

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5117931号  
(P5117931)

(45) 発行日 平成25年1月16日(2013.1.16)

(24) 登録日 平成24年10月26日(2012.10.26)

(51) Int.Cl.		F I	
<b>C 2 2 C</b> 29/08	<b>(2006.01)</b>	C 2 2 C	29/08
<b>C 2 2 C</b> 1/05	<b>(2006.01)</b>	C 2 2 C	1/05 G
<b>B 2 3 B</b> 27/14	<b>(2006.01)</b>	B 2 3 B	27/14 B
<b>B 2 3 B</b> 51/00	<b>(2006.01)</b>	B 2 3 B	51/00 M

請求項の数 8 外国語出願 (全 10 頁)

(21) 出願番号	特願2008-142985 (P2008-142985)	(73) 特許権者	507226695
(22) 出願日	平成20年5月30日(2008.5.30)		サンドビック インテレクチュアル プロ
(65) 公開番号	特開2009-13495 (P2009-13495A)		パティアー アクティブボラージ
(43) 公開日	平成21年1月22日(2009.1.22)		スウェーデン国, エスイー-811 81
審査請求日	平成20年8月1日(2008.8.1)		サンドビッケン
(31) 優先権主張番号	0701320-4	(74) 代理人	100099759
(32) 優先日	平成19年6月1日(2007.6.1)		弁理士 青木 篤
(33) 優先権主張国	スウェーデン(SE)	(74) 代理人	100077517
(31) 優先権主張番号	0701449-1		弁理士 石田 敬
(32) 優先日	平成19年6月15日(2007.6.15)	(74) 代理人	100087413
(33) 優先権主張国	スウェーデン(SE)		弁理士 古賀 哲次
		(74) 代理人	100128495
			弁理士 出野 知
		(74) 代理人	100093665
			弁理士 蛭谷 厚志

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 微細構造の微粒超硬合金

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

WC - Co超硬合金であって、Cr / Co質量比が0.05 ~ 0.15であり、WCとバランスするように、3 ~ 15質量%のCoとCrでできた組成物であり、0.1 ~ 2.0 μmの粒子サイズを有し、およびこれに加えて、ppmレベルの、

- ・ 以下の追加的な元素V、Nb、Zr、Taの一つ、または
- ・ Ti、V、Nb、Zr、Taのすくなくとも二つの混合物(このときWCの粒子サイズは > 0.3 μm)を、

$Me / Co = (Ti \text{ 原子} \% + V \text{ 原子} \% + Nb \text{ 原子} \% + Zr \text{ 原子} \% + Ta \text{ 原子} \% ) / Co \text{ 原子} \%$ が、 $0.014 - (CW\_Cr) \times 0.008$ 以下であり且つ0.0005より高く、CW\_Cr比が0.79 ~ 0.95であるように、含み、

ここで、 $CW\_Cr = (Co \text{ 磁性} \% + 1.13 \times Cr \text{ 質量} \% ) / Co \text{ 質量} \%$ であり、ここで、Co磁性%とは磁性Coの質量パーセントであり、Co質量%とは超硬合金中のCoの質量パーセントであり、

N含有率が0.01 ~ 0.10質量%であることを特徴とする、WC - Co超硬合金。

【請求項 2】

追加的な元素の一つがZrであることを特徴とする、請求項1に記載の超硬合金。

【請求項 3】

追加的な元素がZrおよびTiであることを特徴とする、請求項2に記載の超硬合金。

【請求項 4】

Me / Coの比率が0.0007より高いことを特徴とする、請求項1～3のいずれか1項に記載の超硬合金。

【請求項5】

CW\_Crの比率が0.80～0.92であることを特徴とする、請求項1～4のいずれか1項に記載の超硬合金。

【請求項6】

追加的な元素がTiおよびTaの混合物であることを特徴とする、請求項1に記載の超硬合金。

【請求項7】

追加的な元素がTiおよびTaの混合物であり、N含有率が0.02質量%より多いことを特徴とする、請求項1に記載の超硬合金。

10

【請求項8】

CoおよびWCの粉末の湿式ミル処理および混合、プレスおよび焼結を含む、請求項1に記載のWC-Co超硬合金を製造する方法であって、

該WC-Co超硬合金が、

Cr / Co質量比が0.05～0.15であり、WCとバランスするように、3～15質量%のCoとCrでできた組成物であり、0.1～2.0 μmの粒子サイズを有し、およびこれに加えて、

