

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2014年1月3日(03.01.2014)



(10) 国際公開番号
WO 2014/002743 A1

- (51) 国際特許分類:
C04B 35/10 (2006.01) C04B 35/56 (2006.01)
B23B 27/14 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/065952
- (22) 国際出願日: 2013年6月10日(10.06.2013)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2012-145676 2012年6月28日(28.06.2012) JP
- (71) 出願人: 日本特殊陶業株式会社 (NGK SPARK PLUG CO., LTD.) [JP/JP]; 〒4678525 愛知県名古屋市瑞穂区高辻町14番18号 Aichi (JP).
- (72) 発明者: 茂木 淳(MOTEKI, Jun); 〒4678525 愛知県名古屋市瑞穂区高辻町14番18号 日本特殊陶業株式会社内 Aichi (JP). 勝 祐介(KATSU, Yusuke); 〒4678525 愛知県名古屋市瑞穂区高辻町14番18号 日本特殊陶業株式会社内 Aichi (JP). 光岡 健(MITSUOKA, Takeshi); 〒4678525 愛知県名古屋市瑞穂区高辻町14番18号 日本特殊陶業株式会社内 Aichi (JP).
- (74) 代理人: 名古屋国際特許業務法人 (NAGOYA INTERNATIONAL PATENT FIRM); 〒4600003 愛知県名古屋市中区錦一丁目20番19号 名神ビル Aichi (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) Title: SINTERED CERAMIC BODY

(54) 発明の名称: セラミックス焼結体

[図1A-1B]

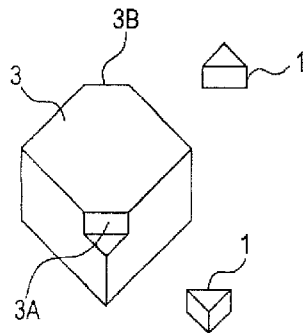


FIG.1A

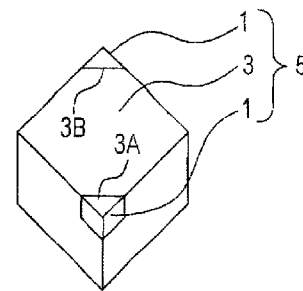


FIG.1B

(57) Abstract: A sintered ceramic body comprises tungsten carbide, zirconia and alumina, wherein the content of tungsten carbide is 20 to 50 vol%, the content of zirconia is 5 to 25 vol%, the crystal phase of zirconia is composed of a tetragonal crystal or a mixed crystal of a tetragonal crystal and a monoclinic crystal, substantially no Ti compound is contained, and each of the average particle diameters of tungsten carbide, zirconia and alumina is 1 μm or less.

(57) 要約: セラミックス焼結体は、炭化タングステン、ジルコニア、及びアルミナを含み、炭化タングステンの含有量が20~50vol%であり、ジルコニアの含有量が5~25vol%であり、ジルコニアの結晶相が正方晶、又は正方晶と単斜晶との混晶であり、Tiの化合物を実質的に含まず、炭化タングステンの平均粒径、ジルコニアの平均粒径及びアルミナの平均粒径がともに1μm以下である。

WO 2014/002743 A1

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：セラミックス焼結体

関連出願の相互参照

[0001] 本国際出願は、2012年6月28日に日本国特許庁に出願された日本国特許出願第2012-145676号に基づく優先権を主張するものであり、日本国特許出願第2012-145676号の全内容を本国際出願に援用する。

技術分野

[0002] 本発明は、例えば、切削工具等に用いることができるセラミックス焼結体に関する。

背景技術

[0003] 耐熱合金は耐熱性に優れる反面、非常に加工がしにくいため、耐熱合金の切削に用いられる工具には高い物性と耐熱性が要求される。炭化ケイ素ウイスカー（以下、SiCウイスカーとする）を含有したアルミナ系材料は、高い硬度、靱性、及び耐熱性を有し、その材料から成る工具は、耐熱合金加工において他の工具よりも優れた性能を示す。しかしながら、SiCウイスカーは高価であるという問題がある。

[0004] そこで、SiCウイスカー以外の材料が検討されている。特許文献1、2には、アルミナに炭化物、窒化物、炭窒化物を添加した材料（いわゆる黒セラミックス）が開示されている。黒セラミックスは、アルミナに炭化物等を分散させて焼結体を強化する分散強化によって、アルミナよりも強度が高い。中でも、非常に硬質な炭化タングステンを用いた黒セラミックスは高硬度で耐摩耗性に優れる材料である。

[0005] また、特許文献3、4には、アルミナにジルコニアを分散させた材料（いわゆる白セラミックス）が開示されている。白セラミックスは、ジルコニアの分散により強度が向上している。白セラミックスは、黒セラミックスと比較して硬度は低いものの、部分安定化ジルコニアを用いることで変態強化が

付与され、韌性が向上している。

先行技術文献

特許文献

- [0006] 特許文献1：特許第3 1 4 5 4 7 0号公報
特許文献2：特許第4 1 7 7 4 9 3号公報
特許文献3：特許第2 5 1 1 7 0 0号公報
特許文献4：特開2 0 0 0 - 1 2 8 6 2 6号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0007] しかしながら、特許文献1～4で開示された材料は、例えば、高負荷で高温状態になる耐熱合金加工に応用するには、耐欠損性や耐摩耗性において不十分であった。本発明の一側面では、耐欠損性や耐摩耗性に優れるセラミックス焼結体を提供することが望ましい。

