

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2009-120912
(P2009-120912A)

(43) 公開日 平成21年6月4日(2009.6.4)

| (51) Int.Cl. | | | F I | | | テーマコード (参考) | | |
|--------------|--------------|------------------|------|-------|---|-------------|--|--|
| C23C | 14/06 | (2006.01) | C23C | 14/06 | L | 3C046 | | |
| B23B | 27/14 | (2006.01) | C23C | 14/06 | P | 4K029 | | |
| C23C | 14/08 | (2006.01) | B23B | 27/14 | A | | | |
| | | | C23C | 14/08 | A | | | |

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願2007-297176 (P2007-297176)
(22) 出願日 平成19年11月15日 (2007.11.15)

(71) 出願人 000001199
株式会社神戸製鋼所
兵庫県神戸市中央区脇浜町二丁目10番26号
(74) 代理人 100064414
弁理士 磯野 道造
(74) 代理人 100111545
弁理士 多田 悦夫
(74) 代理人 100123249
弁理士 富田 哲雄
(72) 発明者 山本 兼司
兵庫県神戸市西区高塚台1丁目5番5号
株式会社神戸製鋼所神戸総合技術研究所内
Fターム(参考) 3C046 FF11 FF13

最終頁に続く

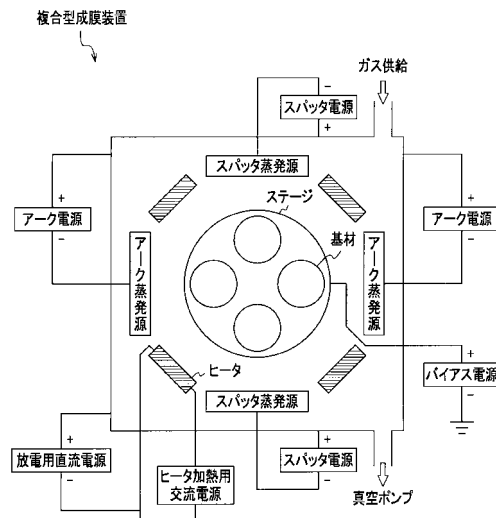
(54) 【発明の名称】 硬質皮膜を備えた耐摩耗性部材

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】耐摩耗性と耐熱性に優れた - アルミナベースの硬質皮膜を1000 以下で形成することができる耐摩耗性部材を提供する。

【解決手段】アルミニウム酸化物を基とする硬質皮膜を基材に被覆した硬質皮膜形成部材であって、硬質皮膜は、窒素を含有し、組成が次式(1)で示され、 $Al_{1-x}M_x(O_{1-y}N_y)_z$ ($0 < x < 0.5$, $0 < y < 0.5$, $z > 0$)...式(1)におけるMは、第4族、第5族、第6族(Crを除く)、Y、Mg、Si、Bからなる群から選択される少なくとも1種の元素であり、硬質皮膜は基材の温度が400~600 において形成されることを特徴とする。

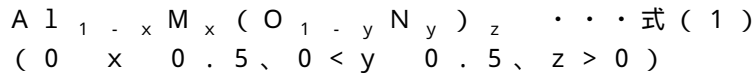
【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

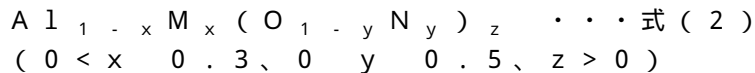
アルミニウム酸化物を基とする硬質皮膜を備えた硬質皮膜形成部材であって、前記硬質皮膜は、窒素を含有し、組成が次式(1)で示され、



前記式(1)におけるMが、第4族、第5族、第6族(Crを除く)、Y、Mg、Si、Bからなる群から選択される少なくとも1種の元素であることを特徴とする硬質皮膜形成部材。

【請求項 2】

アルミニウム酸化物を基とする硬質皮膜を備えた硬質皮膜形成部材であって、前記硬質皮膜は、組成が次式(2)で示され、



前記式(2)におけるMが、Yを除く希土類元素から選択される少なくとも1種の元素であることを特徴とする硬質皮膜形成部材。

【請求項 3】

前記硬質皮膜は、前記硬質皮膜で被覆される基材の温度が400~600において形成されることを特徴とする請求項1または請求項2に記載の硬質皮膜形成部材。

【請求項 4】

前記硬質皮膜と前記基材との間に下地層が形成された硬質皮膜形成部材であって、前記下地層は、Al、Siの少なくとも1つを含有し、酸化開始温度が800以上の窒化物であることを特徴とする請求項3に記載の硬質皮膜形成部材。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、切削工具、摺動部材、および成型用金型等の表面に被覆する、耐摩耗性に優れた硬質皮膜に関する。

