

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4334017号
(P4334017)

(45) 発行日 平成21年9月16日 (2009. 9. 16)

(24) 登録日 平成21年7月3日 (2009. 7. 3)

(51) Int. Cl.	F I
C 2 2 C 1/05 (2006. 01)	C 2 2 C 1/05 G
C 2 2 C 29/04 (2006. 01)	C 2 2 C 29/04 A
C 2 2 C 29/08 (2006. 01)	C 2 2 C 29/08

請求項の数 2 (全 10 頁)

(21) 出願番号	特願平9-525572	(73) 特許権者	397076327
(86) (22) 出願日	平成8年12月5日 (1996. 12. 5)		ヴィディア ゲゼルシャフト ミット ベ
(65) 公表番号	特表2000-503344 (P2000-503344A)		シュレンクテル ハフツング
(43) 公表日	平成12年3月21日 (2000. 3. 21)		W i d i a G m b H
(86) 国際出願番号	PCT/DE1996/002353		ドイツ連邦共和国 エッセン ミュンヒエ
(87) 国際公開番号	W01997/026383		ナー シュトラーセ 9 0
(87) 国際公開日	平成9年7月24日 (1997. 7. 24)		M u e n c h e n e r S t r a s s e
審査請求日	平成15年10月3日 (2003. 10. 3)		9 0, E s s e n, G e r m a n y
審査番号	不服2007-33288 (P2007-33288/J1)	(74) 代理人	100061815
審査請求日	平成19年12月10日 (2007. 12. 10)		弁理士 矢野 敏雄
(31) 優先権主張番号	19601234. 1	(74) 代理人	100094798
(32) 優先日	平成8年1月15日 (1996. 1. 15)		弁理士 山崎 利臣
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)	(74) 代理人	100099483
			弁理士 久野 琢也

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 複合材料およびその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

結合金属相 3 ～ 3 0 質量%、残り少なくとも 1 つの金属炭窒化物硬質相を有し、少なくとも 7 0 容量%が 0 . 4 μ m 以下の平均粒度を有するサーメット材料、

または、

少なくとも 1 つの金属炭化物硬質相 6 5 ～ 9 9 質量%、残り結合金属相を有し、少なくとも 7 0 容量%が 0 . 5 μ m 以下の平均粒度を有する超硬合金材料、

からなる酸化物不含の複合材料の製造方法において、

硬質相を形成するために必要な、金属、炭素に加え、結合金属相を形成するために必要な、他の金属と、場合により、炭素および／または窒素の供与体として、金属炭化物、金属窒化物および／または固体の窒素化合物を、それぞれ粉末の形で混合し、成形体に圧縮し、引き続き 5×10^5 P a 以下の圧力下に、有利には圧力をかけずに、マイクロ波領域で反応焼結し、その際形成される硬質相が、硬質相反応に関与しない結合金属相の物質とともに液相を形成することを特徴とする、複合材料の製造方法。

【請求項 2】

少なくとも一時的にエネルギー密度 0 . 0 1 ～ 1 0 W / c m³ のマイクロ波領域で反応焼結することを特徴とする、請求項 1 に記載の複合材料の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】

本発明は、結合金属相および少なくとも1つの硬質相を有し、実質的に結合金属相3～30質量%、残り少なくとも1つの金属炭窒化物硬質相（Carbonitride phase）を有するサーメット材料または少なくとも1つの金属炭化物硬質相65～99質量%、残り結合金属相を有する超硬合金からなる酸化物不含の複合材料に関する。

【0002】

本発明は更に、前記複合材料の製造方法に関する。

【0003】

【従来の技術】

冒頭に記載された形式の複合材料は、特許文献1に記載されている。これらの複合材料は特に切削作業用の切削盤および高温材料として使用される。従来の技術により予め用意した硬質物質粉末および金属からなるこの材料を、可塑剤を添加して混合した後、成形体に予備圧縮し、引き続き、例えばグラファイト加熱部材が装備されている電気加熱炉中で焼結し、この場合に試料の加熱は間接的に加熱部材から放出される放射線によりおよび対流もしくは熱伝導により行う。

