

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2010-504427

(P2010-504427A)

(43) 公表日 平成22年2月12日 (2010.2.12)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C 2 2 C 1/05 (2006.01)	C 2 2 C 1/05 F	4 K O 1 8
B 2 2 F 1/00 (2006.01)	B 2 2 F 1/00 Q	
B 2 2 F 3/02 (2006.01)	B 2 2 F 1/00 T	
C 2 2 C 30/00 (2006.01)	B 2 2 F 3/02 M	
C 2 2 C 38/00 (2006.01)	B 2 2 F 1/00 J	
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 32 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2009-528737 (P2009-528737)
 (86) (22) 出願日 平成19年9月21日 (2007.9.21)
 (85) 翻訳文提出日 平成21年5月25日 (2009.5.25)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2007/060060
 (87) 国際公開番号 W02008/034903
 (87) 国際公開日 平成20年3月27日 (2008.3.27)
 (31) 優先権主張番号 102006045339.5
 (32) 優先日 平成18年9月22日 (2006.9.22)
 (33) 優先権主張国 ドイツ (DE)

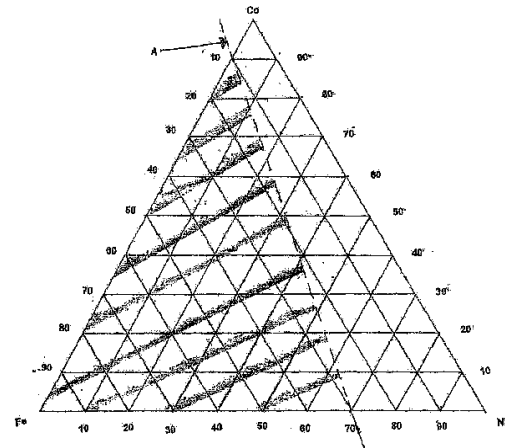
(71) 出願人 507239651
 ハー. ツェー. スタルク ゲゼルシャフト
 ミット ベシュレンクテル ハフツング
 H. C. Starck GmbH
 ドイツ連邦共和国 ゴスラー イム シュ
 レーケ 78-91
 Im Schleeke 78-91,
 D-38642 Goslar, Ger
 many
 (74) 代理人 100061815
 弁理士 矢野 敏雄
 (74) 代理人 100094798
 弁理士 山崎 利臣
 (74) 代理人 100099483
 弁理士 久野 琢也

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 金属粉末

(57) 【要約】

本発明は、焼結体の製造に適した金属性粉末混合物に関する。この粉末混合物は、結合剤として硬質金属に適しており、次のものを含有する：a) 鉄/ニッケル、鉄/コバルト、鉄/ニッケル/コバルトおよびニッケル/コバルトからなる群から選択された少なくとも1つの前合金化された粉末；b) 鉄、ニッケルおよびコバルトからなる群から選択された少なくとも1つの元素状粉末または成分a) とは異なる、鉄/ニッケル、鉄/コバルト、鉄/ニッケル/コバルトおよびニッケル/コバルトからなる群から選択された前合金化された粉末。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

a) 鉄／ニッケル、鉄／コバルト、鉄／ニッケル／コバルトおよびニッケル／コバルトからなる群から選択された少なくとも 1 つの前合金化された粉末； b) 鉄、ニッケルおよびコバルトからなる群から選択された少なくとも 1 つの元素状粉末または成分 a) とは異なる、鉄／ニッケル、鉄／コバルト、鉄／ニッケル／コバルトおよびニッケル／コバルトからなる群から選択された少なくとも 1 つの前合金化された粉末； c) 硬質物質粉末を使用することによって硬質金属混合物を製造する方法において、成分 a) と b) との一緒になった総組成物は、コバルト最大 90% およびニッケル最大 70% を含有し、鉄含量は、次の不等式

【数 1】

$$Fe \geq 100\% - \frac{\%Co \cdot 90\%}{(\%Co + \%Ni)} - \frac{\%Ni \cdot 70\%}{(\%Co + \%Ni)}$$

を満たすことを特徴とする、硬質金属混合物の製造法。

【請求項 2】

結合剤の総組成物は、Ni 最大 70 質量% および Fe 少なくとも 10 質量% であり、この場合鉄含量は、不等式

【数 2】

$$Fe \geq 100\% - \frac{\%Co \cdot 90\%}{(\%Co + \%Ni)} - \frac{\%Ni \cdot 70\%}{(\%Co + \%Ni)}$$

