



PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

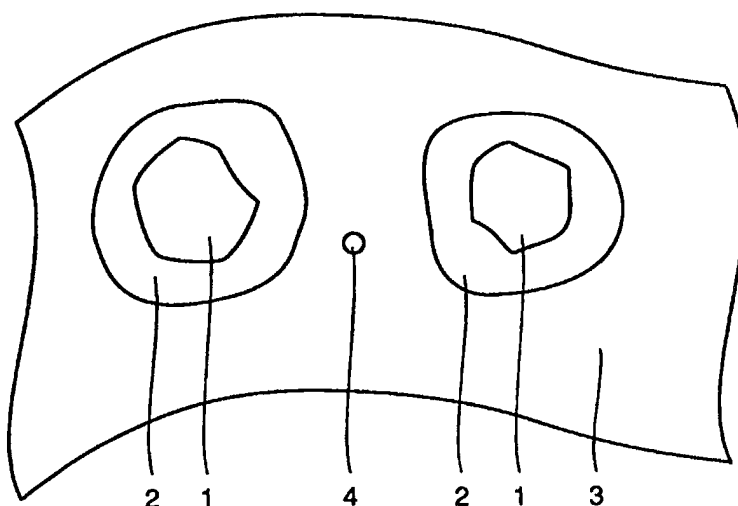
(51) 国際特許分類6 C04B 35/5831	A1	(11) 国際公開番号 WO98/24736 (43) 国際公開日 1998年6月11日(11.06.98)
(21) 国際出願番号 PCT/JP97/04410 (22) 国際出願日 1997年12月3日(03.12.97) (30) 優先権データ 特願平8/322379 1996年12月3日(03.12.96) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 住友電気工業株式会社 (SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES, LTD.)[JP/JP] 〒541 大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号 Osaka, (JP) (72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてののみ) 久木野暁(KUKINO, Satoru)[JP/JP] 中井哲男(NAKAI, Tetsuo)[JP/JP] 白石順一(SHIRAISHI, Junichi)[JP/JP] 深谷朋弘(FUKAYA, Tomohiro)[JP/JP] 上坂伸哉(UESAKA, Shinya)[JP/JP] 〒664 兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友電気工業株式会社 伊丹製作所内 Hyogo, (JP)		(74) 代理人 弁理士 深見久郎, 外(FUKAMI, Hisao et al.) 〒530 大阪府大阪市北区南森町2丁目1番29号 住友銀行南森町ビル Osaka, (JP) (81) 指定国 CA, KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). 添付公開書類 国際調査報告書

(54)Title: HIGH-PRESSURE PHASE BORON NITRIDE BASE SINTER

(54)発明の名称 高压相型窒化硼素基焼結体

(57) Abstract

A high-pressure phase boron nitride base sinter exhibiting high hardness and high strength, improved in wear and defection resistances, and therefore suitable for cutting tools such as milling cutters and end mills. The sinter is essentially constituted of a plurality of high-pressure phase boron nitride particles (1) and binder phases (2, 3), with the content of the particles (1) being 20.0 to 99.7 % by volume. The binder phases (2, 3) are composed of a first binder phase (2) enclosing the particles (1) and a second binder phase (3) filling the residual space. The binder phase (2) is made of a nitride of at least one of Ti, TiAl, Zr and Hf or a solid solution thereof. The binder phase (3) contains another binder phase (4) inhibiting grain growth among the particles (1) enclosed by the binder phase (2).



耐摩耗性および耐欠損性が改善された、フライス工具およびエンドミルなどに代表される切削工具用の高圧相型窒化硼素基高硬度高強度焼結体が得られる。

本発明による高圧相型窒化硼素基焼結体は、高圧相型窒化硼素の複数の粒子(1)と、結合相(2、3)とを備え、上記粒子(1)の含有率は20.0体積%以上99.7体積%以下である。上記結合相(2、3)は、上記粒子(1)を包囲する第1の結合相(2)とそれ以外の第2の結合相(3)とを含む。第1の結合相(2)は、Ti、TiAl、Zr、Hfの少なくとも1種の窒化物もしくはその固溶体の少なくともいずれかの形態からなる。上記第2の結合相(3)は、上記第1の結合相(2)で包囲された複数の上記粒子(1)の間に粒成長抑制結合相(4)を含む。

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

明細書

高压相型窒化硼素基焼結体

5 技術分野

この発明は、高压相型窒化硼素基焼結体に関し、特に、耐摩耗性および耐欠損性が改良された、切削工具用の高压相型窒化硼素基焼結体に関する。

背景技術

10 立方晶窒化硼素（以下 c B N と記す）に代表される高压相型窒化硼素は、ダイヤモンドに次ぐ高硬度物質であり、さらにダイヤモンドと比較して、鉄系材料との反応性が低いために、c B N 基焼結体は種々の切削工具に使用されている。

また、高硬度でかつ高強度である材料は、切削用途に限らず、たとえば摺動部に設けられる耐摩部品や防御壁に用いられる耐衝撃部品など、さまざまな用途
15 において切望されている。しかし、従来の高压相型窒化硼素基焼結体では、硬度と強度の両立に問題があり、十分な性能が得られていなかった。

ここで、c B N は、ダイヤモンドと並び典型的な難焼結材料であり、かつ、高压安定相である。このため、c B N 粒子同士を焼結させるためには、2 0 0 0 °C、8 G P a 以上という極限的な焼結条件が要求される。そのため、1 4 5 0 °C、4 .
20 5 G P a 以下といった工業的な焼結条件では、c B N 粒子同士を結合させることはできない。したがって、c B N 基焼結体を工業的な焼結条件で製造するためには、c B N 粉末と結合材粉末とを混合後、焼結することが必要となる。この結合材粉末としては、A l、T i A l、T i A l₃、T i N、T i C などの粉末が用いられる。そして、A l 金属もしくは A l 元素の少なくとも 1 種の金属間化合物
25 からなる結合材（以下 A l ベース結合材と記す）を用いて、工業的に生産される c B N 基焼結体としては、以下の 2 種類に大別できる。

c B N 粒子と A l とを出発原料として焼結を行なうことにより、8 0 重量%以上の c B N と結合相とからなる c B N 基焼結体（A）が得られることが、特開昭 5 5 - 1 2 6 5 8 1 号公報に開示されている。これは、金属 A l や T i A l₃ の

5 ようなAlの金属間化合物が、焼結時の高温状態において溶融Alを生じ、cBN粒子間のネックグロースの形成を促進するからである。ここで、ネックグロースとは、cBN粒子同士が溶着または結合し、連続モザイクないし互生物質が発生した状態をいう。そして、実際にcBNの含有率が85～90体積%のcBN基焼結体が製品化されている。このcBN基焼結体の抗折力は、長さ6mm、幅3mm、厚さ0.4～0.45mmの試験片を用いて4mmスパンという条件において80～100kgf/mm²程度である。

10 一方、cBN粒子とAlベース結合材とTiNおよびTiCなどに代表される周期律表4a、5a、6a族元素の窒化物、炭化物もしくはその固溶体（以下遷移金属窒化物等と記す）とを出発原料として焼結を行なうことにより、50～80体積%程度のcBNと結合相とからなるcBN基焼結体（B）が得られる。これは、金属AlやTiAl₃のようなAlの金属間化合物が焼結時の高温状態で溶融Alを生じ、cBN粒子と遷移金属窒化物等の粒子との間 および、遷移金属窒化物等の粒子同士の間

15 に反応生成物を生成させ、強固な結合を形成するためである。そして、実際に断続切削用途などに用いられる高強度切削工具として、cBNの含有率が50～80体積%程度のcBN基焼結体が製品化されている。このcBN基焼結体の抗折力は、長さ6mm、幅3mm、厚さ0.4～0.45mmの測定用試験片を用いて、4mmスパンという条件において90～110kgf/mm²程度である。

20 cBN粒子の理論強度は、ヤング率から推定すると10GPa程度である。また、遷移金属窒化物等の粒子の理論強度は、20～50GPa程度である。しかし、現実には、上記cBN基焼結体（A）は、理論強度の高いcBN粒子の含有率が高いにもかかわらず、上記cBN基焼結体（B）より抗折力が低い。つまり、cBN粒子間のネックグロースを構成粒子同士の結合形態の主体とする上記cBN基焼結体（A）よりも、上記cBN基焼結体（B）の方が高強度である。これより、cBN粒子間のネックグロースによる結合力よりも、cBN粒子と遷移金属窒化物等の粒子との間、および、遷移金属窒化物等の粒子同士の間の結合力の方が強固であることがわかる。

25

しかし、上記したように、上記cBN基焼結体（B）はAlベース結合材とc

BN粉末と遷移金属窒化物等とを混合、充填後、焼結したものである。そして、Alベース結合材は、上記したように、c BN粒子同士をネックグロースさせる作用がある。そのため、従来の混合状態では、c BN粒子同士がAlベース結合材を介して接触している領域や、c BN粒子同士が直接接触しており、その近傍にAlベース結合材が存在するというような領域が少なからず存在していた。このため、焼結時に上記c BN粒子同士がネックグロースを起こす領域が発生していた。この結果、上記c BN基焼結体(B)においても、ネックグロースの発生に起因してc BN粒子の保持力が弱まり、理想的なc BN基焼結体と比較した場合、十分な耐摩耗性と耐欠損性が発揮されていないという問題があった。

このような問題を解決するために提案されている代表的なものに、特開昭58-58247号公報、特開昭58-60678号公報、特開平5-186844号公報、特開昭58-61253号公報がある。