【背景技術】

【0002】

一般的に、チップ、ドリル、エンドミル等の切削工具、摺動部材、および成型用金型等の部材では、優れた耐摩耗性や摺動特性が要求されるため、その表面に硬質皮膜を形成している。従来、この皮膜材料には酸化物を使用することが多く、主にアルミニウム酸化物(酸化アルミニウム、アルミナ; Al_2O_3)を主体とする皮膜をCVD(化学的気相成長)法により成膜していた。しかしながら、CVD法は成膜時の処理温度が通常1000以上と高く基材の熱変形を生じさせることから、刃先の鋭い工具や軸物工具には使用できず、近年は、比較的低い処理温度で成膜できるPVD(物理的気相成長)法が適用されている。

【0003】

アルミナには複数の結晶構造が存在し、融点が高く安定した菱面体晶系の型(-アルミナ)が代表的である。この他に、高い活性を有する等軸晶系の型(-アルミナ)、系列として型、型等が存在する。焼成温度(酸化温度)が高い(1000以上)と型(-アルミナ)が生成され、焼成温度が低い(400~700)と型(-アルミナ)が生成される。さらに低い焼成温度では非晶質のアルミナが生成される。また、型(-アルミナ)は1000以上で型に結晶構造が転移する。

【0004】

特許文献1では、Crを含有させることで500以下の処理温度で型(-アルミナ)をPVD法により形成する方法が開示されている。また、特許文献2では、型(-アルミナ)をパルススパッタリング法により工具表面に形成する方法が開示されている。

【特許文献1】特開平5-208326号公報

10

20

30

40

50

【特許文献2】特表2002-544379号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかしながら、低温で相を形成するためにCrを添加した α -アルミナでは、耐摩耗性が十分ではない。一方、 β -アルミナは、 α 型より粒子が小さいため耐摩耗性により優れているが、上記の通り、高温下で結晶構造が不安定である。例えば、切削工具の場合、切削時に刃先が常温から1000℃以上に変動する。その際、 β 型に結晶構造が転移して体積収縮によりクラックを生じる。

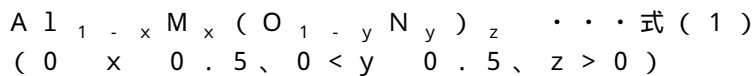
【0006】

本発明は、前記問題点に鑑みてなされたものであり、基体とする合金の表面に、比較的低温下(1000℃以下)で形成でき、耐熱性に優れたアルミナベースの皮膜を備えた耐摩耗性部材を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0007】

前記課題を解決するために、請求項1に係る硬質皮膜形成部材は、アルミニウム酸化物を基とする硬質皮膜を備えた硬質皮膜形成部材であって、前記硬質皮膜は、窒素を含有し、組成が次式(1)で示され、



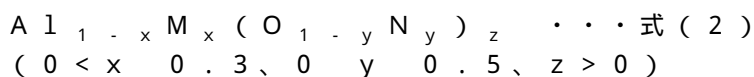
前記式(1)におけるMが、第4族、第5族、第6族(Crを除く)、Y、Mg、Si、Bからなる群から選択される少なくとも1種の元素であることを特徴とする。

【0008】

このような硬質皮膜を備えた硬質皮膜形成部材によれば、硬質皮膜に、第4族、第5族、第6族(Crを除く)、Y、Mg、Si、Bのいずれかの元素と、窒素とを適量添加することで、高温下でも耐摩耗性に優れた β 型として安定したアルミナベースの皮膜を備えることができる。すなわち、 β 型への結晶構造転移温度が高温となるため、耐熱性にも優れた耐摩耗性部材とすることができる。

【0009】

請求項2に係る硬質皮膜形成部材は、アルミニウム酸化物を基とする硬質皮膜を備えた硬質皮膜形成部材であって、前記硬質皮膜は、組成が次式(2)で示され、



前記式(2)におけるMが、Yを除く希土類元素から選択される少なくとも1種の元素であることを特徴とする。

【0010】

このような硬質皮膜を備えた硬質皮膜形成部材によれば、硬質皮膜に、希土類元素および窒素を適量添加することで、高温下でも耐摩耗性に優れた β 型として安定したアルミナベースの皮膜を備えることができる。すなわち、 β 型への結晶構造転移温度が高温となるため、耐熱性にも優れた耐摩耗性部材とすることができる。

【0011】

また、請求項3に係る硬質皮膜形成部材は、請求項1または請求項2に記載の硬質皮膜形成部材において、前記硬質皮膜は、前記硬質皮膜で被覆される基材の温度が400~600℃において形成されることを特徴とする。

【0012】

このような硬質皮膜を備えた硬質皮膜形成部材によれば、硬質皮膜の形成時に基材の温度を低く抑えることにより、基材を熱変形させることがない。

【0013】

また、請求項4に係る硬質皮膜形成部材は、請求項3に記載の硬質皮膜形成部材において、前記硬質皮膜と前記基材との間に下地層が形成された硬質皮膜形成部材であって、前

10

20

30

40

50

記下地層は、Al, Siの少なくとも1つを含有し、酸化開始温度が800以上の窒化物であることを特徴とする。

【0014】

このように、Al, Siを含有する窒化物からなる下地層を介在させて硬質皮膜を形成することで、基材への密着性が高くなる。また、下地層の酸化開始温度を800以上とすることで、硬質皮膜を形成する際の処理温度で下地層が酸化されることがない。

