(19)日本国特許庁(JP)　(12)公表特許公報(A)　(11)公表番号
特表2024-544783
(P2024-544783A)
(43)公表日　令和6年12月4日(2024.12.4)

(51)国際特許分類			FI		テーマコード（参考）
C04B	*35/532*	*(2006.01)*	C04B	35/532	4G052
B28B	*1/30*	*(2006.01)*	B28B	1/30	
B33Y	*10/00*	*(2015.01)*	B33Y	10/00	

審査請求　未請求　予備審査請求　未請求　（全15頁）

(21)出願番号　特願2024-536377(P2024-536377)
(86)(22)出願日　令和4年12月16日(2022.12.16)
(85)翻訳文提出日　令和6年8月2日(2024.8.2)
(86)国際出願番号　PCT/EP2022/086319
(87)国際公開番号　WO2023/117745
(87)国際公開日　令和5年6月29日(2023.6.29)
(31)優先権主張番号　21216413.1
(32)優先日　令和3年12月21日(2021.12.21)
(33)優先権主張国・地域又は機関
欧州特許庁(EP)
(81)指定国・地域　AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA,RW,SD,SL,ST,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,RU,TJ,TM),EP(AL,AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC,
最終頁に続く

(71)出願人　519208731
サンドビック マシニング ソリューションズ アクティエボラーグ
スウェーデン国 ８１１ ８１ サンドビッケン
(74)代理人　110002077
園田・小林弁理士法人
(72)発明者　ドゥ フロン， ジョン
スウェーデン国 ８１１ ８１ サンドビーケン， モサヴェーゲン １０
(72)発明者　モーテンソン， マーリン
スウェーデン国 ８１１ ８１ サンドビーケン， モサヴェーゲン １０
(72)発明者　ドスリング， カール
スウェーデン国 ８１１ ８１ サンドビ
最終頁に続く

(54)【発明の名称】　ダイヤモンド複合体の製造方法

(57)【要約】
本発明は、ダイヤモンドグリーン体が浸透剤と共に黒鉛るつぼ上に配置され、黒鉛るつぼが炭素源上に配置され、それにより、浸透中に過剰な浸透剤が炭素源に漏れ落ち、したがってダイヤモンド複合体上の過剰な浸透剤が回避される、ダイヤモンド複合体の製造方法に関する。
【選択図】なし

【特許請求の範囲】
【請求項１】
ダイヤモンド複合体を調製する方法であって、以下：
－少なくとも２５体積％のダイヤモンド粒子と有機結合剤とを含む少なくとも１つのダイヤモンドグリーン体を提供する工程；
－浸透剤を提供する工程；
－少なくとも１つのダイヤモンドグリーン体を浸透剤と共に黒鉛るつぼ上に配置する工程；
－少なくとも１つのダイヤモンドグリーン体を浸透剤と共に黒鉛るつぼ上に配置する前および／または後に、少なくとも１つのダイヤモンドグリーン体を少なくとも１つの脱バインダ工程に供し、それにより、少なくとも１つの脱バインダされたダイヤモンドグリーン体を形成する工程
－真空中で、または５０ｍＢａｒ未満の圧力の保護ガスの存在下で、１５００～１６８０℃の温度で、５～６０分の時間、少なくとも１つの脱バインダされたダイヤモンドグリーン体を浸透工程に供する工程；
を含み、
浸透工程中に、黒鉛るつぼが、少なくとも１つの脱バインダされたダイヤモンドグリーン体および浸透剤と共に、下にある炭素源上に配置される、
方法。
【請求項２】
少なくとも１つの脱バインダ工程中に少なくとも１つのダイヤモンドグリーン体が、１～１５時間、１８０～５５０℃の温度に供される、請求項１に記載の方法。
【請求項３】
黒鉛るつぼが、黒鉛箔またはシートである、請求項１または２に記載の方法。
【請求項４】
黒鉛箔が、０．０５～３ｍｍの厚さを有する、請求項３に記載の方法。
【請求項５】
浸透剤がＳｉである、請求項１から４のいずれか一項に記載の方法。
【請求項６】
浸透剤が、少なくとも１つのダイヤモンドグリーン体の２００重量％を超えて添加される、請求項１から５のいずれか一項に記載の方法。
【請求項７】
炭素源が炭素粉末である、請求項１から６のいずれか一項に記載の方法。
【請求項８】
炭素粉末が、少なくとも５ｍｍの高さを有する粉末床として提供される、請求項７に記載の方法。
【請求項９】
浸透工程の終わりに、温度が低下し始める前に少なくとも３分間、不活性ガスを使用して２００Ｂａｒ未満の圧力が加えられる、請求項１から８のいずれか一項に記載の方法。
【請求項１０】
ダイヤモンドグリーン体が３Ｄ印刷によって調製される、請求項１から９のいずれか一項に記載の方法。
【請求項１１】
ダイヤモンドグリーン体がステレオリソグラフィ（ＳＬＡ）によって調製される、請求項１０に記載の方法。
【請求項１２】
ダイヤモンドグリーン体が圧縮によって調製される、請求項１から９のいずれか一項に記載の方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】