特開昭58-58247号公報には、c BNもしくはウルツ鉱型窒化硼素（以下w BNと記す）と結合相とを備える切削および耐摩耗工具用高靱性窒化硼素基焼結体が開示されている。上記結合相はTi、Hf、ZrおよびMoの少なくとも1種の硼化物と炭化物とからなる。また、上記c BNもしくはw BNの少なくとも1種は、平均厚さ0.1~2 μ mである上記硼化物によって包囲されている。

また、特開昭58-60678号公報には、c BNもしくはw BNの少なくとも1種と、Ti、HfおよびSiの少なくとも1種の窒化物と炭化物とからなる結合相とを備える、切削および耐摩耗工具用高靱性窒化硼素基焼結体が開示されている。そして、上記c BNもしくはw BNの少なくとも1種は、平均厚さが0.1~2 μ mである上記硼化物によって包囲されている。

さらに、特開平5-186844号公報には、c BNもしくはw BNの少なくとも1種と、周期律表4a、5a、6a族金属、Al、Si、Fe、Ni、Coの炭化物、窒化物、酸化物、硼化物、希土類金属の酸化物、窒化物もしくはこの固溶体、またはFe、Ni、Coの少なくとも1種からなる結合相とを備える、高密度相窒化硼素を含む焼結体が開示されている。そして、上記焼結体は、0.5~90 nmの平均厚さを有するTi、Hf、Zr、Mo、Al、Siの窒化物、硼化物およびこれらの固溶体の中の少なくとも1種により、c BNもしくはw B

Nの少なくとも1種を被覆した複合硬質相を焼結することによって得られる。

さらに、特開昭58-61253号公報には、cBNもしくはwBNの少なくとも1種と、AlとAlの酸化物および窒化物の1種または2種とを含有した組成である、切削および耐摩耗工具用高靱性窒化硼素基焼結体が開示されている。

- 5 そして、上記焼結体は、平均層厚が0.1～1μmであるAlもしくはAlとAlの酸化物および窒化物の1種または2種が、上記cBNもしくはwBNの少なくとも1種を包囲した組織を有する。

- 10 上記特開昭58-58247号公報、特開昭58-60678号公報、および特開平5-186844号公報に記載されている高圧相型窒化硼素基焼結体は、cBNもしくはwBNの少なくとも1種の高圧相型窒化硼素粒子を結合材で被覆し焼結している。これにより、焼結体中のcBN粒子同士が凝集することによって未焼結となる領域を減少させ、耐摩耗性と耐欠損性とを向上させるというものである。

- 15 また、特開昭58-61253号公報に記載の焼結体は、cBNもしくはwBNの少なくとも1種を包囲しているAlが、その表面層部において、cBNなどの高圧相型窒化硼素、Alの酸化物および窒化物と相互拡散し、強固に結合することによって、上記焼結体の靱性を改善するというものである。

- 20 従来の高圧相型窒化硼素基焼結体はもちろんのこと、上記の従来提案されている結合材で被覆された高圧相型窒化硼素を用いた高圧相型窒化硼素基焼結体においても、結合相の粒成長が大きな問題となっていた。すなわち、高圧相型窒化硼素粒子が上記結合相中に均質に分散した組織を有する高圧相型窒化硼素基焼結体を作製しても、連続している結合相が焼結中に粒成長することによって粗粒子化を起こし、耐欠損性が低下するという問題があった。

- 25 また、上記特開昭58-58247号公報、特開昭58-60678号公報、特開平5-186844号公報に記載の焼結体では、Al、Ti、Hfなどの元素を含む結合材が、窒化物、硼化物ならびにその固溶体の中から選択される少なくとも1種として、高圧相型窒化硼素粒子を被覆している。そして上記結合材は、熱的および化学的に安定なセラミックとして高圧相型窒化硼素粒子を被覆しているため、焼結時の高温状態で溶融Alを生ずるAlベース結合材と比較し、高圧

相型窒化硼素粒子と遷移金属窒化物等の粒子との間、および、遷移金属窒化物等の粒子同士の間形成される結合力が弱い。このため、近年の高能率化・高速化の要求に伴う切削条件の過酷化に伴い、耐摩耗性と耐欠損性において満足のものではなかった。

- 5 また、上記特開昭 5 8 - 6 1 2 5 3 号公報に記載の焼結体では、焼結後において A 1 の大部分は未反応のまま金属 A 1 として残存しているので、焼入れ鋼や鋳鉄を切削する場合など、容易に切削温度が 1 0 0 0 °C 以上に達する用途では、金属 A 1 が溶融してしまうために実用的ではなかった。

- 10 また、上記提案された焼結体において使用されている w B N 粒子は、c B N 粒子が静的圧縮法によって合成されるのに対し、衝撃圧縮法によって合成される。w B N および c B N とともに高圧相型窒化硼素であり、粒子自体における硬度、化学的安定性、および A 1 ベース結合材との反応性などの諸物性はほぼ同等である。しかし、それぞれその粒子の存在形態において大きく異なる。すなわち、c B N 粒子が主に単結晶からなるのに対して、w B N は数十 n m ~ 数百 n m の粒径を有する 1 次粒子同士が衝撃圧縮時のエネルギーにより焼結された、2 次粒子からなる多結晶粒子である。この w B N の 2 次粒子の粒径は数 μ m 程度に達する。

- 15 そのため、w B N に結合材を被覆しても、w B N の 2 次粒子の表面に位置している w B N の 1 次粒子と、他の c B N 粒子もしくは他の w B N の 2 次粒子の表面に位置している w B N の 1 次粒子との間にのみ、遷移金属窒化物等の粒子を介した強固な結合を形成することになる。その結果、w B N の 2 次粒子の内部では、w B N の 1 次粒子同士が結合材を介さずに結合しており、十分な耐摩耗性と耐欠損性を有しているとは言えなかった。

- 20 本発明は、上記のような課題を解決するためになされてものであり、耐摩耗性および耐欠損性が改良された、フライス工具およびエンドミルなどに代表される
25 切削工具用の高圧相型窒化硼素基高硬度高強度焼結体を提供することを目的とする。

発明の開示

本発明による高圧相型窒化硼素基焼結体は、高圧相型窒化硼素の複数の粒子と、

結合相とを備える。上記粒子の含有率は20.0体積%以上99.7体積%以下である。上記結合相は、上記粒子を包囲する第1の結合相と、それ以外の第2の結合相とを含む。上記第1の結合相は、Ti、TiAl、Zr、Hfの少なくとも1種の窒化物もしくはその固溶体の少なくともいずれかの形態からなる。上記第2の結合相は、上記第1の結合相で包囲された複数の上記粒子の間に粒成長抑制結合相を含む。上記粒成長抑制結合相は、Ti、Zr、Hfの少なくとも1種の硼化物もしくはその固溶体の少なくともいずれかの形態、または、Alの窒化物、硼化物、もしくはその固溶体の少なくともいずれかの形態からなる。

ここで、高圧相型窒化硼素の粒子の含有率が、20.0体積%以上であれば、結合相の厚さが厚くなることを防止でき、これにより、十分な耐欠損性を確保することができる。また、高圧相型窒化硼素の粒子の含有率が99.7体積%以下であれば、結合相を突き破り、部分的に高圧相型窒化硼素の粒子同士が直接的に結合することを防止できる。これによって、十分な耐摩耗性および耐欠損性を得ることができる。また、上記第2の結合相が、上記第1の結合相で包囲された複数の上記粒子の間に粒成長抑制結合相を含んでいるので、上記第1および第2の結合相における粒成長を抑制することができる。これにより、均質かつ微細な結合相を得ることができる。これにより、十分な耐欠損性を確保することができる。また、上記第1の結合相が上記粒子を包囲するように形成されているので、高圧相型窒化硼素の上記粒子同士によりネックグロースが形成されることを防止できる。これにより、十分な耐摩耗性および耐欠損性を得ることができる。

また、上記高圧相型窒化硼素基焼結体は、上記第1の結合相の平均厚さが、5nm以上3000nm以下であることが好ましい。ここで、上記第1の結合相の平均厚さが5nm以上であれば、上記第1の結合相を突き破り、高圧相型窒化硼素の粒子同士が直接結合することを防止できる。これにより、十分な耐欠損性を得ることができる。さらに、上記第1の結合相の平均厚さが3000nm以下であれば、結合相の厚さが厚くなりすぎることによって耐欠損性が低下することを防止できる。

本発明による高圧相型窒化硼素基型焼結体は、高圧相型窒化硼素の複数の粒子と、結合相とを備える。上記粒子の含有率は20.0体積%以上99.7体積%

以下である。上記結合相は、上記粒子を包囲する第1の結合相と、それ以外の第2の結合相とを含む。上記第1の結合相は上記粒子に接触して包囲する第3の結合相と、上記第3の結合相を包囲する第4の結合相とを含む。上記第3の結合相は、Ti、Zr、Hf、Alの少なくとも1種の窒化物、硼化物もしくはその固溶体の少なくともいずれかの形態からなる。上記第4の結合相は、Ti、TiAl、Zr、Hfの少なくとも1種の窒化物、炭化物、酸化物もしくはその固溶体の少なくともいずれかの形態からなる。上記第2の結合相は、上記第1の結合相で包囲された複数の上記粒子の間に粒成長抑制結合相を含む。上記粒成長抑制結合相は、Ti、Zr、Hfの少なくとも1種の硼化物もしくはその固溶体の少なくともいずれかの形態、または、Alの窒化物、硼化物もしくはその固溶体の少なくともいずれかの形態からなる。