【発明の効果】

【0015】

請求項1、請求項2に係る硬質皮膜形成部材によれば、耐摩耗性と耐熱性とに優れた硬質皮膜を備えた耐摩耗性部材を得られる。請求項3に係る硬質皮膜形成部材によれば、低温下(1000以下)で形成される、耐摩耗性と耐熱性とに優れた硬質皮膜を備えた耐摩耗性部材を得られる。請求項4に係る硬質皮膜形成部材によれば、耐摩耗性と耐熱性とに優れた硬質皮膜を基材に密着性よく被覆した耐摩耗性部材を得られる。

10

【発明を実施するための最良の形態】

【0016】

本発明に係る硬質皮膜形成部材について説明する。

本発明に係る硬質皮膜形成部材は、切削工具、摺動部材、および成型用金型等であり、その表面に - アルミナを基とする硬質皮膜が形成されてなる。また、硬質皮膜で被覆される基材は超合金、高速度工具鋼、サーメット、立体ホウ素焼結体等の公知の材料からなる。そして、これらの基材に下地層を介して前記硬質皮膜が形成される。下地層としては、基材表面との密着性および耐酸化性に優れた、Al, Siの少なくとも1つを含有する窒化物が推奨される。

20

【0017】

不純物のない(Al_2O_3) - アルミナは、前述のように高温下での安定性に劣り、1000以上で型への結晶構造転移が生じるが、本発明に係る硬質皮膜(以下、皮膜)は、アルミナに所定の元素を適量添加することにより、型の結晶構造を高温域まで安定にし、さらに高硬質化するものである。

以下、本発明に係る皮膜を構成する各要素(元素ならびに含有量)について説明する。

【0018】

第1の実施形態に係る皮膜は、組成式 $Al_{1-x}M_x(O_{1-y}N_y)_z$ ($0 < x < 0.5$ 、 $0 < y < 0.5$ 、 $z > 0$)で示され、 - アルミナを基とし、酸素元素(O)と同数以下の窒素元素(N)を含有する。さらに、金属元素または半金属元素(組成式におけるM)として、第4族、第5族、第6族(Crを除く)、Y、Mg、Si、Bからなる群から選択される少なくとも1種の元素を、アルミニウム(Al)と同数以下含有することが好ましい。なお、前記組成式におけるz、すなわちAl, Mの原子数の合計に対するO, Nの原子数の合計の比は、x, yの値およびMの価数に伴い変化する値である。

30

【0019】

(N: $0 < y < 0.5$ 、yはOの原子数との合計を1としたときの原子比)

N(窒素)は、型の結晶構造を安定化するため、必須元素である。その効果を十分なものとするために、原子比yは0.1以上が好ましく、より好ましくは0.2以上である。しかしながら、Nの原子数がO(酸素)を超えると窒化物(AlN)の結晶構造に転移することから、Nは酸素元素(O)と同数以下、すなわちyは0.5以下とし、好ましくは0.4以下である。したがって、本実施形態に係る皮膜の組成において、Nの原子比yは $0 < y < 0.5$ とし、好ましくは $0.1 < y < 0.4$ 、より好ましくは $0.2 < y < 0.4$ である。

40

【0020】

(M(第4族、第5族、第6族(Crを除く)、Y、Mg、Si、B): $0 < x < 0.5$ 、xはAlの原子数との合計を1としたときの原子比)

本実施形態に係る皮膜に添加される金属元素または半金属元素Mは、第4族、第5族、第6族(Crを除く)、Y、Mg、Si、Bからなる群から少なくとも1種が選択される

50

。これらの元素は、型の結晶構造を安定化すると共に、窒素と共存することで皮膜を高硬質化する作用を有する。Nを添加されたアルミニウム酸化物（窒素酸化物）は相の安定性が高くなり、さらに他に元素を添加しなくても十分な安定性が得られるが、安定性をより十分なものとし、さらに皮膜を高硬質化するために、これらの元素Mを添加することが好ましい。特に、第4族のTi、Zr、およびMgが好ましい。一方、第5族のVおよび第6族のMo、Wは形成される酸化物の融点が低いため、非高温域での使用に推奨される。

【0021】

前記効果を十分なものとするために、原子比xは0.05以上が好ましく、より好ましくは0.1以上である。しかしながら、Mの原子数がAlを超えると、皮膜におけるアルミナ部分が減少して硬さが低下することから、Al元素と同数以下、すなわちxは0.5以下とし、好ましくは0.3以下である。したがって、本実施形態に係る皮膜の組成において、金属元素または半金属元素Mの原子比xは0 < x < 0.5とし、好ましくは0.05 < x < 0.3、より好ましくは0.1 < x < 0.3である。なお、Mを2種以上の元素とする場合、これら複数種の元素の合計原子数の原子比をxとする。また、このとき、各元素(M)間の原子比は特に限定されない。