【０００１】
本発明は、浸透工程中に残留浸透剤が既に除去されているダイヤモンド複合体の製造方法に関する。
【背景技術】
【０００２】
ダイヤモンド複合体は当技術分野で公知であり、切削工具、採掘ビットなどの多くの用途に使用することができる。
【０００３】
ダイヤモンド複合体は、様々な方法で、例えばダイヤモンド粒子を含むグリーン体を形成し、次いで高温中に浸透剤、通常はケイ素をダイヤモンド粒子の一部と反応させて、ダイヤモンド粒子が埋め込まれた炭化物結合剤、通常はＳｉＣを形成することによって製造することができる。この工程は、高温および高圧の両方で行うことができるが、ダイヤモンド複合体は、必要な複合体の種類に応じて、より低い圧力またはさらには真空中での浸透によって行うこともできる。
【０００４】
より適度な圧力で浸透するダイヤモンド複合体では、ダイヤモンド複合体に残る残留浸透剤が問題となる。最終的な複合体が穴または空洞を有する場合、これらは残留浸透剤で満たされることが多く、次いで除去されなければならない。薄いおよび／または中空の細部が印刷されている場合、残留凝固シリコンはまた、シリコンが膨張するときに凝固中に焼結体に生じる引張力に起因して亀裂および破損を引き起こす可能性がある。残留浸透剤はまた、焼結炉内の黒鉛焼結トレイと反応することができ、したがって、それらはより頻繁に交換されなければならない。
【０００５】
過剰な浸透剤は、例えば、ダイヤモンド複合体が内部の穴またはチャネルを含まない場合に効率的なブラストによって機械的に除去することができる。ダイヤモンド複合体が内部の穴またはチャネルを含む場合、ブラスト加工は十分ではなく、残留浸透剤は、例えばＨＦのような強酸に溶解することによって除去する必要がある。これらのプロセスはいずれも複雑で時間がかかり、特に強酸の使用は危険である。
【０００６】
残留浸透剤はまた、浸透中に浸透したピースが下にある材料に付着し、ピースを放出するために追加の工程を必要とすることにつながる可能性がある。
【０００７】
残留浸透剤は、すべての形状のダイヤモンド複合体で問題となるが、穴および空洞を含む形状では特に問題となる。
【０００８】
付加製造または３Ｄ印刷は、特に、そうでなければ達成するのが困難および／または非常に高価である、空洞、内部の穴およびチャネルを有する複雑な幾何学的形状を作成するのに適していることが知られている。
【０００９】
本発明の１つの目的は、上述の問題を回避するために、残留浸透剤を最小限に低減することができるダイヤモンド複合体の製造方法を達成することである。
【図面の簡単な説明】
【００１０】
【図１】浸透前のセットアップの概略画像を示し、Ａはダイヤモンドグリーン体、Ｂは浸透剤、Ｃは黒鉛るつぼ、Ｄは炭素源、Ｅは小型黒鉛焼結トレイである。
【図２】実施例１によるステレオリソグラフィで印刷された試験立方体の形状のダイヤモンドグリーン体を示す。
【図３】実施例１からの本発明による浸透後の試験立方体の形状のダイヤモンド複合体を示す。
【図４】浸透前のＳｉ塊と共に黒鉛るつぼ内の実施例２からのダイヤモンドグリーン体を

