53	0.4252	15	38.0
比较例 21	8.6	3.5	有	0.56	有	0.51	0.4248	17	— ⁽¹²⁾
比较例 22	1.6	4.5	有	0.44	有	0.55	0.4252	15	32.0
比较例 23	7.2	1.6	有	1.55	有	0.55	0.4233	18	14.2 ⁽¹⁴⁾
比较例 24	0.9	4.3	有	1.23	有	0.58	0.4238	20	13.5 ⁽¹⁴⁾
比较例 25	6.3	4.2	有	0.03	有	0.44	0.4260	15	4.5 ⁽¹⁵⁾
比较例 26	6.3	1.8	有	0.68	有	0.48	0.4240	16	1.2 ⁽¹⁷⁾
比较例 27	6.8	4.6	有	1.89	有	0.53	0.4244	16	2.4 ⁽¹⁷⁾
先前例 1	— ⁽⁹⁾	— ⁽⁹⁾	— ⁽⁹⁾	— ⁽⁹⁾	— ⁽⁹⁾	0.86	— ⁽⁹⁾	22	24.3
先前例 2	— ⁽⁹⁾	— ⁽⁹⁾	— ⁽⁹⁾	— ⁽⁹⁾	— ⁽⁹⁾	0.90	— ⁽⁹⁾	20	34.5 ⁽¹⁸⁾
先前例 3	— ⁽⁹⁾	— ⁽⁹⁾	— ⁽⁹⁾	— ⁽⁹⁾	— ⁽⁹⁾	0.80	— ⁽⁹⁾	18	34.5 ⁽¹⁸⁾
先前例 4	— ⁽⁹⁾	— ⁽⁹⁾	— ⁽⁹⁾	— ⁽⁹⁾	— ⁽⁹⁾	0.70	— ⁽⁹⁾	22	27.3

注: (1) 用 EPMA 测定的 Si 含量大的 A 层中 Si 含量 Si_A , 与 Si 含量小的 B

层中 Si 含量 Si_B 之差(原子%);

(2) 从表面至平均膜厚 1~30%的区域内氧含量 O_N 和从与基体的界面开始至平均膜厚 1~30%的区域内氧含量 O_M 之差(用 EPMA 测定)。

(3) 表层中是否有 Si-O 键;

5 (4) X 射线衍射中(200)面的峰强度 I_b 相对于面心立方晶格(111)面的峰强度 I_a 的比;

(5) 基体和硬质保护膜的界面上有无异质外延;

(6) 摩擦系数;

(7) (200)面的晶格常数;

10 (8) 表示因刃尖缺损或磨损等而不能进行切削时的切削长度。

(9) 无法检出;

(10) 因剥离发生而使切削中止;

(11) 早期发生刀具磨损;

(12) 初期剥离大, 切削中止;

15 (13) 发生剥离, 紧接着发生缺损;

(14) 初期刀具磨损大, 切削中止;

(15) 因剥离发生而使切削中止;

(16) 发生熔敷, 紧接着发生缺损;

(17) 发生缺损;

20 (18) 初期发生微小剥离;

(19) 反复进行连续的组成变化。

实施例 1~15 的包覆嵌件显示出较比较例及先前例更优异的切削性能。

这被认为是因为以下原因: 同时使用了等离子体密度不同的 AIP 法和 MS 法, 在高硬度硬质保护膜和低硬度硬质保护膜进行连续交替地包覆的同时, 通过使高硬度硬质保护膜的 Si 含量和低硬度硬质保护膜的 Si 含量发生连续的变化, 由此得到的硬质保护膜不但保持了耐磨损性和润滑性, 而且具有优异的硬质保护膜强度(耐缺损性)。作为交替形成 Si 含量不同的层的方法, 虽然有使靶组成和包覆条件进行断续或连续变化的方法, 但用该方法形成的硬质保护膜强度不足。

30 比较例 1、8 和 10 中, 使用单一的蒸发源, 以组成差不发生变化的方式形成硬质保护膜。由于 MS 法比 AIP 法的等离子体密度低, 比较例 1 中通

过 MS 法得到的硬质保护膜未形成高硬度化，耐磨性不足，在切削初期就发生缺损。虽然比较例 8 和 10 通过 AIP 法得到的硬质保护膜具有高硬度，但缺乏韧性，断续切削性能差。

比较例 2、3 和 5~7 中，通过 AIP 法使硬质保护膜中产生了组成差，但不能获得目标切削性能。特别是在比较例 3、6 及 7 中，S 含量处于本发明的范围之外。虽然仅通过 AIP 法得到的硬质保护膜不依赖于靶组成，但由于放电时产生的等离子体密度大，产生了高硬度，但韧性不足。由于如比较例所示，硬质保护膜中尽管存在组成差，残留应力也增大了，因此，耐缺损性及与基体的粘合性差。虽然比较例的硬质保护膜的硬度 Hv 有时会超过 3500，但因韧性低，在断续切削中发生缺损，故工具的寿命短。

比较例 11 及 12 中，由于同时使用了 AIP 法和 MS 法使硬质保护膜中产生了组成差，故硬质保护膜的耐缺损性提高。但是，由于组成差超过了目标范围，硬质保护膜中没有经过多个层而连续延伸的柱状组织，组成不同的层断续地连接。因此，层间的结合力弱，硬质保护膜发生破坏，不能获得目标切削性能。

在使用切削条件 2 的切削试验中，如表 2 所示，实施例 1~15 的硬质保护膜对于钢的摩擦系数为 0.4 或 0.4 以下，显示了优异的切削性能。特别是实施例 3、7 及 12 的硬质保护膜包覆嵌件，与先前例 1~3 相比显示出得到了充分改善的切削寿命。实施例 3 及 12 的硬质保护膜摩擦系数低，润滑性优异，同时在切削初期向被切削材料的熔敷得到了降低。因此，实施例 3 及 12 的硬质保护膜在比较例 13~22 的切削距离上几乎不发生磨损。实施例 12 的包覆嵌件的寿命是寿命最长的先前例 2 和 3 的 2.4 倍。