・ 以下の追加的な元素V、Nb、Zr、Taの一つ、または

・ Ti、V、Nb、Zr、Taのすくなくとも二つの混合物（このときWCの粒子サイズは $> 0.3 \mu\text{m}$ ）、の

20

ppmレベルの粉末混合物が、純金属としてまたは炭化物、窒化物および/または炭窒化物またはそれらの混合物として、添加され、

$\text{Me} / \text{Co} = (\text{Ti原子}\% + \text{V原子}\% + \text{Nb原子}\% + \text{Zr原子}\% + \text{Ta原子}\%) / \text{Co原子}\%$ が、 $0.014 - (\text{CW\_Cr}) \times 0.008$ 以下であり且つ $0.0005$ より高く

、CW\_Cr比が $0.79 \sim 0.95$ であるように、含み、

ここで、 $\text{CW\_Cr} = (\text{Co磁性}\% + 1.13 \times \text{Cr質量}\%) / \text{Co質量}\%$ であり、

ここで、Co磁性%とは磁性Coの質量パーセントであり、Co質量%とは超硬合金中のCoの質量パーセントであり、

N含有率が $0.01 \sim 0.10$ 質量%であることを特徴とする、方法。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、クロムを含有する微粒超硬合金に係る。少量だがよく管理された量のTi、Nb、V、Zr、またはTaを単独でまたは組み合わせて添加することにより、二次相を脆化することなく、より微粒の超硬合金構造が得られた。

【背景技術】

【0002】

微粒構造を有する超硬合金切削工具は今日、強靱性と耐摩耗性の両方が高く要求される用途における、鋼、硬化鋼、ステンレス鋼および耐熱合金の機械加工用に広い範囲で使用されている。別の重要な用途は、プリント回路基板の機械加工のためのマイクロドリル、いわゆるPCB-ドリルである。これらのタイプの用途において、欠陥、例えば基準外のWC-粒子、脆化相の少量の析出、多孔質、バインダー相レーキ、の量およびサイズが、機械加工特性、例えば破壊靱性および抵抗力(TRS)、にとって重大な意味をもつ。

40

【0003】

一般的な粒子成長抑制剤は、バナジウム、クロム、ニオブ、タンタル、またはこれらを含む化合物を含む。これらが一般に炭化物として $0.15 \sim 1.5$ 質量%の量で添加されると、焼結中の粒子成長が制限されるが、望ましくない副作用もおこし、望ましくない方向で強靱性挙動に影響を与える。バナジウムは最も効果的な粒子成長抑制剤として知られているが、その強靱性特性に対する負の影響のせいで特に有害でもある。通常のレベルの

50

バナジウム添加はまた、WC / Co 粒界において脆化相の析出ももたらす。

【0004】

Cr / Co 比率が 0.04 ~ 0.06 の超合金の場合に焼結粒子サイズが  $< 0.6 \mu\text{m}$  であるような、微細度を得るために、非常に微細な WC 原材料が必要とされ、そしてその焼結は一般に比較的低温、例えば 1360 に近い温度で、且つ多くの場合焼結 HIP によって行われ、または稠密構造を得るために静水圧プレス成形が続けられる。このような製造ルートは言うまでもなく製造コストを増すが、また不均質なバインダー相分布の危険性も増す。さらに、これらの非常に微細な WC - 原材料の使用は圧縮特性の劣る粉末をもたらす、結果として切削工具のような複雑な形状に圧縮することが困難な粉末をもたらす。