ここで、高圧相型窒化硼素の粒子の含有率が、20.0体積%以上であれば、結合相の厚さが厚くなることを防止でき、これにより、十分な耐欠損性を確保することができる。また、高圧相型窒化硼素の粒子の含有率が99.7体積%以下であれば、結合相を突き破り、部分的に高圧相型窒化硼素の粒子同士が直接的に結合することを防止できる。これによって、十分な耐摩耗性および耐欠損性を得ることができる。また、上記第2の結合相が、上記第1の結合相で包囲された複数の上記粒子の間に粒成長抑制結合相を含んでいるので、上記第1および第2の結合相における粒成長を抑制することができる。これにより、均質かつ微細な結合相を得ることができる。これにより、十分な耐欠損性を確保することができる。また、上記第1の結合相が上記粒子に接触して包囲する第3の結合相と、上記第3の結合相を包囲する第4の結合相とを含んでいるので、高圧相型窒化硼素の上記粒子同士によりネックグロースが形成されることを防止できる。これにより、十分な耐摩耗性および耐欠損性を得ることができる。

また、上記高圧相型窒化硼素基焼結体では、上記第3の結合相の平均厚さが、5nm以上500nm以下であることが好ましい。また、上記第4の結合相の平均厚さが、5nm以上3000nm以下であることが好ましい。ここで、上記第3の結合相の平均厚さが5nm以上であれば、結合相を突き破り高圧相型窒化硼素の粒子が直接結合することを防止できる。これによって、十分な耐欠損性を確

保することができる。また、上記第3の結合相の平均厚さが500nm以下であれば、結合相が厚くなることによる耐欠損性の劣化を防止できるとともに、結合相をより微細化でき、十分な耐欠損性を確保することができる。

また、上記高压相型窒化硼素基焼結体では、上記結合相が、Al金属、TiAlN、もしくはAl元素を含有する金属間化合物の少なくとも1種を出発原料として、焼結中に反応生成したAl化合物を含むことが好ましい。ここで、上記結合相がAl金属、TiAlNもしくはAl元素を含有する金属間化合物の少なくとも1種を出発原料としているので、高压相型窒化硼素の粒子と上記結合相に含まれるTiの窒化物などとの間、および、上記結合相に含まれるTiの窒化物など同士の間、強固な結合を形成する反応生成物を形成することができる。これにより、十分な耐摩耗性を得ることができる。

また、Al金属、TiAlNおよびAl元素を含有する金属間化合物は、非常に活性なため、高压相型窒化硼素およびその他の結合材の粉末に吸着されている酸素成分および水分と焼結時に容易に反応し、 Al_2O_3 等を生成する場合がある。上記酸素成分および水分は焼結阻害因子である。そのため、 Al_2O_3 等となることにより、上記高压相型窒化硼素およびその他の結合材の粉末からこれら酸素成分等が除去されることにより、焼結性が向上し、より強固な結合を形成することができる。なお、 Al_2O_3 は熱伝導率が小さいため、その生成は本来好ましくないが、熱伝導率の大きなTi、Zr、Hf、Alの中から選択される少なくとも1種の窒化物、炭化物、硼化物もしくはその固溶体が結合相の主体（50体積%以上）であれば、焼結体の熱伝導率が大幅に低下する事はない。そのため、焼結体の切削性能に大きな影響を及ぼすことはない。

また、上記高压相型窒化硼素基焼結体では、上記Al化合物からなる結合相部分の含有率が、0.1体積%以上30.0体積%未満であることが好ましい。ここで、上記結合相部分の含有率が0.1体積%以上であれば、高压相型窒化硼素の粒子と結合相を構成する成分との間、および、結合相を構成する成分同士の間における結合力を十分確保できると同時に、粒成長抑制結合相を十分に形成することができる。これにより、耐欠損性および耐摩耗性が低下することを防止できる。また、上記結合相部分の含有率が30.0体積%未満であれば、高

圧相型窒化硼素、Ti、TiAl、Zr、Hfの窒化物、炭化物、酸化物もしくはその固溶体と比較して耐摩耗性が劣る上記結合相部分の影響により、高压相型窒化硼素基焼結体の耐摩耗性が低下するといった問題の発生を防止できる。

また、上記高压相型窒化硼素基焼結体は、不可避不純物と、上記Al化合物以外の残部結合相とをさらに備え、上記不可避不純物の含有率は5.0体積%以下であることが好ましい。

また、上記高压相型窒化硼素基焼結体では、長さ6mm、幅3mm、厚さ0.4mm以上0.45mm以下の試験片を用いて、4mmスパンで測定される抗折力が、120kgf/mm²以上であることが好ましい。

また、上記高压相型窒化硼素基焼結体では、高压相型窒化硼素の粒子を少なくとも100個含有している領域で、他の上記粒子と接触している粒子数の割合が0.1%以上20.0%未満であることが好ましい。ここで、他の高压相型窒化硼素の粒子と接触している上記粒子数の割合が0.1%以上20.0%未満である上記焼結体は、特に組織が均質であり、耐摩耗性および耐欠損性に優れる。

また、上記高压相型窒化硼素基焼結体では、フッ硝酸を用いて溶解処理を行なった場合、残留した高压相型窒化硼素の粒子の、少なくとも90%以上が単粒子として存在する。上記溶解処理においては、1辺が3mm以上7mm以下、厚さが0.3mm以上0.5mm以下である四角形状にした上記焼結体を用いる。そして、上記焼結体を密閉容器中で、フッ硝酸を用いて120℃以上150℃以下で3時間以上5時間以下の溶解処理を行なう。上記フッ硝酸は、60.0重量%以上65.0重量%以下の硝酸を2倍希釈したものを40mlと、45.0重量%以上50.0重量%以下のフッ化水素酸10mlとを混合して作成する。ここで、残留した上記粒子の少なくとも90%以上が単粒子として存在する焼結体は、上記高压相型窒化硼素の粒子同士の結合がほとんどなく、高压相型窒化硼素の粒子が上記結合相中に均質に分散している組織を有する。このため、従来の高压相型窒化硼素基焼結体と比較し、耐摩耗性および耐欠損性に優れる。

また、上記高压相型窒化硼素基焼結体では、上記高压相型窒化硼素が立方晶窒化硼素であることが好ましい。また、X線回折図形において、上記結合相において主体と判断できる成分の回折線の中の最強強度線の半価幅が、上記立方晶窒化

硼素の（１１１）回折線の半価幅の１．４倍以上であることが好ましい。ここで、上記Ｘ線回折は、４０ｋｅＶ、２５ｍＡ、Ｃｕ、 $2\theta = 20 \sim 80^\circ$ 、走査速度 ０．１℃／秒という条件を用いる。そして、このような上記高压相型窒化硼素基焼結体は、特に微細で均質な組織を有している。そのため、硬度および強度に優
5 れ、焼入れ鋼や鋳鉄などの高硬度難削材の切削において優れた耐摩耗性と耐欠損性を示す。

また、上記高压相型窒化硼素基焼結体では、上記高压相型窒化硼素の粒子の平均粒径が３μｍ以下であることが好ましい。ここで、このように上記粒子の平均粒径が３μｍ以下であれば、より優れる耐摩耗性と耐欠損性を示す。また、長さ
10 ６ｍｍ、幅３ｍｍ、厚さ０．４ｍｍ以上０．４５ｍｍ以下の試験片を用いて、４ｍｍスパンで測定される抗折力が、１４０ｋｇｆ／ｍｍ^２以上であることが好ましい。ここで、このような上記高压相型窒化硼素基焼結体は、高硬度難削材の切削において特に優れた耐欠損性を示す。

また、上記高压相型窒化硼素基焼結体は、不可避不純物と、Ａｌ化合物からなる結合相部分と、前記Ａｌ化合物以外の残部結合相とをさらに備えることが好ましい。さらに、上記高压相型窒化硼素が立方晶窒化硼素であることが好ましい。
15 また、上記結合相部分がＡｌ、ＴｉＡｌ、Ｔｉ_２ＡｌＮ、Ｔｉ_３Ａｌ、およびＴｉＡｌ_３の少なくとも１種を出発原料として焼結中に反応生成したＡｌ化合物からなり、上記第１の結合相がＴｉもしくはＴｉＡｌの窒化物の少なくとも１種からなり、上記粒子の含有率が４５．０体積％以上７５．０体積％以下であり、上記結合相部分の含有率が１．０体積％以上２０．０体積％以下であり、上記不可
20 避不純物の含有率が３．０体積％以下であり、上記第１の結合相の平均厚さが、５ｎｍ以上５００ｎｍ以下であることが好ましい。

また、上記高压相型窒化硼素基焼結体は、不可避不純物と、Ａｌ化合物からなる結合相部分と、前記Ａｌ化合物以外の残部結合相とをさらに備え、上記高压相
25 型窒化硼素が立方晶窒化硼素であることが好ましい。さらに、上記結合相部分はＡｌ、ＴｉＡｌ、Ｔｉ_２ＡｌＮ、Ｔｉ_３Ａｌ、およびＴｉＡｌ_３の少なくとも１種を出発原料として焼結中に反応生成したＡｌ化合物からなり、上記第３の結合相は、Ｔｉ、Ａｌの少なくとも１種の窒化物、硼化物、およびその固溶体の、少な

くともいずれかの形態からなり、上記第4の結合相は、Ti、TiAl、Zr、Hfの少なくとも1種の窒化部、炭化物、酸化物およびその固溶体の、少なくとも1いずれかの形態からなることが好ましい。さらに、上記立方晶窒化硼素の粒子の含有率は45.0体積%以上75.0体積%以下であり、上記結合相の含有率は1.0体積%以上20.0体積%以下であり、上記不可避不純物の含有率は3.0体積%以下であり、上記第3の結合相の平均厚さは、5nm以上200nm以下であり、上記第4の結合相の平均厚さは、5nm以上500nm以下であることが好ましい。