10

【0022】

第2の実施形態に係る皮膜は、組成式 $Al_{1-x}M_x(O_{1-y}N_y)_z$ ($0 < x < 0.3$ 、 $0 < y < 0.5$ 、 $z > 0$)で示され、-アルミナを基とし、Alに対して組成式に示すような所定数以下の希土類元素(Yを除く)Mを含有する。さらに、酸素元素(O)と同数以下の窒素元素(N)を含有することが好ましい。このように、第1の実施形態の第4族元素等に換えて希土類元素を添加しても、相の安定性を高くすることができる。また、前記組成式におけるzは、第1の実施形態と同様に、x、yの値およびMの価数に伴い変化する値である。

20

【0023】

[M(Yを除く希土類元素) : $0 < x < 0.3$ 、xはAlの原子数との合計を1としたときの原子比]

希土類元素は型の結晶構造を安定化するため、必須元素である。また、皮膜を高硬質化する作用も有する。特に、Nd、Ce、Laが好ましい。それらの効果を十分なものとするために、原子比xは0.05以上が好ましい。しかしながら、xが0.3を超えると皮膜の硬さが低下することから、xは0.3以下とし、好ましくは0.2以下である。したがって、本実施形態に係る皮膜の組成において、希土類元素Mの原子比xは $0 < x < 0.3$ とし、好ましくは $0.05 < x < 0.2$ である。なお、Mを2種以上の元素とする場合、これら複数種の元素の合計原子数の原子比をxとする。また、このとき、各元素(M)間の原子比は特に限定されない。

30

【0024】

[N : $0 < y < 0.5$ 、yはOの原子数との合計を1としたときの原子比]

前述のように、N(窒素)は型の結晶構造を安定化するが、Yを除く希土類元素を添加されたアルミニウム酸化物は相の安定性が高くなるので、Nを添加しなくても十分な安定性が得られる。しかし、安定性をより十分なものとするために、原子比yは0.05以上が好ましく、より好ましくは0.1以上である。一方、第1の実施形態と同様に、過剰にNを添加すると窒素酸化物の結晶構造に転移することから、yは0.5以下とし、好ましくは0.4以下である。したがって、本実施形態に係る皮膜の組成において、Nの原子比yは $0 < y < 0.5$ とし、好ましくは $0.05 < y < 0.4$ 、より好ましくは $0.1 < y < 0.4$ である。

40

【0025】

第1、第2の実施形態の他に、添加される元素Mを第1の実施形態に掲げた金属、半金属元素と第2の実施形態に掲げた希土類元素との混成に換えてもよい。この場合、Yを除く希土類元素の原子比は第2の実施形態のxにしたがう。同時に、Al元素の原子比($1 - x$)が0.5以上、好ましくは0.7以上となるように添加される元素の総量を調整す

50

る。なお、窒素の原子比は第2の実施形態のyにしたがう。

【0026】

次に、本発明に係る皮膜の形成方法について説明する。

〔皮膜の形成時の基材の温度：400～600〕

本発明に係る皮膜はCVD法およびPVD法により形成することができる。しかしながら、約1000以上となる高温下でのCVD法による成膜は、基材に変形を生じる虞があるので好ましくない。したがって、低温で処理可能なPVD法による成膜が好ましく、酸素(O₂)を含有する雰囲気(例えばAr-O₂雰囲気)中で処理する反応性スパッタリングや、同じく酸素含有雰囲気中で処理するイオンプレーティングが推奨される。また、窒素を含有する皮膜を形成する場合には、窒素(N₂)を、形成する皮膜における所望の窒素含有量となるように添加する。処理温度は、形成される皮膜の温度すなわち基材の温度であり、400未満では、非晶質となり、一方、約1000以上になると基材に変形を生じる虞がある。また、本発明に係る組成の皮膜であっても、このような高温下での皮膜形成では型の結晶構造となる場合がある。さらに、処理室内で最も温度が高い部分はヒータ表面であるが、このヒータ温度が800を超えると、後記の下地層が酸化されることで窒素を生成して好ましくない。このとき、基材の温度は600を超える。したがって、本実施形態に係る皮膜の形成時の基材の温度は400～600が好ましい。