課題を解決するための手段

- [0008] 本発明の一側面におけるセラミックス焼結体は、炭化タングステン、ジルコニア、及びアルミナを含み、炭化タングステンの含有量が20～50vol%であり、ジルコニアの含有量が5～25vol%であり、ジルコニアの結晶相が正方晶、又は正方晶と単斜晶との混晶であり、Tiの化合物を実質的に含まず、炭化タングステンの平均粒径、ジルコニアの平均粒径及びアルミナの平均粒径がともに1 μ m以下であることを特徴とする。
- [0009] 本発明の一側面におけるセラミックス焼結体は、高負荷及び高温状態においても、耐欠損性及び耐摩耗性において優れている。
- 本発明の一側面におけるセラミックス焼結体において、炭化タングステンの平均粒径が0.7 μ m以下であることが好ましい。この場合、耐欠損性及び耐摩耗性が一層向上する。
- [0010] 本発明の一側面におけるセラミックス焼結体において、アルミナと炭化タングステンとの粒界にジルコニウム元素が分布することが好ましい。この場

合、耐欠損性及び耐摩耗性が一層向上する。

[0011] 本発明の一側面における接合体は、上述したセラミックス焼結体から成る第1の部材と、超硬合金又はサーメットから成る第2の部材とを接合したものであってもよい。このような接合体は、高負荷及び高温状態においても、耐欠損性及び耐摩耗性に優れている。

図面の簡単な説明

[0012] [図1A-1B]図1Aは第1の部材1及び第2の部材3の構成を表す斜視図であり、図1Bは接合体5の構成を表す斜視図である。

[図2A-2B]図2Aは第1の部材1及び第2の部材3の構成を表す斜視図であり、図2Bは接合体5の構成を表す斜視図である。

符号の説明

[0013] 1・・・第1の部材、3・・・第2の部材、3A、3B・・・頂点、5・・・接合体

発明を実施するための形態

[0014] 本発明の実施形態を説明する。

本発明のセラミックス焼結体はアルミナを含む。本発明のセラミックス焼結体において、例えば、炭化タングステン、ジルコニア以外の残部をアルミナとすることができる。アルミナを含むことにより、セラミックス焼結体が化学的に安定し、耐摩耗性が一層向上する。炭化タングステン、ジルコニア及びアルミナの平均粒径は、 $1\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。この場合、セラミックス焼結体の硬度と強度が高くなり、また、耐欠損性が一層高くなる。なお、本発明における平均粒径は、鏡面研磨した焼結体をエッチング処理し、これをSEM観察した画像を基に行うインターセプト法で測定した値を意味する。

[0015] 本発明のセラミックス焼結体は、炭化タングステンを20～50vol%含有することにより、以下の効果を奏することができる。なお、炭化タングステンの含有量は、セラミックス焼結体の全体を100vol%としたときの量である。

[0016] ・炭化タングステンの均質な分散効果によって粒成長を抑制できる。その結果、セラミックス焼結体の強度及び硬度が向上する。

・セラミックス焼結体の高靱性化、低熱膨張化、及び高熱伝導化が実現される。

[0017] ・炭化タングステンの含有量が50vol%以下であることにより、セラミックス焼結体の焼結性、及び耐酸化性が高い。

炭化タングステンの平均粒径は特に0.7 μ m以下であることが好ましい。炭化タングステンの平均粒径が小さいことにより、上記の分散効果が一層顕著になる。

[0018] 本発明のセラミックス焼結体は、Tiの化合物（例えば、Tiの炭化物、炭窒化物、窒化物等）を実質的に含まない。そのことにより、セラミックス焼結体の強度、熱特性、及び耐欠損性が向上する。なお、実質的に含まないとは、全く含まなくてもよいし、本発明のセラミックス焼結体の作用効果に影響を与えない程度の微量（例えば不可避免的不純物に相当する量）を含んでもよいことを意味する。この作用効果に影響を与えない程度の微量とは、例えば、セラミックス焼結体全体を100wt%としたとき、0.1wt%以下の量である。

[0019] なお、仮に、Tiの化合物を含むと、以下のような影響が生じる。Tiの化合物と炭化タングステンとは、本発明のセラミックス焼結体を焼成する温度域で固溶体（ $W_x-Ti_{1-x}-C$ ）を生成する。炭化タングステンが固溶体（ $W_x-Ti_{1-x}-C$ ）化すると、硬度や熱伝導性が低下し、切削性能も低下する。また、Tiの化合物は炭化タングステンよりも高熱膨張であることから、セラミックス焼結体全体としても高熱膨張化し、耐熱衝撃性が低下する。さらに、アルミナやジルコニアとの熱膨張係数差が小さくなり、残留応力による強化の効果が小さくなる。

[0020] 本発明のセラミックス焼結体には、Fe、Ni、Co、Crが製造上不可避免的に混入することがある。この場合、Fe、Ni、Co、Crの量は、本発明のセラミックス焼結体の作用効果に影響を与えない程度の微量であるこ