10 図面の簡単な説明

図1は、本発明の実施例にしたがって作製した高圧相型窒化硼素基焼結体の組織の模式図である。

図2は、本発明の実施例にしたがって作製した高圧相型窒化硼素基焼結体の組織の模式図である。

15 図3は、本発明の実施例にしたがって作製した結合材被覆立方晶窒化硼素粒子の模式図である。

発明を実施するための最良の形態

本発明の高圧相型窒化硼素基焼結体は以下の手順で得ることができる。

20 まず、遊星ミルなどのより混合性および粉碎性に優れる混合・粉碎装置を使用する。そして、混合時の媒質、分散材、処理時間などの混合・粉碎条件を最適化することにより、高圧相型窒化硼素粒子と結合材が均質に分散した混合粉末を得ることができる。

また、予め、化学蒸着法（CVD法）や物理蒸着法（PVD法）、また、無電解めっき法、機械的混合時の圧縮せん断力、摩擦力や衝撃力に誘起されたメカノケミカル的な反応などを利用する方法により、結合材を被覆した高圧相型窒化硼素の粒子を用いてもよい。そして、この結合材で被覆された高圧相型窒化硼素の粒子と結合材とを機械的に混合してもよい。

そして、このような手段により、高圧相型窒化硼素の粒子と、Alベース結合

材と、Ti、TiAl、Zr、Hf、Alの中から選択される少なくとも1種の窒化物、炭化物もしくはその固溶体（以下Tiの窒化物等と記す）の粒子とを理想的な配置状態とする。

そして、焼結工程には、従来のプラズマ焼結装置、ホットプレス装置、超高压
5 焼結装置などを用いる。これにより、高压相型窒化硼素の粒子間でのネックグロ
ースの発生を防止し、上記高压相型窒化硼素の粒子とTiの窒化物等の粒子との
間およびTiの窒化物等の粒子同士の上に強固な結合を形成する反応生成物を選
択的に生成させる。例えば、cBNとTiAlとの反応により、TiNとAlB
2等を生成する。また、TiNとTiAlとの反応により、TiAlN等を生成
10 する。さらに、上記結合相の中に上記高压相型窒化硼素の粒子が均質に分散した
組織を有する、本発明の高压相型窒化硼素基焼結体を得ることができる。また、
結合相中にAlの窒化物、硼化物もしくはその固溶体の少なくともいずれかの形
態、または、Ti、TiAl、Zr、Hfの少なくとも1種の硼化物もしくはそ
の固溶体の少なくともいずれかの形態からなる粒成長抑制結合相を生成させるこ
15 とができる。

以下、本発明の具体的な実施方法を実施例を用いて説明する。

（実施例1）

回転式の混合装置を内包する特殊真空炉を用いて、 10^{-4} Torr、300℃、
2000rpmの条件で、平均粒度が $10\mu\text{m}$ であるcBN粉末とAl金属もし
20 くはAl元素の少なくとも1種を含有する金属間化合物の粉末との乾式混合を行
なった。

この混合粉末を回収した後、上記粉末の表面をEPMA（Electron Probe
Micro Analyser）で観察したところ、cBN粉末および各種結合材に各種金属間
化合物が均質に被覆されていることがわかった。

25 次に、この結合材を被覆したcBN粉末と各種結合材とを、ベルト型超高压装
置によって4GPa、1480℃の条件で、10分間焼結した。比較のため、超
硬合金製ポットと直径10mmのテフロンボールを用いて、250rpm、36
00分、エチルアルコール中で湿式混合を行なった同一組成の出発原料を用いた
cBN基焼結体も作製した。

焼結後、Mo製カプセルを回収した後研削により除去し、この焼結体の組織と組成をX線回折、ICP-AES (Inductive Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometer)、TEM (Transmission Electron Microscope)、およびAES (Auger Electron Spectroscopy) により分析を行なった。本実施例で作製した

5 cBN基焼結体の出発原料として、 Al_2O_3 は添加していないが、焼結過程で焼結材粉末に吸着されている焼結阻害因子である酸素成分や水分と反応し生成したと思われる Al_2O_3 が最大で、重量%で10%生成していた。作製した焼結体の詳細を表1に示す。また、比較のために、 AlB_2 などのセラミック成分からなる結合材を被覆したcBN粉末を用いたcBN基焼結体、および、市販の焼

10 入れ鋼切削用cBN基焼結体についても評価した。

表 1

試料 No.	出発原料		焼 結 体				区 分
	被覆 結合材 の成分	被覆結合材 以外の各種 結合材成分	cBN 粒子の 体積百分率 (%)	Al 化合物の 体積百分率 (%)	第 1 の結合相		粒成長抑制 結合相
					第 3 の結合相 と平均厚さ (nm)	第 4 の結合相 と平均厚さ (nm)	
1	Al	TiN	60	16	AlN, AlB ₂ 65	TiN 350	AlN, AlB ₂ , TiB ₂ 実施例
2	Ti ₃ Al	TiN	60	16	TiN 410	—	AlB ₂ , AlN, TiB ₂ 実施例
3	Ti ₃ Al	TiN	60	24	TiN 390	—	AlB ₂ , AlN, TiB ₂ 実施例
4	Ti ₃ Al	TiN	60	30	TiN 360	—	AlB ₂ , AlN, TiB ₂ 実施例
5	Ti ₃ Al	TiN	15	30	TiN 3800	—	AlB ₂ , AlN, TiB ₂ 比較例
6	Ti ₃ Al	TiN	25	26	TiN 2500	—	AlB ₂ , AlN, TiB ₂ 実施例
7	Ti ₃ Al	TiN	99.5	0.1	TiN 10	—	AlB ₂ , AlN, TiB ₂ 実施例
8	Ti ₃ Al	TiN	99.9	0.01	部分的に cBN 粒子同士が直接結合		比較例
9	Ti ₂ AlN	TiN	60	14	TiN 370	—	AlB ₂ , AlN, TiB ₂ 実施例
10	TiAl	TiN	60	19	TiN, TiAlN 500	—	AlB ₂ , AlN, TiB ₂ 実施例
11	TiAl ₃	TiN	60	15	AlN, AlB ₂ 50	TiN 300	AlB ₂ , AlN, TiB ₂ 実施例
12	Hf ₃ Al	HfN	60	16	HfN 400	—	AlB ₂ , AlN, HfB ₂ 実施例
13	Zr ₃ Al	ZrN	60	16	ZrN 400	—	AlB ₂ , AlN, ZrB ₂ 実施例
14	AlB ₂	TiN	60	15	380	—	— 比較例
15	TiB ₂	TiN	60	—	350	—	— 比較例
16	AlN	TiN	60	18	420	—	— 比較例
17	—	—	60	15	TiN, TiB ₂ , AlN, AlB ₂ が偏析した組織		比較例

図1は、試料No. 2などのように、cBN粒子の周囲に第1の結合相が形成されている焼結体の組織を示している。図1を参照して、cBN粒子1の周囲に第1の結合相2が形成されている。そして、cBN粒子1同士の間の第2の結合相3には、粒成長抑制結合相4が形成されている。なお、第2の結合相3における、粒成長抑制結合相4以外の領域は、 Al_2O_3 などの不可避不純物を含む。

また、図2は、試料No. 1などのように、cBN粒子の周囲に第3および第4の結合相が形成されている状態を示している。図2を参照して、図2に示した本発明の実施例にしたがって作成した焼結体の組織は、基本的には図1に示した焼結体の組織と同じ構造を備えるが、第1の結合相2が、上記第3の結合相5および上記第4の結合相6を含んでいる。具体的には、cBN粒子1の周囲に第3の結合相5が形成され、上記第3の結合相5の周囲に上記第4の結合相6が形成されている。

これらの焼結体から、長さ6mm、幅3mm、厚さ0.4～0.45mmの測定試験片を切出し、4mmスパンの条件で抗折力を測定した。さらに、主面形状が四角形状の切削用焼結体チップ（ISO規格：SNMG120808）を形成し、次の条件で切削テストを行なった。

切削速度：V70m/min、切り込み：1mm、送り：0.2mm/rev、湿式で30分間

この切削テストの結果を表2に示す。

表 2

試料 No.	抗折力 (kgf/mm ²)	1km 切削時の 逃げ面摩耗量 (mm)	欠損に至るま での切削距離 (km)	区 分
1	125	0.065	4.7	実施例
2	130	0.062	4.8	実施例
3	135	0.068	4.6	実施例
4	135	0.078	3.2	実施例
5	70	0.060	1.5	比較例
6	120	0.061	4.0	実施例
7	130	0.088	4.3	実施例
8	85	0.012	1.9	比較例
9	130	0.063	4.6	実施例
10	125	0.064	4.7	実施例
11	130	0.062	4.7	実施例
12	130	0.061	4.2	実施例
13	125	0.066	4.0	実施例
14	115	0.080	2.6	比較例
15	115	0.079	2.7	比較例
16	115	0.088	2.6	比較例
17	110	0.075	3.1	比較例

表 1 および 2 を参照して、試料 No. 5 のように、c B N の含有率が低下すると、結合相の厚さが厚くなるため、耐欠損性が低下する。また、試料 No. 8 に示したように、c B N の含有率が高くなると、結合相を突き破り、部分的に c B N の粒子同士が直接的に結合するため、やはり耐欠損性が低下する。そして、本発明による c B N 基焼結体によって形成された試料は、良好な耐欠損性を示していることがわかる。

また、耐摩耗性についても、本発明による c B N 基焼結体は良好な耐摩耗性を有することがわかる。また、試料 No. 14 ~ 16 に示したような、AlB₂ などのセラミック成分からなる結合材を被覆した c B N 粉末を用いた c B N 基焼結体よりも、本発明による c B N 基焼結体の方が、表 2 を参照して、欠損に至るまでの切削距離などを見ても、優れた切削性能を発揮している。特に、Al、Ti と Al の金属間化合物を被覆した c B N 粉末を用いた本発明による c B N 基焼結体が優れた切削性能を発揮している。

(実施例 2)