实施例的切削寿命受氧含量、表层中是否有 Si 的氧化物、有无异质外延的影响。Mo 和 Si 含量的平衡也很重要。在切削性能优异、工具寿命长的硬质保护膜中，通常 Mo 含量倾向于比 Si 含量多。在实施例的硬质保护膜中，尽管 Si 含量比 Mo 含量更多，却具有比先前例和比较例更高的切削性能，但 Mo>Si 时切削性能更好。

通过添加 O，硬质保护膜的润滑性会大幅度提高。例如，不含氧的比较例 13 的硬质保护膜，具有与先前例的硬质保护膜相比几乎不变的性能。像比较例 15 和 16 那样，如果金属组成在本发明的范围内但 O 含量超过 5 原子%时，虽然看到了润滑性，但对于动态切削会发生早期磨损。这被认为

是因为，O含量多时硬质保护膜的断裂面组织形态从柱状变为微细组织状，发生低硬化。比较例15与基体的粘合性强而没有早期缺损，达到了磨损寿命，但由于比较例16与基体的粘合性弱，嵌件的前倾面的硬质保护膜发生了剥离。尽管在本发明的范围内，但与基体粘合性不足时会发生剥离，不能进行稳定的切削加工。

比较例18的硬质保护膜中的Al在本发明的范围之外，与基体的粘合性不足。比较例22的硬质保护膜中的Mo在发明的范围之外。如果硬质保护膜中的金属组成在本发明的范围之外，断裂面组织形态发生微细化，在切削加工中，前倾面迅速发生磨损，嵌件的寿命短。

图2显示了实施例1的硬质保护膜的断裂面。实施例1的硬质保护膜具有由AIP法形成的层和MS法形成的层进行无界面地交替、连续层叠而形成的多层结构。已被确认的是，从硬质保护膜的表面到内部，明显地存在着Mo、Si及S的浓度差。

图3显示了含S和O的硬质保护膜的摩擦系数。实施例8含有1原子%的S，实施例5含有1原子%的S及4.8原子%的O。与不含S和O的比较例13相比，实施例5和8的摩擦系数低。如果O含量为0.3原子%或0.3原子%以上，硬质保护膜的润滑性高，高能量加工时被切削材料与硬质保护膜的熔敷受到抑制。在物理蒸镀法中，真空装置中残留的氧以大约0.1原子%的比例混入硬质保护膜，但在这种程度的O含量下，摩擦系数还不够低。

O的添加方法也对切削性能产生影响，这是显而易见的。在比较例14、17和20中从成膜开始到结束以不变的量添加O，而在实施例及比较例15、16、18、19、21及22中从成膜开始到结束，由与基体的界面直至表面以含量梯度化的方式添加O。切削试验的结果是，发现O含量梯度化的硬质保护膜更具有所希望得到的特性。

图4显示了通过ESCA分析实施例1的硬质保护膜表面附近化学结合状态而得到的结果。根据图4可知本发明的硬质保护膜具有100eV至150eV范围的Si和O结合能。

如图5所示，基体中WC的(100)面和由(TiAlMoSi)(OSN)构成的硬质保护膜的(200)面发生了整合，分子间力大，因此，硬质保护膜与基体的粘合性高。

由于比较例19、21及22的Mo和Si含量在本发明的范围之外，残留压

缩应力大，切削初期发生剥离。由以上的试验结果可确认，通过将金属组成设定在预定的范围内、添加 O 和 S，使表面形成致密的 Si 氧化物，可以大幅度地提高硬质保护膜的润滑性和延长工具寿命。

表 2 显示了在 X 射线衍射中(200)面的峰强 Ib 相对于面心立方晶格的(111)面的峰强度 Ia 的比(Ib/Ia)、(200)面的晶格常数 λ 及切削试验结果。比较例 1~10 及 23~27 中，虽然添加了 S 和 O，Ib/Ia 及晶格常数 λ 在本发明的范围之外，因此容易发生刀具的磨损及剥离。(200)面的晶格常数 λ 超过 0.4230nm 的比较例 2、6~9 及 23~27 的硬质保护膜与金属组成和 S 及 O 的含量无关，切削寿命显著缩短。晶格常数 λ 对硬质保护膜中的内应力产生影响。 λ 大时，即使硬质保护膜从基体上异质外延地成长，由于在基体/硬质保护膜界面上残留应力大，故硬质保护膜容易破坏或剥离，工具寿命短。因此，为了显示出稳定的切削性能，在金属组成、S 和 O 含量及 O 的添加方法以外，适当地控制结晶取向也是重要的。

15 实施例 16~29、比较例 28~41、先前例 5~11

使用图 1 所示的具备作为蒸发源的 AIP 靶 2 和 MS 靶 3 的小型真空装置 1，在装载于旋转台 4 上的超合金嵌件基体上形成硬质保护膜。AIP 靶 2 由各种组成的合金制成，MS 靶 3 由金属硫化物制成。对应于目的硬质保护膜，反应气可以使用 N₂ 气、CH₄ 气或 Ar/O₂ 混合气。为了使 S 含量在层叠方向的分布产生周期性地平滑变化，将反应气压力设定为 3.0Pa，产生 AIP 法和 MS 法两种用于成膜法的等离子体。另外，使基体温度为 400℃，偏压为 -40V~-150V。

对于得到的硬质保护膜包覆嵌件，按下述条件 3 进行切削试验。被切削材料为压铸模用的 SKD61 钢(硬度 HRC: 45)。SKD61 易于在切削初期熔敷在嵌件刃尖上，使刃尖部位的硬质保护膜受到严重损伤。在高能量条件下切削被切削材料表面，借此评价因熔敷、磨损或热裂纹使其发生缺损前达到的可能切削长度。表 3 示出了在各种硬质保护膜制造中使用的靶的组成、及硬质保护膜中的 S-O 键和 S 含量，表 4 示出了硬质保护膜的组织和切削试验结果。

30 切削条件 3

工具： 正面铣刀

- 5 嵌件形状: SDE53 型特殊形状
 切削方法: 中部掏槽方式
 被切削材料形状: 宽 100mm×长 250mm
 被切削材料: SKD61, 硬度 HRC45
 切入量: 1.5mm
 切削速度: 100m/分
 每刃进刀量: 0.6mm/刃
 切削油: 无