とが好ましい。

[0021] 具体的には、セラミックス焼結体全体を100wt%としたとき、Feの量は0.04wt%以下が好ましく、0.03wt%以下がさらに好ましい。また、Niの量は0.02wt%以下が好ましく、0.015wt%以下がさらに好ましい。また、Coの量は0.03wt%以下が好ましく、0.02wt%以下がさらに好ましい。また、Crの量は0.03wt%以下が好ましく、0.02wt%以下がさらに好ましい。

[0022] Fe、Ni、Co、Crの量が上記の上限値以下であることにより、セラミックス焼結体における粒界結合力が増大し、セラミックス焼結体の高温強度や硬度が向上する。

本発明のセラミックス焼結体は、ジルコニアを5~25vol%含有することにより、応力誘起変態を効果的に生じさせることが出来るため、破壊靱性が高い。また、通常は耐摩耗性や耐熱衝撃性に劣るジルコニアの含有量を25vol%以下にすることにより、耐摩耗性、及び耐熱衝撃性を切削加工などの使用上で問題ない程度にすることができる。なお、ジルコニアの含有量は、セラミックス焼結体の全体を100vol%としたときの量である。

[0023] 本発明のセラミックス焼結体は、特に、炭化タングステンを30~40vol%含む場合は、ジルコニアを5~25vol%の範囲で含有すると、耐欠損性および耐摩耗性に優れ好ましい。また、炭化タングステンを20~30vol%含む場合は、ジルコニアを5~15vol%含有すると、耐欠損性の観点からより好ましく、炭化タングステンを40~50vol%含む場合は、ジルコニアを5~15vol%含有すると、耐摩耗性の観点からより好ましい。

[0024] 本発明のセラミックス焼結体は、炭化タングステンとして主にWCを含むが、セラミックス焼結体の製造において炭素量の調整を行わない場合等には、W₂Cをわずかに含むことがある。この場合でも、W₂Cの量は通常微量であるため、セラミックス焼結体の性能を損ないにくい。

[0025] 本発明のセラミックス焼結体において、ジルコニアの結晶相は正方晶、又

は正方晶と単斜晶との混晶である。そのことにより、応力誘起変態が起こり、セラミックス焼結体の強度や靱性が高くなる。ジルコニアの結晶相は、例えば、X線回折分析装置やラマン分光測定装置などで確認することができる。ジルコニアの結晶相を正方晶、又は正方晶と単斜晶との混晶にするためには、例えば、イットリア、セリア、マグネシア、カルシア等の安定化剤を用いればよい。本発明のセラミックス焼結体において、ジルコニアの平均粒径は $1\ \mu\text{m}$ 以下である。そのことにより、ジルコニアの結晶相は、正方晶、又は正方晶と単斜晶との混晶の状態に保たれやすい。

[0026] 本発明のセラミックス焼結体において、アルミナと炭化タングステンとの粒界にジルコニウム元素が分布することが好ましい。この場合、焼結性が向上し、粒界の結合強度が向上する。これは、ジルコニウム元素が、粒界の結合強度を高めるためであると推測される。さらに詳しくは、酸化物で化学的に安定なアルミナと炭化物である炭化タングステンは反応しにくく、通常は両者の間に十分な結合強度が得られないが、ジルコニウム元素が粒界に介在すると、そのジルコニウム元素がアルミナとの反応性が良いジルコニアを形成することや、同じ遷移金属であるタングステンとの反応性が良好であることにより、アルミナと炭化タングステンの粒界の結合強度が高められると推測される。粒界の結合強度が向上する結果、本発明のセラミックス焼結体から成る工具の耐チップング性が向上し、工具の寿命が長くなる。

[0027] ジルコニウム元素を上記の粒界に分布させるには、セラミックス焼結体の製造時において、各成分をビーズミル粉砕等の手法でよく分散させればよい。また、微細なジルコニア粉末やジルコニウム塩溶液をジルコニア原料として用いると、ジルコニウム元素が効果的に粒界に分布する。その他、ジルコニア原料のみを先に粉砕する分散混合処理や、粉砕メディアにジルコニア製のものを用いることも効果的である。

[0028] また、焼成時の昇温速度及び保持時間を最適化することで、ジルコニウム元素の移動（拡散）を促進することができる。

本発明のセラミックス焼結体は、例えば、ウィスカー原料を用いないもの

とすることができる。この場合、セラミックス焼結体の製造コストが低くなる。

[0029] 本発明のセラミックス焼結体は、例えば、工具（例えば、耐熱合金等の難切削材料用の切削工具）の材料とすることができる。この場合、切削加工性に優れた切削工具を製造できる。

実施例 1

[0030] 1. セラミックス焼結体の製造方法

以下の3種類の原料粉末をそれぞれ所定量秤量し、アセトンとともに樹脂製のミルに投入し、アルミナ球石を用いて48時間粉砕を行って、スラリーを得た。

[0031] 平均粒径0.4 μm のアルミナ粉末

平均粒径0.1~1.5 μm の炭化タングステン粉末

平均粒径0.6 μm のジルコニア粉末（安定化剤として0~8mol%のイットリア含有）

得られたスラリーを湯煎してエタノールを抜気し、ふるい通しを行うことで混合粉末を得た。この混合粉末をカーボン型に充填し、ホットプレス焼成を行い、セラミックス焼結体を得た。ホットプレス焼成の条件は以下のとおりとした。