示す。
【図５】浸透後の黒鉛るつぼ内の実施例２からのダイヤモンド複合体を示す。
【図６】実施例２のダイヤモンド複合体のＣＴスキャンを示す。
【発明を実施するための形態】
【００１１】
本発明は、ダイヤモンド複合体を調製する方法であって、以下：
－少なくとも２５体積％のダイヤモンド粒子と有機結合剤とを含む少なくとも１つのダイヤモンドグリーン体を提供する工程；
－浸透剤を提供する工程；
－少なくとも１つのダイヤモンドグリーン体を浸透剤と共に黒鉛るつぼ上に配置する工程；
－少なくとも１つのダイヤモンドグリーン体を浸透剤と共に黒鉛るつぼ上に配置する前および／または後に、少なくとも１つのダイヤモンドグリーン体を少なくとも１つの脱バインダ工程に供し、それにより、少なくとも１つの脱バインダされたダイヤモンドグリーン体を形成する工程
－真空中で、または５０ｍＢａｒ未満の圧力の保護ガスの存在下で、１５００～１６８０℃の温度で、５～６０分の時間、少なくとも１つの脱バインダダイヤモンドグリーン体を浸透工程に供する工程；
を含み、
浸透工程中に、黒鉛るつぼが、少なくとも１つの脱バインダされたダイヤモンドグリーン体および浸透剤と共に、下にある炭素源上に配置される、
方法に関する。
【００１２】
ダイヤモンドグリーン体とは、本明細書では、ダイヤモンド粒子および有機結合剤を含む本体を意味する。ダイヤモンド粒子の量は、グリーン体の少なくとも２５体積％、好ましくは３０～７５体積％、より好ましくは３５～７０体積％である。
【００１３】
脱バインダされたダイヤモンドグリーン体とは、本明細書では、有機結合剤の少なくとも６０％が除去されたダイヤモンドグリーン体を意味する。
【００１４】
脱バインダされたダイヤモンドグリーン体は、浸透剤と共に黒鉛るつぼ上に配置される。ダイヤモンドグリーン体は、黒鉛るつぼ上に直接、浸透剤の隣に、または浸透剤の上に配置することができる。脱バインダされたダイヤモンドグリーン体と浸透剤との間の距離は、浸透剤が浸透中に溶融状態になった際にそれらが互いに直接接触するのに十分に小さいことが好ましい。
【００１５】
黒鉛るつぼ（シップとも呼ばれ得る）は、炉内の浸透に適した任意のタイプの箔、シート、シップ、またはるつぼであり得る。黒鉛るつぼは、残留浸透剤が下にある炭素源を通過することを可能にするのに十分な薄さおよび／または多孔質であるべきである。浸透後、黒鉛るつぼは浸透剤と反応し、ほとんどが浸透剤の炭化物で構成されている、すなわち、浸透剤がＳｉである場合、るつぼは浸透中にＳｉＣに変換される。
【００１６】
好ましくは、黒鉛箔またはシートが使用される。箔またはシートは、いくつかの理由で適している。適切な厚さが容易に得られ、また、黒鉛るつぼは１回だけ使用されるため、箔またはシートは費用効率が高い。黒鉛箔またはシートの厚さは、好ましくは０．０５～３ｍｍ、より好ましくは０．１～２ｍｍ、最も好ましくは０．１～０．５ｍｍである。
【００１７】
本発明の一実施形態では、黒鉛るつぼは、ダイヤモンドグリーン体を囲むように形成される。例えば、黒鉛箔を使用する場合、箔は通常柔らかく、ダイヤモンドグリーン体の周りに巻き付けることができる。これは、炭素源からのダイヤモンドグリーン体の表面上の

汚染を回避するために有益であり得る。

【００１８】

場合により、浸透剤は、ケイ素、ケイ素組成物、アルミニウムおよびアルミニウム合金から選択されてもよい。好ましくは、浸透剤はＳｉである。浸透剤は、塊、粗粉末、ウエハなど、好ましくは塊またはウエハとして提供することができる。浸透剤の量は、ダイヤモンドグリーン体に対して大過剰に存在することが好ましく、理論的にダイヤモンド体に完全に浸透するのに必要な浸透剤の量の２００重量％超過剰であることが好ましい。浸透剤の量が少なすぎると、ダイヤモンド複合体が完全に浸透せず、ダイヤモンドの黒鉛化が起こる。

【００１９】

本発明の一実施形態では、浸透剤はケイ素である。適切には、浸透剤は、９９重量％を超える純度を有するシリコンを含んでもよく、大過剰（２００重量％を超える過剰）で存在してもよい。

【００２０】

浸透剤は、脱バインダされたダイヤモンドグリーン体と共に黒鉛るつぼ上に配置される。浸透剤は、好ましくは、浸透剤が溶融するとダイヤモンドグリーン体と接触するように、脱バインダされたダイヤモンドグリーン体の近くに配置されるべきである。

【００２１】

次いで、黒鉛るつぼは、黒鉛るつぼ上の脱バインダされたダイヤモンドグリーン体および浸透剤と共に、黒鉛るつぼが炭素源と接触するように炭素源の上に配置される。炭素源は、主に炭素、好ましくは少なくとも９５重量％の炭素を含有する任意の材料であり得る。炭素源は、好ましくは、使用される浸透剤を超えて添加されるべきである。これは、浸透剤の総量と反応するのに十分な炭素源が存在しなければならないことを意味する。使用される炭素源の量は、浸透されるダイヤモンドグリーン体のサイズおよび数にも依存する。炭素源の量が少なすぎると、浸透したダイヤモンド複合体上に過剰の浸透剤が依然として存在し、浸透したダイヤモンド複合体が黒鉛るつぼに付着する可能性がある。

【００２２】

炭素源としては、炭素を含有する粉末が好ましい。これは、凝集した粉末または炭素粒子として提供することができる。好ましくは、炭素源は、炭素または黒鉛粉末、より好ましくは、すすまたはカーボンブラックの形態の炭素粉末である。好ましくは、浸透剤が粉末と容易に反応するために、粉末はコンパクトすぎない。粉末は、通常、炉内のトレイ上に配置され、粉末床は、好ましくは少なくとも５ｍｍ、好ましくは少なくとも１０ｍｍの高さを有するべきであるが、炭素源が上に配置される下にあるトレイを通って浸透剤が漏れるのを回避するために、トレイの高さよりも低くなければならない。