10

【0005】

WO 99 / 13120 号によると、エータ相構造 (formation) に近い超合金の炭素含有率が選択される場合は、粒子成長抑制剤の量が低減可能である。

【0006】

特開平 11 - 152535 号は、原材料としてタングステン炭窒化物を使用して微粒のタングステン炭窒化物 - コバルト硬質合金を製造する方法を開示する。特開平 10 - 324942 号及び特開平 10 - 324943 号は、窒化物としての粒子成長抑制剤を添加することによって、微粒超合金を製造するための方法を開示する。窒化物の脱窒素による細孔形成を回避するために、焼結は窒素雰囲気中で行なわれる。

20

【0007】

EP - A - 1500713 号は、標準的な技法による混合、ミル処理を含み次いで焼結する、微粒タングステン炭化物 - コバルト超合金を製造する方法を開示する。ワックスを除去した後だが細孔が閉じる前に焼結雰囲気中に 0.5 気圧より高い圧力で窒素を導入することにより、粒子サイズを小さくし基準外の粒子を減らすことを含む粒子の微細化が得られる。

【0008】

WO 2006 / 043421 号は、硬質相として平均粒子直径  $< 0.3 \mu\text{m}$  である WC およびバインダー相として少なくとも一つの鉄族金属元素を 5.5 ~ 15 質量% を含み、そして上記硬質相とバインダー相に加えて、0.005 ~ 0.06 質量% の Ti、Cr をバインダー相に対する質量比が 0.04 ~ 0.2 で含む、超合金を開示する。特に、上記の超合金は Ta を含まない。

30

【0009】

米国特許 2006 / 029511 号により、標準的な技法による混合、ミル処理を含み次いで焼結をする微粒タングステン炭化物 - コバルト超合金の製造方法が提供される。ワックスを除去した後だが細孔が閉じる前に焼結雰囲気中に 0.5 気圧より高い圧力で窒素を導入することにより、粒子サイズを小さくし基準外の粒子を減らすことを含む粒子の微細化が得られる。

【特許文献 1】WO 99 / 13120 号明細書

【特許文献 2】特開平 11 - 152535 号公報

【特許文献 3】特開平 10 - 324942 号公報

40

【特許文献 4】特開平 10 - 324943 号公報

【特許文献 5】EP - A - 1500713 号明細書

【特許文献 6】WO 2006 / 043421 号明細書

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

先行技術の問題を回避または軽減することが、本発明の目的である。

【0011】

基準外 WC 粒子の量を減らすことおよび改善されたバインダー相分布を伴い、改善された機械的特性および切削特性を有する超合金工具をもたらす、微細なまたはサブミクロ

50

ンの超硬合金切削工具を提供することが、本発明のさらなる目的である。

【課題を解決するための手段】

【0012】

驚くべきことに、Ti、V、Nb、ZrまたはTaを単独でまたは組み合わせてppmレベルでクロム含有超硬合金に導入することによって、改善されたバインダー相分布と組み合わせて顕著な粒子微細化効果が得られることが分かった。Cr/Co-比が高いほどバインダーの溶解温度が低下し、したがって焼結中はより長い時間液体状態となり、ここでは粒子成長が早いにもかかわらず、本発明は、微細粒サイズおよびバインダー相分布を維持し、1360以上で焼結可能な材料を提供する。本発明は、同じ粒子サイズが得られることを可能にし、またCVDコーティングに適用可能なより高い炭素バランスももたらすことができる。

10

【発明を実施するための最良の形態】

【0013】

超硬合金体は、Cr/Co質量比が0.05~0.15であり、WCとバランスするように、3~15質量%のCoとCrを伴い、粒子サイズが0.1~2.0μmのタングステン炭化物を含む。これに加えて、ppmレベルの、