[0032] 焼成温度：1650℃

焼成時間：2時間

圧力：30MPa

雰囲気：Arガス

上記の製造方法において、原料粉末の配合比、炭化タングステン粉末の平均粒径、及びジルコニア粉末におけるイットリアの含有量を種々に変えて、表1に示す組成を満たすS1~S20、S30~S36のセラミックス焼結体を製造した。ただし、S35のみは、上述したホットプレス焼成の条件ではなく、急速昇温（30℃/min以上）により焼成した。

[0033]

[表1A]

【表1A】

表1

試料	組成			炭化タングステン 原料の粒径 μm	ジルコニアに おける安 定化剤の 量 mol%	ジルコニア 結晶相 -	炭化タングステ ンの平均粒 径 μm	アルミナの平均 粒径 μm	ジルコニアの平 均粒径 μm
	アルミナ	炭化タングステン	ジルコニア						
	vol%	vol%	vol%						
S1	85	0	15	-	2	T	-	0.6	0.3
S2	75	10	15	0.4	2	T	0.3	0.5	0.3
S3	65	20	15	0.4	2	T	0.3	0.4	0.3
S4	55	30	15	0.4	2	T	0.3	0.4	0.3
S5	45	40	15	0.4	2	T	0.3	0.4	0.3
S6	35	50	15	0.4	2	T	0.4	0.5	0.3
S7	25	60	15	0.4	2	T	0.4	0.5	0.3
S8	70	30	0	0.4	2	T	0.3	0.8	-
S9	68	30	2	0.4	2	T	0.3	0.5	0.3
S10	65	30	5	0.4	2	T	0.3	0.6	0.3
S11	60	30	10	0.4	2	T	0.3	0.4	0.3
S12	50	30	20	0.4	2	T	0.3	0.4	0.3
S13	40	30	30	0.4	2	T	0.4	0.3	0.4
S14	55	30	15	0.4	0	T,M	0.3	0.4	0.3
S15	55	30	15	0.4	3	T	0.3	0.4	0.3
S16	55	30	15	0.4	8	C	0.3	0.6	0.3
S17	55	30	15	0.1	2	T	0.1	0.6	0.3
S18	55	30	15	0.6	2	T	0.4	0.8	0.5
S19	55	30	15	1.5	2	T	1.1	0.8	0.5
S20	55	30	15	1.5	2	T	1.2	1.2	1.2

[0034]

[表1B]

【表1B】

表1の続き

試料	組成			炭化タングステン原料の粒径 μm	ジルコニアにおける安定化剤の量 mol%	ジルコニア結晶相	炭化タングステンの平均粒径 μm	アルミナの平均粒径 μm	ジルコニアの平均粒径 μm
	アルミナ	炭化タングステン	ジルコニア						
	vol%	vol%	vol%						
S21	55	炭化タングステン:25 炭化チタン:5	15	炭化タングステン:0.4 炭化チタン:0.9	2	T	0.4	0.8	0.5
S22	55	炭化タングステン:15 炭化チタン:15	15	炭化タングステン:0.4 炭化チタン:0.9	2	T	0.3	0.8	0.4
S23	55	炭化タングステン・チタン固溶体 (W0.5,Ti0.5)C 30	15	1.0	2	T	0.3	0.8	0.5
S24	55	炭化チタン:30	15	0.9	2	T	0.7	0.8	0.5
S25	55	窒化チタン:30	15	1.2	2	T	0.7	0.8	0.7
S26	55	炭窒化チタン:30	15	1.1	2	T	0.7	0.9	0.8
S27	アルミナ/SiCウイスキー系工具			-	-	-	-	-	-
S28	サイロン系工具			-	-	-	-	-	-
S29	アルミナ/TiC系工具			-	-	-	-	-	-
S30	55	40	5	0.4	2	T	0.4	0.5	0.4
S31	50	40	10	0.4	2	T	0.3	0.4	0.4
S32	40	40	20	0.4	2	T	0.3	0.4	0.5
S33	55	30	15	1.2	2	T	1.0	0.5	0.3
S34	55	30	15	0.4	2	T	0.5	1.0	0.8
S35	55	30	15	0.4	2	T	0.4	0.4	0.3
S36	55	30	15	0.4	2	T	0.4	1.4	0.3

また、基本的には上記の製造方法と同様であるが、炭化タングステン、ジルコニア、及びアルミナに加えて、炭化チタンを配合する方法で、S21、S22のセラミックス焼結体を製造した。また、基本的には上記の製造方法と同様であるが、炭化タングステンの代わりに、炭化タングステン・チタン固溶体、炭化チタン、窒化チタン、及び炭窒化チタンのいずれかを配合する方法で、S23～S26のセラミックス焼結体を製造した。

[0035] 2. セラミックス焼結体の分析

S1～S20、S30～S36のセラミックス焼結体における粒界をSTEMにて観察したところ、S35以外においては、アルミナと炭化タングステンとの粒界にジルコニウム元素が分布することを確認した。急速昇温により焼成したS35においては、アルミナと炭化タングステンとの粒界にジルコニウム元素は分布していなかった。