【００２３】

浸透の前に、グリーンダイヤモンド体は、少なくとも１つの脱バインダ工程に供されて、脱バインダされたグリーン体を形成する。ダイヤモンドグリーン体は大量の有機結合剤を含むので、亀裂を避けるために、浸透の前に制御された様式で少なくともかなりの量の有機結合剤を本体から除去しなければならない。かなりの量とは、本明細書では、有機結合剤の少なくとも６０％、好ましくは少なくとも７０％が除去されることを意味する。いくつかの残りの有機結合剤は、場合によっては、脱バインダされたダイヤモンドグリーン体に残る可能性がある。脱バインダ工程が別個の工程として実行され、ダイヤモンドグリーン体を移動させなければならない場合、一部の残りの有機結合剤は、ダイヤモンドグリーン体の強度にとって有益であり、そうでなければ取り扱い中に容易に破損する可能性がある。残りの有機結合剤は、これらの場合、浸透工程の開始時に含まれる第２の脱バインダ工程で除去されるか、またはダイヤモンドグリーン体に残ることができる。脱バインダされたダイヤモンドグリーン体が浸透中に残留有機結合剤を含有する場合、有機結合剤中の炭素は浸透中に浸透剤と反応し、したがって、浸透剤との反応によって失われるダイヤモンドの量を制限する。

【００２４】

ダイヤモンドグリーン体は、少なくとも１つのダイヤモンドグリーン体ダイヤモンドグリーン体を浸透剤と共に黒鉛るつぼ上に配置する前および／または後に、少なくとも１つの脱バインダ工程に供される。したがって、脱バインダ工程は、別個の工程として実施され得るか、または浸透工程の第１の工程として組み込まれ得る。

【００２５】

より大きなピースの場合、結合剤をゆっくりと除去し、したがって亀裂を回避することを可能にする別個の炉で脱バインダ工程を実行することが有利であり得る。

【００２６】

好ましくは、脱バインダ工程は、浸透工程に組み込まれ、同じ炉内で行われる。

【００２７】

脱バインダ工程は、増分的な温度上昇によってダイヤモンドグリーン体を第１の最高温度まで加熱することを含んでもよい。場合により、増分温度上昇は、０．１～５℃／分、好ましくは０．１～２℃／分の増分を含む。場合により、脱バインダは、窒素、アルゴン、水素およびそれらの混合物から選択される環境で行われる。空気を環境として使用することもできる。場合により、最大脱バインダ温度は、１８０℃～５５０℃、好ましくは２００℃～５００℃の範囲である。脱バインダ温度は、脱バインダ工程が行われる環境（使用されるガス）だけでなく、使用される有機結合剤の種類にも依存する。脱バインダ工程の時間は、ダイヤモンドグリーン体のサイズ、結合剤の種類、結合剤の量および雰囲気に応じて大きく変化し得る。脱バインダ工程が速すぎると、ダイヤモンドグリーン体に亀裂が発生する。脱バインダ工程は、典型的には１～５０時間、好ましくは１～２４時間である。

【００２８】

浸透は、１５００～１６８０℃、好ましくは１５５０～１６６０℃の温度で適切に行われる。浸透は、真空中で、または保護ガスの存在下で、５０ｍＢａｒ未満の圧力で、好ましくは５～６０分間、好ましくは１０～４５分間行われる。本明細書では、真空とは、炉内の圧力が5×10^{-1}ｍｂａｒ未満、好ましくは5×10^{-2}ｍｂａｒ未満であることを意味する。炉を保護するために不活性ガスを使用することができ、好ましくはガスはアルゴンであり、アルゴン圧力はその場合、好ましくは５０ｍｂａｒ未満である。

【００２９】

本発明の一実施形態では、所望の浸透温度に達するまで、脱バインダ温度から３０～６０℃／分、好ましくは３０～５５℃／分で温度を上昇させる。温度上昇が遅すぎると、浸透剤が溶融する前にダイヤモンド粒子の黒鉛化が起こり得る。温度の急速な上昇はまた、浸透剤を急速に溶融させ、したがって効率的な浸透に有益な低粘度を達成する。

【００３０】

次いで、冷却は、温度が少なくとも１３００℃未満になるまで、２～３０℃／分の速度で制御された方法で行われる。

【００３１】

本発明の一実施形態では、浸透工程の終了時に、温度が低下し始める前の少なくとも３分の時間、例えば３～４５分の時間、不活性ガス、例えばＡｒまたはN_2、好ましくはＡｒを使用して２００Ｂａｒ未満の圧力が加えられる。これは、複合体をさらに緻密化し、浸透剤が完全に反応して炭化物を形成することを可能にするために行われる。

【００３２】

浸透工程中、浸透剤との反応によりダイヤモンド粒子の一部が消費されるが、ダイヤモンド複合体は、ダイヤモンドグリーン体内に存在する少なくとも５０％のダイヤモンド粒子を含有することが好適である。