を満たし、この場合には、少なくとも 2 つの結合剤粉末 a) と b) が使用され、この場合この第 1 の結合剤粉末は、結合剤の総組成物よりも鉄貧有であり、第 2 の結合剤粉末は、結合剤の総組成物よりも鉄富有であり、この場合には、鉄、ニッケルおよびコバルトからなる群から選択された少なくとも 2 つの元素からの少なくとも 1 つの結合剤粉末が前合金化される、請求項 1 記載の硬質金属混合物の製造法。

【請求項 3】

複数の成分のニッケル含量は、共通して粉末混合物に対して 60 質量% またはそれ未満である、請求項 1 または 2 記載の方法。

【請求項 4】

2 つの成分の鉄含量は、共通して粉末混合物に対して 5 質量% またはそれ以上である、請求項 1 から 3 までのいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 5】

コバルト含量が 5 質量% 未満である場合には、2 つの成分の一緒になったニッケル含量は、粉末混合物に対して 45 質量% またはそれ未満である、請求項 1 から 4 までのいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 6】

成分 a) は、前合金化された金属粉末であり、成分 b) は、元素状粉末であり、この場合鉄、ニッケルおよびコバルトの含量は、結合剤粉末の望ましい全組成に対して補充される、請求項 1 から 5 までのいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 7】

a) 鉄／ニッケルおよび b) からなる前合金化された粉末は、鉄粉末である、請求項 1 から 6 までのいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 8】

成分 a) は、前合金化された粉末 FeNi 50/50、FeCo 50/50 または FeCoNi 40/20/40 である、請求項 1 から 7 までのいずれか 1 項に記載の方法。

10

20

30

40

50

【請求項 9】

請求項 1 から 8 までのいずれか 1 項の記載により得られた硬質金属混合物。

【請求項 10】

特に焼結により、変形された物体を製造するための請求項 1 から 9 までのいずれか 1 項に記載の硬質金属混合物の使用。

【請求項 11】

請求項 1 から 10 までのいずれか 1 項に記載の焼結された硬質金属混合物を含有する変形された物体。

【請求項 12】

請求項 1 から 10 までのいずれか 1 項に記載の硬質金属混合物を焼結することによって得られた、変形された物体。

10

【請求項 13】

次の工程：

最初に、前合金化された金属粉末を準備し、

元素状粉末または第 2 の前合金化された金属粉末を準備し、

双方の成分を混合微粉碎し、硬質金属混合物を得、この硬質金属混合物をプレス加工し、かつ焼結させることを含む請求項 11 または 12 記載の変形された物体の製造法において、変形された物体を、1 つの硬質金属から得ることを特徴とする、変形された物体の製造法。

【請求項 14】

20

a) 鉄/ニッケル、鉄/コバルト、鉄/ニッケル/コバルトおよびニッケル/コバルトからなる群から選択された少なくとも 1 つの前合金化された粉末；b) 鉄、ニッケルおよびコバルトからなる群から選択された少なくとも 1 つの元素状粉末または成分 a) とは異なる、鉄/ニッケル、鉄/コバルト、鉄/ニッケル/コバルトおよびニッケル/コバルトからなる群から選択された前合金化された粉末を含有する金属性粉末混合物。

【請求項 15】

成分 a) と b) との一緒になった総組成物は、コバルト最大 90 質量%およびニッケル最大 70 質量%を含有し、鉄含量は、不等式

【数 3】

30

$$Fe \geq 100\% - \frac{\%Co \cdot 90\%}{(\%Co + \%Ni)} - \frac{\%Ni \cdot 70\%}{(\%Co + \%Ni)}$$

を満たす、請求項 14 記載の金属性粉末混合物。

【請求項 16】

有機添加剤および/または無機添加剤を含有する、請求項 14 または 15 記載の金属性粉末混合物。

【請求項 17】

成分 c)、尿素を含有する、請求項 14 から 16 までのいずれか 1 項に記載の金属性粉末混合物。

40

【請求項 18】

金属性結合剤混合物である、請求項 14 から 17 までのいずれか 1 項に記載の金属性粉末混合物。

【請求項 19】

硬質金属のための金属性結合剤を製造するための、請求項 14 から 17 までのいずれか 1 項に記載の金属性粉末混合物の使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