[0036] また、S 1～S 2 6、S 3 0～3 6のセラミックス焼結体のそれぞれについて、ジルコニアの結晶相を、ラマン分光を用いて測定した。その結果を上記表 1 における「ジルコニア結晶相」の列に示す。なお、表 1 において、「T」は正方晶を意味し、「M」は単斜晶を意味し、「C」は立方晶を意味し、「T、M」は正方晶と単斜晶との混晶を意味する。

[0037] また、S 1～S 2 6、S 3 0～3 6のセラミックス焼結体のそれぞれについて、炭化タングステンの平均粒径、ジルコニアの平均粒径、及びアルミナの平均粒径を測定した。その結果を上記表 1 に示す。なお、表 1 における平均粒径は、倍率 1 万倍以上で撮影した SEM 画像を用いてインターセプト法により測定した値である。

[0038] 3. セラミックス焼結体の評価

(1) 3 点曲げ強度、ビッカース硬度、破壊靱性の測定

S 1～S 2 6、S 3 0～3 6のセラミックス焼結体のそれぞれについて、 $3 \times 4 \times 15$ mm の試験片を作製し、3 点曲げ強度（スパン 10 mm）、ビッカース硬度、及び破壊靱性（IF 法）を測定した。また、室温における熱伝導率、600℃における熱膨張率の測定を所定の形状で行った。また、市販のアルミナ／ウイスキー系工具（以下、S 2 7とする）、サイアロン系工具（以下、S 2 8とする）、アルミナ／TiC系工具（以下、S 2 9とする）についても、同様に測定を行った。その結果を表 2 に示す。なお、表 2 において、3 点曲げ強度は「曲げ強度」と表示し、ビッカース硬度は「硬度」と表示する。

[0039]

[表2A]

【表2A】

表2

試料	曲げ強度	破壊靱性	硬度	熱膨張係数	熱伝導率	切削試験1					判定	切削試験2			
						送り量						240m/min. 2パスでの 摩耗量	360m/min. 2パスでの 摩耗量	480m/min. 2パスでの 摩耗量	仕上げ面
						0.55 mm/rev.	0.60 mm/rev.	0.65 mm/rev.	0.70 mm/rev.	0.75 mm/rev.		mm	mm	mm	○△×
MPa	MPa·m ^{0.5}	Hv	ppm/K	W/mK						mm	mm	mm	○△×		
S1	1450	3.7	1850	7.6	17	欠損					×	欠損	欠損	欠損	×
S2	1530	4.0	1900	7.4	19	○	○	欠損			×	欠損	0.32(F)	0.30(F)	△
S3	1850	4.4	2010	7.1	22	○	○	○	○	欠損	○	0.23	0.21	0.18	○
S4	2010	4.5	2110	6.9	23	○	○	○	○	○	◎	0.19	0.13	0.11	○
S5	2050	5.0	2120	6.5	26	○	○	○	○	○	◎	0.16	0.13	0.09	○
S6	1930	5.4	2150	6.3	31	○	○	○	○	○	◎	0.12	0.09	0.08	○
S7	1100	5.5	2350	6.0	42	○	○	○	欠損		△	0.10(F)	欠損	欠損	△
S8	780	4.7	2250	6.5	29	○	欠損				×	欠損	0.24(F)	0.20(F)	△
S9	810	4.8	2250	6.5	28	○	欠損				×	欠損	0.23(F)	0.19(F)	△
S10	1300	5.0	2210	6.6	28	○	○	○	○	○	◎	0.14	0.13	0.11	○
S11	1430	4.1	2300	6.8	28	○	○	○	○	○	◎	0.18	0.12	0.09	○
S12	1710	4.6	2050	7.0	25	○	○	○	○	欠損	○	0.23	0.19	0.17	○
S13	1820	5.8	1900	7.1	21	○	○	○	欠損		△	0.34(F)	0.49(F)	欠損	×
S14	1800	4.6	2000	6.8	23	○	○	○	○	欠損	○	0.2	0.14	0.13	○
S15	2090	4.5	2050	6.9	24	○	○	○	○	○	◎	0.19	0.13	0.11	○
S16	1210	4.0	1810	7.2	22	○	○	○	欠損		△	欠損	0.50(F)	0.32(F)	△
S17	2150	4.9	2180	7.0	24	○	○	○	○	○	◎	0.22	0.13	0.16	○
S18	2090	5.4	2020	7.0	23	○	○	○	○	欠損	○	0.22	0.14	0.16	○
S19	1710	5.3	1930	6.7	24	○	○	○	欠損		△	0.23(F)	0.16(F)	0.23(F)	△
S20	1490	5.6	1900	7.0	23	○	○	欠損			×	欠損	0.22(F)	0.22(F)	△

[0040]

[表2B]