超音波振動装置を内包した真空蒸着装置を用いて、下記に示す3種類の結合材被覆cBN粉末を用意した。

試料A：平均粒径が $2\mu\text{m}$ および $4\mu\text{m}$ のcBN粉末に、 10^{-4}Torr 、 300°C 、60分の条件で、 $\text{TiN}_{0.8}$ を被覆し、さらに、 10^{-4}Torr 、 300°C 、5分の条件で、 TiAl_3 の被覆を行なったもの。

試料B：平均粒径が $4\mu\text{m}$ のcBN粉末に、 10^{-4}Torr 、 300°C 、60分の条件で、 $\text{TiN}_{0.8}$ を被覆し、さらに、 10^{-4}Torr 、 300°C 、5分の条件で TiAl_3 の被覆を行なったもの。

試料C：平均粒径が $2\mu\text{m}$ のcBN粉末に、 10^{-4}Torr 、 300°C 、60分の条件で、 $\text{TiN}_{0.8}$ のみを被覆したもの。

上記の被覆処理後の粉末表面をEPMAで観察したところ、結合材がcBN粉末表面を完全に覆い、かつ、均質に被覆していることがわかった。次に、この結合材を被覆した試料AおよびBの結合材被覆cBN粉末を、Mo製カプセルに充填した後、ベルト型超高压装置によって 5.0GPa 、 1400°C の条件で、5分間焼結した。比較のため、以下に示す2種類のcBN基焼結体についても試料を作製した。

比較試料1：超硬合金性ポットと直径 10mm のテフロンボールを用いて、 250rpm 、 3600 分、エチルアルコール中で湿式混合を行なった上記試料Cの結合材被覆cBN粉末と、平均粒度 $0.5\mu\text{m}$ の TiAl_3 粉末とを出発原料とし、上記試料AおよびBを出発原料としたcBN基焼結体と同組成であるcBN基焼結体。

比較試料2：超硬合金性ポットと直径 10mm のテフロンボールを用いて、 250rpm 、 3600 分、エチルアルコール中で湿式混合を行なった平均粒度 $2\mu\text{m}$ のcBN粉末と、平均粒度 $0.5\mu\text{m}$ の TiAl_3 粉末と、平均粒度 $0.5\mu\text{m}$ の $\text{TiN}_{0.8}$ 粉末とを出発原料とし、上記試料AおよびBを出発原料としたcBN基焼結体と同組成のcBN基焼結体。

焼結後、Mo製カプセルを回収した後研削により除去し、この焼結体をX線回折、ICP-AESによって分析し、その組成を調査した。また、FE-AES (Field Emission type Auger Electron Spectroscopy) によって、その面分析

像から c B N 粒子同士の接触率を測定した。また、この焼結体から、長さ 6 mm、幅 3 mm、厚さ 0.5 ～ 0.55 mm の測定試験片を切出し、4 mm スパンの条件で抗折力を測定した。作製した焼結体の詳細を表 3 に示す。

表 3

試料 No.	出発原料		焼 結 体				区 分
	被覆 結合材 の成分	被覆結合材 以外の各種 結合材成分	cBN 粒子の 平均粒度 (μ m) と 体積百分率 (%)	第 1 の結合相		粒成長抑制 結合相	
				第 3 の結合相 と平均厚さ (nm)	第 4 の結合相 と平均厚さ (nm)		
1	TiN _{0.8}	—	2	TiB ₂ , AlN 160	TiN 400	AlN, AlB ₂ , TiB ₂	実施例
	TiAl ₃	—	40				
2	TiN _{0.8}	—	2	TiB ₂ , AlN 170	TiN 150	AlB ₂ , AlN, TiB ₂	実施例
	TiAl ₃	—	50				
3	TiN _{0.8}	—	2	TiB ₂ , AlN 10	TiN 25	AlB ₂ , AlN, TiB ₂	実施例
	TiAl ₃	—	70				
4	TiN _{0.8}	—	2	TiB ₂ , AlN 5	TiN 10	AlB ₂ , AlN, TiB ₂	実施例
	TiAl ₃	—	80				
5	TiN _{0.8}	—	4	TiB ₂ , AlN 10	TiN 30	AlB ₂ , AlN, TiB ₂	実施例
	TiAl ₃	—	70				
6	TiN _{0.8}	TiAl ₃	2	TiB ₂ 170	TiN 150	AlB ₂ , AlN, TiB ₂	比較例
			50				
7	—	TiN _{0.8} , TiAl ₃	2	緻密化せず、焼結不可能			比較例
			70				
8	—	—	4	TiN, TiB ₂ , AlN, AlB ₂ が偏析した組織			比較例
			68				

さらに、主面形状が四角形の切削用焼結体チップ（ISO規格：SNMG120808）を形成し、以下のような条件で切削テストを行なった。

被削材：外周6箇所V字状の溝を有する硬度HRC59のSGR420H材の浸炭焼入れ材の丸棒

- 5 切削速度：V170m/min、切込み料：0.2mm、送り量：0.1mm/rev.、湿式

比較のため、市販されている焼入れ鋼断続切削用cBN基焼結体についても、同様の評価を行なった。切削テストの結果を表4に示す。

表4

試料 No.	TiN(220)回折線の 半価幅/cBN(111) 回折線の半価幅	cBNの接触率 (%)	抗折力 (kgf/mm ²)	衝撃回数50000回 時の逃げ面摩耗量 (mm)	区 分
1	1.4	0.2	135	47000回で欠損	実施例
2	1.4	3	145	0.134	実施例
3	1.5	16	150	0.135	実施例
4	1.4	19	135	49000回で欠損	実施例
5	1.4	16	135	40000回で欠損	実施例
6	1.3	23	130	39000回で欠損	比較例
7	—	—	—	—	比較例
8	1.1	70	115	27000回で欠損	比較例

- 10 試料No. 8は市販されている焼入れ鋼断続切削用cBN基焼結体である。試料No. 6、7は比較用cBN基焼結体であり、試料No. 6は比較試料1のcBN基焼結体、試料No. 7は比較試料2のcBN基焼結体である。表4を参照して、本発明によるcBN基焼結体は優れた抗折力を示している。また、この実施例2における本発明のcBN基焼結体は、実施例1で示した本発明のcBN基
- 15 焼結体よりも優れた抗折力を示している。

- また、試料No. 6のcBN基焼結体は、試料No. 2と同じ組成であるが、試料No. 2のcBN粒子の接触率が3%であるのに対し、試料No. 6のcBN粒子の接触率は23%である。これは、cBN粉末と結合材粉末の混合方法が異なることにより、試料No. 6の組織の方が若干不均一であったことによる。
- 20 そして、表4からわかるように、cBN粒子の接触率が0.1%以上20%未満である本発明のcBN基焼結体は、特に組織が均質であり、耐欠損性に優れている。また、X線回折図形において、結合相(TiN)がcBNと比較して大きな

半価幅を示す試料No. 1～5は、特に結合相が微細であり、耐欠損性に優れる。

(実施例3)

平均粒度が $1\mu\text{m}$ であるcBN粉末、2次粒子の平均粒度が $2\mu\text{m}$ であるwBN粉末、平均粒度が $5\mu\text{m}$ の Ti_3Al 粉末、平均粒度が $3\mu\text{m}$ である $\text{TiN}_{0.7}$ 粉末の混合粉末を体積%で45:10:20:25の割合で配合し、超硬合金製のポットと直径10mmの超硬ボールを用いた遊星ミル装置により、250rpm、60～300分間、エチルアルコールとポリエチレングリコールの混合溶液中で、湿式混合・粉砕を行なった。

この混合・粉砕粉末を回収した後、SEM (Scanning Electron Microscope) 観察を行なったところ、処理時間が300分のものでは、この混合・粉砕粉末の平均粒度は約 $0.5\mu\text{m}$ 以下であり、混合・粉砕前は2次粒子を形成していたwBN粒子のほとんどが1次粒子として存在していることがわかった。

次に、この混合粉末をベルト型超高压装置によって4GPa、 1480°C の条件で、10分間焼結した。比較のため、超硬合金製ポットと直径10mmの超硬ボールを用いた従来のボールミル装置により、250rpm、3600分、エチルアルコールとポリエチレングリコールの混合溶液中で混合を行なった同組成の出発原料を用いた高圧相型窒化硼素基焼結体についても試料を作製した。そして、焼結後、Mo製カプセルを回収した後研削によりカプセルを除去し、この焼結体をX線回折、TEM、およびAESにより分析を行ない、この焼結体の組成と組織を分析した。

次に、この焼結体を1辺が5mmで厚さが 0.4mm である四角形状にし、テフロン製の密閉容器中で、比重1.38、重量%で61%の硝酸を2倍希釈したもの40mlと、比重1.147、重量%で47%のフッ化水素酸10mlとを混合したフッ硝酸により、 140°C で3時間保持することにより、結合材成分の溶解処理を行なった。その後、蒸留水による超音波洗浄などを繰返し、cBNおよびwBNを回収した。そして、TEMにより単粒子として存在しているcBNおよびwBNの割合を求めた。作製した焼結体の詳細を表5に示す。

