



PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類6 B24D 3/00	A1	(11) 国際公開番号 WO99/03641 (43) 国際公開日 1999年1月28日(28.01.99)		
<table border="0" style="width: 100%;"> <tr> <td style="width: 50%; vertical-align: top;"> (21) 国際出願番号 PCT/JP97/02469 (22) 国際出願日 1997年7月16日(16.07.97) (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 株式会社 石塚研究所 (THE ISHIZUKA RESEARCH INSTITUTE, LTD.)(JP/JP) 〒254 神奈川県平塚市大神3463番地2 Kanagawa, (JP) モスクワ鉄鋼合金研究所 燃焼合成反応センター (MOSCOW STEEL AND ALLOYS INSTITUTE, SHS- CENTER) [RU/RU] 117936モスクワ市レニンスキープロスペクト4 Moscow, (RU) (71) 出願人 ; および (72) 発明者 小泉光恵(KOIZUMI, Mitsue)(JP/JP) 〒560 大阪府豊中市緑丘四丁目17-11 Osaka, (JP) 大柳満之(OHYANAGI, Manshi)(JP/JP) 〒525 滋賀県草津市南笠町108-11 I-505 Shiga, (JP) (72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) レバショフ エフゲニー アレクサンドロビッチ (LEVASHOV, Evgeny, Alexandrovich)(RU/RU) 117936モスクワ市レニンスキープロスペクト4 モスクワ鉄鋼合金研究所 燃焼合成反応センター内 Moscow, (RU) </td> <td style="width: 50%; vertical-align: top;"> ロガチョフ アレクサンダー セルゲイェビッチ (ROGATCHOV, Alexander, Sergeevich)(RU/RU) 142432チェルノゴロフカ ロシア科学アカデミーモスクワ地区 巨視構造力学研究所内 Chernogolovka, (RU) スピツィン ボリス ブラディミロビッチ (SPITSIN, Boris, Vladimirovich)(RU/RU) 117915モスクワ市レニンスキープロスペクト31 ロシア科学アカデミー物理化学研究所内 Moscow, (RU) 細見 暁(HOSOMI, Satoru)(JP/JP) 〒323 栃木県小山市稲葉郷138番地1 Tochigi, (JP) (74) 代理人 弁理士 八木田茂, 外(YAGITA, Shigeru et al.) 〒105 東京都港区西新橋1丁目1番15号 物産ビル別館 Tokyo, (JP) (81) 指定国 JP, RU, US, 欧州特許 (DE, FR, GB). 添付公開書類 国際調査報告書 </td> </tr> </table>			(21) 国際出願番号 PCT/JP97/02469 (22) 国際出願日 1997年7月16日(16.07.97) (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 株式会社 石塚研究所 (THE ISHIZUKA RESEARCH INSTITUTE, LTD.)(JP/JP) 〒254 神奈川県平塚市大神3463番地2 Kanagawa, (JP) モスクワ鉄鋼合金研究所 燃焼合成反応センター (MOSCOW STEEL AND ALLOYS INSTITUTE, SHS- CENTER) [RU/RU] 117936モスクワ市レニンスキープロスペクト4 Moscow, (RU) (71) 出願人 ; および (72) 発明者 小泉光恵(KOIZUMI, Mitsue)(JP/JP) 〒560 大阪府豊中市緑丘四丁目17-11 Osaka, (JP) 大柳満之(OHYANAGI, Manshi)(JP/JP) 〒525 滋賀県草津市南笠町108-11 I-505 Shiga, (JP) (72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) レバショフ エフゲニー アレクサンドロビッチ (LEVASHOV, Evgeny, Alexandrovich)(RU/RU) 117936モスクワ市レニンスキープロスペクト4 モスクワ鉄鋼合金研究所 燃焼合成反応センター内 Moscow, (RU)	ロガチョフ アレクサンダー セルゲイェビッチ (ROGATCHOV, Alexander, Sergeevich)(RU/RU) 142432チェルノゴロフカ ロシア科学アカデミーモスクワ地区 巨視構造力学研究所内 Chernogolovka, (RU) スピツィン ボリス ブラディミロビッチ (SPITSIN, Boris, Vladimirovich)(RU/RU) 117915モスクワ市レニンスキープロスペクト31 ロシア科学アカデミー物理化学研究所内 Moscow, (RU) 細見 暁(HOSOMI, Satoru)(JP/JP) 〒323 栃木県小山市稲葉郷138番地1 Tochigi, (JP) (74) 代理人 弁理士 八木田茂, 外(YAGITA, Shigeru et al.) 〒105 東京都港区西新橋1丁目1番15号 物産ビル別館 Tokyo, (JP) (81) 指定国 JP, RU, US, 欧州特許 (DE, FR, GB). 添付公開書類 国際調査報告書
(21) 国際出願番号 PCT/JP97/02469 (22) 国際出願日 1997年7月16日(16.07.97) (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 株式会社 石塚研究所 (THE ISHIZUKA RESEARCH INSTITUTE, LTD.)(JP/JP) 〒254 神奈川県平塚市大神3463番地2 Kanagawa, (JP) モスクワ鉄鋼合金研究所 燃焼合成反応センター (MOSCOW STEEL AND ALLOYS INSTITUTE, SHS- CENTER) [RU/RU] 117936モスクワ市レニンスキープロスペクト4 Moscow, (RU) (71) 出願人 ; および (72) 発明者 小泉光恵(KOIZUMI, Mitsue)(JP/JP) 〒560 大阪府豊中市緑丘四丁目17-11 Osaka, (JP) 大柳満之(OHYANAGI, Manshi)(JP/JP) 〒525 滋賀県草津市南笠町108-11 I-505 Shiga, (JP) (72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) レバショフ エフゲニー アレクサンドロビッチ (LEVASHOV, Evgeny, Alexandrovich)(RU/RU) 117936モスクワ市レニンスキープロスペクト4 モスクワ鉄鋼合金研究所 燃焼合成反応センター内 Moscow, (RU)	ロガチョフ アレクサンダー セルゲイェビッチ (ROGATCHOV, Alexander, Sergeevich)(RU/RU) 142432チェルノゴロフカ ロシア科学アカデミーモスクワ地区 巨視構造力学研究所内 Chernogolovka, (RU) スピツィン ボリス ブラディミロビッチ (SPITSIN, Boris, Vladimirovich)(RU/RU) 117915モスクワ市レニンスキープロスペクト31 ロシア科学アカデミー物理化学研究所内 Moscow, (RU) 細見 暁(HOSOMI, Satoru)(JP/JP) 〒323 栃木県小山市稲葉郷138番地1 Tochigi, (JP) (74) 代理人 弁理士 八木田茂, 外(YAGITA, Shigeru et al.) 〒105 東京都港区西新橋1丁目1番15号 物産ビル別館 Tokyo, (JP) (81) 指定国 JP, RU, US, 欧州特許 (DE, FR, GB). 添付公開書類 国際調査報告書			
(54)Title: DIAMOND-CONTAINING STRATIFIED COMPOSITE MATERIAL AND METHOD OF MANUFACTURING THE SAME (54)発明の名称 ダイヤモンド含有層状複合材及びその製法 (57) Abstract This super-abrasive-containing stratified composite material has a base member comprising a ceramic material and a metallic material, or a lump of a plurality of metallic materials; and a super-abrasive-containing lump bonded as an adjacent layer to a surface of the base member, and is characterized in that this super-abrasive-containing lump contains super-abrasive of a density which accounts for not less than 25 % and not more than 95 % of the whole in volume percentage, the density of at least one kind of metallic component being increased or decreased continuously or in a stepped manner or in a combined continuous-stepped manner between a working surface of this super-abrasive and a rear surface of the base member via both lump-bonded surfaces. This composite material can be manufactured effectively by the following method. A first mixture of super-abrasive and metal powder is disposed adjacently to a second mixture containing powder prepared so as to form a ceramic material by a SHS (burning synthesis) reaction, and a SHS reaction is then generated in the second mixture so as to generate high-temperature heat, whereby the metal powder in the first mixture is melted at least partially and poured into the second mixture, this melted component being thus contained in the mixtures at a content inclining from the first mixture to the second mixture. During this time, the pressurizing of the mixtures is done in parallel with the generation of the high-temperature heat to compact the structure to be formed.				