焼結材料および複合材料としての硬質金属は、少なくとも 2 つの相、その中で金属結合

50

剤相および1つまたはそれ以上の硬質材料相からなる。金属相または硬質相のそれぞれの割合によって、それらの異なる性質は、硬質金属の重要な、ひいては望ましい性質、例えば強度、硬度、弾性率等を調節することができる。硬質相は、通常、炭化タングステン、ならびに硬質金属工具の使用の場合に応じて、立方晶炭化物、例えば炭化バナジウム、炭化ジルコニウム、炭化タンタルまたは炭化ニオブ、これらの互いの炭化混合物または炭化タングステンとの炭化混合物、ならびに炭化クロムまたは炭化モリブデンからなる。また、例えば焼結の場合には、縁部帯域の相割合に影響を及ぼすために、窒素含有の立方晶炭化物("窒化炭素")が使用されてよい。硬質金属の場合の典型的な結合剤含量は、5~15質量%であるが、しかし、この結合剤含量は、特殊な使用の場合には、それを下回る3%であってもよく、それを上回る40質量%であってもよい。

10

【0002】

金属製結合剤相は、古典的な硬質金属の場合には、主にコバルトからなる。液相焼結およびその際に進行する、炭化物相の溶解過程および析出過程によって必然的に、金属相は、焼結後に溶解されたタングステンおよび炭素の割合を含有し、しばしばCrの場合には、炭化クロムが添加剤としても使用され、耐蝕性硬質金属の場合には、モリブデンも使用される。極めて希には、レニウムまたはレニウムも添加剤として使用される。立方晶炭化物を形成する、結合剤中のかかる金属の割合は、極めて僅かな溶解性のために著しく少ない。

【0003】

金属結合剤相は、焼結された状態で硬質物質相を含み、貫通網状組織を形成し、したがってしばしば"金属結合剤"または"結合剤"と呼称される。この金属結合剤相は、硬質金属の強度にとって決定的に重要である。

20

【0004】

硬質金属の製造のために、通常、コバルト金属粉末を硬質金属粉末とボールミルまたは磨砕機中で液体、例えば水、アルコールまたは共沸物(Azeton)中で混合粉碎される。この場合には、コバルト金属粉末の変態応力が生じる。こうして得られた懸濁液は、乾燥され、その際に、この懸濁液は、製造された顆粒または粉末("硬質金属混合物")をプレス加工してプレス加工体に変え、引続き金属結合剤の少なくとも部分的な熔融下に焼結し、次に場合によっては最終寸法に研磨されおよび/または被覆を備える。研磨操作は、若干の工業的費用を必要とし、それというのも、微細で健康を損なうダストを発生させるかまたは研磨スラリーを形成させ、この研磨スラリーは、損失を意味し、この研磨スラリーの環境保護的な取扱は、費用を引き起こすからである。従って、焼結の際のプレス加工体の寸法の変化は、研磨操作ができるだけ不用となるように制御されることが望ましい。

30

【0005】

粉末冶金ならびにセラミックにおいて、焼結の際のプレス加工体の寸法の変化は、減退または収縮と呼称される。焼結によって必然的な寸法の変化による寸法の線形的収縮率(S_i)を算出する場合には、プレス加工体の元来の寸法によって除される。このように記載された前記の線形的収縮率にとって典型的な値は、硬質金属工業において15~23%の間にある。この値は、多数のパラメーター、例えば添加される有機助剤(例えば、パラフィン、低分子量ポリエチレン、またはプレス加工助剤としての長鎖脂肪酸のエステルまたはアミド、射出乾燥後の顆粒を安定化するための被膜形成剤、例えばポリエチレングリコールまたはポリビニルアルコール、または酸化防止剤、例えばヒドロキシルアミンまたはアスコルビン酸)に依存する。また、この有機助剤は、有機添加剤と呼称される。更に、収縮率およびその等方性に影響を及ぼす影響の大きさは、例えば硬質物質粉末の粒度および粒度分布、混合粉碎条件およびプレス加工体の幾何学的形状である。この深い理由は、前記のパラメーターおよび添加剤がプレス加工体への硬質金属混合物のプレス加工の際にプレス加工工程に影響を及ぼすことにある。更に、炭素の状態を支配するために、焼結の際には、元素状炭素または耐火金属粉末が他の添加剤として使用され(無機添加剤)、この他の添加剤は、同様に収縮率およびその等方性に影響を及ぼしうる。