【0004】

多くの場合に最適な成形のための硬質物質粉末の強力な粉砕、多数の添加物および結合金属の混合および粉砕を伴う予備処理は加圧焼結、焼結－ホットアイソスタティックプレスまたはホットアイソスタティックプレスと結びついている。使用される出発粉末の細粒度を、技術水準により、粒子成長抑制剤として用いられる添加物により維持することが試みられた。この付加的な物質は焼結後に脆い相として存在し、従って複合材料の粘性および耐食性が低下する。これらの複合材料の曲げ強さおよび硬度を改良するために、特許文献1においては予備圧縮した成形体をマイクロ波領域で焼結することが提案されている。この場合に予備成形した圧縮成形体の結合金属含量が多くなるとともにマイクロ波による加熱の効果が高まる。この成形体はマイクロ波焼結により直接加熱する。

【0005】

【特許文献1】

ドイツ特許出願公開第4340652号明細書

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

この技術水準から出発して、本発明の課題は、粘性が改良され、同時に高い硬度および強度が改良される微粒構造の超硬合金およびサーメットを提供することである。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明は、以下の1～30に関する。

【0008】

1. 結合金属相3～30質量%、残り少なくとも1つの金属炭窒化物硬質相を有し、少なくとも70容量%が0.4 μm以下の平均粒度を有するサーメット材料、または、
少なくとも1つの金属炭化物硬質相65～99質量%、残り結合金属相を有し、少なくとも70容量%が0.5 μm以下の平均粒度を有する超硬合金材料、
からなる酸化物不含の複合材料において、
硬質相を形成するために必要な、金属、炭素に加え、結合金属相を形成するために必要な、他の金属と、場合により、炭素および／または窒素の供与体として、金属炭化物、金属窒化物および／または固体の窒素化合物を、それぞれ粉末の形で混合し、成形体に圧縮し、引き続き 5×10^5 Paの圧力下に、有利には圧力をかけずに、マイクロ波領域で反応焼結してなり、その際形成される硬質相が、硬質相反応に関与しない結合金属相の物質とともに液相を形成することを特徴とする、複合材料。

【0009】

2. 粒子成長抑制剤、特にVおよび／またはCrを含有しない1記載の複合材料。

【0010】

3. 超硬合金複合材料の少なくとも70容量%が0.4 μm 以下の平均粒度を有する1または2記載の複合材料。

【0011】

4. サーメット複合材料の少なくとも70容量%が0.3 μm 以下の平均粒度を有する1または2記載の複合材料。

【0012】

5. サーメットまたは超硬合金がTi、Zr、Hf、Nb、Ta、Moおよび／またはWを基礎とする硬質相およびCo、Niおよび／またはFeからなる結合金属相を有する1から4までのいずれか1項記載の複合材料。

【0013】

6. 超硬合金が相1として六方晶系のWCおよび相2としてW、Ti、Taおよび／またはNbからなる混合結晶の立方晶系の炭化物を有し、Co、Ni、Feまたはこれらの混合物からなる結合金属相を有する1から5までのいずれか1項記載の複合材料。

【0014】

7. 超硬合金がCo、Feおよび／またはNiからなる結合金属相を有するWCとMoCの六方晶系の混合炭化物および／または元素Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Moおよび／またはWの立方晶系の混合炭化物からなる1、3から6までのいずれか1項記載の複合材料。

【0015】

8. 結合金属相がMo、Wおよび／またはTiを結合金属相の全質量に対して15質量%まで有する1から7までのいずれか1項記載の複合材料。

【0016】

9. 結合金属相がMnおよび／またはAlを結合金属相の全質量に対して5質量%まで、有利には3質量%まで有する1から8までのいずれか1項記載の複合材料。

【0017】

10. 結合金属相がNi:Al比90:10~70:30を有するNi/Al合金からなる9記載の複合材料。

【0018】

11. 結合金属相が1質量%までのホウ素（結合金属相の全質量に対して）を有する10記載の方法。

【0019】

12. 結合金属相がNi₃Al、TiSi₃、Ti₂Si₃、Ti₃Al、Ti₅Si₃、TiAl、Ni₂TiAl、TiSi₂、NiSi、MoSi₂またはこれらの混合物からなる1から11までのいずれか1項記載の複合材料。