【表2B】

表2の続き

試料	曲げ強度	破壊靱性	硬度	熱膨張係数	熱伝導率	切削試験1					切削試験2				
						送り量					判定	240m/min	360m/min	480m/min	仕上げ面
						0.55 mm/rev.	0.60 mm/rev.	0.65 mm/rev.	0.70 mm/rev.	0.75 mm/rev.		2パスでの 摩耗量	2パスでの 摩耗量	2パスでの 摩耗量	
MPa	MPa·m ^{0.5}	Hv	ppm/K	W/mK	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm	○△×		
S21	1660	4.5	2010	6.8	21	○	○	欠損			×	欠損	0.50(F)	0.45	△
S22	1830	4.3	1990	7.1	19	○	○	欠損			×	欠損	0.55(F)	0.50(F)	△
S23	1260	4.1	1940	7.3	16	○	○	欠損			×	欠損	0.48(F)	0.45(F)	△
S24	1500	4	2030	7.4	17	○	欠損				×	欠損	欠損	欠損	×
S25	1550	4.3	1750	8.2	23	○	欠損				×	欠損	0.67(F)	欠損	×
S26	1580	4.6	1780	7.9	21	○	欠損				×	欠損	欠損	欠損	×
S27	1100	5.2	2030	6.4	35	○	○	○	○	欠損	○	欠損	0.90(F)	欠損	×
S28	1100	5.5	1500	3.5	36	○	○	○	○	欠損	○	欠損	欠損	欠損	×
S29	800	3.5	2240	8	20	○	○	欠損			×	0.52(F)	0.37(F)	欠損	×
S30	1190	4.8	2310	6.2	30	○	○	○	○	○	◎	0.19	0.15	0.13	○
S31	1490	4.9	2200	6.4	28	○	○	○	○	○	◎	0.23	0.18	0.15	○
S32	1910	5.2	2090	6.8	26	○	○	○	○	欠損	○	0.29	0.25	0.2	○
S33	1790	4.8	2000	6.9	24	○	○	○	欠損		△	0.25(F)	0.2	0.18	○
S34	1900	4.9	1990	7	24	○	○	○	○	○	◎	0.35	0.28	0.22	○
S35	1650	4.6	2100	7	23	○	○	○	欠損		△	0.23(F)	0.17	0.15	○
S36	1800	5	1950	7.1	24	○	○	○	欠損		△	0.37(F)	0.32(F)	0.25	△

(2) 切削試験

S1～S36のセラミックス焼結体のそれぞれについて、切削チップを作成し、切削試験を行った。切削試験は下記の2試験を行った。

(a) 切削試験1（鋳鉄の断続加工試験）

(a-1) 試験の条件

チップ#形状：SNGN432-TN

被削材：FC200

切削速度：200m/min

切込量：1.5mm

送り量：0.55～0.75mm/rev.

冷却水：なし

(a-2) 評価方法

送り量を固定して5パス加工して欠損しなかったら、 0.05 mm/rev だけ送り量を高くして加工するということを、送り量が 0.75 mm/rev になるまで繰り返し、欠損が生じた時点の送り量で耐欠損性を評価した。具体的には、表2の「切削試験1」の「送り量」の列において、各送り量で欠損が生じない場合を「○」と示し、欠損が生じた場合に「欠損」と示す。また、表2の「切削試験1」の「判定」の列に示すように、送り量が 0.65 mm/rev までに欠損した場合は「×」、 0.70 mm/rev で欠損した場合は「△」、 0.75 mm/rev で欠損した場合は「○」、未欠損の場合は「◎」と評価した。

(a-3) 試験結果

試験結果を上記表2に示す。S3~6、10~12、14、15、17、18、30~32、34のセラミックス焼結体は、他に比べて、耐欠損性が高かった。

(b) 切削試験2 (耐熱合金の旋削加工試験)

(b-1) 試験の条件

チップ形状：RCGX120700T01020

被削材：インコネル718鍛造品

切削速度： $240\sim 480\text{ m/min}$

切込量： 1.0 mm

送り量： 0.2 mm/rev

冷却水：あり

(b-2) 評価方法

各速度で2パス加工した後の境界摩耗量、刃先状態(チッピングの有無など)、仕上げ面状態に基づき、仕上げ面の状態(きれいさ)を、○(良)、△(中間)、×(悪)の3段階で評価した。

[0041] また、切削速度が 240 、 360 、 480 m/min の場合のそれぞれに

ついて、摩耗量を測定した。

(b-3) 試験結果

試験結果を上記表2に示す。なお、表2において(F)はフレーキング発生を意味する。S3~6、10~12、14、15、17、18、30~36のセラミックス焼結体は、他に比べて、耐欠損性及び耐摩耗性が高かった。また、S3~6、10~12、14、15、17、18、30~36のセラミックス焼結体は、他に比べて、仕上げ面がきれいであった。

[0042] 4. セラミックス焼結体が奏する効果

(1) S3~6、10~12、14、15、17、18、30~36のセラミックス焼結体は、耐欠損性及び耐摩耗性において優れている。

(2) S3~6、10~12、14、15、17、18、30~36のセラミックス焼結体はS27と比較して安価に製造できる。

(3) S3~6、10~12、14、15、17、18、30~36のセラミックス焼結体を用いれば、耐熱合金の高速・高能率加工が可能となる。

(4) S3~6、10~12、14、15、17、18、30~36のセラミックス焼結体を用いれば、仕上げ面精度を高くすることができる。

(5) S3~6、10~12、14、15、17、18、30~36のセラミックス焼結体を用いれば、耐熱合金加工が可能となる。

[0043] 以上の結果から、S3~6、10~12、14、15、17、18、30~36のセラミックス焼結体が、耐熱合金の仕上げ加工に対して有用であることが確認できた。特に、上記のセラミックス焼結体は、切削速度240m/min以上の仕上げ加工において優れた切削性能を示した。よって、上記のセラミックス焼結体を用いれば、耐熱合金に対する高能率の切削加工が可能になる。また、上記のセラミックス焼結体を用いれば、加工面の状態を改善することができる。