(57)要約

本発明の超砥粒含有層状複合材は、セラミックスと金属質材料、または複数の金属質材料の塊から成る基体、及びこの基体の表面に隣接層として接合された超砥粒含有塊を有し、この超砥粒含有塊は容積比にて全体の25%以上95%以下の濃度の超砥粒粒子を含有し、かつこの作用表面から上記両塊接合面を経由し基体背面の間に、少なくとも1種類の金属質成分の濃度を連続的または段階的に、あるいはその組合せによって増加乃至減少せしめたことを特徴とする。

また上記複合材は次の方法により効果的に製造できる。即ち、超砥粒粒子と金属粉末との第一の混合物を、SHS(燃焼合成)反応にてセラミックスを形成すべく組成した粉末を含有する第二の混合物と隣接して配置した後、上記第二の混合物中でSHS反応を生起せしめて高熱を発生せしめることにより、第一の混合物中の金属粉末を少なくとも部分的に溶融させて第二の混合物中に流入せしめ、これにより第一の混合物から第二の混合物にかけて傾斜的な含有率にて上記溶融成分を含有させ、この際かかる高熱の発生と並行して加圧を行い生成組織の緻密化を行うものである。

PCTに基づいて公開される国際出願のパムフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AL	アルバニア	FI	フィンランド	LK	スリ・ランカ	SI	スロヴェニア
AM	アルメニア	FR	フランス	LR	リベリア	SK	スロヴァキア
AT	オーストリア	GA	ガボン	LS	レソト	SL	シエラ・レオネ
AU	オーストラリア	GB	英国	LT	リトアニア	SN	セネガル
AZ	アゼルバイジャン	GD	グレナダ	LU	ルクセンブルグ	SZ	スワジランド
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GE	グルジア	LV	ラトヴィア	TD	チャード
BB	バルバドス	GH	ガーナ	MC	モナコ	TG	トーゴ
BE	ベルギー	GM	ガンビア	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BF	ブルキナ・ファソ	GN	ギニア	MG	マダガスカル	TM	トルクメニスタン
BG	ブルガリア	GW	ギニア・ビサウ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア共和国	TR	トルコ
BJ	ベナン	GR	ギリシャ	ML	マリ	TT	トリニダード・トバゴ
BR	ブラジル	HR	クロアチア	MN	モンゴル	UA	ウクライナ
BY	ベラルーシ	HU	ハンガリー	MR	モーリタニア	UG	ウガンダ
CA	カナダ	ID	インドネシア	MW	マラウイ	US	米国
CF	中央アフリカ	IE	アイルランド	MX	メキシコ	UZ	ウズベキスタン
CG	コンゴ	IL	イスラエル	NE	ニジェール	VN	ヴェトナム
CH	スイス	IN	インド	NL	オランダ	YU	ユーゴスラビア
CI	コートジボアール	IS	アイスランド	NO	ノルウェー	ZW	ジンバブエ
CM	カメルーン	IT	イタリア	NZ	ニュージーランド		
CN	中国	JP	日本	PL	ポーランド		
CU	キューバ	KE	ケニア	PT	ポルトガル		
CY	キプロス	KG	キルギスタン	RO	ルーマニア		
CZ	チェッコ	KP	北朝鮮	RU	ロシア		
DE	ドイツ	KR	韓国	SD	スーダン		
DK	デンマーク	KZ	カザフスタン	SE	スウェーデン		
EE	エストニア	LC	セントルシア	SG	シンガポール		
ES	スペイン	LI	リヒテンシュタイン				

明 細 書

ダイヤモンド含有層状複合材及びその製法

5 技術分野

本発明は、ダイヤモンドを高密度にて含有する焼結された工具素材や耐摩耗材料、並びにかかる材料を経済的に製造するための方法に関する。

10 背景技術

切削・研削材料や耐摩耗性構造材料として、ダイヤモンドやc-BN（立方晶窒化硼素）等の超砥粒粒子を金属結合材中に分散させて焼結したメタルボンド工具や、かかる超砥粒材が熱力学的に安定な超高圧力下において
15 焼結することにより、結合材を介さない超砥粒粒子間の直接結合を形成させた、多結晶体焼結工具が広く用いられている。

上記焼結工具素材において、特にメタルボンド工具については、超砥粒粒子に対する保持強度の大きな高融点
20 材料を使用することが好ましい。しかし高融点材料は基本的に高い焼結温度を必要とし、従来の技術では焼結時にダイヤモンドのグラファイト化等の低圧相への転移を避けるのが困難なことから、高融点材料を結合材として利用することができず、比較的低融点の強度の小さい材
25 料に頼るしかなかった。

一方耐摩耗材料として用いる場合には、上記素材は作用面に硬度の著しく高い超砥粒をできるだけ含有させることが望まれる。しかし超砥粒粒子の含有率が増すと相対的に結合材の量は減少し、十分な保持力が得にくくなるので、保持力の見地から、作用面を構成する表層部におけるマトリックス中の含有量は、ダイヤモンドの場合には通常20vol%以下にすぎない。かかる量においても研磨工具、切断工具としては大きな効果を発揮するものの、切削工具や耐摩耗材料としては必ずしも満足できる性能は得られない。

一方、超砥粒粒子を直接結合させた多結晶体焼結工具においては、ダイヤモンドの含有量が95vol%以上の作用面を持つ素材を得ることも可能であるが、焼結に用いる超高圧装置の特に反応室空間の制約から、大型の素材や立体形状の素材の製作が困難である上、製作コストが嵩むという欠点がある。

さらにダイヤモンド含有層を(通常は超硬合金製の)基体上に接合した構成の焼結体も公知であるが、加工時または使用時における熱応力によって、境界部で剥がれを生じ易いという欠点がある。

したがって本発明は、従来の焼結体素材に伴う上記欠点を除去することにより、マトリックスによる超砥粒粒子に対する保持強度が大きく、作用面の超砥粒密度が高く、しかも超砥粒含有層と基体部との間における剥がれない工具素材、耐摩耗材料並びにそれらの製造方法を