【0020】

13. Co、Ni、Feおよび／または希土類金属からなる0~16質量%の添加物を有する12記載の複合材料。

【0021】

14. 結合金属相がNiおよびCrからなる1記載の複合材料。

【0022】

15. 0.01~5質量%の量のMo、Mn、Al、SiおよびCuの添加物を有する14記載の複合材料。

【0023】

16. PVD、CVDおよび／またはPCVDを用いて、有利にはマイクロ波領域で被覆された1個以上の層を有する1から15までのいずれか1項記載の複合材料。

【0024】

17. 1から16までのいずれか1項に記載の複合材料を製造する方法において、硬質相を形成するために必要な、金属、炭素に加え、結合金属相を形成するために必要な、他の金属と、場合により、炭素および／または窒素の供与体として、金属炭化物、金属窒化物および／または固体の窒素化合物を、それぞれ粉末の形で混合し、成形体に圧縮し、引き

10

20

30

40

50

続き $5 \times 10^5 \text{ Pa}$ 以下の圧力下に、有利には圧力をかけずに、少なくとも一時的にエネルギー密度 $0.01 \sim 10 \text{ W/cm}^3$ のマイクロ波領域で反応焼結することを特徴とする、複合材料の製造方法。

【0025】

18. 1から16までのいずれか1項に記載の複合材料を製造する方法において、硬質相を形成するために必要な、金属、炭素に加え、結合金属相を形成するために必要な、他の金属と、場合により、炭素および／または窒素の供与体として、金属炭化物、金属窒化物および／または固体の窒素化合物を、それぞれ粉末の形で混合し、成形体に圧縮し、引き続き $5 \times 10^5 \text{ Pa}$ 以下の圧力下に、有利には圧力をかけずに反応焼結することを特徴とする、複合材料の製造方法。

10

【0026】

19. 成形体を連続的にまたはパルスしてマイクロ波を少なくとも一時的に照射しおよび／または毎分 $0.1 \sim 10^4 \text{ }^\circ\text{C}$ の加熱速度で加熱する17または18記載の方法。

【0027】

20. 予備圧縮した成形体の場合により窒素を含有する可塑剤を有し、可塑剤が、有利には加熱中に分解されおよび／または排出される17から19までのいずれか1項記載の方法。

【0028】

21. 窒素を含有する可塑剤が固体であり、有利にはウロトロピンまたは芳香族の、窒素の多い複素環化合物、例えばトリアジン、ピラゾール、ポリピラゾールおよびこれらの塩である20記載の方法。

20

【0029】

22. 分解および／または排出するために加熱速度が毎分 $10 \sim 1 \text{ }^\circ\text{C}$ 、有利には毎分 $5 \text{ }^\circ\text{C}$ である20または21記載の方法。

【0030】

23. 排出後に、加熱速度が、マイクロ波焼結の場合は毎分 $10^0 \text{ }^\circ\text{C} \sim 10^3 \text{ }^\circ\text{C}$ まで、有利には毎分 $20 \text{ }^\circ\text{C} \sim 100 \text{ }^\circ\text{C}$ までであるか、または一般的な焼結の場合は、 $1250 \text{ }^\circ\text{C}$ 以上の反応焼結温度まで毎分 $2 \sim 20 \text{ }^\circ\text{C}$ までである17から22までのいずれか1項記載の方法。

【0031】

24. マイクロ波焼結の場合に反応焼結温度が $1250 \sim 1700 \text{ }^\circ\text{C}$ 、有利には $1250 \sim 1400 \text{ }^\circ\text{C}$ である17から23までのいずれか1項記載の方法。