10

表 3

例 No.	靶		包覆方法	硬质保护膜的评价	
	AIP(原子%)	MS		S-O ⁽¹⁾	S 含量(原子%) ⁽²⁾
实施例 16	(50Ti-50Al)	WS ₂	AIP+MS	有	0.2
实施例 17	(45Ti-55Al)	NbS	AIP+MS	有	0.4
实施例 18	(45Ti-55Al)	CrS	AIP+MS	有	1.6
实施例 19	(50Ti-50Al)	WS ₂	AIP+MS	有	3.9
实施例 20	(34Ti-66Al)	WS ₂	AIP+MS	有	6.8
实施例 21	(50Ti-50Al)	CrS	AIP+MS	有	4.4
实施例 22	(50Ti-40Al-10Si)	WS ₂	AIP+MS	有	0.9
实施例 23	(40Ti-50Al-10Si)	NbS	AIP+MS	有	7.6
实施例 24	(50Ti-40Al-10Nb)	NbS	AIP+MS	有	4.8
实施例 25	(40Ti-50Al-10Nb)	WS ₂	AIP+MS	有	0.3
实施例 26	(50Ti-40Al-10Cr)	CrS	AIP+MS	有	0.5
实施例 27	(40Ti-50Al-10Cr)	WS ₂	AIP+MS	有	1.4
实施例 28	(60Cr-40Al)	WS ₂	AIP+MS	有	2.0
实施例 29	(40Cr-60Al)	CrS	AIP+MS	有	1.8
比较例 28	(50Ti-50Al)	WS ₂	AIP+MS	无	16.8
比较例 29	(45Ti-55Al)	NbS	AIP+MS	无	15.0
比较例 30	(45Ti-55Al)	CrS	AIP+MS	有	9.1
比较例 31	(50Ti-50Al)	WS ₂	AIP+MS	有	15.8
比较例 32	(34Ti-66Al)	WS ₂	AIP+MS	无	13.8
比较例 33	(50Ti-50Al)	CrS	AIP+MS	有	14.0

比较例 34	(50Ti-40Al-10Si)	WS ₂	AIP+MS	无	无法检出 ⁽³⁾
比较例 35	(40Ti-50Al-10Si)	NbS	AIP+MS	无	无法检出 ⁽³⁾
比较例 36	(50Ti-40Al-10Nb)	NbS	AIP+MS	无	7.0
比较例 37	(40Ti-50Al-10Nb)	WS ₂	AIP+MS	有	14.5
比较例 38	(50Ti-40Al-10Cr)	CrS	AIP+MS	无	15.5
比较例 39	(40Ti-50Al-10Cr)	WS ₂	AIP+MS	无	16.0
比较例 40	(60Cr-40Al)	WS ₂	AIP+MS	无	6.6
比较例 41	(40Cr-60Al)	NbS	AIP+MS	无	13.8
先前例 5	2层(TiN/MoS ₂)	—	先 AIP 后 MS	—	—
先前例 6	2层 (TiAlN/MoS ₂)	—	先 AIP 后 MS	—	—
先前例 7	2层 (TiAlCN/WS ₂)	—	先 AIP 后 MS	—	—
先前例 8	2层(TiAlN/W MoS ₂)	—	先 AIP 后 MS	—	—
先前例 9	2层 (TiAlN/MoS ₂)	—	先 AIP 后 MS	—	—
先前例 10	(TiAlN)	—	AIP	—	—
先前例 11	(TiAlSi)N	—	AIP	—	—

注：(1) 表层中是否有 Si-O 结合；(2) 根据 EPMA 的测得值（最大值）；(3) S 含量未达到 0.1 原子%的检出灵敏度。

表 4

例 No.	组织结构	S 含量之差	晶格条纹	1 层厚度 (nm)	可能切削距离 (m)
实施例 16	柱状组织	有	连续	73.1	48.0
实施例 17	柱状组织	有	连续	37.5	59.0
实施例 18	柱状组织	有	连续	66.6	50.0
实施例 19	柱状组织	有	连续	89.4	45.0
实施例 20	柱状组织	有	连续	16.5	61.0
实施例 21	柱状组织	有	连续	96.8	42.0
实施例 22	柱状组织	有	连续	77.3	59.0

实施例 23	柱状组织	有	连续	48.1	55.0
实施例 24	柱状组织	有	连续	4.4	67.0
实施例 25	柱状组织	有	连续	58.7	51.0
实施例 26	柱状组织	有	连续	22.8	60.0
实施例 27	柱状组织	有	连续	8.2	63.0
实施例 28	柱状组织	有	连续	30.4	59.0
实施例 29	柱状组织	有	连续	2.8	64.0
比较例 28	微细组织	有	断开	7.4	9.0 ⁽¹⁾
比较例 29	微细组织	有	断开	88.9	12.0 ⁽¹⁾
比较例 30	柱状组织	有	连续	134.5	14.0 ⁽¹⁾
比较例 31	微细组织	有	断开	108.6	10.0 ⁽¹⁾
比较例 32	微细组织	有	断开	4.4	16.0 ⁽¹⁾
比较例 33	微细组织	有	断开	7.4	14.0 ⁽¹⁾
比较例 34	柱状组织	无法检 出	连续	0.2	— ⁽²⁾
比较例 35	柱状组织	无法检 出	连续	0.8	0.2 ⁽³⁾
比较例 36	柱状组织	有	连续	30.6	19.0 ⁽¹⁾
比较例 37	微细组织	有	断开	154.4	12.0 ⁽⁴⁾
比较例 38	微细组织	有	断开	4.4	11.0 ⁽⁵⁾
比较例 39	微细组织	有	断开	10.8	8.0 ⁽⁶⁾
比较例 40	柱状组织	有	连续	33	20.0 ⁽¹⁾
比较例 41	微细组织	有	断开	2.7	15.0 ⁽⁷⁾
先前例 5	仅 TiN 为柱状	无	TiN/MoS 界面断开	—	6.0 ⁽⁸⁾