実施例 2

[0044] 1. 接合体5の製造方法

まず、図1Aに示すように、前記実施例1のセラミックス焼結体S5から

成る第1の部材1と、超合金（WCとコバルトバインダーから成るもの）から成る第2の部材3とをそれぞれ製造した。第1の部材1は三角柱形状を有している。第2の部材3の基本的な形状は直方体であり、その2つの頂点3A、3Bにおいて、第1の部材1の分だけ切り欠かれている。

[0045] 次に、図1Bに示すように、第2の部材3における頂点3A、3Bに、それぞれ、第1の部材1をロウ付けにより接合し、接合体5を完成した。接合体5の形状は直方体形状であって、DNGA150408に該当する形状である。

[0046] 2. 接合体5の評価（その1）

（1）試験の条件

接合体5をチップとして用いて、以下の条件で仕上げ加工を行った。このとき、接合体5のうち、被削材に主として接触する部分は、第1の部材1とした。

[0047] また、市販のcBNチップ（cBNと超合金との接合体、住友電工製）、及び市販のPVDコート超硬工具（住友電工製）を用いて同様の条件で仕上げ加工を行った。ただし、市販のPVDコート超硬工具を用いる場合の切削速度は56m/minとした。これは、切削速度を240m/minとすると、市販のPVDコート超硬工具が著しく摩耗するためである。また、市販のcBNチップ、及び市販のPVDコート超硬工具の形状はいずれもDNGA150408に該当する形状である。

[0048] 被削材：インコネル718鍛造品

切削速度：240m/min

切込量：0.4mm

送り量：0.15mm/rev.

冷却水：あり

（2）評価方法

仕上げ加工後、チップのVB摩耗量と、加工面の面粗度とを測定した。チップのVB摩耗量について、0.3mmを寿命の摩耗量とした。また、面粗

度とは、加工面の凸部と凹部との距離であり、面粗度が小さいほど、加工面の状態は良好である。

(3) 試験結果

接合体5のチップを用いた場合、3パスの加工後、VB摩耗量は寿命の摩耗量の1/2程度であり、5パスの加工後、VB摩耗量は寿命の摩耗量に達した。また、接合体5のチップを用いた場合、加工面の面粗度は顕著に小さかった。

[0049] 一方、市販のcBNチップを用いた場合、3パスの加工後、VB摩耗量は寿命の摩耗量に達した。また、PVDコート超硬工具を用いた場合、5パスの加工後、VB摩耗量は寿命の摩耗量に達した。PVDコート超硬工具を用いた場合、加工面の面粗度は、接合体5のチップを用いた場合よりも顕著に大きかった。

[0050] 3. 接合体5の評価(その2)

(1) 試験の条件

接合体5をチップとして用いて、以下の条件で仕上げ加工を行った。このとき、接合体5のうち、被削材に主として接触する部分は、第1の部材1とした。

[0051] また、市販のcBNチップ(cBNと超硬合金との接合体、住友電工製)を用いて同様の条件で仕上げ加工を行った。

被削材：インコネル718鍛造品

切削速度：360m/min

切込量：0.4mm

送り量：0.15mm/rev.

冷却水：あり

(2) 評価方法

仕上げ加工後、チップのVB摩耗量と、加工面の面粗度とを測定した。チップのVB摩耗量について、0.3mmを寿命の摩耗量とした。また、面粗度とは、加工面の凸部と凹部との距離であり、面粗度が小さいほど優れている。

る。

(3) 試験結果

接合体 5 のチップを用いた場合、2 パスの加工後、VB 摩耗量は寿命の摩耗量の $1/2$ 以下であり、4 パスの加工後であっても、VB 摩耗量は寿命の摩耗量に達しなかった。また、接合体 5 のチップを用いた場合、加工面の面粗度は顕著に小さかった。

[0052] 一方、市販の cBN チップを用いた場合、2 パスの加工後、VB 摩耗量は寿命の摩耗量に達した。また、市販の cBN チップを用いた場合、加工面の面粗度は、接合体 5 のチップを用いた場合よりも顕著に大きかった。

[0053] 4. 接合体 5 が奏する効果

接合体 5 は、高負荷及び高温状態においても、耐欠損性及び耐摩耗性において優れている。よって、接合体 5 を用いれば、耐熱合金に対する高能率の切削加工が可能になる。また、接合体 5 を用いれば、加工面の状態を改善することができる。

[0054] 尚、本発明は前記実施例になんら限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲において種々の態様で実施しうることはいうまでもない。

例えば、接合体 5 の形状は上述したものには限定されず、図 2 A に示す形状（下方にゆくほど縮径した円柱形状）の第 1 の部材 1 及び第 2 の部材 3 をロウ付けにより接合し、図 2 B に示す形状の接合体 5 を製造してもよい。また、第 2 の部材 3 の材質はサーメットであってもよい。

[0055] また、1 つの接合体 5 に含まれる第 1 の部材 1 の数は、単数でも複数（例えば、2、3、4・・・）であってもよい。

また、本発明のセラミックス焼結体は、例えば、摩擦攪拌接合や耐衝撃部材として用いることができる。

[0056] また、第 1 の部材 1 と第 2 の部材 3 との接合方法はロウ付けに限らず、他の接合方法（例えば、加圧下における直接拡散の方法等）も適宜用いることができる。