10

【0027】

〔下地層の酸化開始温度：800以上〕

本発明に係る皮膜は化学的に安定であることから、基材とも結合しにくい。すなわち、基材表面との高い密着性が得られない特性を有しているため、基材との間に下地層を設ける必要がある。下地層としては、基材表面との密着性に優れた窒化物が推奨される。ここで、本発明に係る皮膜すなわち酸化物、窒化物の成膜においては、ヒータ温度を800程度とし、基材の温度を400～600の範囲に保って成膜を実施する。このとき、下地層として基材表面に形成された窒化物が導入した酸素により酸化されると、 $MN + O_2 \rightarrow MO + N_2$ (Mは金属元素または半金属元素)の反応で窒素ガスN₂が発生するため、処理室内の窒素分圧をコントロールすることが困難となる。また、下地層の一部が酸化物となって基材表面との密着性が低下する。そのため、下地層として形成する窒化物は、その酸化開始温度が十分に高く、皮膜の形成時に酸化しないことが条件となる。したがって、酸化開始温度が800以上となるAl, Siの少なくとも1つを含有する窒化物を、下地層とすることが好ましい。このような窒化物において、金属および半金属元素中に占めるAlまたはSiの分率(原子比)は、Alでは0.5以上、Siでは0.03以上が推奨され、例えば、(Ti_{0.5}Al_{0.5})N, (Ti_{0.1}Cr_{0.2}Al_{0.7})N, (Ti_{0.9}Si_{0.1})N, (Ti_{0.2}Cr_{0.2}Al_{0.55}Si_{0.05})N等が挙げられる。なお、これらの下地層も上記の皮膜と同様に、反応性スパッタリングやイオンプレーティングで形成できる。

20

30

【実施例】

【0028】

以上、本発明を実施するための最良の形態について述べてきたが、以下に、本発明の効果を確認した実施例を、本発明の要件を満たさない比較例と比較して具体的に説明する。なお、本発明はこの実施例に限定されるものではない。

40

【0029】

(基材)

基材は、硬さ測定および密着性の評価には鏡面研磨した超硬合金を、熱安定性の評価には白金基板を、切削試験には超硬合金製のインサート(SNGA120408)をそれぞれ使用し、その表面に後記の下地層を形成して、さらにその表面に皮膜を形成した。

【0030】

〔実施例1～31、比較例32～43〕

(下地層)

基材の表面に、アーク式イオンプレーティングにより(Ti_{0.5}Al_{0.5})N(酸

50

化開始温度 820) を膜厚 1 μm で形成した。

(皮膜)

図 1 に示すスパッタリング (S P) およびアーク式イオンプレーティング (A I P) を有する複合型成膜装置で、Al 含有ターゲットを使用して、表 1 に示す方法により、各種元素を添加したアルミニウム酸化物からなる皮膜を膜厚 3 μm で形成した。形成した皮膜を X 線マイクロアナライザ (E P M A) で定量分析を行って求めた組成を表 1 に示す。

【 0 0 3 1 】

(アーク式イオンプレーティングによる成膜)

下地層を形成された基材を装置に導入後、装置内を 1×10^{-3} Pa 以下に排気し、基材を約 600 (ヒータ温度 800) に加熱後、Ar イオンを用いてスパッタクリーニングを実施した。100mm のターゲットを用い、アーク電流 150 A とし、全圧 2 Pa の純酸素雰囲気中で成膜を実施した。窒素を含有する皮膜を形成する時には窒素 (N₂) を酸素分圧に対して 1 / 10 ~ 1 / 5 の範囲で添加した。基板へ印加するバイアスはパルスを用い、周波数 30 kHz で Duty 77 % のユニポーラバイアスを - 50 ~ - 100 V の範囲で印加した。

10

【 0 0 3 2 】

(スパッタリングによる成膜)

アーク式イオンプレーティングによる成膜と同様に、下地層を形成された基材を装置に導入後、装置内を 1×10^{-3} Pa 以下に排気し、基材を約 600 (ヒータ温度 800) に加熱後、Ar イオンを用いてスパッタクリーニングを実施した。全圧 0.6 Pa の Ar - O₂ 雰囲気中で成膜を実施し、酸素分圧は 0.1 ~ 0.3 Pa とした。窒素を含有する皮膜を形成する時には、アーク式イオンプレーティングによる成膜と同じく、窒素を酸素分圧に対し 1 / 10 ~ 1 / 5 の範囲で添加した。

20

【 0 0 3 3 】

[実施例 44 ~ 47、比較例 48, 49]

(下地層)

基材の表面に、アーク式イオンプレーティングにより表 2 に示す窒化物を膜厚 1 μm で形成した。

(皮膜)

図 1 に示す複合型成膜装置で、Al 含有ターゲットを使用して、アーク式イオンプレーティングにより、Zr および N を添加したアルミニウム酸化物 (組成 : Al_{1-x}Zr_x(O_{1-y}N_y)_z) からなる皮膜を膜厚 3 μm で形成した。なお、N (窒素) の原子比 y が 0.1 となる分圧の窒素を添加した。形成した皮膜を E P M A で定量分析を行って求めた組成を表 2 に示す。

30

【 0 0 3 4 】

[評価方法]

(硬さ測定)