先前例 6	仅 TiAlN 为柱状	无	TiAlN/MoS 界面断开	—	— ⁽⁹⁾
先前例 7	仅 TiAlCN 为柱状	无	TiAlCN/MoS 界面断开	—	— ⁽¹⁰⁾
先前例 8	仅 TiAlN 为柱状	无	TiAlN/MoS 界面断开	—	8.0 ⁽¹¹⁾
先前例 9	仅 TiAlN 为柱状	无	TiAlN/MoS 界面断开	—	2.0 ⁽¹²⁾
先前例 10	柱状组织	无	连续	—	16.3 ⁽¹³⁾
先前例 11	柱状组织	无	连续	—	20.2 ⁽¹³⁾

注：(1) 发生缺损；

(2) 熔敷大，使切削中止；

(3) 自切削初期起熔敷大，产生火花；

(4) 自切削初期起磨损大，发生缺损；

5 (5) 硬质保护膜剥离，中止评价；

(6) 产生火花，中止评价；

(7) 初期切削性能良好，但发生快速磨损，发生缺损；

(8) MoS₂ 在初期发生剥离后，发生缺损；

(9) MoS₂ 在初期发生剥离，发生缺损；

10 (10) 因 WS₂ 的初期剥离，中止评价；

(11) 因 MoS₂ 的早期磨损，发生缺损；

(12) MoS₂ 剥离后继续评价，产生火花；

(13) 自切削初期因熔敷而发生剥离。

15 由表 4 可发现，实施例 16~29 的硬质保护膜具有柱状组织。各柱状晶粒具有由 S 含量不同的多个层构成的多层结构，且层间边界区域中晶格条纹是连续的。发现，具有各层厚度 T 为 0.1~100nm 的硬质保护膜的嵌件有优异的切削性能。可确定的是，硬质保护膜的表层部位 S-O 键的有无及 S 含量对包覆嵌件的切削性能产生影响。具有实施例 16~29 的硬质保护膜的嵌件使得进行历来难以实施的切削加工成为可能。

20 使用 NbS 靶添加 S 的实施例 24 的硬质保护膜表现出了最好的切削性能。如图 6 所示，实施例 24 的硬质保护膜在 X 射线衍射分析中具有 167~

174eV 范围的 S-O 键。据认为是由于存在 S-O 键，抑制了切削初期的剧烈熔敷。除了 S-O 键，还确认了 200~215eV 范围的 Nb-O 键(图 7)和 161~164eV 范围的金属硫化物(图 6)的存在。因此，由于在实施例 24 硬质保护膜的表面，形成了润滑性优异的硫化物和氧化物，故明显抑制了被切削金属的熔敷。另外，由于以 NbS 作为 MS 靶，将放电功率设定为 6.5kW，硬质保护膜整体中的 S 含量为 4.8 原子%，处于本发明范围内。再通过如图 8 所示那样观察断裂面组织，来确认硬质保护膜中具有柱状组织。可确认的是，具有这种组成和结构的硬质保护膜包覆嵌件在高进刀量加工等冲击剧烈的切削加工中，在剪切方向具有优异的机械强度。

10 通过实施例 24 的硬质保护膜断裂面的透射式电子显微镜照片(2 万倍)图 9 可以发现，具有柱状结构的硬质保护膜中的各晶粒有多层结构。另外，通过图 9 所示的晶粒一部分的透射式电子显微镜照片(20 万倍)图 10 可发现，晶粒具有由对比度不同的层(黑色层和灰色层)进行多次交替层叠形成的多层结构。通过电子衍射可确认，各晶粒基本按同一方向(针对基体表面的垂直方向)生长。由图 10 所示的条纹图样可知，各层的厚度约为 3~4nm。还有，由于图 9 和图 10 的倍率不同，两者中的条纹图样数量不一致。

对图 10 的视野范围内的部分再进行 200 万倍的观察，结果示于图 11。图 11 的观察区域是对图 10 中所看到的黑色层及灰色层进行确认的放大图。图 11 中的黑色层及灰色层分别对应于图 10 中的部位。图 11 中描述的 2 根线将分别分开对应于黑色层及灰色层的区域。图 12 为与图 11 照片相当的线图。但是，为了说明的清晰性，晶格条纹间隔放大了。由图 11 可知，在多层结构中，层间界面区域的晶格条纹是连续的。晶格条纹的连续性不必在全部边界区域内存在，在电子显微镜照片中也可存在有能见到晶格条纹连续的区域。还有，图 11 左侧有黑色区域，但这与图 10 所示的黑色层无关。

25 图 12 中用圆圈围绕区域的电子衍射图像示于图 13，图 13 的概略图示于图 14。如图 13 和 14 所表明的那样，用星号表示的黑色层电子衍射图像和用圆圈表示的灰色层电子衍射图像基本是一致的，因此，在黑色层及灰色层的界面区域，晶格按外延的关系产生连续条纹状。由此可见，具有这种结构的柱状晶粒呈单晶的形态。

30 在实施例 24 的多层柱状晶粒中，作为黑色层及灰色层的组成，通过以下方法进行分析：通过另外设置于透射式电子显微镜中的能量分散型 X 射

线分析装置(EDX)分析图 11 中的点 P(黑色层)及点 Q(灰色层)的组成。表 5 中示出了黑色层及灰色层的组成。因为 S 的含量差超过 10 原子%时发生结晶组织微细化,故 S 的含量差必须控制在 10 原子%内。在实施例 24 中,由于 NbS 的放电功率设定为 6.5kW,故 S 含量差为 4.0 原子%。

5

表 5

平均组成(原子%)	Ti	Al	Nb	S
黑色层	45.4	40.0	11.8	2.8
灰色层	47.6	30.5	15.1	6.8

图 16 示出了按与实施例 1~15 同样的方法测定的实施例 21、24 及先前的实施例 10 和 11 的摩擦系数。图 16 示出了含有 S 的实施例 21 和 24 的硬质保护膜具有 0.4 或 0.4 以下的摩擦系数,具有优异的润滑性。

发现为了发挥优异的切削性能, NbS 作为靶是合适的。具有这种优异润滑性的本发明的硬质保护膜的工具有,即使在发生剧烈熔敷的金属加工中也能得到十分满意的结果。

使用切削试验中最好的实施例 24 的包覆嵌件,用模具在被切削材料上形成多个表观直径为 6mm 的钻孔后,进行断续切削,在这种情况下即使对于剧烈的冲击也不发生缺损,可以进行稳定的切削。这被认为是因为适当层厚的多层结构使硬质保护膜的韧性得到了显著提高。