提供することを目的とする。

本共同発明者達は先に、SHS反応と加圧操作との組み合わせに基づく、緻密なセラミックス材料を合成する方法を考案した。この技術は例えば国際公開公報W097/5 11803号により知ることができる。この方法によると、反応の際の高熱で生じた熔融金属成分が、セラミックスの骨格構造の隙間を効果的に埋めるので、従来のSHS反応では得られなかった、耐熱性の、緻密な材料の作製が可能となった。

10 SHS反応を用いると、高温を数秒といった極めて短時間だけ利用することができる。この際、ダイヤモンド等の超砥粒を材料中に含有させても、高温に曝される時間が極めて短いことから、セラミックスが熔融乃至軟化する2000℃以上の温度における反応を用いても、ダイヤ
15 モンドの強度の大幅な低下がないことを本発明者らは知見した。

発明の開示

本発明の超砥粒含有層状複合材は、セラミックスと金属
20 属質材料、または複数の金属質材料の塊から成る基体、及びこの基体の表面に隣接層として接合された超砥粒含有塊を有し、この超砥粒含有塊は容積比にて全体の25%以上95%以下の濃度の超砥粒粒子を含有し、かつこの作用表面から上記両塊接合面を經由し基体背面の間に、少
25 なくとも1種類の金属質成分の濃度を連続的または段階

的に、あるいはその組合せによって増加乃至減少せしめたことを特徴とする。

また上記複合材は次の方法により効果的に製造できる。即ち、超砥粒粒子と金属粉末との第一の混合物を、
5 S H S (燃焼合成) 反応にてセラミックスを形成すべく組成した粉末を含有する第二の混合物と隣接して配置した後、上記第二の混合物中で S H S 反応を生起せしめて高熱を発生せしめることにより、第一の混合物中の金属粉末を少なくとも部分的に溶融させて第二の混合物中に流入せしめ、これにより第一の混合物から第二の混合物にかけて傾斜的な含有率にて上記溶融成分を含有させ、この際かかる高熱の発生と並行して加圧を行い生成組織の緻密化を行うものである。

15 図面の簡単な説明

第 1 図は下記の実施例 1 で使用した金型内部の構成を示す概略断面図である。

第 2 図は下記の実施例 4 で使用した加圧型内部の構成を示す概略断面図である。

20 第 3 図は下記の実施例 5 で使用した金型内部の構成を示す概略断面図である。

発明を実施するための最良の形態

本発明の複合材は、最高 95vol% までの含有率にて超
25 砥粒を含有し、これらの粒子は適切に分布された結合相

を介して相互に、また基体と強固に接合される。超砥粒含有率は基本的には任意に設定できるが、作用面に切削工具や耐摩耗材料として顕著な性能が得られるように、25vol%以上、好ましくは40%以上とする。

- 5 超砥粒をこのような高含有率にて含有する複合材は、本発明によれば、燃焼合成(SHS)法に基づいて、超砥粒が熱力学的に準安定である圧力条件下で作成される。複合材中には、超砥粒粒子に対する結合材金属が少量含有され、この金属質成分の濃度は、超砥粒含有層の外表
10 面側から基体部に向かって連続的または段階的に変化、即ち漸増、或いは漸減して分布される。

本発明においては、超砥粒粒子間の接合及び超砥粒と基体との接合は、熔融金属の介在によって進行する。したがってSHS反応系は、結合材として作用する金属成分が熔融するように構成される。ここで、ダイヤモンド
15 等の超砥粒はSHS反応に関与しないこと、その上特にダイヤモンドは高い熱伝導度を有することから、発熱反応の希釈材となる。従って一般に、出発原料における超砥粒の含有量が増加するのに伴って、これを加熱するための所要熱量が増すと共に、超砥粒粒子を経由して散逸する熱が増すので、SHS反応の継続自体が困難になる。
20

この解決策として、本発明においては、上記超砥粒含有層の発熱反応系全体に対する比を小さく保ち、ダイヤモンド含有領域へ焼結に必要な熱量を供給する方法を採
25

ることができる。例えば、ダイヤモンド含有層と隣接して、ダイヤモンドを含まない発熱反応混合物を基体材料として配置する方法や、補助加熱源として、ダイヤモンド含有領域を覆う形で別の種類の発熱反応混合物を配置
5 する、いわゆるケミカルオープンを用いる方法が利用可能である。

補助加熱の熱源としては、反応混合物の近傍に配置したヒーターを用いる方法や、高周波加熱を併用する手法も用いることができる。

10 或いは、用意された原料の発熱反応で到達可能な温度に比して低融点の、金属粉末を結合材として用い、これを超砥粒と密に配置したものを上記原料と隣接して作用層に相当する箇所へ仕込むことにより、熔融金属を介して超砥粒を強固に固定することができる。

15 特に後者の方法を用いることによって本発明者らは、作用層の厚さが小さい場合(2mm以下)には、95vol%までの超砥粒を含む層を形成することが可能であることを知見した。即ちSHS反応の過程で、超砥粒と混合されている金属が熔融して超砥粒を固定すると共に、同時に合
20 成される基体部の気孔内へ溶浸、移動することによって、相対的に作用層内の超砥粒濃度が上昇し、一方作用層から基体部にかけては、熔融金属が次第に減少しつつ溶浸していくので、これによる濃度勾配が生じる。この結果超砥粒含有層と基体部との間には、金属濃度に関し
25 て一貫性が確立され、少なくとも不連続を生じることが

ない。この点において熱応力による両者間での剥がれが効果的に防止できる。

本発明における作用層は、超砥粒がダイヤモンド層の場合、仕上げ加工を容易にする観点から特に0.1mm～1.0
5 mmの範囲の厚さにするのが実用的である。

本発明において、超砥粒と混合して用いる結合材金属としては、超砥粒の固定強度の観点から、CoまたはNiの単体金属、またはいずれかを含む合金、さらに特に超砥粒がダイヤモンドの場合にはW、Mo、Ti、或いは
10 Co-W、Ni-W等のように炭化物を形成しやすい元素、またはこのような元素を含有する合金が挙げられる。CoやNiのような金属は本来高温においてダイヤモンドのグラファイト化を促進する作用があるが、本発明で用いるSHS反応条件下では、加熱時間が極端に短い
15 ことから、ダイヤモンドの大部分が当初の性質を維持できる。

作用層には、超砥粒の保持力を高めるための助剤として、結合材金属と共に、遷移金属の炭化物、窒化物、または酸化アルミニウムの微粉を混合してもよい。またSHS
20 反応の際に化合物を形成する原料として、下記の基体材料や、C、Ni、Si、Si+C、Tiの粉末を含有させることもできる。