40

【0006】

50

工業的標準であるような軸方向にプレス加工されたプレス加工体の場合には、プレス加工の際の内部摩擦および壁面摩擦によって必然的にプレス加工密度の異方性が起こり、この異方性は、早期の工程におけるパラメーターの変化によっても除去されることができない。この密度の異方性は、2つの空間軸線またはむしろ3つの空間軸線で異なる収縮をまねき（異方性の収縮）、ひいては応力またはむしろ焼結片中での亀裂をまねき、したがってできるだけ最小でなければならない。原則的に、収縮が小さければ小さいほど、即ちプレス加工の際のプレス加工可能性が良好であればある程、収縮は、処理技術的にますます良好に望ましい許容差内で制御されることができ、収縮の異方性は、減少させることができる。更に、プレス加工工具の適当な設計と共に、最終輪郭に近いまたは最終輪郭に合った焼結部材を製造することができる。更に、この最後の場合には、研磨操作が不用である。

10

【0007】

軸線方向のプレス加工の場合には、経験によれば、プレス加工方向に対して垂直方向および平行方向に収縮率の差が存在する。しかし、プレス加工方向に対して垂直方向に正方形の面を有する簡単な幾何学的形状、例えば立方体または板の場合には、プレス加工方向に対して垂直方向に2つの方向で重大な差は生じず、したがってプレス加工方向に対して垂直方向に2つの方向の1つで収縮率を算出することで十分である。

【0008】

欧州特許第0937781号明細書B1には、炭化タングステンからのコバルトが結合した硬質金属の製造の際に1μm未満で、結合剤として使用されるコバルト金属粉末の粒度による一軸方向のプレス加工によって収縮の望ましくない異方性がどのようにして影響を及ぼされうるのかが記載されている。プレス加工方向およびこの方向に対して垂直方向に全く等しい収縮率（＝等方性の収縮率）を達成しようと努力が為され、このことは、1のパラメーターKに対する値に相当する。1未満のKの値がさらに減少すると、収縮の異方性は、ますます大きくなる。Kの値は、少なくとも0.988であり、後作業は、研磨操作によって回避される。コバルト20%を有する硬質金属に対しては、0.960のK値が記載される。

20

【0009】

当該の収縮率S（％で）から、K値は、次の式から算出することができ、この場合係数"s"は、プレス加工方向に対して垂直方向を意味し、"p"は、プレス加工方向に対して平行方向を意味する：

30

【数1】

$$K = \frac{\left(\frac{S_s}{100}\right) + 1}{\left(\frac{S_p}{100}\right) + 1}$$

【0010】

百分率での汎用的な収縮率S_gは、プレス加工密度から算出することができ、焼結密度は、次の式から算出することができる：

40

【数2】

$$S_g = 100 \left(1 - \left(\frac{\text{プレス加工密度}}{\text{焼結密度}} \right)^{\frac{1}{3}} \right)$$

【0011】

汎用的な収縮率は、3つの寸法における場合による差を考慮せずに、3つの空間軸線における収縮率の平均値と見なすことができる。この汎用的な収縮率は、プレス加工密度についての収縮率の予想を可能にする。

50

【 0 0 1 2 】

例えば、焼結された硬質金属を研磨する際に発生するようなダスト状の複合材料のコバルトを有する炭化タングステンの健康を損なう作用、ならびにニッケルまたは銅を取得する際のカップリング生成物としてのコバルトのしばしばの劣悪な使用可能性のために、結合相としてのコバルトの置換に対して著しい興味が存在する。

【 0 0 1 3 】

コバルトを基礎とする金属結合剤のための潜在的な代替物として、例えば耐蝕性または非磁性の硬質金属種のためのニッケルを基礎とする結合剤は、既に使用されている。しかし、低い硬度および高い温度の際の高い延性のために、この種の硬質金属種は、金属機械加工には使用不可能である。

【 0 0 1 4 】

従って、鉄含有金属結合剤系およびコバルト含有金属結合剤系は、関心の的となっており、既に商業的に得ることができる。この場合、硬質物質粉末での混合粉碎の際の使用物質としては、通常、元素状粉末、例えばコバルト粉末、ニッケル粉末または鉄金属粉末または合金化された粉末が使用され、この最後の合金化された粉末は、焼結後に結合剤の FeCoNi 含分の望ましい組成物を既に前合金化された粉末として製出する。