在比较例 28、29、31~33、37~39 及 41 中, S 含量多,超过了 10 原子%。其中 S 含量为 14 原子%的比较例 33 的硬质保护膜具有图 15 所示的无定形状组织,硬度低至约 26GPa,不能发挥满意的切削性能。为了得到耐苛刻的使用条件的机械强度,适当地控制 S 含量是重要的。

比较例 30 的硬质保护膜的表层含有 S-O 键, S 含量为 9.1 原子%,处于本发明的范围内。但是,通过 AIP 法和 MS 法同时放电(MS 靶的放电功率为 6.6kW)得到的硬质保护膜中各层厚度超过了 100nm,因此各层的晶格条纹发生了变形,层间区域内的晶格条纹不连续,结晶组织发生了微细化。因此,比较例 30 的包覆嵌件在早期发生磨损。

尽管比较例 36 的硬质保护膜中含有 S,由于反应气中未添加 O,未形成 S-O 键。因此可知,虽然通过添加 S 来提高切削性能,但不能充分地抑制切削初期发生的熔敷。由于比较例 34 和 35 中 WS₂ 及 NbS 的放电功率低至 1kW,多层结构中 1 层的厚度分别为 0.2nm 和 0.8nm, S 含量少至不能通

过 XPS 分析检出。因此，在切削初期发生剧烈的熔敷。特别是在比较例 35 中，由于产生火花，使切削评价中止。因此可知，对于由硬质保护膜中的 S 含量、结合状态及作为层叠周期的 1 层厚度进行控制是重要的。

5 如上所述，本发明的硬质保护膜不但在抗氧化性、耐磨损性和润滑性方面是优异的，而且在与基体的粘合性、耐冲击性及耐缺损性方面也是优异的。因此，形成有本发明的硬质保护膜的切削工具无能发生剧烈熔敷的压铸模用钢的干式高能量切削，均能够进行稳定的断续切削，具有长寿命。