・ 以下の追加的な元素V、Nb、Zr、Taの一つ、または

・ Ti、V、Nb、Zr、Taのすくなくとも二つの混合物（このときWCの粒子サイズは $>0.3\mu\text{m}$ ）を、

例えば、 $\text{Me}/\text{Co} = (\text{Ti原子}\% + \text{V原子}\% + \text{Nb原子}\% + \text{Zr原子}\% + \text{Ta原子}\%) / \text{Co原子}\%$ の比率が、 $0.014 - (\text{CW}_{\text{Cr}}) \times 0.008$ 以下であり且つ $0.0005$ より高く、好ましくは $0.0007$ より高く、 $\text{CW}_{\text{Cr}}$ が $0.79 \sim 0.95$ 、好ましくは $0.80 \sim 0.92$ であるように、含み、

20

ここで、 $\text{CW}_{\text{Cr}} = (\text{Co磁性}\% + 1.13 \times \text{Cr質量}\%) / \text{Co質量}\%$ であり、

ここで、Co磁性%とは磁性Coの質量パーセントであり、Co質量%とは超硬合金中のCoの質量パーセントである。CW<sub>Cr</sub>は、Coバインダー相におけるW含有率の関数である。CW<sub>Cr</sub>が約1であることは、バインダー相においてW含有率が非常に低いことに相当し、そしてCW<sub>Cr</sub>が $0.75 \sim 0.8$ であることは、バインダー相においてW含有率が高いことに相当する。

【0014】

この焼結体はまた、エータ相、MXすなわち $M_7X_3$ 、 $M_3X_2$ のような追加的な単数または複数の相の析出を少量含んでもよく、ここで $M = (V + Zr + Ti + Ta + Nb + Co + Cr + W)$ であり、 $X = C$ または $N$ であり、有害な影響を有することなく最大0.5体積%の体積分率までであってもよい。

30

【0015】

一実施態様では、追加的な元素はZr単独であるかまたは前述の追加的な元素の一つとの組み合わせである。

【0016】

別の実施態様では、追加的な元素はZrおよびTiである。

【0017】

別の実施態様では、超硬合金は0.01~0.10質量%のNを含む。

40

【0018】

さらなる別の実施態様では、追加的な元素はTiおよびTaの混合物である。

【0019】

さらなる別の実施態様では、追加的な元素はTiおよびTaの混合物であり、N含有率が0.02質量%より多く、好ましくは0.03質量%より多いが、0.1質量%未満である。

【0020】

上記の組成物を有する、本発明による超硬合金の製造方法は、標準的な技法によるサブミクロンのタングステン炭化物-コバルト体の焼結、プレス処理、ミル処理および混合を

50

含む。ppmレベルのTi、V、Nb、ZrまたはTa、またはそれらの混合物が、純金属または炭化物、窒化物および/または炭窒化物またはそれらの混合物として、焼結超硬合金において上記のMe/CoおよびCW値が満足されるような量で、添加される。

【実施例】

【0021】

例1

表1aによる組成物(質量%)と残部としてWCを有する、超硬合金混合物1A~1Kを調製した。WC粉末はH.C.Starckから供給されるような0.8μmのFSSS粒子サイズを有し、および微粒子(0.5μm)コバルトはUmicoreから供給され、およびH.C.Starckが微粒子Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>、TiC、VC、ZrC、TaCおよびNbCを供給した。

10

【0022】

【表1】

表1a

変種	Co	Cr	Ti	V	Zr	Ta	Nb	
1A	7	0.8	-	-	-	-	-	比較
1B	7	0.8	0.023	-	0.01	-	-	発明
1C	7	0.8	0.032	-	0.005	-	-	発明
1D	7	0.8	-	0.024	0.01	0.014	-	発明
1E	7	0.8	-	0.034	0.005	-	-	発明
1F	7	1.0	0.023	0.012	0.005	-	-	発明
1G	7	0.7	0.014	-	-	0.010	-	発明
1H	7	0.9	-	-	0.020	0.01	-	発明
1I	9.25	1.2	-	-	-	0.013	0.0072	発明
1J	9	0.9	0.023	-	-	0.014	-	発明
1K	9	0.36	-	-	-	-	-	参考