【 0 0 1 5 】

欧州特許第 1 0 0 7 7 5 1 号明細書の記載から、硬質金属の使用のために FeCoNi までを有する硬質金属は、公知である。この場合には、コバルトが結合した硬質金属と比較して、効率の利点が達成される。それというのも、焼結された硬質金属は、焼結後に実際に fcc 結合相を有する、コバルトが結合した硬質金属とは異なり、安定した面心立方晶 (face-centered cubic, fcc) 結合剤相を有するからである。しかし、この結合剤相は、使用の際に低い温度で安定した六方相に変換される。この相変換によって、使用硬化とも呼称される組織の変化が生じ、ならびに安定した fcc 結合剤相では起こりえない劣悪な疲労挙動が生じる。

【 0 0 1 6 】

欧州特許出願公開第 1 3 4 6 0 7 4 号明細書には、硬質金属からなる被覆された機械加工工具のための FeCoNi を基礎とするコバルト不含の結合剤タイプが記載されている。この場合には、室温から焼結温度までの幅広い温度範囲に亘っての fcc 結合相の十分な安定性によって、使用硬化は全く発生しない。コバルトが不足すると、金属の一定の使用、例えば旋盤のための延性の結合剤の高温特性 (熱硬度) は、不十分であると思われる。

【 0 0 1 7 】

DE-U-29617040 および Leo Prakash の学位論文 (TH Karlsruhe, 1979) の記載から、焼結後に冷却でマルテンサイト形成下に必然的に相変換を有する、 FeCoNi を基礎とする結合剤相を有する硬質金属が特に高い熱硬度ならびに一般的に高い摩耗強度および良好な化学的腐蝕強度を有することは、久しく公知である。三物質系 Fe-Co-Ni の位相図から、実際に、マルテンサイトが発生しうる領域を見積もることができ、焼結された硬質金属中で金属結合剤中で焼結後に溶解された、タングステン、炭素またはクロムの含量によって二相領域の移行が生じる。それというのも、前記元素は、 fcc 格子タイプを安定化するからである。若干の硬質金属の使用のためには、鉄約 70%、コバルト 10% およびニッケル 20% を有する金属結合剤相が特に耐摩耗性であることが証明され、この金属結合剤相は、冷却の際のマルテンサイト変態のために二相性を示す。(8. Wittman, W. -D. Schubert, B. Lux, Euro PM 2002, Lausanne)。

【 0 0 1 8 】

冶金学的視点から、金属結合相の FeCoNi 含分を前合金化して粉末として使用することは、好ましい。それというのも、元素状粉末 (例えば、 Fe 粉末、 Co 粉末および Ni 粉末) を使用する場合には、経験によれば、共融合金 Co-W-C または Ni-W-C または Fe-W-C の局部的に異なる温度状態および組成状態が生じ、それによって早期の局部的な収縮、焼結組織の不均一性および機械的応力が生じる。従って、焼結工程には、化学的補償工程が重ねられている。

10

20

30

40

50

【 0 0 1 9 】

欧州特許出願公開第 1 0 7 9 9 5 0 号明細書には、合金系 F e C o N i からの前合金化された金属粉末のための製造方法が記載されている。この場合、共沈された金属化合物または金属酸化物は、水素で 3 0 0 ~ 6 0 0 の温度で還元され、金属粉末に変わる。他の選択可能な方法によれば、前合金化された金属粉末は、別の方法によって製造されてもよく、この別の方法の場合には、金属成分が拡散、例えば酸化物の混合および熱処理によって混合するという可能性が存在する。全体の組成によって規定される、前記粉末の平衡相状態が室温で二相である場合には、この粉末は、製造後にしばしば冷却に必然的な既に分離されたフェライト相（体心立方晶、bcc）の含分を含有し、この場合なお含有されている f c c 含分（面心立方晶、fcc）は、全体的または部分的に準安定性であってよい。即ち、合金粉末は、室温で分離すべき b c c 含分に関連して過飽和であってよく、この場合 b c c 含分の分離は、粉末の機械的活性化によって室温でも促進させることができる。b c c 相の公知の劣悪な変形可能性およびこの b c c 相の分離に必然的な微細に分布された存在によって、混合微粉砕および乾燥の後に得られた b c c 含有硬質金属粉末は、劣悪にプレス加工されうる。元素状の金属粉末と比較して、低いグリーン体密度、高い異方性の収縮率ならびにプレス加工圧力によるプレス加工密度の高い依存性が得られる。従って、顕著な均一性にも拘わらず、二相性の傾向を有する前合金化された F e C o N i 粉末は、硬質金属製造のための使用物質として処理技術的な理由から成果を収めることができなかった。プレス加工の際、炭化タングステンは変形されず、単に金属性結合剤粉末がプレス加工に必要とされる延性を保証するので、減少された結合剤含量を有する上記問題が増大されて生じる。従って、極めて高い鉄含量、ひいては高い b c c 含分を有する前合金化された結合剤粉末が必要とするマルテンサイト結合状態および僅かな結合剤含量、例えば 6 % を有する硬質金属は、多大な処理技術的費用でのみ製造することができる。