請求の範囲

- [請求項1] 炭化タングステン、ジルコニア、及びアルミナを含み、炭化タングステンの含有量が20～50vol%であり、ジルコニアの含有量が5～25vol%であり、ジルコニアの結晶相が正方晶、又は正方晶と単斜晶との混晶であり、
- Tiの化合物を実質的に含まず、炭化タングステンの平均粒径、ジルコニアの平均粒径及びアルミナの平均粒径がともに1 μ m以下であることを特徴とするセラミックス焼結体。
- [請求項2] 炭化タングステンの平均粒径が0.7 μ m以下であることを特徴とする請求項1に記載のセラミックス焼結体。
- [請求項3] アルミナと炭化タングステンとの粒界にジルコニウム元素が分布することを特徴とする請求項1又は2に記載のセラミックス焼結体。

[図1A-1B]

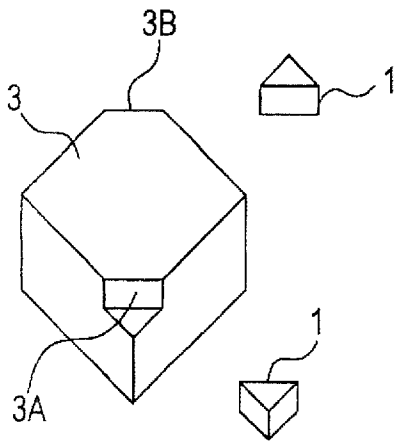


FIG.1A

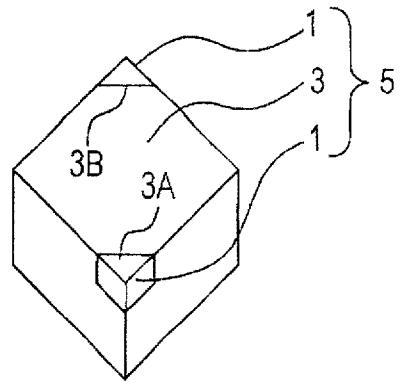


FIG.1B

[図2A-2B]

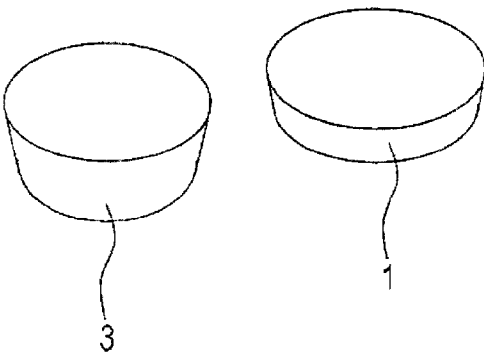


FIG.2A

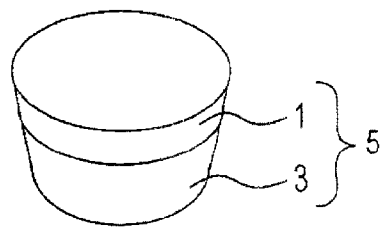


FIG.2B

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2013/065952

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C04B35/10(2006.01) i, B23B27/14(2006.01) i, C04B35/56(2006.01) i

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)
C04B35/10, B23B27/14, C04B35/56

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

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.
A	JP 2001-019537 A (NGK Spark Plug Co., Ltd.), 23 January 2001 (23.01.2001), claims 1, 3, 6, 7; table 4, experimental example 29 (Family: none)	1-3
A	JP 2002-194474 A (NGK Spark Plug Co., Ltd.), 10 July 2002 (10.07.2002), claims 1, 3; paragraph [0013] (Family: none)	1-3
A	JP 2010-235351 A (NGK Spark Plug Co., Ltd.), 21 October 2010 (21.10.2010), claims 1, 2; paragraphs [0034], [0038] (Family: none)	1-3

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 09 August, 2013 (09.08.13)	Date of mailing of the international search report 20 August, 2013 (20.08.13)
---	--

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. C04B35/10(2006.01)i, B23B27/14(2006.01)i, C04B35/56(2006.01)i

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. C04B35/10, B23B27/14, C04B35/56

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 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2013年
 日本国実用新案登録公報 1996-2013年
 日本国登録実用新案公報 1994-2013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 請求項の番号
A	JP 2001-019537 A (日本特殊陶業株式会社) 2001.01.23, 請求項 1, 3, 6, 7, 表 4 の実験例 29 (ファミリーなし)	1-3
A	JP 2002-194474 A (日本特殊陶業株式会社) 2002.07.10, 請求項 1, 3, 【0013】 (ファミリーなし)	1-3
A	JP 2010-235351 A (日本特殊陶業株式会社) 2010.10.21, 請求項 1, 2, 【0034】, 【0038】 (ファミリーなし)	1-3

☐ 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。

<p>* 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」国際出願日前の出願または特許であるが、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</p>	<p>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</p>
---	---

国際調査を完了した日 09.08.2013	国際調査報告の発送日 20.08.2013
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) 押見 幸雄 電話番号 03-3581-1101 内線 3465

4T 4139