硬さ測定は、成膜した鏡面超硬合金基板のピッカース硬さ (マイクロピッカース硬度計、荷重 0.25 N) を測定した。測定結果を表 1 に示す。硬さの合格基準は、HV 2400 以上とした。

40

【 0 0 3 5 】

(熱安定性評価)

熱安定性の評価は、成膜した白金基板に、 1×10^{-3} Pa 以下の真空中で 1000 のアニールを 3 時間行い、アニール前後における皮膜の結晶構造の変化により評価した。結晶構造は、X 線回折 (Cu k 線使用、 θ - 2 走査) により調査した。相の確認は、回折角度 45 ° 近傍の (400) 面からのピークで行い、相の生成は回折角 25 ° 近傍の (012) ピークで確認した。結晶構造を表 1 に示す。熱安定性の合格基準は、アニール前後共に 相が存在することとした。

【 0 0 3 6 】

(耐摩耗性評価)

50

成膜したインサートを使用して切削試験を実施し、切削試験後のインサートのクレータ摩耗深さで耐摩耗性を評価した。切削試験は、被削材としてFCD400を使用し、切削速度200m/分、深さ切込3mm、送り0.2mm/rev、ドライ切削、エアブロー無しで、2分間切削した。クレータ摩耗深さを表1および表2に示す。耐摩耗性の合格基準は、クレータ摩耗深さが3μm以下とした。

【0037】

(密着性評価)

密着性の評価は、成膜した鏡面超硬合金基板で、スクラッチ試験(ダイヤモンド圧子：200μmR、荷重増加速度100N/分、走査速度10mm/分)を行い、皮膜が下地層から剥離した荷重を臨界荷重と定義した。臨界荷重を表2に示す。密着性の合格基準は、臨界荷重が80N以上とした。