20

【0023】

混合物を、湿式ミル処理、乾燥、圧縮しおよび1360および1410 でそれぞれ1時間40mbarの圧力のAr保護雰囲気中で焼結体にした。焼結後に、二つの焼結温度に対するCW\_Crおよび0.014 - (CW\_Cr) × 0.008を測定し、Me/Coとともに表1bに示した。

30

【0024】

## 【表 2】

表 1 b

焼結温度 ℃		1 4 1 0	1 4 1 0	1 3 6 0	1 3 6 0
	Me/Co	CW_Cr	0.014- (CW_Cr) × 0.008	CW_Cr	0.014- (CW_Cr) × 0.008
1 A	NA	0.94	NA	0.90	NA
1 B	0.00491	0.96	0.00633	0.92	0.00663
1 C	0.00609	0.94	0.00649	0.91	0.00671
1 D	0.00546	0.90	0.00681	0.94	0.00647
1 E	0.00600	0.89	0.00689	0.93	0.00655
1 F	0.00645	0.88	0.00697	0.86	0.00709
1 G	0.00258	0.85	0.00718	0.83	0.00736
1 H	0.00228	0.76	0.00790	0.77	0.00786
1 I	0.00094	0.95	0.00643	0.88	0.00697
1 J	0.00228	0.85	0.00718	0.85	0.00718
1 K	NA	0.90	NA	0.87	NA

NA = 適用せず

## 【 0 0 2 5 】

表 1 c には、焼結温度 1 4 1 0 および 1 3 6 0 の場合の焼結粒子サイズが示される。焼結粒子サイズは、硬度 (Hv 30) および保磁力測定から測定した。

## 【 0 0 2 6 】

## 【表 3】

表 1 c

1 4 1 0℃で焼結

変種	1 A	1 B	1 C	1 D	1 E	1 F	1 G	1 H	1 I	1 J	1 K
D <sub>WC</sub> , μm	0.90	0.77	0.74	0.82	0.82	0.77	0.80	0.82	0.61	0.70	0.96

1 3 6 0℃で焼結

変種	1 A	1 B	1 C	1 D	1 E	1 F	1 G	1 H	1 I	1 J	1 K
D <sub>WC</sub> , μm	0.82	0.70	0.70	0.79	0.78	0.75	0.76	0.77	0.59	0.64	0.88

## 【 0 0 2 7 】

立方晶炭化物形成剤を少し添加することの驚くべき効果が、二つの異なる焼結温度で明確に実証された。

## 【 0 0 2 8 】

## 例 2

表 2 a に示された組成物を有する、超合金混合物 2 A、2 B および 2 C を調製した。WC 粉末は 0.04 質量% の N 含有率を伴って、0.9 μm の FSSS 粒子サイズを有し、および微粒子 (0.5 μm) コバルトは Umicore から供給され、および H.C. Starck が微粒子 Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>、ZrC、および VC を供給した。

## 【 0 0 2 9 】

10

20

30

40

## 【表 4】

表 2 a 化学組成 (質量%)、8 質量% C o および残部 = W C。

	Cr	V	Zr	N	CW_Cr	Me/Co	0.014- (CW_Cr) × 0.008	
2 A	0.51	-	0.025	0.032	0.76	0.0020	0.0079	発明
2 B	0.51	0.0266	-	0.032	0.78	0.0038	0.0078	発明
2 C	0.51	-	-	0.032	0.69	NA	NA	参考

NA = 適用せず

10

## 【0030】

粉末をボールミルで8時間ミル処理によって混合し、その後プレス処理し、40 m b a r の圧力の A r 保護雰囲気中で1時間1410 で焼結体にした。焼結後に、C W \_ C r および H c を測定した。C W \_ C r および  $0.014 - (C W _ C r) \times 0.008$  を測定し、M e / C o とともに表 2 a に示した。