30

【0032】

25. 反応焼結を真空雰囲気、不活性ガス雰囲気または還元性雰囲気中で行う17から24までのいずれか1項記載の方法。

【0033】

26. 不活性ガス雰囲気が5容量%までの H_2 を含有するかまたは還元性雰囲気が水素、メタンまたはこれらの混合物からなる25記載の方法。

【0034】

27. 焼結を最大 $2 \times 10^5 \text{ Pa}$ の圧力下に行う25または26に記載の方法。

40

【0035】

28. 反応焼結に続いて中間に冷却せずにPVD、CVDまたはPCVD被覆を施す17から27までのいずれか1項記載の方法。

【0036】

29. ガス組成の交換によりPVD、CVDまたはPCVD被覆を施す28記載の方法。

【0037】

30. グラファイトおよび／またはカーボンブラックとしておよび／または固体の中間相または活性炭の形で炭素を添加する17から29までのいずれか1項記載の方法。

【0038】

【発明の実施の形態】

50

前記課題は、冒頭に記載の形式の酸化物不含の複合材料により、硬質相、すなわち金属炭窒化物硬質相（サーメットの場合）または金属炭化物硬質相（超硬合金の場合）の形成に必要な、金属、炭素に加え、結合金属相を形成するために必要な、他の金属と、場合により、炭素および／または窒素の供与体として、金属炭化物、金属窒化物および／または固体の窒素化合物を、それぞれ粉末の形で、すなわち固形物として生素地に圧縮し、引き続きマイクロ波領域で $5 \times 10^5 \text{ Pa}$ 以下の圧力下に、有利には圧力をかけずに反応焼結することにより解決され、その際形成される硬質相は残りのほかの、硬質相反応に関与しない結合金属相の物質とともに液相を形成し、その際超硬合金複合材料の少なくとも70容量%が $0.5 \mu\text{m}$ 以下の平均粒度を有するかまたはサーメット複合材料の少なくとも70容量%が $0.4 \mu\text{m}$ 以下の平均粒度を有する。

10

【0039】

これにより得られる成形体は使用されるエダクト粉末の粒度に関係して最終生成物中の粒度の著しい減少により際立っている。その構造は微粒であり、均質である。この複合材料はきわめて高い粘性および同時に高い硬度および強度を有する。液相の形成により焼結の際の複合材料の完全な圧縮が達成される。

【0040】

同様に本発明による複合材料の製造の場合に従来必要な作業工程、例えば出発物質の炭化および引き続く粉碎および後処理工程が省かれる。硬質相は炭化反応に必要な出発物質からその場で、成形体の焼結を生じる同じ熱処理中に得られる。硬質相の形成反応の遊離する反応熱は焼結のために必要な活性化エネルギーを調達するために利用することができる。成形体の完全な圧縮は、従来技術の水準で必要であった圧力の調達またはカプセル化のような付加的な手段を用いずに達成される。

20

【0041】

出発物質、すなわちチタンおよび炭素を炉内で熱の作用下に混合することにより人工的にTiCのような材料を製造する従来の試みは、その際生じるカルボサーマル還元（carbothermischen Reduktion）からのガス状の副生成物が問題を生じ、その際生じるCOまたはCO₂のようなガス副生成物は好ましくない封入物を生じ、それと共に多孔質の成形体を生じる。高い外部圧力を調達することによってのみ制限された対策を講じることができ、これは製造経費をかなり高くする。チタンおよびクロムまたは珪素のような金属粉末に不活性助剤または有機化合物を装入し、生じるガスを熱分解処理することはすでに提案されている。これらすべての場合において焼結の際に存在する気相は十分に良好な圧縮を困難にするかまたは阻止する。

30

【0042】

意想外にも、複数の金属粉末種類および非金属粉末からなる固体の圧縮成形体中で、反応を制御するためにマイクロ波で加熱することにより、物質に特有の特性の直接的利用に成功し、この場合に1種以上の硬質相のほかに焼結を促進する液相が生じる。マイクロ波照射の使用は技術水準から常用の加熱法および点火法と異なり炭化もしくはカルボニトロ化および焼結の同時の開始を可能にする。焼結装入物はマイクロ波加熱の際に装入物内部の熱の移動に独立に、マイクロ波の散逸により焼結装入物の容積で反応することができる。更にマイクロ波の加熱により、反応熱が周囲に失われずに急速な後加熱が可能であり、むしろ出発物質を結合する際に反応熱を利用し、その際硬質相の形成反応はマイクロ波領域の存在で電磁変換領域のない場合より著しく速く、液体の状態と同じように固体で、結合金属からなる硬質相の溶解および再析出と同様に進行する。