一方基体部を構成する原料としては、SHS反応によって炭化物、窒化物、ホウ化物、またはケイ化物等のセラミックス質骨格を形成する元素の粉末、例えばTi、
25

Zr、Moなどから選ばれる金属元素粉末の1種以上と、
CまたはBの微粉末との混合物が挙げられ、生成される
基体構成セラミックスは、周期表IVa、Va、VIa族の炭
化物、窒化物、ホウ化物、ケイ化物、または酸化アルミ
5 ニウムから選ばれる少なくとも1種以上を含有する。例
えばTiB+Ti、TiB+Ni、TiB₂+Si、TiB₂+
SiC、TiC+TiAl、TiC+Ni、TiN+Co、TiN+
Ni、TiN+Si、TiN+SiC、または以上においてTi
10 の一部をMoで置換したものが挙げられる。またNiAl
やCoAlのような合金で基体を構成することもできる。
このような材料は、超砥粒や結合材金属と混合して、作
用層にも含有させることができる。

このような原料混合粉は、予め成形体(ペレット)とし
て用意することにより、平板状から立体形状まで、用途
15 に応じた所望の形状に形成することができる。成型工程
には、金型成型のような簡便な方法の外に、CIP
(cold isostatic pressing: 冷間等方加圧)成型法も利
用できる。

超砥粒としてc-BNを用いる場合には、窒化物また
20 は硼化物を作用層または作用層に隣接する基体に含有さ
せておくと、高温条件下でc-BNの分解反応を抑制す
る作用がある。

上記の基体原料混合粉末によるSHS反応によって、
セラミックス質の基体が形成されると共に、その際の発
25 生熱が主熱源となって作用層中の金属を溶融する。溶融

- した金属は、超砥粒を固定する一方で、一部は基体のセラミックスの骨格構造の隙間内へ流入し、基体の強度向上に寄与する。基体内への熔融金属の流入量は、作用層と基体との境界面から離れるのに従って少なくなること
- 5 から、境界面から基体内部に向かって金属濃度の勾配が生じ、作用層と基体との接合強度の向上に有効に作用する。この効果は、基体の背面、即ち基体と作用層との境界部の反対側からSHS反応を開始した場合に、より顕著である。
- 10 一方基体を形成するセラミックス形成原料に、予め金属粉末を添加すると、骨格の隙間を熔融金属が満たした構造の、より強固な基体を得られる。用いる金属としては作用層の結合材と同種の金属、及び容易に合金化する金属が適切である。
- 15 いずれにせよ、本発明の方法においては、原料中に混合した金属材料を全て一旦熔融させることが必要である。従って作用層原料並びに基体原料、そして金属原料は、SHS反応によって全金属を熔融するのに十分な発熱量が得られるように選定し、或いは単体金属または配
- 20 合金金属が予期される発熱量で熔融状態となり得るように選定することが必要である。特に融点が1600℃以下のものが適切で、前記したCo、Niの他に、Cu、Ag、Zn、Cd、Al、Si、Ti、Sn、Pb、Zr、Bi、Sb、Cr、Feから選ばれる1種以上の単体金属を用いること
- 25 ができ、特にCo、Ni、Feの三者、或いはこれら相互

間の合金、またはこれらを含む金属間化合物が好ましい。

S H S 反応による発熱が金属を溶融するのに不十分な場合には、他の熱源、例えば電熱線ヒーターや高周波誘導のような予熱装置、ケミカルオープンなどの併用により、所要熱量を確保する。

セラミックス基体内の添加金属濃度が、作用層原料内の同種金属濃度よりも低い場合には、得られた複層材料は境界部付近において、作用層側から基体内部に向かって金属濃度の低下した組織となる。一方、添加金属濃度が作用層原料内の金属濃度に比して高かったり、特に作用層原料中に金属成分を含有しない場合には、境界部における金属の濃度勾配は、基体側から作用層に向かって低くなる。

15 基体は、S H S 反応によって合成されたTi-Ni、Ti-Co系等の金属間化合物で構成することもできる。この場合は、主として作用層側から基体側へNi、Co金属を移動させることにより、基体内に段階的に組成の異なった金属間化合物が形成できる。金属間化合物を形成するS H S 反応では、炭化物やホウ化物形成反応に比べて発熱量が小さいので、予熱装置またはケミカルオープンのような他の熱源を併用する。

25 なおS H S 反応の際の、酸素の共存による超砥粒の劣化や、ダイヤモンドのグラファイト化を阻止するためには、反応空間を還元雰囲気を保つのが有効である。この

目的のため、例えば水素化チタンのような、S H S 反応時に水素を分離する化合物を、原料混合物中に数パーセント添加する方法を採ることができる。

S H S 反応の際の高温によるダイヤモンド砥粒の劣化を防止する別の方法として、本発明者らによる、被覆処理を施したダイヤモンド砥粒を用いる方法がある。即ち Ti、Cr、Mo、Wを始めとする周期律表IV、V、VI族の遷移金属、ならびにこれら金属の炭化物、窒化物、ホウ化物をダイヤモンド砥粒に被覆することにより、被覆層がS H S 反応時におけるダイヤモンド砥粒の保護層となり、同時に砥粒と結合材との接着強度の増大にも寄与する。遷移金属の被覆方法としては、蒸着、C V D (chemical vapor deposition: 化学蒸着)など、任意の公知の方法が用いられる。被覆材が金属の場合には、S H S 反応を用いて工具材料を作製する際の高温下において、少なくとも部分的に砥粒成分との化合物を形成することにより、砥粒との強固な接合が行われる。

S H S 反応においては加熱時間が秒単位の短い時間であることから、熔融金属の拡散距離を大きくとることは一般に困難である。この場合、作用層部分から基体部分にかけて、金属質成分の濃度勾配を設けるための別の方法として、金属成分濃度が段階的に変化している原料粉末の混合物を、作用層原料と基体材料との境界部に予め配置することも有効である。例えば作用層中のダイヤモンド濃度が80vol%の複層材料の形成に際して、40vol%

のダイヤモンドを含む原料を中間層として、粉末混合物またはペレットの形で配置する。この中間層の残りの成分としては、作用層中に含まれる金属質成分のみ、或いはこの金属質成分と、基体材料の構成成分との混合物と
5 することができる。

本発明において、作用層中のダイヤモンド濃度を40乃至95vol%とするために、仕込み時における作用層中のダイヤモンド濃度は、流出する金属成分の量を考慮して、20乃至70vol%とするのがよい。

10 本発明においては、SHS反応物をFeや超硬合金などの、金属質の支持材上に溶着した複層材料も得られる。溶着のための熔融金属は、基体材料中に含まれる金属熔融物であってもよいし、SHS反応による熱によって熔融した支持材表面部の金属であってもよい。

15 またドレッサーやビットなど、用途によっては作用層が基体材料で挟まれた形状、または囲まれた形状の複層材料とすることもできる。

本発明方法においては、緻密で強度の大きな材料を得る目的でSHS反応と加圧方法とを併用する。加圧の開始
20 時点は、加熱手段がケミカルオープンを含めたSHS反応のみによる場合はSHS反応の直後とするが、外部の補助加熱手段を用いる場合には、SHS反応に先立って開始することもできる。