【００３３】

ダイヤモンドグリーン体は、当該技術において公知の任意の方法を用いて形成することができる。本明細書では、ダイヤモンドグリーン体とは、ダイヤモンド粒子と有機結合剤とを含む未焼結体を意味する。ダイヤモンドグリーン体の適切な製造方法の例は、３Ｄ印刷技術または圧縮である。

【００３４】
当技術分野で知られている任意の付加製造法または３Ｄ印刷技術、例えば結合剤噴射、ステレオリソグラフィなどを使用することができる。好ましくはステレオリソグラフィが使用される。適用される正確な印刷パラメータは、使用される特定の装置に依存する。
【００３５】
印刷体を形成するために、典型的には、最初に、ダイヤモンド粒子および有機結合剤を含む供給原料が形成される。供給原料の組成および粘度などの特性は、印刷される複合体の種類、有機結合剤の種類および使用される印刷装置に依存する。
【００３６】
印刷後、印刷されたグリーン体は印刷装置から除去され、好ましくは過剰な粉末および結合剤を除去するために洗浄される。
【００３７】
使用される印刷技術の種類に応じて、印刷体は、印刷工程の後に硬化工程に供される場合がある。
【００３８】
例えば、ステレオリソグラフィによって製造されたダイヤモンドグリーン体の場合、硬化は印刷中に起こり、グリーン体が直接形成される。
【００３９】
ダイヤモンドグリーン体は、圧縮などのより一般的な方法によっても作製することができる。次いで、ダイヤモンド粒子、有機結合剤、典型的にはＰＥＧ（ポリエチレングリコール）を含むスラリーを調製する。次いで、好ましくは噴霧乾燥または凍結乾燥を使用してスラリーを乾燥させて顆粒を形成し、次いで、これを例えば単軸プレスを使用してグリーン体にプレスする。圧縮によって得られたダイヤモンドグリーン体は、好ましくは１０～３０体積％、好ましくは１５～２５体積％の有機結合剤含有量を有する。
【００４０】
ダイヤモンドグリーン体の調製に用いられるダイヤモンド粒子は、場合により、２００μｍ未満、好ましくは１５０μｍ未満、より好ましくは１００μｍ未満の平均粒径を有する。場合により、ダイヤモンド粒子は、０．５μｍ～１００μｍ、好ましくは１μｍ～１００μｍ、より好ましくは２μｍ～８０μｍの範囲の平均粒径を含んでもよい。特に、ダイヤモンド粒子は、バイモジュラまたはマルチモジュラ粒径分布を含み得る。場合により、ダイヤモンド粒子の少なくとも１つの画分は、３０、２０または１０μｍ未満の平均粒径を含み、ダイヤモンド粒子の少なくとも１つの画分は、１００、８０、７０、６０または５０μｍ未満の粒径を含む。そのような構成は、得られたグリーン体および最終浸透物品内のダイヤモンドの充填を最適化するのに有利である。
【００４１】
本明細書では、有機結合剤とは、ダイヤモンドグリーン体を製造する技術分野で一般的な任意の結合剤を意味する。ダイヤモンドグリーン体がどのように製造されるかに応じて、有機結合剤の組成は変化する。
【００４２】
従来の圧縮技術によって製造されたダイヤモンドグリーン体に使用される有機結合剤は、通常、ＰＥＧ（ポリエチレングリコール）である。好ましくは、有機結合剤は、グリーンダイヤモンド本体の１０～３０体積％、好ましくは１５～２５体積％の量で添加される。
【００４３】
３Ｄ印刷に使用される結合剤は、より多様な組成を有する。結合剤の種類は、使用される印刷技術の種類に依存する。有機結合剤の量は、通常、グリーンダイヤモンド本体の５～６０体積％、好ましくは５～５８体積％である。有機結合剤は、好ましくは、樹脂、多糖類、ポリビニルアルコール、セルロースおよびセルロース誘導体、リグニンスルホネート、ポリエチレングリコール、ポリビニル誘導体、ポリアクリレートおよびそれらの混合物からなる群から選択される１つまたは複数の有機化合物を有する。