表 5

混合・ 粉碎方法	出発原料	焼 結 体					溶解処理後 の単粒子の 割合 (%)
		観察される代表的な組織				粒成長抑制 結合相	
		第 1 の結合相		第 4 の結合相 と平均厚さ (nm)			
		第 3 の結合相 と平均厚さ (nm)					
遊星ミル 60 分	～4	TiN, TiB ₂ , AlN, AlB ₂ が偏析した組織				68	
遊星ミル 120 分	～1.2	1	TiN, TiB ₂ , AlN, AlB ₂ が偏析した組織				85
		2	TiN 90	—	TiB ₂		
		3	AlB ₂ 20	TiN 90	—		
遊星ミル 300 分	～0.5	1	TiN 50	—	AlN, TiB ₂	91	
		2	AlN 40	—	TiB ₂ , AlB ₂		
		3	AlN 10	TiN 50	TiB ₂ , AlB ₂ , AlN		
		4	AlB ₂ 7	TiN 30	TiB ₂ , AlB ₂ , AlN		
		5	TiB ₂ 15	TiN 20	TiB ₂ , AlB ₂ , AlN		
従来のボールミル 180 分	～2	TiN, TiB ₂ , AlN, AlB ₂ が偏析した組織で一部で未焼結				40	
従来のボールミル 2400 分	～0.8	TiN, TiB ₂ , AlN, AlB ₂ が偏析した組織				65	

この焼結体から、長さ6 mm、幅3 mm、厚さ0.4～0.45 mmの作製試験片を切出し、4 mmスパンの条件で抗折力を測定した。また、破壊靱性についても測定を行なった。さらに、主面形状が四角形の切削用焼結体チップ（ISO規格：SNMG120808）を形成し、次の条件で切削テストを行なった。

5 被削材：硬度HRC60のSKH51材の丸棒

切削速度：V70 m/min、切り込み量：1 mm、送り量：0.2 mm/rev、湿式において30分間

これらの試験の結果を表6に示す。

表6

混合・粉砕方法	破壊靱性値 ($\text{Mpa} \cdot \text{m}^{3/2}$)	抗折力 (kgf/mm^2)	逃げ面摩耗量 (mm)
遊星ミル 60分	5.8	100	0.140
遊星ミル 120分	6.7	115	0.124
遊星ミル 180分	7.8	125	0.106
従来のボール ミル180分	9.8	60	19分で欠損 欠損時の逃げ面摩耗量:0.25
従来のボール ミル2400分	5.9	110	0.133
市販の焼入れ鋼 切削用cBN焼結体	5.8	105	0.141

10

高圧相型窒化硼素基焼結体の耐欠損性に対する評価方法として、破壊靱性値での評価を試みたが、現実の切削評価と対応せず、特に、未焼結部がある焼結体では亀裂が伝播しにくく、逆に破壊靱性値が高くなるのに対し、本発明の焼結体においては抗折力と切削性の間に相関関係が成り立つことが明らかとなった。

15 (実施例4)

以下の工程により、結合材を複合被覆したcBN粉末を作製した。

工程1：RFスパッタリングPVD装置を用いて、平均粒度が $10 \mu\text{m}$ であるcBN粉末にTiAlを被覆した。この際、炉内の真空炉を 10^{-4}Torr とした後、Arガスを導入して、 10^{-2}Torr の雰囲気保持した。そして、200℃まで粉末容器を加熱しながら、電力5KW、周波数15MHz、5時間とい

20

う条件で被覆した。

工程 2 : 次に、この結合材被覆 c B N 粉末と、平均粒径が $0.1 \mu\text{m}$ の A l N、
T i B₂、H f B₂、W C、Z r O₂ のいずれかの粒成長抑制結合材粉末を体積%
5 で 9 2 : 8 から 8 8 : 1 2 の割合で配合し、上記実施例 1 と同様の回転式の混合
装置を内包する特殊真空炉装置を用いて乾式混合を行なった。この際の条件とし
ては、炉内の真空度を 10^{-4} T o r r とした後、N₂ ガスを 2 0 0 c c / m i n
の割合で炉内に導入しながら、 10^{-2} T o r r の雰囲気保持した。そして、2
0 0 °C まで炉内を加熱しながら、2 0 0 0 r p m の条件で混合した。

この混合粉末を回収後、S E M、T E M、F E - A E S および X 線回折分析に
10 より分析したところ、c B N 粉末に立方晶型の T i A l N が均質に被覆され、さ
らに、T i A l N 層の表面に A l N などの粒子がめり込んでいた。この結合材被
覆 c B N 粒子の断面模式図を図 3 に示す。図 3 を参照して、c B N 粒子 1 の周囲
に T i A l N 層 7 が形成されている。T i A l N 層 7 の表面には、A l N 等の粒
子 8 がめり込んでいる。

15 次に、この結合材被覆 c B N 粉末を出発原料とし、上記実施例 1 と同様に c B
N 基焼結体を作製し、組成および組織を分析した。

また、比較用の試料として、

比較用試料 1 : 工程 1 の結合材被覆 c B N 粉末に窒化処理のみを施した T i A
l N (六方晶型) 被覆 c B N 粉末を用いた c B N 基焼結体

20 比較用試料 2 : 平均粒径 $2 \mu\text{m}$ の c B N、T i N、T i A l を出発原料として、
超硬合金製ポットと直径 1 0 m m のテフロンボールを用いて、2 5 0 r p m、3
6 0 0 分、エチルアルコール中という条件で、湿式混合を行なった、同組成の c
B N 基焼結体という 2 つの試料についても評価した。これら作製した焼結体の詳
細データを表 7 に示す。

表 7

試料 No.	出発原料		焼 結 体				区 分		
	被覆 結合材 の成分	被覆結合材 以外の各種 結合材成分	cBN 粒子の 体積百分率 (%)	Al 化合物の 体積百分率 (%)	cBN 接触率 (%)	第 1 の結合相 と平均厚さ (nm)		粒成長抑制結合相と 体積百分率 (%)	
1	TiAlN	—	58	12	15	TiN, TiAlN(六方晶) 490	AlN, AlB ₂ , TiB ₂ 26	実施例	
2	TiAlN	—	57	12	15	TiN, TiAlN(六方晶) 490	AlN, AlB ₂ , TiB ₂ 22	実施例	
3	TiAlN	—	57	13	15	TiN, TiAlN(六方晶) 490	TiB ₂ , AlB ₂ , AlN 19	実施例	
4	TiAlN	—	56	12	16	TiN, TiAlN(六方晶) 490	HfB ₂ , AlB ₂ , AlN, TiB ₂ 18	実施例	
5	TiAlN	—	60	13	15	TiN, TiAlN(六方晶) 490	AlB ₂ , AlN, TiB ₂ 13	実施例	
6	TiAlN	—	58	13	16	TiN, TiAlN(六方晶) 490	WC, AlB ₂ , AlN, TiB ₂ 18	比較例	
7	TiAlN	—	58	13	15	TiN, TiAlN(六方晶) 490	ZrO ₂ , AlB ₂ , AlN, TiB ₂ 21	比較例	
8	—	TiN, TiAl	58	13	63	TiN, TiAlN(六方晶), AlN, AlB ₂ , TiB ₂ が偏析 した組織			比較例

出発原料としては添加していないが、試料No. 1～7の焼結体からは、1.5～2.0体積%の Al_2O_3 、1.5～2.0体積%のW、0.05～0.1体積%のCo、0.05～0.1体積%のNi、0.02～0.04体積%のCからなる不可避不純物が検出された。また、試料No. 8の焼結体からは、6.0体積%の Al_2O_3 、4.0体積%のW、1.0体積%のCo、0.15体積%のNi、0.07体積%のCからなる不可避不純物が検出された。

Al_2O_3 は、焼結過程で出発原料に吸着していた酸素成分や水分とAl成分とが反応して生成したものと推定される。W等のその他の成分は、出発原料調整時に、混合容器と出発原料との擦過により混入したものと推定される。

- 10 ここで、試料No. 1および2は、AlNを粒成長抑制結合相とした工程2による結合材被覆cBN粒子を用いた本発明のcBN基焼結体である。試料No. 3は、 TiB_2 を粒成長抑制結合相とした工程2の結合材被覆cBN粒子を用いた本発明のcBN基焼結体である。試料No. 4は、 HfB_2 を粒成長抑制結合相とした工程2の結合材被覆cBN粒子を用いた本発明のcBN基焼結体である。
- 15 試料No. 5は、工程1の結合材被覆cBN粒子に窒化处理のみを施したTiAlN被覆cBN粒子を用いた、本発明のcBN基焼結体である。試料No. 6は、WCを粒成長抑制結合相とした工程2の結合材被覆cBN粒子を用いた比較用のcBN基焼結体である。試料No. 7は ZrO_2 を粒成長抑制結合相とした工程2の結合材被覆cBN粒子を用いた比較用のcBN基焼結体である。そして、試
- 20 料No. 8は、比較用試料2によるcBN基焼結体である。

さらに、実施例1と同様に、抗折力および切削性能を評価した。その評価結果を表8に示す。

表 8

No.	抗折力 (kgf/mm ²)	1km 切削時の 逃げ面摩耗量 (mm)	欠損に至るま での切削距離 (km)	区 分
1	138	0.073	5.2	実施例
2	138	0.061	5.5	実施例
3	133	0.061	5.4	実施例
4	136	0.060	5.4	実施例
5	128	0.063	4.8	実施例
6	115	0.080	3.3	比較例
7	111	0.082	3.2	比較例
8	110	0.076	3.0	比較例

表 7 を参照して、試料 No. 1 ～ 7 においては、TiAlN が焼結時に一部が分解・溶融し、cBN と反応して、TiN、AlB₂、AlN、TiB₂ を生成させている。これにより、表 7 に示すような組成を有する cBN 基焼結体を得ることができたものと推定される。

また、試料 No. 1 ～ 5 の評価結果からわかるように、粒成長抑制結合相の含有率が増えるのに従い、cBN 基焼結体の強度（抗折力）が向上している（表 8 参照）。これは、粒成長抑制結合相の働きにより、微細な組織を有する結合相が得られたことによるものと考えられる。また、本実施例では、粒成長抑制結合相の含有率が体積 % で 25 % 以下である試料は、耐摩耗性に優れる Ti および TiAl の窒化物からなる結合相の割合を一定以上に維持できるために、より優れた耐摩耗性を示している。