## 【0031】

さらに、この焼結体を切断し、断面を研削し、そしてその後ポリッシングした。表 2 b に示される面積に対応する各試料について、粒子サイズ測定用の適当な倍率の顕微鏡写真を10枚撮った。等価円法 (equivalent circle method) による Jefferies 面積測定法を用いて、粒子サイズを測定した。

20

## 【0032】

## 【表 5】

表 2 b

	粒子数	面積 $\mu m^2$	粒子/面積	2 r ( $\mu m$ )	
2 A	5430	469.00	11.58	0.31	図 2
2 B	6070	732.80	8.28	0.36	
2 C	5980	1235.0	4.84	0.47	図 1

30

## 【0033】

p p m レベルの Z r および V を添加することは、強い粒子微細効果を有する。

## 【0034】

## 例 3

表 3 a による組成物を有する、超硬合金混合物 3 A、3 B および 3 C を調製した。W C 粉末は H . C . S t a r c k から供給されるような  $0.9 \mu m$  の F S S S 粒子サイズを有し、および微粒子 ( $0.5 \mu m$ ) コバルトは U m i c o r e から供給され、および H . C . S t a r c k が微粒子  $C r_3 C_2$ 、T i C および Z r C を供給した。

40

## 【0035】

## 【表 6】

表 3 a 化学組成 (質量%)

変種	Co	Cr	Zr	Ti%	WC	
3 A	10	0.43	-	-	残部	参考
3 B	10	1.0	0.012	0.014	残部	発明
3 C	10	0.6	0.06	-	残部	発明

## 【0036】

10

粉末をボールミルで8時間ミル処理によって混合し、その後プレス処理し、40 mbarの圧力のAr保護雰囲気中で1時間1410 で焼結体にした。焼結後に、CW\_CrおよびHcを測定した。CW\_Crおよび $0.014 - (CW\_Cr) \times 0.008$ を測定し、Me/Coとともに表3bに示した。

## 【0037】

## 【表 7】

表 3 b

変種	CW_Cr	Me/Co	0.014- (CW_Cr) ×0.008	
3 A	0.90	-	NA	参考
3 B	0.92	0.0025	0.0066	発明
3 C	0.90	0.0039	0.0068	発明

20

NA=適用せず

## 【0038】

それぞれの変種の焼結体を半分に切断し、研削およびポリッシングし、そしてその後ムラカミ製リージェントで2分間エッチングした。各変種の1 cm<sup>2</sup>に相当する面積を、光学顕微鏡によって試験し、いずれかの方向の最大長さが5 μm以上である粒子を数えた。結果を表3cに示す。