40

【0043】

これにより急速な圧縮と結びついた粒子の極端な微細化がはじめて可能になる。例えば特に平均中間粒度 $1 \mu\text{m}$ のタングステン粉末、およびCo粉末およびカーボンブラックから出発して複合材料を製造する際に粒度 $0.4 \sim 0.8 \mu\text{m}$ を有するWC-Co超硬合金が得られ、従って粒度はタングステン粉末の出発粒度より小さい。特に硬度、腐食傾向、磁気的特性値、電気的特性値および熱的機械的特性値のような個々の特性を相当して選択される出発混合物により組み合わせることができる。

50

【0044】

マイクロ波領域の作用により、金属と炭素が直接反応して硬質相を形成し、例えばタングステンと炭素が反応してWCを生じ、または相当する硬質相の形成が行われ、TiC、ZrC、HfC、VC、NbC、TaC、Cr₂C₃またはMo₂Cを生じる。前記反応は従来の加熱の場合より著しく速くかつ低い温度で進行する。マイクロ波反応焼結を使用する場合は、まず部分的に結合剤金属に溶解する硬質相が形成される。例えば共融温度での（結合剤として）コバルト中の硬質相の溶解度はTaC、HfC：3モル%、TiC：5モル%、ZrC、NbC：6モル%、VC：10モル%、Cr₂C₃：12モル%、WC：20モル%、Mo₂C：30モル%である。従って溶解した炭化物がかなり少ない量の場合はすでに硬質相の結晶化が予測される。形成される共融溶融物は誘電性の不均一な成形体により電磁変換領域の作用下に急速にすべての毛細管に吸収される。これにより多孔質の成形体は、そうでなければ高い外部圧力を使用してのみ達成されるように、容積において均一に圧縮される。結合剤金属に溶解した硬質相はなお存在する硬質相—残留粒子上で結晶化する。これによりはじめてきわめて微細な粒子の硬質相が得られ、その粒子の形状は典型的な角状の粒子になる。

10

【0045】

マイクロ波反応焼結の際に、特にわずかの可溶性の炭化物からなるサーメットが従来のすべての製造方法に比べて決定的に減少した硬質相の粒度を有することが理解される。出発混合物中に存在する金属と炭素の反応によりマイクロ波領域でまずきわめて小さい硬質相粒子が生じ、その溶解度はきわめて高い。形成される液相は構造中に毛細管力および焼結部分の誘電性の不均一性の結果として、電気変換領域のない場合よりきわめて速く分配される。それと共に結合剤金属中の炭化物の飽和濃度が同様に局所的に急速に超過し、従って未溶解の硬質相からのなお十分な種結晶が存在し、これに溶解した硬質相が結晶化することができる。

20

【0046】

マイクロ波反応焼結の結果は、従来の焼結、マイクロ波焼結または従来の反応焼結により達成されるよりきわめて多くのより微細な構造である。マイクロ波領域の反応促進作用により、硬質相形成反応を開始するために融点の低い共融混合物を予め入れることは不要である。硬質相および結合剤金属から少ない量の液相が形成されれば十分である。更に毛細管力により圧縮を促進する液相の分配は電気的変換領域の電気的重体運動作用により促進され、従って外部圧力を省くことができる。マイクロ波—反応焼結技術を使用すると、従来の焼結の際に生じる、加熱部材の化学特性により炉の雰囲気を選択が制限されるという欠点を回避することができる。更に外から中への超硬合金またはサーメットの加熱が行われ、実質的に試料の熱伝導率および放射率により調整される。試料の熱伝導率に応じて加熱速度および冷却速度の変動幅は著しく制限され、そのために、例えば超微粒の超硬合金を十分に焼結できるためには、部分的に高い装置および方法技術的手段が必要である。