【0038】

【表 1】

| No. | 被覆方法 | 酸化物皮膜の組成(原子比) | | | | | 評価 | | | | | |
|-----|------|---------------|-----|----------|------------|------|-------------|--------------|--------------|------------------|------|------|
| | | M 元素 | 原子比 | Al | O | N | ビッカース 硬さ | 結晶構造 熱処理前 | 結晶構造 熱処理後 | クレータ磨耗 深さ(μm) | | |
| 実 | 1 | SP | — | — | 1 | 0.97 | 0.03 | 2400 | γ | γ+α | 2.0 | |
| | 2 | SP | — | — | 1 | 0.9 | 0.1 | 2500 | γ | γ | 1.5 | |
| | 3 | SP | — | — | 1 | 0.8 | 0.2 | 2600 | γ | γ | 1.0 | |
| | 4 | SP | — | — | 1 | 0.6 | 0.4 | 2650 | γ | γ | 0.5 | |
| | 5 | SP | — | — | 1 | 0.5 | 0.5 | 2600 | γ | γ | 1.0 | |
| | 6 | SP | Zr | 0.05 | 0.95 | 0.9 | 0.1 | 2500 | γ | γ | 1.5 | |
| | 7 | SP | Zr | 0.1 | 0.9 | 0.9 | 0.1 | 2700 | γ | γ | 1.2 | |
| | 8 | SP | Zr | 0.3 | 0.7 | 0.9 | 0.1 | 2800 | γ | γ | 1.0 | |
| | 9 | SP | Zr | 0.5 | 0.5 | 0.9 | 0.1 | 2750 | γ | γ | 1.5 | |
| | 10 | SP | Ti | 0.3 | 0.7 | 0.9 | 0.1 | 2800 | γ | γ | 1.2 | |
| | 11 | SP | Nb | 0.3 | 0.7 | 0.9 | 0.1 | 2900 | γ | γ | 1.0 | |
| | 12 | AIP | Mo | 0.2 | 0.8 | 0.9 | 0.1 | 2550 | γ | γ | 1.6 | |
| | 13 | AIP | W | 0.1 | 0.9 | 0.9 | 0.1 | 2600 | γ | γ | 1.7 | |
| | 14 | SP | Mg | 0.3 | 0.7 | 0.9 | 0.1 | 2750 | γ | γ | 1.0 | |
| | 15 | SP | Y | 0.3 | 0.7 | 0.9 | 0.1 | 2700 | γ | γ | 1.2 | |
| | 施 | 16 | SP | Si | 0.2 | 0.8 | 0.9 | 0.1 | 2850 | γ | γ | 1.1 |
| 17 | | SP | B | 0.1 | 0.9 | 0.95 | 0.05 | 2650 | γ | γ | 1.2 | |
| 18 | | SP | B | 0.1 | 0.9 | 0.9 | 0.1 | 2700 | γ | γ | 1.3 | |
| 19 | | AIP | Nd | 0.03 | 0.97 | 1 | 0 | 2500 | γ | γ+α | 2.0 | |
| 20 | | AIP | Nd | 0.05 | 0.95 | 1 | 0 | 2600 | γ | γ | 1.5 | |
| 21 | | AIP | Nd | 0.1 | 0.9 | 1 | 0 | 2650 | γ | γ | 1.0 | |
| 22 | | AIP | Nd | 0.3 | 0.7 | 1 | 0 | 2700 | γ | γ | 0.8 | |
| 23 | | AIP | La | 0.1 | 0.9 | 1 | 0 | 2650 | γ | γ | 1.0 | |
| 24 | | AIP | Ce | 0.1 | 0.9 | 1 | 0 | 2750 | γ | γ | 0.7 | |
| 25 | | AIP | Ce | 0.1 | 0.9 | 0.95 | 0.05 | 2800 | γ | γ | 0.65 | |
| 例 | | 26 | AIP | Ce | 0.1 | 0.9 | 0.9 | 0.1 | 2900 | γ | γ | 0.6 |
| | | 27 | AIP | Ce | 0.1 | 0.9 | 0.7 | 0.3 | 2900 | γ | γ | 0.5 |
| | | 28 | AIP | Ce | 0.1 | 0.9 | 0.5 | 0.5 | 2700 | γ | γ | 0.6 |
| | | 29 | SP | Ti Ce | 0.1 0.1 | 0.8 | 1 | 0 | 2900 | γ | γ | 0.4 |
| | | 30 | SP | Zr Nd | 0.1 0.1 | 0.8 | 0.9 | 0.1 | 2950 | γ | γ | 0.3 |
| | | 31 | SP | Ti Y | 0.1 0.1 | 0.8 | 0.8 | 0.2 | 2850 | γ | γ | 0.45 |
| 比 | 32 | SP | — | — | 1 | 1 | 0 | 2300 | γ | α | > 3 | |
| | 33 | AIP | — | — | 1 | 1 | 0 | 2300 | γ | α | > 3 | |
| | 34 | SP | — | — | 1 | 0.4 | 0.6 | 2200 | 非晶質 | 非晶質 | > 3 | |
| | 35 | SP | Si | 0.2 | 0.8 | 1 | 0 | 2400 | γ | γ | > 3 | |
| | 36 | SP | Nb | 0.3 | 0.7 | 1 | 0 | 2370 | γ | γ | > 3 | |
| | 37 | SP | Ti | 0.3 | 0.7 | 1 | 0 | 2350 | γ | γ | > 3 | |
| | 38 | SP | Zr | 0.5 | 0.5 | 1 | 0 | 2300 | γ | γ | > 3 | |
| | 39 | SP | Zr | 0.6 | 0.4 | 0.9 | 0.1 | 2300 | γ | γ | > 3 | |
| | 例 | 40 | AIP | Ce | 0.1 | 0.9 | 0.4 | 0.6 | 2300 | 非晶質 | 非晶質 | > 3 |
| | | 41 | AIP | Nd | 0.35 | 0.65 | 1 | 0 | 2380 | γ | γ | > 3 |
| | | 42 | AIP | Nd | 0.5 | 0.5 | 1 | 0 | 2350 | γ | γ | > 3 |
| | | 43 | AIP | Nd | 0.6 | 0.4 | 1 | 0 | 2300 | 非晶質 | 非晶質 | > 3 |

10

20

30

40

【表 2】

| No. | 下地層 | | 酸化物皮膜の組成(原子比) | | | | | 評価 | | |
|-----|-----|---|---------------|-----|-----|------|------|---------|--------------|-----|
| | 組成 | 酸化開始温度(°C) | Al | Zr | O | N | N狙い目 | 臨界荷重(N) | クレータ磨耗深さ(μm) | |
| 実施例 | 44 | Ti _{0.5} Al _{0.5} N | 820 | 0.9 | 0.1 | 0.8 | 0.2 | 0.1 | 80 | 1.5 |
| | 45 | Ti _{0.1} Cr _{0.2} Al _{0.7} N | 1000 | 0.9 | 0.1 | 0.9 | 0.1 | 0.1 | 90 | 1 |
| | 46 | Ti _{0.2} Cr _{0.2} Al _{0.55} Si _{0.05} N | 1100 | 0.9 | 0.1 | 0.9 | 0.1 | 0.1 | 100 | 1 |
| | 47 | Al _{0.7} Cr _{0.3} N | 950 | 0.9 | 0.1 | 0.9 | 0.1 | 0.1 | 100 | 1.2 |
| 比較例 | 48 | TiN | 600 | 0.9 | 0.1 | 0.4 | 0.6 | 0.1 | 50 | >3 |
| | 49 | CrN | 700 | 0.9 | 0.1 | 0.45 | 0.55 | 0.1 | 60 | >3 |