試料 No. 6 および 7 においては、その粒成長抑制結合相において WC、ZrO₂ などが形成されている。これら WC、ZrO₂ などは、この実施例における cBN 基焼結体の残部結合相との親和性が本発明による粒成長抑制結合相の組成と比較して低いために、試料 No. 8 の cBN 基焼結体と比較して均質な組織を有しているにもかかわらず、耐摩耗性の向上が見られない。

なお、今回開示された実施例はすべての点で例示であって制限的なものではないと考えられるべきである。本発明の範囲は上記した説明ではなくて請求の範囲によって示され、請求の範囲と均等の意味および範囲内でのすべての変更が含まれることが意図される。

以上のように、本発明によれば、耐摩耗性および耐欠損性が改善された、フライス工具およびエンドミルなどに代表される切削工具用の高圧相型窒化硼素基高硬度高強度焼結体を提供することができた。

5 産業上の利用可能性

以上のように、本発明にかかる高圧相型窒化硼素基焼結体は、フライス工およびエンドミル等に代表される切削工具の構成材として、また、摺動部に設れる耐摩部品の構成材として、さらに、防御壁に用いられる耐衝撃部品など成材として有用であり、特に優れた耐摩耗性および耐欠損性が要求される切具の構成材として用いるのに適している。

10

請求の範囲

1. 高圧相型窒化硼素の複数の粒子（１）と、結合相（２、３）とを備え、
前記粒子（１）の含有率は２０．０体積％以上９９．７体積％以下であり、
5 前記結合相（２、３）は、前記粒子を包囲する第１の結合相（２）と、それ以外の第２の結合相（３）とを含み、
前記第１の結合相（２）は、Ｔｉ、ＴｉＡｌ、Ｚｒ、Ｈｆの少なくとも１種の窒化物もしくはその固溶体の少なくともいずれかの形態からなり、
前記第２の結合相（３）は、前記第１の結合相（２）で包囲された複数の前記
10 粒子（１）の間に粒成長抑制結合相（４）を含み、
前記粒成長抑制結合相（４）は、Ｔｉ、Ｚｒ、Ｈｆの少なくとも１種の硼化物もしくはその固溶体の少なくともいずれかの形態、または、Ａｌの窒化物、硼化物もしくはその固溶体の少なくともいずれかの形態からなる、高圧相型窒化硼素基焼結体。
- 15 2. 前記第１の結合相（２）の平均厚さは、５ｎｍ以上３０００ｎｍ以下である、請求の範囲第１項に記載の高圧相型窒化硼素基焼結体。
3. 前記結合相（２、３）は、Ａｌ金属、ＴｉＡｌＮ、もしくはＡｌ元素を含有する金属間化合物の少なくとも１種を出発原料として焼結中に反応生成したＡ
1 化合物を含む、請求の範囲第１項に記載の高圧相型窒化硼素基焼結体。
- 20 4. 前記Ａ１化合物からなる結合相部分の含有率は、０．１体積％以上３０．０体積％未満である、請求の範囲第３項に記載の高圧相型窒化硼素基焼結体。
5. 不可避不純物と、前記Ａ１化合物以外の残部結合相とをさらに備え、前記不可避不純物の含有率は５．０体積％以下である、請求の範囲第４項に記載の高圧相型窒化硼素基焼結体。
- 25 6. 長さ６ｍｍ、幅３ｍｍ、厚さ０．４ｍｍ以上０．４５ｍｍ以下の試験片を用いて、４ｍｍスパンで測定される抗折力が、１２０ｋｇｆ／ｍｍ²以上である、請求の範囲第１項に記載の高圧相型窒化硼素基焼結体。
7. 高圧相型窒化硼素の前記粒子（１）を少なくとも１００個含有している領域で、他の前記粒子（１）と接触している粒子数の割合が、０．１％以上２０．

0%未満である、請求の範囲第1項に記載の高圧相型窒化硼素基焼結体。

8. 1辺が3mm以上7mm以下で、厚さが0.3mm以上0.5mm以下である四角形状にした焼結体を、密閉容器中で、60.0重量%以上65.0重量%以下の硝酸を2倍希釈したもの40mlと、45.0重量%以上50.0重量%以下のフッ化水素酸10mlとを混合したフッ硝酸を用いて、120℃以上150℃以下で3時間以上5時間以下の溶解処理を行なった場合、残留した前記粒子(1)の、少なくとも90%以上が単粒子として存在することを特徴とする、請求の範囲第1項に記載の高圧相型窒化硼素基焼結体。

9. 前記高圧相型窒化硼素が立方晶窒化硼素であって、X線回折図形において、前記結合相(2、3)における主体と判断できる成分の回折線の中の最強強度線の半価幅が、前記立方晶窒化硼素の(111)回折線の半価幅の1.4倍以上である、請求の範囲第1項に記載の高圧相型窒化硼素基焼結体。

10. 前記粒子(1)の平均粒径が3μm以下であり、長さ6mm、幅3mm、厚さ0.4mm以上0.45mm以下の試験片を用いて、4mmスパンで測定される抗折力が、140kgf/mm²以上である、請求の範囲第1項に記載の高圧相型窒化硼素基焼結体。

11. 不可避不純物と、Al、TiAl、Ti₂AlN、Ti₃AlおよびTiAl₃の少なくとも1種を出発原料として焼結中に反応生成したAl化合物からなる結合相部分と、前記Al化合物以外の残部結合相とをさらに備え、

20 前記高圧相型窒化硼素が立方晶窒化硼素であって、

前記第1の結合相(2)はTiもしくはTiAlの窒化物の少なくとも1種からなり、

前記粒子(1)の含有率は45.0体積%以上75.0体積%以下であり、

25 前記Al化合物からなる結合相部分の含有率は1.0体積%以上20.0体積%以下であり、

前記不可避不純物の含有率は3.0体積%以下であり、

前記第1の結合相(2)の平均厚さは5nm以上500nm以下である、請求の範囲第1項に記載の高圧相型窒化硼素基焼結体。

12. 高圧相型窒化硼素の複数の粒子(1)と、結合相(2、3)とを備え、

前記粒子（１）の含有率が２０．０体積％以上９９．７体積％以下であり、
前記結合相（２、３）は、前記粒子（１）を包囲する第１の結合相（２）と、
それ以外の第２の結合相（３）とを含み、

前記第１の結合相（２）は、前記粒子に接触して包囲する第３の結合相（５）
と、前記第３の結合相を包囲する第４の結合相（６）とを含み、

前記第３の結合相（５）は、Ｔｉ、Ｚｒ、Ｈｆ、Ａｌの少なくとも１種の窒化物、
硼化物もしくはその固溶体の少なくともいずれかの形態からなり、

前記第４の結合相（６）は、Ｔｉ、ＴｉＡｌ、Ｚｒ、Ｈｆの少なくとも１種の
窒化物、炭化物、酸化物もしくはその固溶体の少なくともいずれかの形態からなり、

前記第２の結合相（３）は、前記第１の結合相で包囲された複数の前記粒子の
間に粒成長抑制結合相（４）を含み、

前記粒成長抑制結合相（４）は、Ｔｉ、Ｚｒ、Ｈｆの少なくとも１種の硼化物
もしくはその固溶体の少なくともいずれかの形態、または、Ａｌの窒化物、硼化
物もしくはその固溶体の少なくともいずれかの形態からなる、高圧相型窒化硼素
基焼結体。

１３． 前記第３の結合相（５）の平均厚さは、５ｎｍ以上５００ｎｍ以下であ
り、前記第４の結合相（６）の平均厚さは、５ｎｍ以上３０００ｎｍ以下である、
請求の範囲第１２項に記載の高圧相型窒化硼素基焼結体。

１４． 前記結合相（２、３）は、Ａｌ金属、ＴｉＡｌＮ、もしくはＡｌ元素を
含有する金属間化合物の少なくとも１種を出発原料として焼結中に反応生成した
Ａｌ化合物を含む、請求の範囲第１２項に記載の高圧相型窒化硼素基焼結体。

１５． 前記Ａｌ化合物からなる結合相部分の含有率は、０．１体積％以上３０．
０体積％未満である、請求の範囲第１４項に記載の高圧相型窒化硼素基焼結体。

１６． 不可避不純物と、前記Ａｌ化合物以外の残部結合相とをさらに備え、前
記不可避不純物の含有率は５．０体積％以下である、請求の範囲第１５項に記載
の高圧相型窒化硼素基焼結体。

１７． 長さ６ｍｍ、幅３ｍｍ、厚さ０．４ｍｍ以上０．４５ｍｍ以下の試験片
を用いて、４ｍｍスパンで測定される抗折力が、１２０ｋｇｆ／ｍｍ^２以上であ
る、請求の範囲第１２項に記載の高圧相型窒化硼素基焼結体。

18. 高圧相型窒化硼素の前記粒子(1)を少なくとも100個含有している領域で、他の前記粒子(1)と接触している粒子数の割合が、0.1%以上20.0%未満である、請求の範囲第12項に記載の高圧相型窒化硼素基焼結体。

19. 1辺が3mm以上7mm以下で、厚さが0.3mm以上0.5mm以下である四角形状にした焼結体を、密閉容器中で、60.0重量%以上65.0重量%以下の硝酸を2倍希釈したもの40mlと、45.0重量%以上50.0重量%以下のフッ化水素酸10mlとを混合したフッ硝酸を用いて、120℃以上150℃以下で3時間以上5時間以下の溶解処理を行なった場合、残留した前記粒子(1)の、少なくとも90%以上が単粒子として存在することを特徴とする、請求の範囲第12項に記載の高圧相型窒化硼素基焼結体。