30

【0047】

本発明の複合材料の有利な構成は上記2から16に記載されている。

【0048】

複合材料は、有利には粒子成長抑制剤を有せず、従って特にバナジウムおよび／またはクロムを有しない。本発明の超硬合金複合材料は技術の水準に比べて、少なくとも70容量%が最大0.5 μm、有利には最大0.4 μmの平均粒度を有することにより優れている。本発明のサーメット複合材料は少なくとも70容量%が0.4 μm以下、有利には0.3 μm以下の平均粒度を有する。本発明の複合材料の量による組成および質による組成は、上記5から16に記載された本発明の有利な構成により得られる。

40

【0049】

本発明は更に、冒頭に記載された形式の酸化物不含の複合材料の製造方法に関し、この方法では硬質相を形成するために必要な、金属、炭素に加え、結合金属相を形成するために必要な、他の金属と、場合により、炭素および／または窒素の供与体として、金属炭化物、金属窒化物および／または固体の窒素化合物を、もっぱらそれぞれ粉末の形で成形体に

50

予備圧縮し、引き続き $5 \times 10^5 \text{ Pa}$ 以下の圧力下に、有利には圧力をかけずに、少なくとも一時的にエネルギー密度 $0.01 \sim 10 \text{ W/cm}^3$ のマイクロ波領域で反応焼結する。マイクロ波焼結により製造される複合材料はきわめて微細な粒子構造を有し、これは使用されるマイクロ波反応焼結技術により、出発粒度より細かい。製造すべき超硬合金成形体の基礎として用いられる金属炭化物は、特に金属およびカーボンブラックまたはグラファイトから製造し、これらは出発混合物中に粉末の形で存在する。

【0050】

サーメットに関しては、窒素供与体として金属窒化物または固体の窒素化合物が粉末の形で出発混合物中に存在するという条件で同様のものが該当する。

【0051】

それぞれの粉末状の出発混合物から炭化物または金属炭窒化物を生じるマイクロ波反応焼結はかなり速く、かつ熱の発生（発熱）下に進行する。炭化物または金属炭窒化物を形成後、焼結された試料を従来の方法で最終焼結することができ、すなわちマイクロ波領域を作用させずに行う。これは、当該試料を、最終焼結のために、従来の方法で加熱される炉空間に移動する方法で行うことができる。従って一時的におよび局所的にマイクロ波加熱と従来の加熱の組み合わせが可能である。

【0052】

このために、選択的に、硬質相を形成するために必要な、金属、炭素に加え、結合金属相を形成するために必要な、他の金属と、場合により、炭素および／または窒素の供与体として、金属炭化物、金属窒化物および／または固体の窒素化合物を、 $5 \times 10^5 \text{ Pa}$ までの圧力下に、有利には圧力をかけずに電気加熱炉中で、すなわちマイクロ波放射線を用いて反応焼結することが可能である。意想外にも反応焼結法を使用することにより、圧力をかけずにもしくは小さな圧力を使用してかなり大きな密度を達成することができ、これはそうでなければ加圧焼結またはホットアイソスタティックプレスと組み合わせた焼結の場合にのみ達成可能である。超硬合金基体またはサーメット基体を決定する基礎炭化物もしくは金属炭窒化物は少なくとも出発混合物中に、純粋な粉末状の金属およびグラファイトおよび／またはカーボンブラックの形でまたは純粋な金属、グラファイトおよび／またはカーボンブラックおよび窒素供与体の形で存在し、窒素供与体は金属窒化物および／または固体の窒素化合物であってもよい。

【0053】

前記方法の有利な構成は前記 19 から 30に記載されている。

【0054】

マイクロ波焼結の際は、この場合に、焼結だけでなく、マイクロ波領域による炭化または炭窒化物化が開始するという条件で、すでにドイツ特許出願公開第 4340652 号明細書から公知の技術に原則的に依拠することができる。