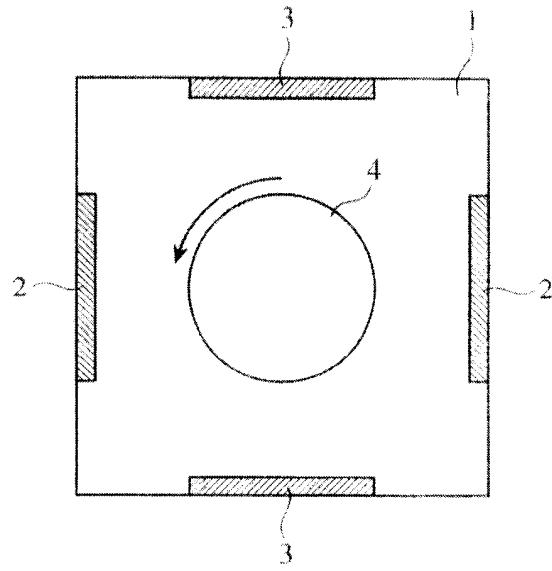


图 1

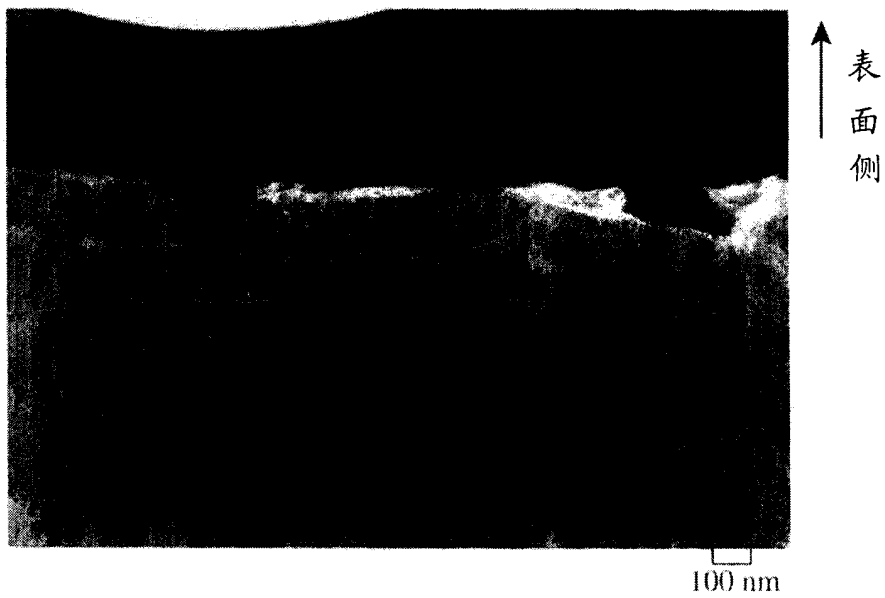


图 2

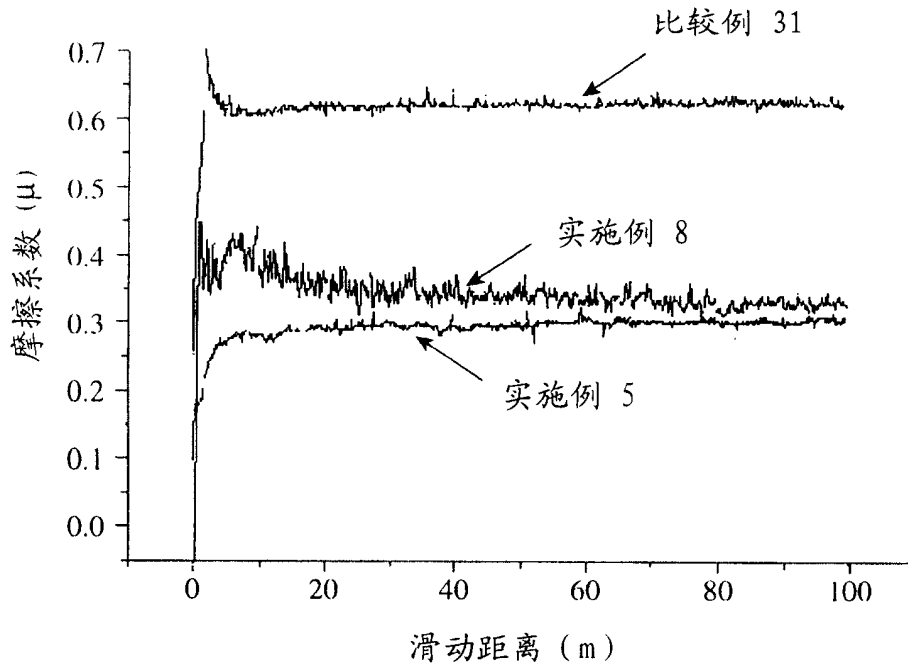


图 3

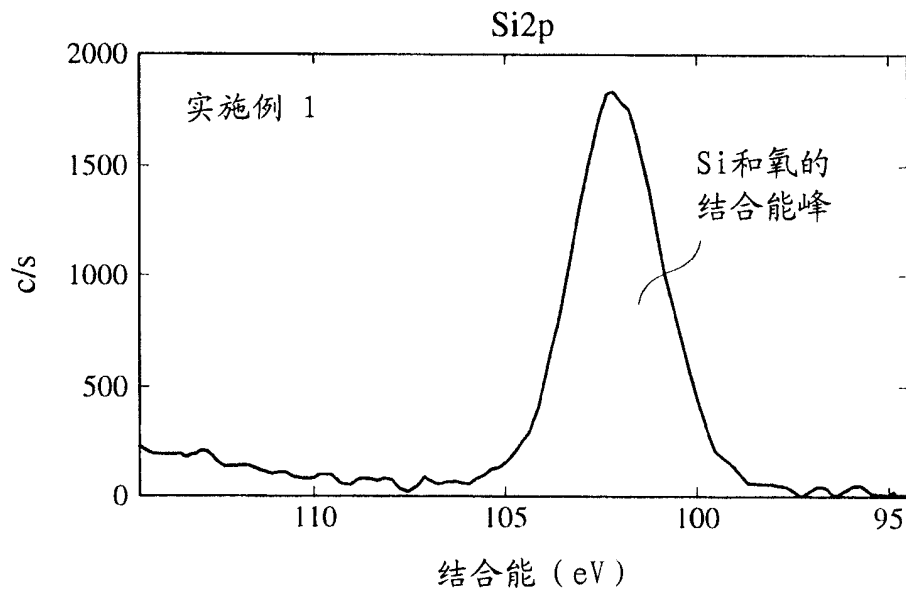


图 4

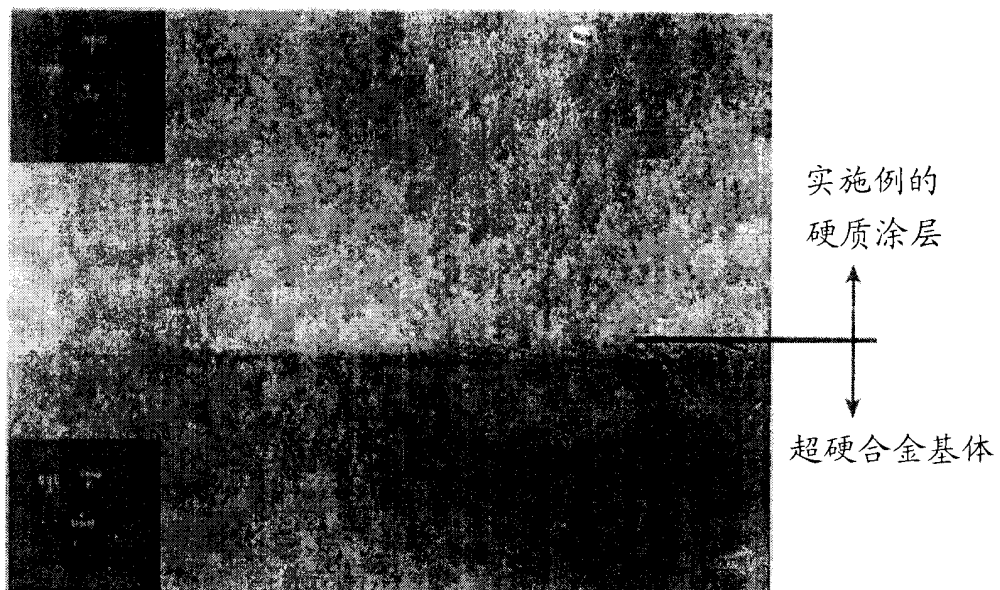


图 5