【００４４】
ステレオリソグラフィ（ＳＬＡ）が使用される本発明の一実施形態では、結合剤含有量は、好ましくは４０～６０体積％、好ましくは５０～５８体積％である。ステレオリソグラフィに用いられる有機結合剤は、通常、フォトポリマーである。これは、例えばＵＶランプなどの光に曝露されると、ポリマーが反応して硬化することを意味する。ステレオリソグラフィ用の有機結合剤は、光硬化性樹脂とも呼ばれる。
【００４５】
ダイヤモンド複合体に一般的な他の添加剤、例えばＴｉＣ、B_4C、ＺｒＣを供給原料に添加することもできる。添加剤の量は通常非常に少なく、好ましくはダイヤモンドグリーン体全体の１０重量％未満、より好ましくは０．１～５重量％である。
【実施例】
【００４６】
実施例１
ステレオリソグラフィ（ＳＬＡ）と呼ばれる３Ｄ印刷技術を使用して、ダイヤモンドグリーン体を調製した。
【００４７】
印刷工程用のフィードは、ダイヤモンド粉末および有機結合剤から調製した。粒径２０～３０μｍのダイヤモンド粒子８０重量％と、粒径４～８μｍのダイヤモンド粒子２０重量％とを含有する、Ｈｙｐｅｒｉｏｎ（ＭＢＭ－ＵＬＣ）製のダイヤモンド粉末を使用した。
【００４８】
ダイヤモンド粉末５３体積％を、Ｉｎｃｕｓ　ＧｍｂＨ製の光反応性樹脂である有機結合剤４７体積％と混合した。
【００４９】
３Ｄ印刷プロセスは、以下の設定を使用して、Ｈａｍｍｅｒ　ＨＤ３５と呼ばれるＩｎｃｕｓ製の３Ｄプリンタで実行された：４０μｍの層高さ、１００ｍＷの露光強度、４．５秒の露光時間、８２℃のブレード温度、１８℃のチャンバ温度。
【００５０】
印刷されたピースは、表面および穴に異なるパターンを含む試験立方体であった（図２参照）。
【００５１】
印刷後、これらのピースを取り出し、ＩｎｃｕＳｏｌを用いて洗浄した後、真空中、１２０℃で７２時間プレコンディショニングした。
【００５２】
次いで、厚さ０．２ｍｍの黒鉛箔（Ｍｅｒｓｅｎ　Ｐａｐｙｅｘ　Ｎ９８）上に、ダイヤモンド含有グリーン体をＳｉ浸透剤と共に配置した。Ｓｉ浸透剤は、グリーン体の大過剰（＞２００重量％）で提供され、ＲｅＳｉＴｅｃｈからおよそ４～８ｍｍの破砕Ｓｉピースであった。
【００５３】
試料を炉に入れたとき、次いで、黒鉛箔のいくつかを炭素粉末、ＩＭＣＤ　Ｎｏｒｄｉｃ　ＡＢ製の超微細カーボンブラックの床の上に、およそ１０～２０ｍｍの高さで置き、比較のために、いくつかの黒鉛箔を小型黒鉛焼結トレイ上に直接置いた。
【００５４】
次いで、同じ炉（ＧＰＳ炉）内で脱バインダおよび浸透を行った。脱バインダは、約７時間にわたって、ダイヤモンドグリーン体をH_2中で５００℃まで段階的に加熱することによって行った。その後、温度を５７５℃まで上昇させ、その温度を１時間保持した。次いで、真空を適用し、温度をさらに上昇させた。７００℃から１３５０℃まで、温度を４３℃／分で上昇させた。１３５０℃で、温度を２分間維持し、その後、温度を１６３０℃まで３７℃／分でさらに上昇させた。１６３０℃で温度を５分間維持し、その後、圧力が１００Ｂａｒになるまで１０分間Ａｒを炉に導入した。シその後、温度１６３０℃をさら

に１０分間維持した。次いで、温度を制御された様式で、７．８℃／分で１０００℃まで低下させた。その後、自由冷却した。

【００５５】

浸透後に試料を調査したとき、本発明による試料（すなわち、カーボンブラック粉末の床が使用されている場合）は容易に除去され、目視検査後に過剰のＳｉを含有しなかった。本発明の印刷体の小さな穴にはＳｉが充填されておらず、黒鉛箔の下に炭素粉末を使用していない試料は黒鉛箔に付着し、力で除去しなければならなかった。小さな穴にはＳｉが充填されていた。

【００５６】

図３は、本発明による浸透後の試験立方体の１つを示す。

【００５７】

本発明による（炭素粉末の床を有する）および比較（炭素粉末の床を有さない）の両方のすべてのピースを、完全な密度まで浸透させた。

【００５８】

実施例２

以下の原料を用いてプレスされた圧縮ダイヤモンドグリーン体を製造した。

【００５９】

試料Ａ

ダイヤモンド粉末を十分に解凝集したＴｉＣ粉末と一緒に乾燥ブレンドして、均一な混合物を形成した。粉末混合物は、圧縮中に高密度を与える６～８０μｍの範囲内の粒径を有するＤｉａｍｏｎｄ　Ｉｎｎｏｖａｔｉｏｎ製のＭＢＭダイヤモンドのマルチモーダル混合物であった。ダイヤモンドブレンドに加えて、２重量％のＴｉＣもスラリーに添加した。