加圧方法として、金型による直接加圧、鋳物砂などの
25 圧媒体を介した擬HIP (hot isostatic pressing: 熱

間等方加圧)、またはロール加圧が利用できる。

以上の諸方法で得られた S H S 反応物の、ダイヤモンド含有作用層の表面に、さらに既知の C V D または P V D (physical vapor deposition: 物理蒸着) の手法を用いて、ダイヤモンドを析出させることにより、実質的にダイヤモンドのみで構成された作用面を得ることができる。この場合は、C V D または P V D による析出条件を適当に選ぶことによって、析出ダイヤモンド結晶子のサイズ、晶癖、結晶の完全性などのコントロールが可能であり、これにより耐摩耗材料や潤滑材料等、所望材料の作製が可能である。

実施例 1 (第 1 図)

作用層の原料として調合した、質量比で 1 : 2 のダイヤモンド粉末 (30/40 μ m) と C o 粉末との混合物を成型金型の直径 20mm の円筒形空間に、約 2mm の厚さに充填した。この上へ基体の原料として T i 粉と B 粉との 1 : 2 (モル比) 混合粉を充填し、50 M P a の圧力で成型して、全体の厚さが約 6mm の円板状ペレットを作製した。

次いで第 1 図に概略示すように、上記のペレット 1 1 をダイヤモンド粉末含有層 1 2 を上にして、側壁部 13a と底部 13b とから成る内径 60mm の反応用の金型 1 3 内へ置き、ダイヤモンド含有層を覆う形で、着火材の T i : C = 1 : 1 (モル比) 混合物 1 4 を配置し、さらに着火用の黒鉛ヒーター 1 5 を置き、全体を鋳物砂 1 6 で囲んだ。

ヒーター 15 に通電して S H S 反応を開始し、着火から 1 秒後にピストン 17 を駆動し、断熱材 18 を介して加圧を開始し、100 M P a に 15 秒間保持した。

得られた焼結生成物は、作用表面のダイヤモンド含有
5 量が約 80 vol % であり、X M A (X-ray microanalyser :
X 線マイクロアナライザー) による断面観察の結果、作用層と基体とは金属 C o 相を介して強固に接合されており、この C o 相は基体中では T i B₂ 粒子の隙間を埋める形で存在していた。含有量は接合界面において約 40 (質
10 量) % であるが、界面から遠ざかるにつれて減少し、基体の裏面では約 10 % となり、C o 濃度の勾配が生じていることも認められた。

実施例 2

15 作用層原料として、質量比で 1 : 2 のダイヤモンド粉末 (80/100 μ m) と、C o 粉末との混合物を、直径 20 mm の成型金型内へ約 2 mm の厚さに充填した。この上へ基体部の原料である T i 粉と C 粉との、モル比で 1 : 1 の混合粉を充填し、50 M P a の圧力で成型して、全体の厚さが約 6 mm
20 のペレットを作製した。

内径 60 mm の反应用金型内へ、支持材として直径 25 mm、厚さ 2 mm の鉄製円板を置き、上記のペレットをダイヤモンド粉末含有層を上にして、支持材の鉄板上に重ねて配置した。このアセンブリーの全体を覆う形で、T i : C
25 = 1 : 1 (モル比) 混合物を補助熱源 (ケミカルオーブン) と

して配置し、さらに着火用の黒鉛ヒーターを置き、全体を鋳物砂で囲んだ。

ヒーターに通電してSHS反応を開始し、着火から1秒後にピストンで加圧を開始し、100MPaに15秒間保持した。

得られた焼結生成物は、作用層表面におけるダイヤモンド含有量が約90vol(容積)%であり、断面観察の結果、作用層と基体とはCoを介して接合されており、基体と鉄板の支持材とは主として熔融した鉄を介して接合されていた。基体中のCoは、TiC粒子の隙間を埋める形で存在し、接合界面から基体内部に向かって減少する、Coの濃度勾配が生じていることも認められた。

実施例 3

作用層原料として、質量比で1:1:2のダイヤモンド粉末(80/100 μ m)、WC粉末、Ni粉末の混合物を、直径20mm、厚さ2mmのペレットに成型した。基体用の原料として、1:1(モル比)のTi:C混合物を、厚さ6mmの円板状ペレットに成形した。反応用金型内に作用層原料のペレットを置き、この上に基体用の原料ペレットを重ね、実施例2と同様の条件で焼成を行い、基体用のペレットの背部に着火してSHS反応を実施した結果、約75vol%のダイヤモンド粒子が、WC-Ni系のマトリックスで固定された作用面を有する複層材料を得た。

実施例 4 (第 2 図)

作用層原料として、質量比で1:2:0.06のダイヤモンド粉末(20/30 μ m)、Co粉末、TiH₂粉末との混合物1gを用意し、また基体の原料としてTi粉とB粉とのモル比で1:2の混合粉2gを用意した。支持材としては、直径15mm、頂角60°の円錐形WC-13%Co焼結品を用いた。

第2図に示すように、内径15mm、頂角60°の円錐形の窪みを付けた、肉厚40mmの酸化アルミニウム焼結体からなる焼結用型21を用意し、この中に作用層原料、基体原料のそれぞれの粉末混合物22・23、支持材24の順に仕込んだ。酸化アルミニウム焼結体の外周に配置した高周波コイル25に通電して、支持材24を加熱し、これによって粉末混合物に点火してSHS反応を開始した。高周波加熱と同時にピストン26により断熱材27を介して加圧し、70MPaに10秒間保った。なお着火は型21の上記窪みの近くに配置した熱電対28により確認した。得られた生成物は、表面を研磨仕上げしてレースセンターとして用いることができた。

20

実施例 5 (第 3 図)

多層構成用のペレット原料として、基体用には70%(Ti-C)+30%Mo系(質量比)の混合粉末を用意した。一方ダイヤモンド含有層原料として、80%(Ti-C)+20%Coのマトリックス原料粉末を用い、これに40-60 μ mの

25

ダイヤモンドをマトリックス全体に対する質量比がそれぞれ3、7、12%となるように混合し、各混合粉末を内径48mmの成型金型内へ次の順序で層状に充填し、全体を20 MPaの圧力で加圧成型を行った。各混合粉末の仕込み
 5 質量および成型後の各層の大略の厚さは次の通りであった。

	仕込み質量	成型後の厚さ
基体用混合粉末	25.5g	5.0g
10 ダイヤモンド混合粉末		
含有量(質量%) 3%	10.0	2.0
7%	10.0	2.0
12%	9.9	2.0

15 次いで実施例1と同様の配置、焼結方法により加圧焼結を行った。

即ち上記にて作製した、基体部31及びダイヤモンド含有率の異なる3層構成、32a、32b、32cのダイヤモンド含有層32を有するペレット33を、ダイヤモンド含有層32を上にして、内径75mmの反応用の金型34内に
 20 置き、ダイヤモンド含有層32を覆う形で、着火材のTi:C=1:1(モル比)混合物35を配置し、さらに着火用のタングステン線ヒーター36を置き、全体を鋳物砂37で囲んだ。