30

## 【0039】

## 【表 8】

表 3 c 5 μm以上の最大長さを有する粒子の数

変種	粒子数	
3 A	76	参考
3 B	5	発明
3 C	17	発明

40

## 【0040】

ppmレベルのZr + TiおよびZrが、基準外粒子の量を50%を超えて低下させる。

## 【図面の簡単な説明】

## 【0041】

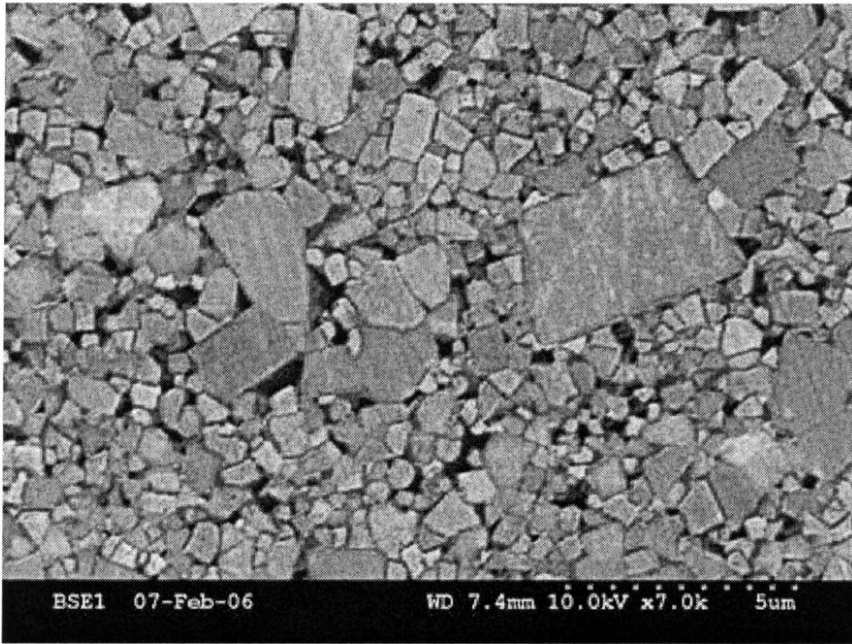
【図 1】先行技術による超硬合金の微細構造の後方散乱SEM顕微鏡写真。

【図 2】本発明による超硬合金の微細構造の後方散乱SEM顕微鏡写真。

50

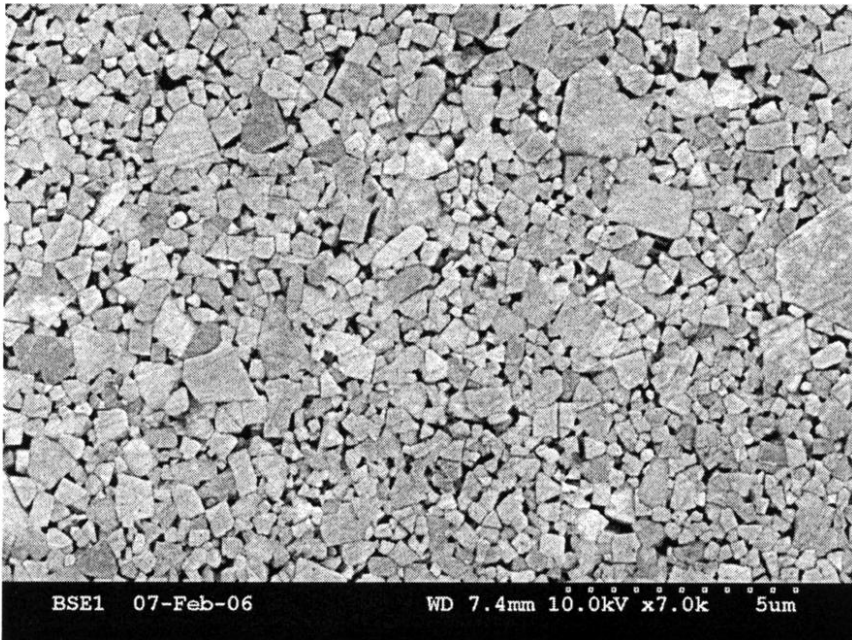
【 1 】

1



【 2 】

2



---

フロントページの続き

(74)代理人 100144417

弁理士 堂垣 泰雄

(72)発明者 スザンヌ ノルグレン

スウェーデン国, エスエー - 1 4 1 4 1 フッディングゲ, ノールスクーベージェン 1 7

(72)発明者 アレクサンドラ クーソフスキー

スウェーデン国, エスエー - 1 8 1 6 0 リディングゲ, セーデルリデン 2 0

(72)発明者 アリステア グレアソン

イギリス国, ウェスト ミッドランド, シーブイ3 6エイチダブリュ, コベントリー, ハンフリー  
- バートンズ ロード 1 5

審査官 米田 健志

(56)参考文献 特開2006 - 117974 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 2 2 C 2 9 / 0 0 ~ 2 9 / 1 8