10

【0040】

実施例 1 は、N 含有量が原子比 0.03 と少ないため、熱安定性にやや劣り、アニール後に結晶の一部が 転移した。実施例 2 ~ 5 は、N 含有量が十分なため、熱安定性、硬さ、耐磨耗性すべてにおいて、優れた硬質皮膜となった。さらに、N と共に、第 4 ~ 6 族元素、Y、Mg、Si、B を添加した実施例 6 ~ 18 も、熱安定性、硬さ、耐磨耗性すべてにおいて、優れた硬質皮膜となった。特に、これらの元素添加量が好ましいとされる実施例 7, 8, 10, 11, 14 ~ 16, 18 は、N のみを同量添加した実施例 2 より、硬さおよび耐磨耗性に一層優れた硬質皮膜となった。

【0041】

実施例 19 は、希土類である Nd の含有量が原子比 0.03 と少ないため、熱安定性にやや劣り、アニール後に結晶の一部が 転移した。実施例 20 ~ 24 は、希土類 Nd, Ce, La の含有量が十分なため、熱安定性、硬さ、耐磨耗性すべてにおいて、優れた硬質皮膜となり、N を添加した実施例 2 ~ 5 と同等の結果となった。さらに、希土類 Ce と共に N を添加した実施例 25 ~ 28 は、Ce のみを同量添加した実施例 24 より、硬さおよび耐磨耗性に一層優れた硬質皮膜となった。

20

【0042】

2 種類の金属元素を添加した実施例 29 ~ 31 も、熱安定性、硬さ、耐磨耗性すべてにおいて、優れた硬質皮膜となった。特に、第 4 族元素および希土類 (Y を除く) の両方を添加した実施例 29、さらに N を添加した実施例 30 は、硬さおよび耐磨耗性に一層優れた硬質皮膜となった。

30

【0043】

これらの実施例に対して、窒素や希土類元素等、添加物のない純酸化アルミニウム皮膜 (Al₂O₃) である比較例 32, 33 は、熱安定性が劣るため、1000 の熱処理により 型に転移した。また、Si のみの添加で窒素を含有しない比較例 35 は、耐磨耗性が低下した。さらに、第 4, 5 族元素のみの添加で窒素を含有しない比較例 36 ~ 38 は、硬さおよび耐磨耗性が低下した。一方、比較例 34, 40 は N が過剰で O の原子数を越えたため、窒化物を形成して結晶化せず、その結果、硬さおよび耐磨耗性が低下した。また、比較例 39 は、第 4 族元素 Zr が Al を超えて添加されたため、皮膜におけるアルミナ部分が減少して硬さおよび耐磨耗性が低下した。また、比較例 41, 42 は希土類 Nd が過剰なため、硬さおよび耐磨耗性が低下した。さらに、希土類 Nd が Al を超えて添加された比較例 43 は、結晶化しなかった。

40

【0044】

実施例 44 は、下地層の酸化開始温度が皮膜を形成する温度に近く、皮膜の形成時に下地層の一部が酸化されたため、皮膜の N 含有量が所望の量よりも僅かに多くなった。実施例 45 ~ 47 は、下地層の酸化開始温度が皮膜を形成する温度より十分に高いので、皮膜の N 含有量が狙い通りとなった。一方、比較例 48, 49 は、酸化開始温度が低い窒化物を下地層に使用したため、皮膜の形成時に下地層が酸化されて窒素が処理室内に放出された。その結果、皮膜の N 含有量が狙いの量よりも多くなり、本発明の範囲を超えたため、耐磨耗性が低下した。また、下地層が酸化されたため、皮膜の密着性が低下した。

50

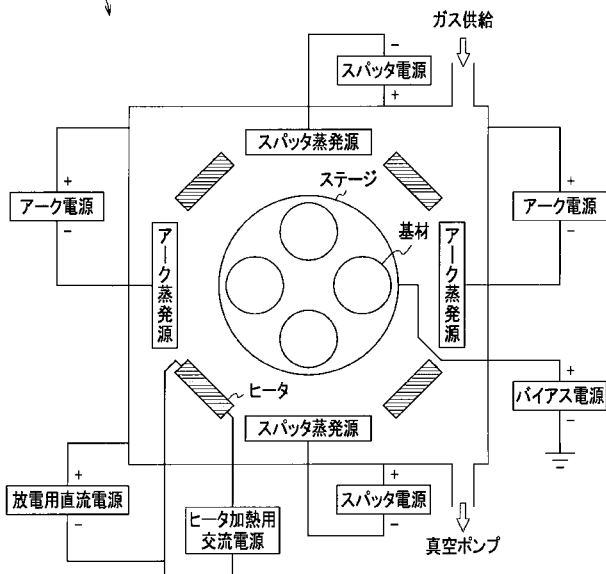
【図面の簡単な説明】

【0045】

【図1】複合型成膜装置の平面概略図である。

【図1】

複合型成膜装置



フロントページの続き

Fターム(参考) 4K029 AA02 AA04 BA44 BA58 BB02 BC02 BD04 BD05 CA04 CA06
DC03 DD06