25 ヒーター36に通電してSHS反応を開始し、着火か

ら1秒後にピストン38により断熱板39を介して加圧を開始し、100MPaの加圧力を15秒間保持した。

得られた焼結生成物は、作用層表面のダイヤモンド含有量が約25vol%であり、XMAによる断面観察の結果、作用層と基体とは金属Co相を介して強固に接合されていた。一方基体部におけるコバルトには、境界部における約20(質量)%から、基体底部の約4%まで連続的な濃度勾配のあることが、XMAによって認められた。

10 実施例 6

上記と同様の手法で、多層構成のペレットの焼結を行った。基体用にはNi-Alの等モル混合粉末を20MPaで成型した厚さ4mmのペレットを用いた。一方ダイヤモンドを含有するマトリックス原料としては、質量比にて87Ni-13Alの混合粉末を用い、マトリックス原料中に、ダイヤモンドをマトリックス全体に対する質量比にて5、10、15、20、25%含有する直径48mm、厚さが各2mmの一次ペレットを作製して順次基体原料の上へ積み重ね、二次ペレットとした。

次いで上記と同様に内径75mmの金型に、加圧媒体として鋳物砂を用い、上記二次ペレットの加圧焼結を行った。原料の周囲にはケミカルオープンとしてTi:C=1:1の混合粉末を配置した。ケミカルオープンの外周部にタングステンヒーターを配置して、これに通電することによって着火し、着火から1秒後に加圧を開始して、

40 M P aに20秒間保持した。得られたブロックは作用層表面に約60vol%のダイヤモンドを含有しており、木材加工用のカッターの刃として用いることができた。

5 実施例 7

(C o+ダイヤモンド)/(T i C+C o)系の複層材料を下記の手法で作製した。基体部を形成する原料として、80% (T i C)+20% C oの組成比のT i、C、C oの混合粉末を予め調合し、これを直径40mm、厚さ6mmの円板状ペレットに成型した。

一方作用部におけるダイヤモンド固定用のマトリックス材料として、50%(T i C)+50% C oの組成比にてT i、C、C oの混合粉末を調合した。この混合粉末と平均粒径 $20\mu\text{m}$ のダイヤモンド粉末とを1:1(容積比)で混合して作用層原料とし、その4gを、グラファイトシートを巻いて作製した円筒状のS H S反応容器の底へ充填し、この上に上記のペレットを置いてS H S反応に供した。

焼結品では、基体部におけるC o濃度が、作用層との境界部における約50%から、基体底部に向かって漸減する、連続的な濃度勾配になっていることが認められた。

実施例 8

基体部の原料として、実施例 7 と同じ80%(T i C)+20% C oの組成比のT i、C、C oの調合粉末56gを成型金型に充填した。この上にC o粉末13gと平均粒径 $20\mu\text{m}$

のダイヤモンド粉末3gとの混合物を充填し、20MPaの成型圧を用いて、直径48mmの円板状ペレットを作製した。

上記ペレットを実施例7と同様にSHS反応容器に充填し、また点火から2秒後に加圧を開始し、30MPaの加圧荷重下に10秒間保持した。生成物は作用層表面のダイヤモンド含有量が90vol%であり、ワイヤーカットによる切断および研磨工程を経て、FRP加工用の刃物として用いた。

10

実施例9

成型金型の直径16mmの円筒状空間へ実施例8の基体部原料混合粉末2gを充填し、次いで、ダイヤモンド固定用のマトリックス材料として、30%(TiC)+70%Coの組成比のTi、C、Coの混合粉末と平均粒径20 μ mのダイヤモンド粉末との、1:1(容積比)混合材料1.5gを充填し、50MPaの成型圧力で成型してペレットを作製した。このペレットをダイヤモンド含有層を外側にして、直径16mm、厚さ3mmの鉄板製の支持材上に配置し、SHS反応に供した。

20

焼結品では、基体層内において、支持材側から作用層へ向かってFe濃度の低下とCo濃度の増加とが認められた。

25 実施例10

下記組成の粉末を配合し、ボールミルを用いて混合した。なおダイヤ層材料中におけるダイヤモンド含有率は、全体に対する質量比である。

5	No. 原料名	組 成	質 量	成形厚さ
	1. 基体原料	Ti-C-Mo	25.5 g	5mm
	2. ダイヤ層材料 1	Co+12質量% 30/40 μ m ダイヤ	10.0 g	2mm
	3. ダイヤ層材料 2	Co+25質量% 30/40 μ m ダイヤ	9.9 g	2mm
10				

各混合粉末を金型中で20MPaの加圧力によって、それぞれ直径48mmの円板状ペレットに成形し、内径100mmの反応金型内に積み重ねて仕込み、積層したペレットの周囲に、導火剤としてTi:C=1:1(モル比)の混合粉末を配置し、残りの空間に鋳物砂を満たした。ペレットの側面に着火してSHS反応をスタートさせ、ペレット下面中央に設置した温度計で工程をモニターし、ペレット全体が赤熱された時点で加熱を開始し、200MPaに15秒間保った。

実施例 1 1

基体材料として64%Ti+16%C+20%Co(質量比)の粉末混合物56gを、成形金型の内径48mmの円筒状空間に入れ、軽くつき固めた。次いで作用層材料として、30/40

μm のダイヤモンドを全体に対して20質量％含有する
Coとの混合粉末13gを平らに置き、20MPaの加圧力に
よってペレットに成形した。

次いで上記実施例10と同様にしてSHS反応を行っ
5 た。回収・研磨仕上げした焼結品は、表面部においては
ほぼ90vol％の高密度のダイヤモンド粒子が、焼結マト
リックスによって強固に固定された組織となっており、
表面部にも多数の粒子の露出が顕微鏡観察によって認め
られた。

10

実施例12

内径22mmの円筒状成型空間を持つ成型金型を用い、下
記の各組成の基体材料、および作用層材料の原料粉末混
合品の成形体を作製した。表中の％値は特に指示がなけ
15 れば全体に対する質量％表示である。また括弧内に混合
品における各成分の質量も併せて示す。これらを直径22
mm、厚さ2.3mmの鉄板製の支持体上に重ねて配置し、
SHS反応に供した。用いたダイヤモンドは粒度30/40
 μm で、SHS反応にはケミカルオープンを併用し、い
20 ずれも100MPaの加圧力を30秒間保持した。

25

No.	基体材料	質量	作用層材料	質量
1.	TiC	2.0g	(TiC-40%Ni)-50vol% ダイヤ	8.0g
5			(Ti:2.91、C:0.73、Ni:2.42、 ダイヤ:1.94) 作用層表面のダイヤモンド 約 50vol%	
2.	TiC-10%Ni	1.4g	(TiC-40%Ni)-50vol% ダイヤ	1.3g
10			(Ti:1.01、C:0.25、Ni:0.14) (Ti:0.47、C:0.12、Ni:0.39、 ダイヤ:0.32)	
3.	TiC-20%Ni	4.0g	(TiC-40%Ni)-50vol% ダイヤ	8.0g
15			(Ti:2.56、C:0.64、Ni:0.8) (Ti:2.91、C:0.73、Ni:2.42、 ダイヤ:1.94)	
4.	TiC-20%Co	4.0g	Co 1.5g + ダイヤ 2.0g (Ti:2.56、C:0.64、Co:0.8) 作用層表面のダイヤ 約80vol%	