【0055】

本発明の実験により、5～30分、有利には10分の少ない保持時間ですでに焼結成形体の完全な圧縮を生じることが確認された。焼結温度は同様にかかなり低く、使用される金属の粒度に依存しておよび炭素供給源に応じて $1250 \sim 1400^\circ\text{C}$ で選択することができる。具体的な使用例においては以下の特性を有する超硬合金を製造することができる。 $H_{V30} : 2000 \sim 2500$ $K_{IC} : 15 \sim 20 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ $\sigma_B : 3500 \sim 4500 \text{ MPa}$ 。

【0056】

本発明の方法は複合材料に関係する上記の硬質相—結合金属組成物に適しており、その際粒子の成長でなく、固体の出発物質の適当な粒度および組成の選択によりおよびマイクロ波を用いる加熱により、粒子が微細化して、結合剤相中の微粒の硬質物質を生じる反応を達成し、同時に焼結により処理工程中の硬質相および結合剤金属の圧縮が行われ、これにより、直接、特に理論的密度の 99.8% 以上の密度を有する切断工具のような構造部材として複合材料が得られる。

【0057】

超硬合金基体またはサーメット基体を製造するために、有利には可塑剤としてワックスを使用し、これを焼結前に前記温度で除去しなければならない。技術水準により使用可能な常用のワックスはそれ自体マイクロ波放射線を吸収しない。

【0058】

マイクロ波加熱を用いる金属粉末および非金属粉末の選択的加熱により、全部の焼結成形体容積中のワックスの均質な加熱が行われる。焼結成形体自体はマイクロ波の照射により炉空間より高い温度に加熱され、これはワックス除去生成物の排出を著しく簡単にする。ワックスの除去は毎分約5℃のかなり高い加熱速度で実施する。この処理方法の場合はワックスの分解速度を制御した熱分解が可能であり、特にマイクロ波照射を用いる物質に特有の熱の発生は技術水準により常用の対流および熱伝導の場合より微細なプロセス制御を可能にする。反応焼結中に再現可能な導入可能な炭素量は相の組成を調整するために利用する。

10

【0059】

サーメットを製造する場合は、窒素供与体として、それ自体窒素を含有し、製造すべき金属炭窒化物硬質相のために窒素供給源として用いられる可塑剤を使用してもよい。この窒素供与体は、例えばウロトロピンである。

【0060】

マイクロ波反応焼結は著しく短い時間で製造方法のかなりの簡略化を生じる。装入物の加熱速度は、ワックス除去のためには、有利には毎分10～1℃の範囲であり、マイクロ波焼結の際は毎分100℃～103℃までの範囲、有利には毎分20℃～100℃までの範囲であり、または従来の焼結、炭化もしくは炭窒化物化の際は1000℃より高い反応温度まで毎分2～20℃の範囲である。マイクロ波反応焼結が炉壁の温度より高い試験温度で進行するので、エネルギー供給を中断後、急速な冷却を実施することが可能であり、従ってサーメットもしくは超硬合金複合材料の起こりうる付加的な粒子の成長が妨げられる。反応焼結のためにマイクロ波を使用する際に加熱結果を平均化するための保持時間が必要でないことが製造に特徴的であり、これにより粒子の成長を回避するためのほかの前提が満たされる。

20

【0061】

従来の炉の加熱を用いる反応焼結に関しては前記19以下の内容が相当する。

【0062】

30

【実施例】

本発明を以下の実施例により詳細に説明する。

【0063】

コバルト重量25%、残りWCを有する超硬合金を製造するために、それぞれ粉末の形でコバルト、タングステンおよび炭素を、可塑剤としてワックス1.8重量%と一緒に混合し、生素地に予備圧縮する。引き続き生素地を炉内に均一に分配し、マイクロ波を用いて出力密度0.05W/cm³で加熱し、その際加熱速度は約350℃まで毎分0.1℃から毎分最大3℃である。この時間内にワックスは完全に燃焼する。ワックスの燃焼後、約350℃の試験温度で加熱速度を段階的に高め、すなわちまず1000℃まで毎分5℃に、引き続き約1250℃の焼結温度が達成されるまでこれより高い値に高める。引き続き焼結した成形体を毎分20℃の速度で冷却する。