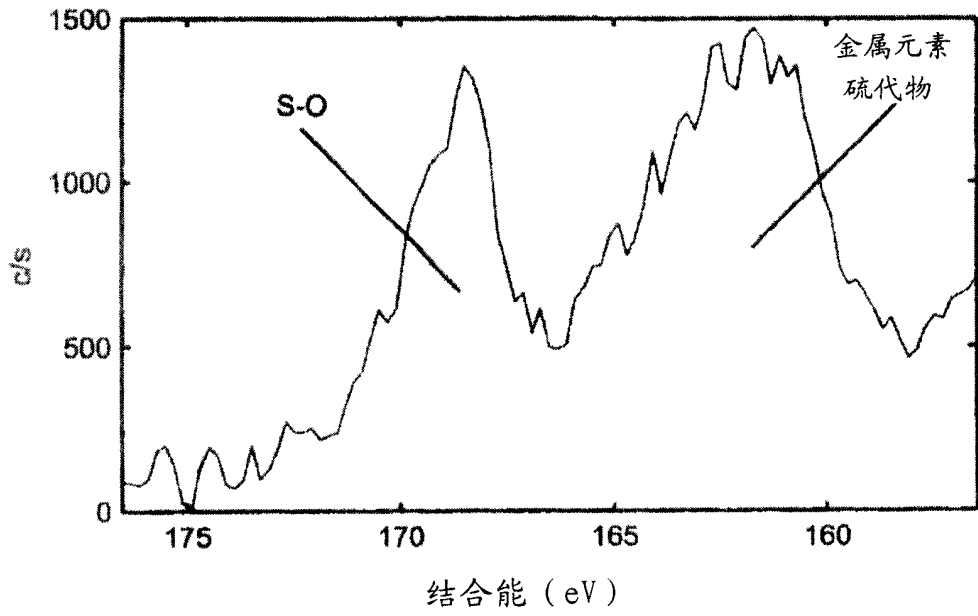


图 6

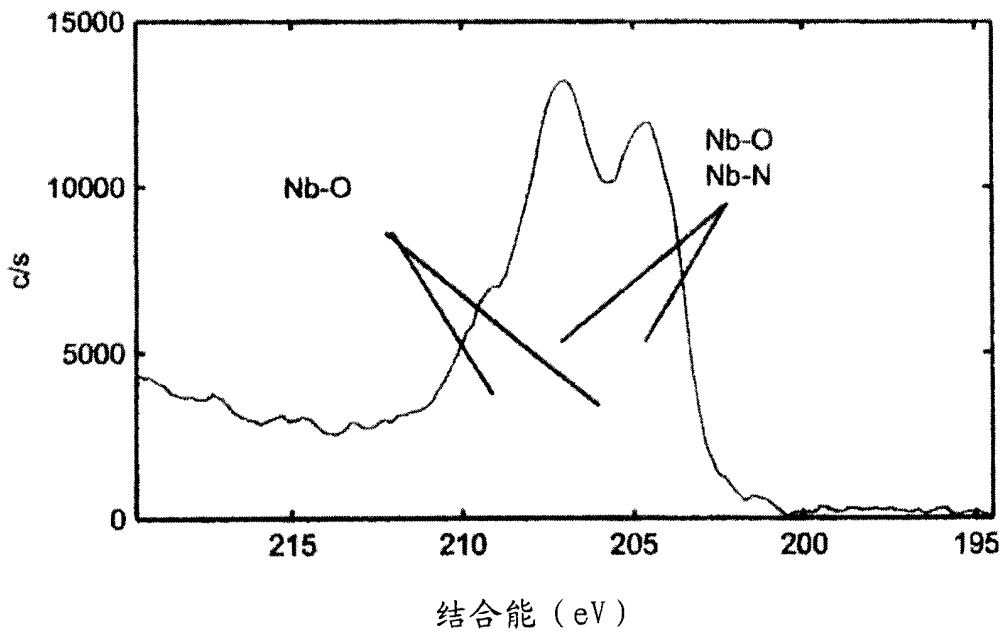


图 7



图 8

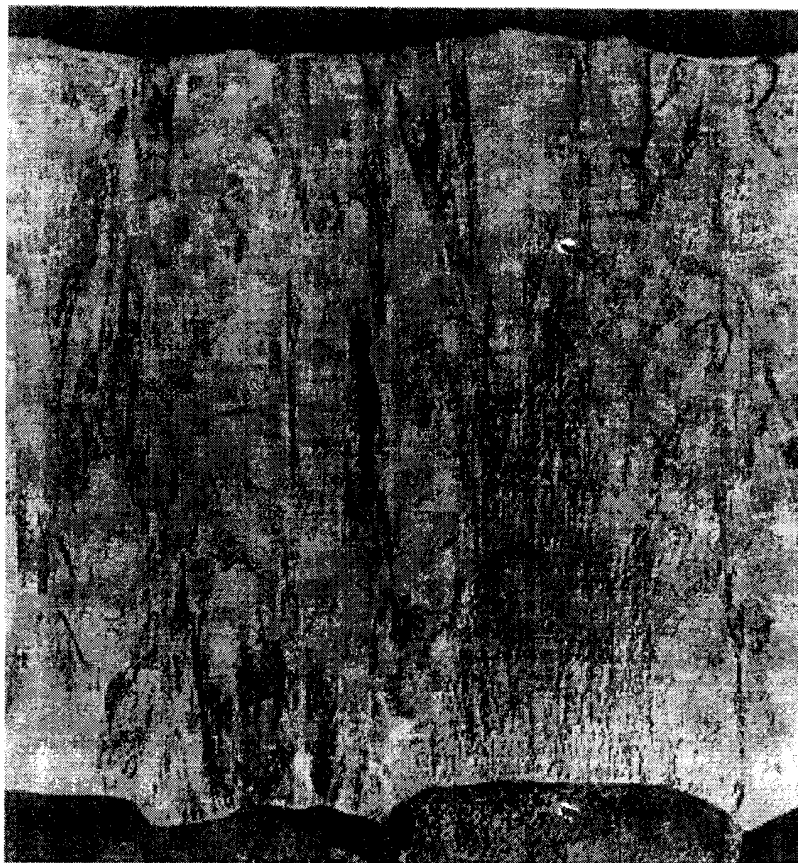


图 9

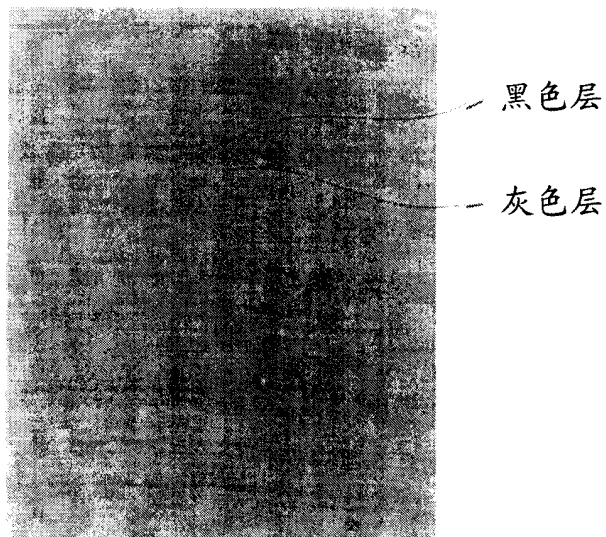


图 10

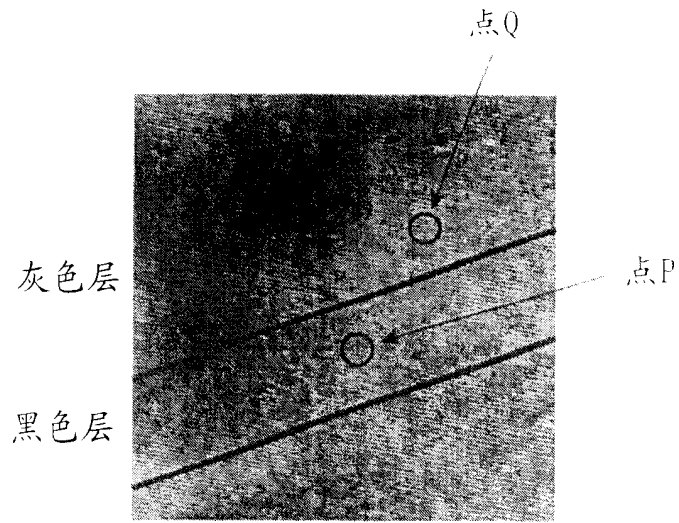


图 11