20 実施例 13

上記実施例における(4)のCo-ダイヤモンド系で形成した複層材料のダイヤモンド層の表面を、HCl-HNO₃の混酸で処理してCoを除去してから、CVDによるダイヤモンド膜の形成を行った。反応ガスとしてはH₂に2vol%のCH₄を添加した混合ガスを用い、フィラメ

ント温度2100℃、基板温度850℃にて熱フィラメント
C V D 法によった。反応室の圧力は4000 P aとし、5時間
の反応で厚さ約3 μ m のダイヤモンド多結晶膜を得た。

5 実施例 1 4

厚さ2mmのNi板を支持材として用い、基体材料とし
て、48% Ti+12% C+40% Co(質量比)の粉末混合物6 g
を、内径16mmの成形金型へ入れ、軽くつき固めた。次い
で作用層材料として、30/40 μ m のダイヤモンドを40質
10 量%加えたTiとCとの粉末混合物3 gを平らに置き、20
M P aの加圧力によってペレットに成形した。

反应用の金型底部にムライト製の断熱板を置き、次い
で加熱用の黒鉛シート、厚さ1mmのマグネシア板の順に
重ね、マグネシア板の上に成型品の支持材側を載せ、空
15 間部を鋳物砂で満たした。S H S 反応の着火は黒鉛シー
トに通電してNi板を加熱することにより行った。研磨
仕上げした焼結品は、表面部において高密度のダイヤモ
ンド粒子が、焼結マトリックスによって強固に固定され
た組織となっており、表面層のダイヤモンド含有率はほ
20 ぼ90vol%で、多数のダイヤモンドが表面部に露出して
いることが顕微鏡観察によって認められた。また切断面
の分析により、基体から作用層の表面に向かって、Ni
濃度が連続的に減少していることが認められた。

この作用層の表面に上記と同じ方法で、C V D ダイヤ
25 モンドの形成を行い、厚さ約4 μ m の連続したダイヤモ

ンド膜を得た。

産業上の利用可能性

本発明の超砥粒含有複層材料は、工具素材として切削
5 ・研磨作業に、また耐摩耗構造材料として利用可能である。

10

15

20

25

請 求 の 範 囲

1. セラミックスと金属質材料、または複数の金属質材料の塊から成る基体、及びこの基体の表面に隣接層として接合された超砥粒含有塊を有し、この超砥粒含有塊は容積比にて全体の25%以上95%以下の濃度の超砥粒粒子を含有し、かつこの作用表面から上記両塊接合面を経由し基体背面に向かって、少なくとも1種類の金属質成分の濃度を連続的または段階的に、あるいはその組合せによって増加乃至減少せしめてなる超砥粒含有層状複合材。

2. 上記超砥粒濃度が40%以上である、請求項1に記載の超砥粒含有層状複合材。

3. 上記超砥粒濃度を作用表面から基体側に向かって段階的に減少せしめた、請求項1に記載の超砥粒含有層状複合材。

4. 上記超砥粒含有塊を、作用表面に対して本質的に平行な境界面を持つ複数の層で構成し、超砥粒濃度を作用表面から基体側に向かって段階的に減少せしめた、請求項1に記載の超砥粒含有層状複合材。

5. 上記の金属質成分の濃度が、超砥粒含有塊の外表面側から両塊接合面に関して反対側に向かって増加している、請求項1に記載の超砥粒含有層状複合材。

6. 上記の金属質成分の濃度が、超砥粒含有塊の外表面側から両塊接合面に関して反対側に向かって減少して

いる、請求項 1 に記載の超砥粒含有層状複合材。

7. 上記の金属質成分が1600℃以下の融点を有する、請求項 1 に記載の超砥粒含有層状複合材。

8. 上記金属質成分がCu、Ag、Zn、Cd、Al、Si、Ti、
5 Sn、Pb、Zr、Bi、Sb、Cr、Fe、Co、Niから選ばれる1種以上の単体金属、またはこれらの金属のいずれかを主成分とする、または相互間の合金または金属間化合物である、請求項 7 に記載の超砥粒含有層状複合材。

9. 上記金属質成分がコバルトまたはニッケルのい
10 ずれかの単体金属である、請求項 8 に記載の超砥粒含有層状複合材。

10. 上記金属質成分がコバルトまたはニッケルのいずれかを主成分とする合金または金属間化合物である、請求項 8 に記載の超砥粒含有層状複合材。

15 11. 上記セラミックスが、周期表IVa、V a、VIa族の炭化物、窒化物、ホウ化物、ケイ化物、または酸化アルミニウムから選ばれる1種以上である、請求項 1 に記載の超砥粒含有層状複合材。

12. 上記基体が、SHS反応によって形成された溶
20 融金属により、金属質支持材に接合されている、請求項 1 に記載の超砥粒含有層状複合材。

13. 超砥粒粒子と金属粉末との第一の混合物を、
SHS(燃焼合成)反応にてセラミックスを形成すべく組
成した粉末を含有する第二の混合物と隣接して配置した
25 後、上記第二の混合物中でSHS反応を生起せしめ、こ

れにより高熱を発生せしめることにより、第一の混合物中の金属粉末を少なくとも部分的に溶融させて第二の混合物中に流入せしめ、これにより第一の混合物から第二の混合物にかけて傾斜的な含有率にて上記溶融成分を含有させ、この際かかる高熱の発生と並行して加圧を行い、生成組織の緻密化を行うことを特徴とする、超砥粒含有複合材の製法。

1 4. 上記第一の混合物の超砥粒粒子含有率が10vol(容積)%以上70vol%以下である、請求項13に記載の超砥粒含有複合材の製法。

1 5. Fe、Co、またはNi或いはこれらの金属のいずれかを主成分とする金属成分を含有し、かつセラミックスを形成すべく組成したSHS反応混合物を、超砥粒粒子と隣接して配置した後、上記混合物中でSHS反応を生起せしめて高熱を発生せしめることにより、金属成分を少なくとも部分的に溶融させて上記超砥粒粒子間に流入せしめ、これにより混合物から超砥粒層にかけて傾斜的な含有率にて上記溶融成分を含有させ、この際かかる高熱の発生と並行して加圧を行い、生成組織の緻密化を行うことを特徴とする、超砥粒含有複合材の製法。

1 6. 超砥粒粒子と第一の金属粉末とを含有する第一の混合物と、第二の金属を含有しかつSHS反応にてセラミックスを形成すべく組成した第二の混合物とを隣接して配置し、上記第二の混合物中でSHS反応を生起せしめ、これにより高熱を発生せしめることにより、第一

の混合物中の金属粉末を、少なくとも部分的に溶融させて第二の混合物中に流入せしめ、これにより第一の混合物から第二の混合物にかけて傾斜的な含有率にて上記溶融成分を含有させ、この際かかる高熱の発生と並行して
5 加圧を行い、生成組織の緻密化を行うことを特徴とする、超砥粒含有複合材の製法。

17. 上記超砥粒がダイヤモンドであり、かつ上記金属粉末と混合される前に、遷移金属或いはその炭化物、窒化物、または硼化物で被覆されている、請求項13、
10 15及び16の各項に記載の超砥粒含有複合材の製法。