【００６０】

この混合物を使用し、次いで、ＰＥＧ１５００およびＰＥＧ４０００を一時的な有機結合剤として、およびＡｃｕｓｏｌ　４６０　ＮＫを分散剤として添加し、脱イオン水を流体として用いて均一なスラリーを調製した。スラリーを凍結噴霧顆粒化し、乾燥させてプレス用顆粒を製造し、粉末中の有機結合剤の量は２０体積％に相当する７．９２重量％であった。使用した圧縮技術を用いて、可能な限り高いグリーン密度まで、採鉱作業で通常使用されるツールチップの形状のグリーン体の単軸プレスに顆粒を使用した。プレス圧力は約２０ｋＮであり、グリーン体中の相対ダイヤモンド密度は約６６％であった。グリーン体を空気の存在下で２２０℃までゆっくりと加熱してＰＥＧを部分的に除去し、さらなる取り扱いのために十分な強度の部分的に脱バインダされた処理されたダイヤモンドグリーン体を作製した。

【００６１】

試料ＢおよびＣ

ダイヤモンド粉末を一緒に乾燥ブレンドして均一な混合物を形成した。ダイヤモンドは、Ｄｉａｍｏｎｄ　Ｉｎｎｏｖａｔｉｏｎｓ　Ｉｎｃ．製のグレードＭＢＭの８０重量％の２０～３０ミクロンおよび２０重量％の４～８ミクロンのダイヤモンドの混合物であった。この混合物を使用し、次いで、ＰＥＧ１５００およびＰＥＧ４０００を一時的な有機結合剤として添加し、脱イオン水を流体として用いて均一なスラリーを調製した。スラリーを噴霧顆粒化してプレス用顆粒を製造し、粉末中の有機結合剤の量は９．２６重量％であり、これは２３体積％に相当する。顆粒は、円筒の形状のグリーン体の単軸プレスに使用され（ＲＮＧＮ）、試料Ｂには直径２ｍｍ、試料Ｃには直径５ｍｍであり、典型的には、使用される圧縮技術を用いて可能な限り高いグリーン密度まで金属切断操作に使用された。グリーン体の圧縮のために加えられた力は、典型的には４０～５０ｋＮであった。グリーン体中の相対ダイヤモンド密度は約６０％であった。相対ダイヤモンド密度（パーセンテージ）は、グリーン体中のダイヤモンドの質量（一時的な有機結合剤および他の添加物は除く）をプレスツールのプレス絞り（ｄｒａｗｉｎｇ）から得られたグリーン体の体積で割ってダイヤモンドのＸ線密度（３．５２ｇ／ｃｍ^3）で割って１００を掛けたもの

として計算した。圧縮技術および本体の形状に応じて、密度は、グリーン体の異なる部分間でわずかに変化し得る。グリーン体を空気の存在下で２２０℃までゆっくりと加熱してＰＥＧを部分的に除去し、さらなる取り扱いのために十分な強度の部分的に脱バインダされた処理されたダイヤモンドグリーン体を作製した。

【００６２】

次いで、ダイヤモンドグリーン体（試料Ａ～Ｃ）を、実施例１に記載したのと同じ浸透工程に供し、黒鉛箔を炭素粉末、ＩＭＣＤ　Ｎｏｒｄｉｃ　ＡＢ製の超微細カーボンブラックの床の上に、およそ１０～２０ｍｍの高さで置き、比較のために、ダイヤモンドグリーン体（試料Ａ）を含有する１つの黒鉛箔を小型黒鉛焼結トレイ上に直接置いた。

【００６３】

本発明に従って浸透させたすべてのダイヤモンド複合体（すなわち、カーボンブラック粉末の床が使用されている場合）は容易に除去され、目視検査後に過剰のＳｉを含有しなかった。

【００６４】

異なる段階におけるダイヤモンドグリーン体／ダイヤモンド複合体の異なる重量を表１に示す。

表１

	ダイヤモンドグリーン体	重量 グリーン体（ｇ）	重量 脱バインダされたグリーン体（ｇ）	プレス後の相対密度（％）	焼結重量（ｇ）	密度 焼結体（ｇ／ｃｍ^3）
発明１	Ａ	８．９６	８．３１	６６	１１．９９	３．３５７
発明２	Ｂ	１．１５	１．０７	６０	１．２９０	３．３５０
発明３	Ｃ	３．１４	２．９１	６０	４．５１６	３．３２６
比較１	Ａ	９．１０	８．４７	６６	１１．９９	３．３６０

【００６５】

図４では、Ｓｉ浸透剤およびプレスビット（試料Ａ）を有する黒鉛箔が示され（浸透前）、浸透後の浸透ダイヤモンド複合体が図５に示されている。図６には、Ｘ線コンピュータ断層撮影（ＣＴ）を使用した本発明１の画像が示されている。