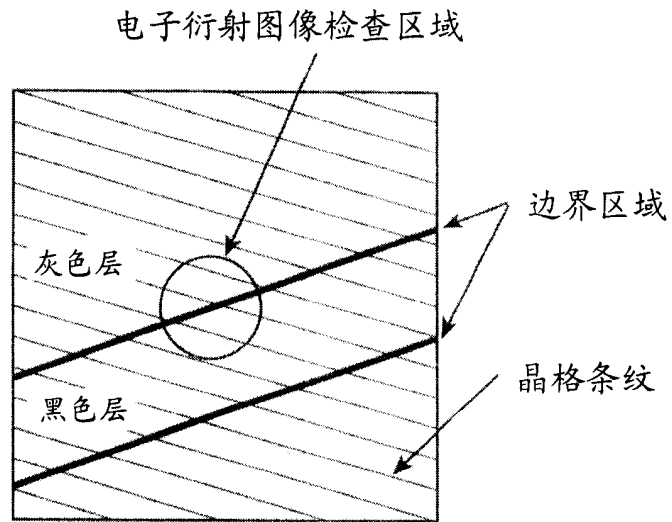


图 12

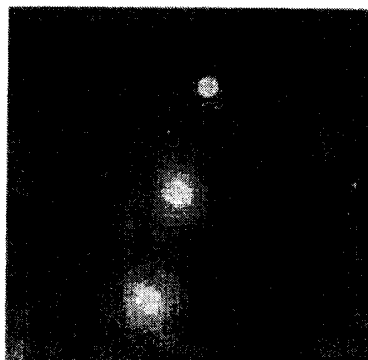


图 13

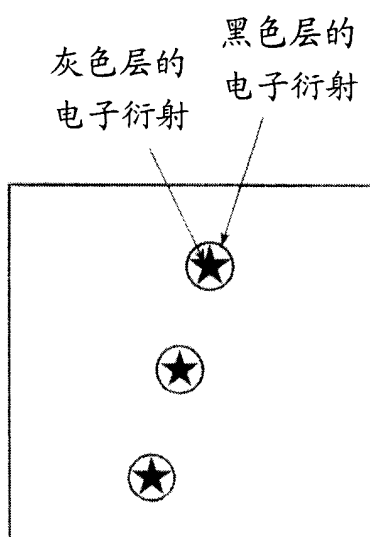


图 14

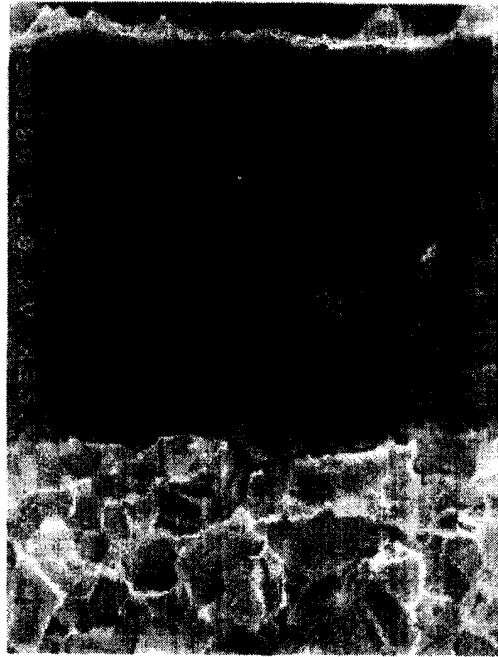


图 15

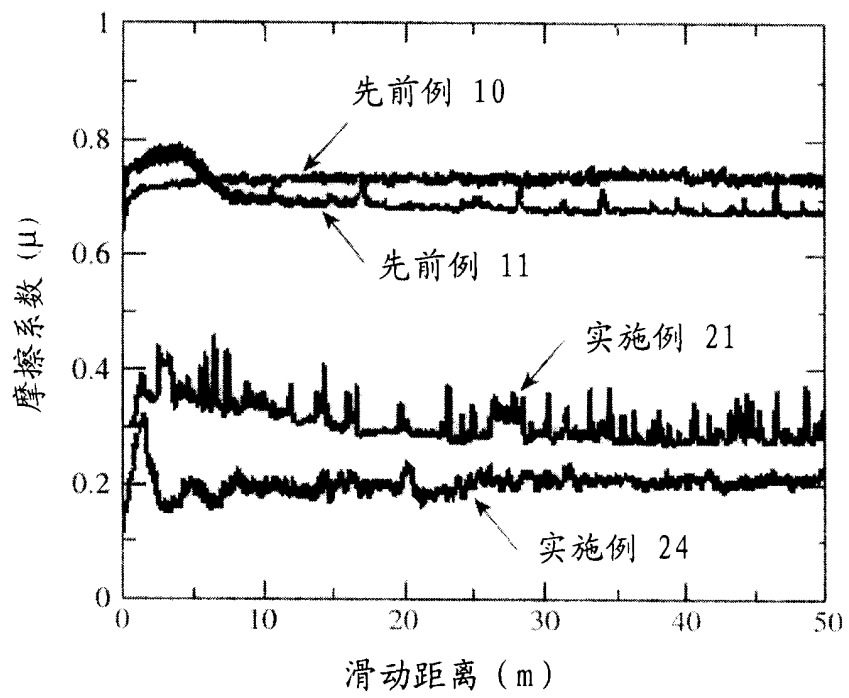


图 16