40

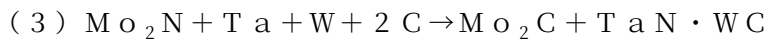
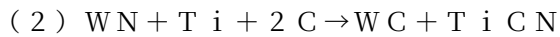
【0064】

サーメットの製造は、金属炭窒化物硬質相に必要な金属、結合剤金属および炭素のほかになお窒素供与体が存在しなければならない付加的な条件つきで、相当する方法で進行する。窒素供与体は、例えばチタン、ジルコニウム、ハフニウム、ニオブ、タンタルおよび／またはモリブデンの金属の窒化物の形で存在してもよく、この場合にこれらの金属はそれ自体引き続き炭素と一緒に反応して金属炭窒化物を形成する。選択的に窒素供与体として、同時に可塑剤であってもよい、ウロトロピンのような有機物質を使用することが可能である。

【0065】

50

具体的な実施例において、硬質相形成剤および金属窒化物から炭化物および金属炭窒化物への完全な反応を保証するために、ニッケル、コバルトおよび／または鉄のような１種以上の結合剤金属、場合により３～３０％の量のモリブデンの添加物、例えばタングステン、モリブデン、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブまたはタンタルのような１種以上の硬質相形成剤、窒素供与体として１種以上の熱的に不安定な窒化物および化学量論の量の遊離炭素からなる混合物が混合されている。混合物を予備圧縮し、マイクロ波領域で１２００～１５００℃の温度に焼成する。炭素との反応により、および窒化物と炭化物との転換により、例えば以下の反応式により、硬質相形成剤成分および窒化物から炭化物もしくは金属炭窒化物が生じる。



【００６６】

すでに記載した反応例はTiCNの形成に関するが、同じ意味ではほかの種類のサーメット組成物に転用できる。従ってそれぞれ、例えばチタンと同じ金属は窒化物を供給し、炭化物および金属炭窒化物を形成し、または金属が、金属炭窒化物もしくは炭化物に反応する窒化物を供給し、硬質相形成剤として第２の金属が安定な金属炭窒化物または窒化物を形成する。窒素供給源として使用可能である熱的に不安定な窒化物の例は、CrN、Cr₂N、MoN、Mo₂N、Mo₃N、WN、W₂N、AlNである。この場合に、これから生じる安定な窒化物は、それぞれチタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブおよび／またはタンタルの窒化物である。

【００６７】

反応焼結の際に使用可能な可塑剤中の考えられる窒素供与体として、芳香族の、窒素の多い複素環化合物、例えばトリアジン、ピラゾール、ポリピラゾールおよび相当する金属塩が該当する。

【００６８】

反応焼結は常圧一炉雰囲気中で進行する。

ほかの実施例において、Co ６重量％、残りWCを有する超硬合金を製造するために、それぞれ粉末の形でコバルト、タングステンおよびカーボンブラック（炭素）を、可塑剤としてワックス １．８重量％と混合し、生素地に予備圧縮する。引き続き生素地を抵抗加熱炉中に分配し、毎時１００℃の加熱速度で４００℃まで加熱する。引き続き、すなわちワックスを排出した後で、所望の圧縮が終了するまで、炉を焼結温度１４００℃に加熱する。最終焼結した成形体を毎分１０℃の速度で冷却する。

10

20

30

フロントページの続き

- (72)発明者 クラウス レーディガー
ドイツ連邦共和国 ボッフム ラーテナウシュトラーク 4 3
- (72)発明者 クラウス ドライアー
ドイツ連邦共和国 エツセン ミヒャエルシュトラーク 2 2
- (72)発明者 モニカ ヴィレルトーボラダ
ドイツ連邦共和国 ドルトムント シュヴェールター シュトラーク 1 0 4
- (72)発明者 トルステン ゲルデス
ドイツ連邦共和国 カストロップーラウクセル ヴェスターホルトシュトラーク 2 7

合議体

審判長 長者 義久

審判官 大橋 賢一

審判官 青木 千歌子

(56)参考文献 特開昭59-211548 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B22F 3/10 C22C 29/02-29/10