20. 前記高圧相型窒化硼素が立方晶窒化硼素であって、X線回折図形において、前記結合相(2、3)における主体と判断できる成分の回折線の中の最強強度線の半価幅が、前記立方晶窒化硼素の(111)回折線の半価幅の1.4倍以上である、請求の範囲第12項に記載の高圧相型窒化硼素基焼結体。

21. 前記粒子(1)の平均粒径が3μm以下であり、長さ6mm、幅3mm、厚さ0.4mm以上0.45mm以下の試験片を用いて、4mmスパンで測定される抗折力が、140kgf/mm²以上である、請求の範囲第12項に記載の高圧相型窒化硼素基焼結体。

22. 不可避不純物と、Al、TiAl、Ti₂AlN、Ti₃AlおよびTiAl₃の少なくとも1種を出発原料として焼結中に反応生成したAl化合物からなる結合相部分と、前記Al化合物以外の残部結合相とをさらに備え、

前記高圧相型窒化硼素が立方晶窒化硼素であって、

前記第3の結合相(5)は、Ti、Alの少なくとも1種の窒化物、硼化物もしくはその固溶体の少なくともいずれかの形態からなり、

25 前記第4の結合相(6)は、Ti、TiAl、Zr、Hfの少なくとも1種の窒化物、炭化物、酸化物もしくはその固溶体の少なくとも1いずれかの形態からなり、

前記粒子(1)の含有率は45.0体積%以上75.0体積%以下であり、

前記Al化合物からなる結合相部分の含有率は1.0体積%以上20.0体

積%以下であり、

前記不可避不純物の含有率は3.0体積%以下であり、

前記第3の結合相(5)の平均厚さは5nm以上200nm以下であり、

前記第4の結合相(6)の平均厚さは5nm以上500nm以下である、請求

5 の範囲第12項に記載の高圧相型窒化硼素基焼結体。

FIG.1

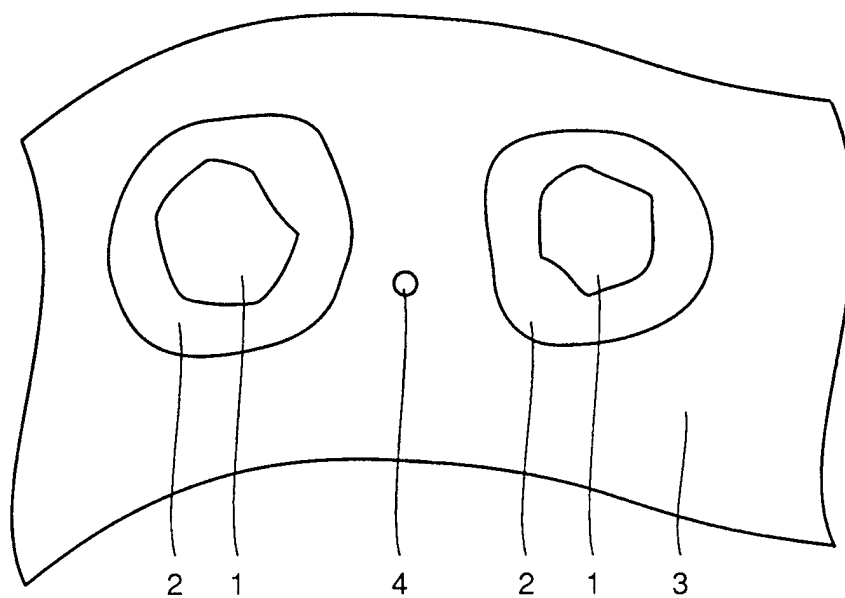


FIG.2

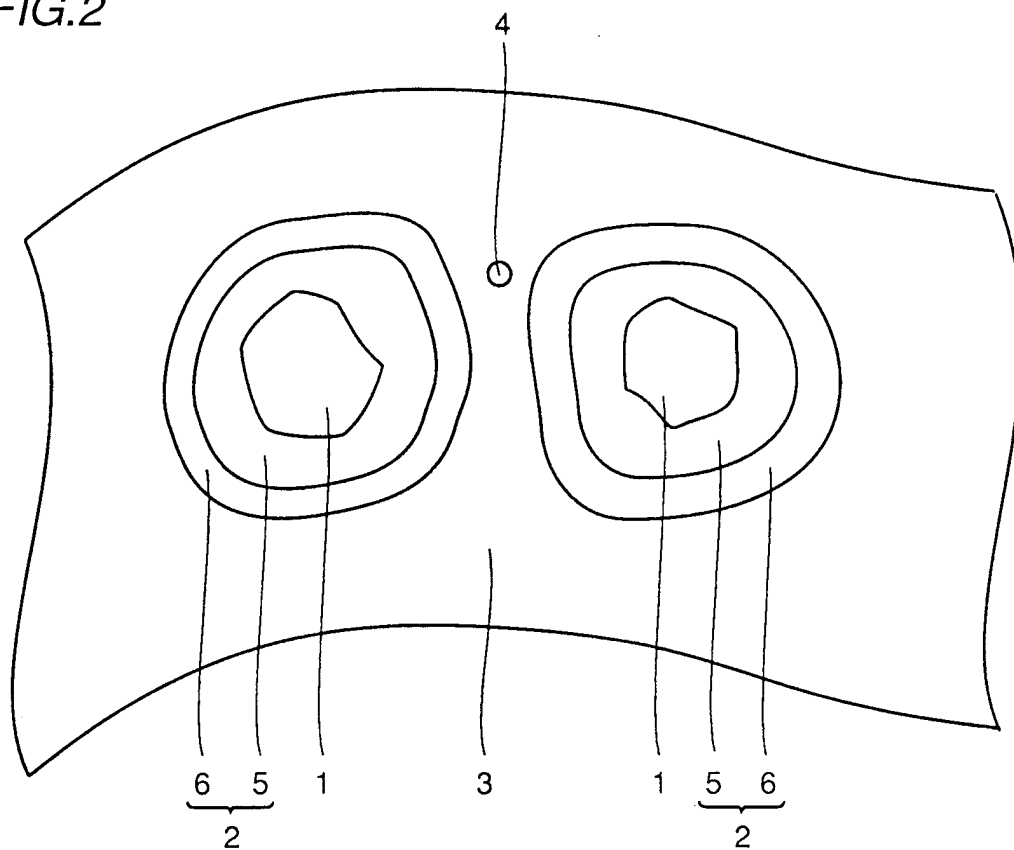
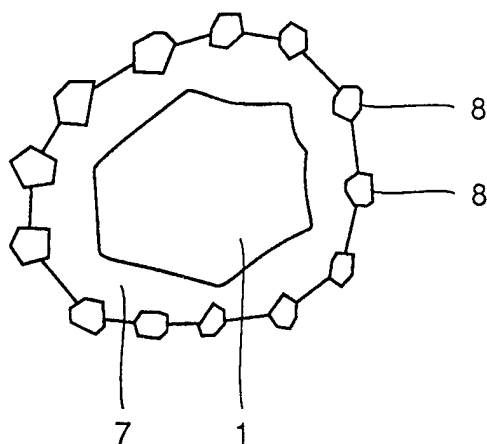


FIG.3



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP97/04410

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁶ C04B35/5831

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 C04B35/5831

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

Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-1998

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-1997 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-1998

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAS ONLINE, "BORON-NITRIDE", "CUBIC", "BINDER", "COAT", "LAYER"
in the Abstract

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 8-81271, A (Hitachi Tool K.K.), March 26, 1996 (26. 03. 96) (Family: none)	1, 7, 8
A	JP, 5-310474, A (Toshiba Tungaloy Co., Ltd.), November 22, 1993 (22. 11. 93) (Family: none)	1-22
A	JP, 5-186272, A (Toshiba Tungaloy Co., Ltd.), July 27, 1993 (27. 07. 93) (Family: none)	1-22
A	JP, 4-367566, A (Toshiba Tungaloy Co., Ltd.), December 18, 1992 (18. 12. 92) (Family: none)	1-22
A	JP, 58-60678, A (Mitsubishi Kinzoku K.K.), April 11, 1983 (11. 04. 83) (Family: none)	1-22
A	JP, 58-58247, A (Mitsubishi Kinzoku K.K.), April 6, 1983 (06. 04. 83) (Family: none)	1-22



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

February 24, 1998 (24. 02. 98)

Date of mailing of the international search report

March 10, 1998 (10. 03. 98)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁶ C04B 35/5831

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁶ C04B 35/5831

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 1926-1996、日本国公開実用新案公報 1971-1997、
日本国登録実用新案公報 1994-1998、日本国実用新案登録公報 1996-1998

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)

CAS ONLINE, アブストラクト中の "BORON-NITRIDE", "CUBIC", "BINDER", "COAT", "LAYER"

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, 8-81271, A (日立ツール株式会社), 26, 3月, 1996 (26.03.96), (ファミリーなし)	1, 7, 8
A	J P, 5-310474, A (東芝タンガロイ株式会社), 22, 11月, 1993 (22.11.93), (ファミリーなし)	1-22
A	J P, 5-186272, A (東芝タンガロイ株式会社), 27, 7月, 1993 (27.07.93), (ファミリーなし)	1-22

☒ C欄の続きにも文献が列举されている。☐ 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

24.02.98

国際調査報告の発送日

10.03.98

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

後谷 陽一 印

4 G

9537

電話番号 03-3581-1101 内線 3417

C (続き) . 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
A	J P, 4-367566, A (東芝タンガロイ株式会社), 18, 12月, 1992 (18. 12. 92), (ファミリーなし)	1-22
A	J P, 58-60678, A (三菱金属株式会社), 11, 4月, 1983 (11. 04. 83), (ファミリーなし)	1-22
A	J P, 58-58247, A (三菱金属株式会社), 6, 4月, 1983 (06. 04. 83), (ファミリーなし)	1-22