18. 上記セラミックスを形成すべく組成した上記SHS反応混合物が、SHS反応時に水素を分離する還元雰囲気形成物質を含有する、請求項13、15及び16の各項に記載の超砥粒含有複合材の製法。

15 19. 上記還元雰囲気形成物質が水素化チタンである、請求項18に記載の超砥粒含有複合材の製法。

20. 側壁部13aと閉鎖底部13bとで限定される金型13の空間の底部に、下方より、耐火性化合物を形成し得る粉末混合物の単層または複層の成形体から成るペレット11、ダイヤモンド粉末を含有する作用層原料12、SHS反応混合物から成る着火材14、及び電熱線15を順次積層配置し、前記各層全体を鋳物砂16により埋設し、該鋳物砂16上面に断熱材18を配置して成る、ダイヤモンド含有複層材料製造用加圧構成体。

25 21. 上記ダイヤモンド含有層が、積層された、ダイヤ

モンド含有率の異なる複数個の成形体から成る、請求項
20に記載のダイヤモンド含有複層材料製造用加圧構成
体。

22. 上記金型13の空間が円筒状に構成されてい
5 る、請求項20に記載のダイヤモンド含有複層材料製造
用加圧構成体。

23. 上記金型13の底部13bが側壁部13aとは別体と
して作製されて係合により一体化されている、請求項
20に記載のダイヤモンド含有複層材料製造用加圧構成
10 体。

24. 所定の内径及び頂角の円錐形窪みを設けた耐火
物焼結体から成る焼結用型の前記窪みに、ダイヤモンド
粉末を含有する作用層原料22、成形された耐火物から
成る基体原料23及び円錐形支持材24を下方より順次
15 円錐状に配設し、前記焼結用型21の外周に高周波コイ
ル25を配設して成る、請求項20に記載のダイヤモンド
含有複層材料製造用加圧構成体。

25. 閉鎖底部を有する金型の円筒状空間の底部に、
下方より、基体原料としてのTiCと結合材金属との混
20 合粉末、あるいはTiとCと結合材金属との混合粉末を
粉末状体にて、あるいは成形体として入れ、さらに該混
合粉末または成形体の上に隣接して、ダイヤモンド粉末
と結合材金属粉末、或いはさらにTiCとの混合粉末を
配置し、この際かかるダイヤモンド粉末含有層における
25 結合材金属濃度を上記混合粉末よりも高くし、さらに前

記粉末状体または成形体の混合粉末の近くにTiとCとの混合物からなる着火材、及び電熱線を順次積層配置し、前記各層全体を鋳物砂により埋設し、該鋳物砂上面に断熱材を配置して成る、ダイヤモンド含有複層材料製

5 造用加圧構成体。

26. 上記結合材金属がCo、Ni、およびWから選ばれる金属である、請求項25に記載の加圧構成体。

27. 上記着火材が、ダイヤモンド粉末含有層の上面上に配置されている、請求項25に記載の加圧構成体。

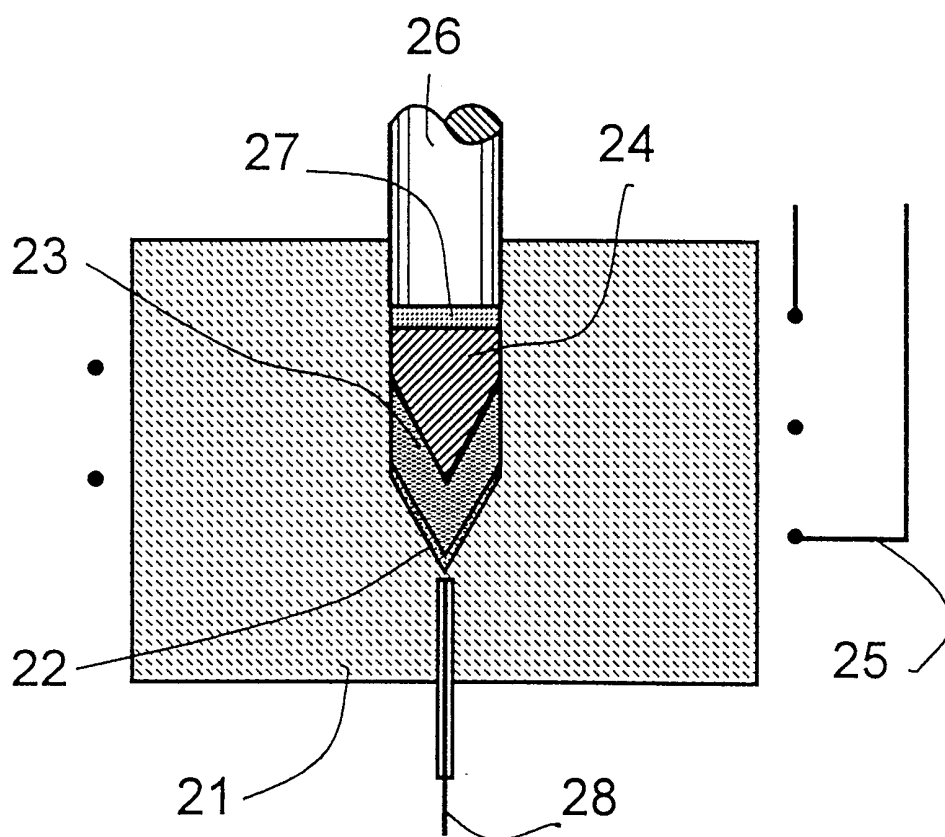
10 28. 上記着火材が、基体原料の周囲に配置されている、請求項25に記載の加圧構成体。

15

20

25

第 2 図



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP97/02469

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl⁶ B24D3/00

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)

Int. Cl⁶ B24D3/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1920 - 1997
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971 - 1997
Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994 - 1997

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	JP, 01-121176, A (Canon Inc.), May 12, 1989 (12. 05. 89) (Family: none)	1-5, 7-11
X	JP, 62-88576, A (Mitsubishi Kinzoku K.K.), April 23, 1987 (23. 04. 87) (Family: none)	1-5, 7-11

☐ 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 document 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

October 14, 1997 (14. 10. 97)

Date of mailing of the international search report

October 21, 1997 (21. 10. 97)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Facsimile No.

Authorized officer

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁶ B 2 4 D 3 / 0 0

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. Cl⁶ B 2 4 D 3 / 0 0

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 1920-1997年
 日本国公開実用新案公報 1971-1997年
 日本国登録実用新案公報 1994-1997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 請求の範囲の番号
X	J P, 01-121176, A (キャノン株式会社), 12. 5月. 1989 (12. 05. 89), (ファミリーなし)	1-5, 7-11
X	J P, 62-88576, A (三菱金属株式会社), 23. 4月. 1987 (23. 04. 87), (ファミリーなし)	1-5, 7-11

☐ 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」先行文献ではあるが、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

14. 10. 97

国際調査報告の発送日

21.10.97

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

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)

内 藤 真 徳

3C

9033

電話番号 03-3581-1101 内線 3325