【００６６】

黒鉛箔の下に炭素粉末を使用しなかった試料（比較１）は、黒鉛箔に対しておよび互いに付着し、力で除去しなければならなかった。

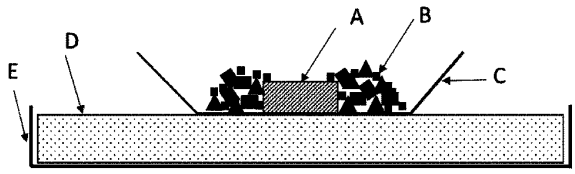
【００６７】

表１に見られるように、本発明による（カーボンブラック粉末の床を有する）および比較（炭素粉末の床を有さない）の両方のすべてのピースを、完全な密度まで浸透させた。

【図面】

【図１】

Figure 1



【図２】

Figure 2



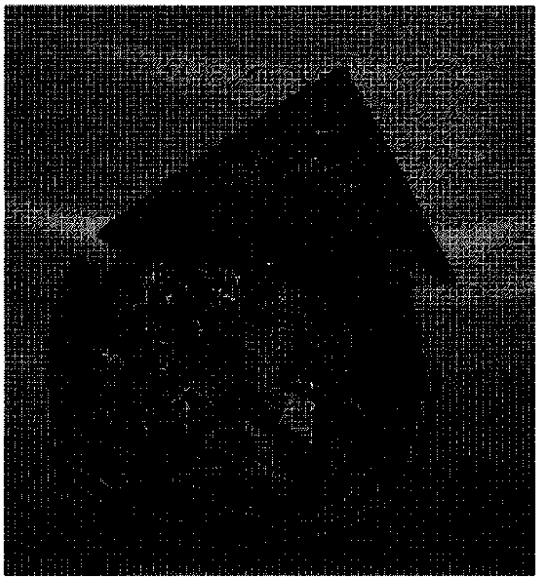
【図３】

Figure 3



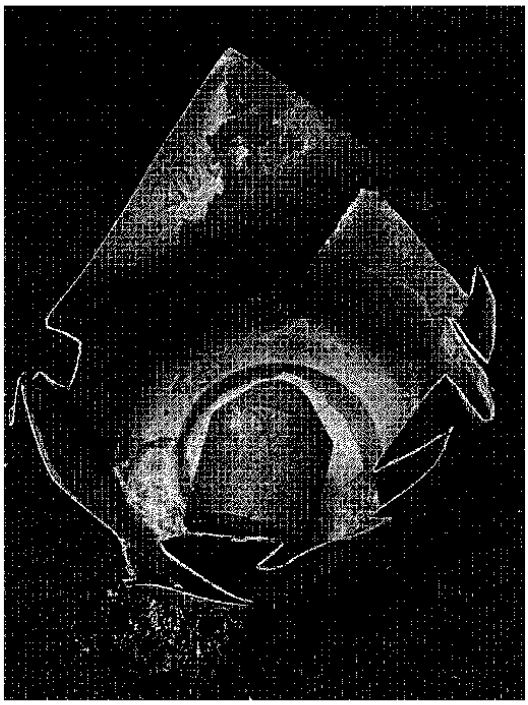
【図４】

Figure 4



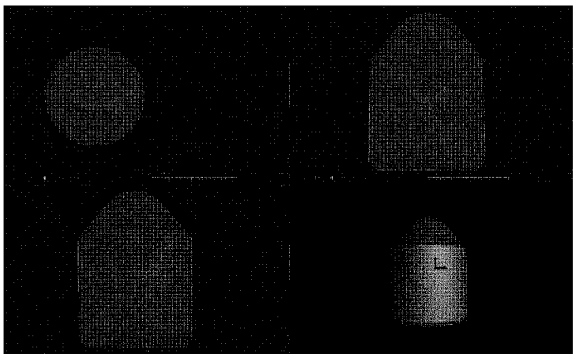
【図５】

Figure 5



【図６】

Figure 6



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2022/086319

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C04B35/52 B33Y70/00 B24D18/00 B33Y80/00 C04B35/626
E21B10/00
ADD.
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)
C04B B33Y B24D E21B

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

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 108 257 925 A (UNIV BEIJING SCIENCE & TECH) 6 July 2018 (2018-07-06) paragraph [0020]; claims 1-10; example 1	1-12
A	CN 110 698 202 A (UNIV OF SCIENCE AND TECHNOLOGY BEIJING GUANGZHOU INSTITUTE OF ADVANCED) 17 January 2020 (2020-01-17) claims 1-10; examples 1-3	1-12

☐ 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 application or patent 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	Date of mailing of the international search report
24 March 2023	03/04/2023

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Süzük, Kerem Güney

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2022/086319

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
CN 108257925 A	06-07-2018	NONE	
CN 110698202 A	17-01-2020	NONE	

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (April 2005)

フロントページの続き

MK,MT,NL,NO,PL,PT,RO,RS,SE,SI,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,KM,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BN,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CL,CN,CO,CR,CU,CV,CV,CZ,DE,DJ,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IQ,IR,IS,IT,JM,JO,JP,KE,KG,KH,KN,KP,KR,KW,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,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,SA,SC,SD,SE,SG,SK,SL,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,WS,ZA,ZM,ZW

ーケン， モサヴェーゲン １０

Ｆターム（参考） 4G052 DA05 DB12 DC06 DC09