【 0 0 2 0 】

本発明の課題は、焼結前に改善されたプレス加工挙動を有しかつ前合金化された F e C o N i 合金粉末を使用しながらの受け入れ可能な収縮挙動を有する、F e C o N i を基礎とする金属結合剤と一緒に焼結された硬質金属、ならびにこの硬質金属の製造法およびこのために適した金属粉末混合物を提供することである。

【 0 0 2 1 】

この課題は、a) 鉄/ニッケル、鉄/コバルト、鉄/ニッケル/コバルトおよびニッケル/コバルトからなる群から選択された少なくとも 1 つの前合金化された粉末；b) 鉄、ニッケルおよびコバルトからなる群から選択された少なくとも 1 つの元素状粉末または成分 a) とは異なる、鉄/ニッケル、鉄/コバルト、鉄/ニッケル/コバルトおよびニッケル/コバルトからなる群から選択された少なくとも 1 つの前合金化された粉末；c) 硬質物質粉末を使用することによって硬質金属混合物を製造する方法によって解決され、この場合成分 a) と b) の総組成物は、コバルト最大 9 0 % およびニッケル最大 7 0 % を有する。鉄含量は、有利に少なくとも 1 0 質量 % である。本発明の 1 つの好ましい実施態様は、請求項 1 記載の硬質金属混合物を製造する方法であり、この場合結合剤の総組成物は、C o 最大 9 0 質量 %、N i 最大 7 0 質量 % および F e 少なくとも 1 0 質量 % であり、この場合鉄含量は、不等式

【 数 3 】

$$Fe \geq 100\% - \frac{\%Co \cdot 90\%}{(\%Co + \%Ni)} - \frac{\%Ni \cdot 70\%}{(\%Co + \%Ni)}$$

（式中、F e : 質量 % での鉄含量、% C o : 質量 % でのコバルト含量、% N i : 質量 % でのニッケル含量）を満たし、この場合には、少なくとも 2 つの結合剤粉末 a) と b) が使用され、この場合この結合剤粉末は、結合剤の総組成物よりも鉄貧有であり、別の結合剤粉末は、結合剤の総組成物よりも鉄富有であり、この場合には、鉄、ニッケルおよびコバルトからなる群から選択された少なくとも 2 つの元素からの少なくとも 1 つの結合剤粉末

が前合金化され、使用される。

【0022】

意外なことに、金属性結合剤粉末のbcc相の実際の含分は、前合金化された粉末を使用した際に劣悪な圧縮挙動に対して重要であるのではなく、理論的な考察から予想することができる、室温で安定した当該bcc含分が劣悪な圧縮挙動に対して重要であることが見い出された。それというのも、混合微粉碎の場合、室温でなお準安定性の相含分（この相含分は変換硬化を生じる）を有する、前合金化された結合剤粉末の機械的に相変換が誘発されることは、明らかであるからである。従って、理論的な考察から予想することができる、室温で安定したbcc含分は、有利なプレス加工挙動および収縮挙動にとって重要である。

10

【0023】

好ましくは、成分a)は、前合金化された金属粉末であり、成分b)は、元素状粉末または別の組成を有する前合金化された粉末であり、この場合には、殊に有利に成分a)またはb)の1つは、結合剤の総組成物よりも大きな割合の室温で安定したfcc相を有し、この場合前記成分は、複雑に前合金化されているであろう。殊に有利には、成分a)またはb)の1つは、結合剤粉末の総組成物よりも鉄含有である。相応して、それぞれ別の成分は、鉄含有であり、この場合鉄、ニッケルおよびコバルトの含量は、結合剤の望ましい総組成物（成分a)とb)との組成物）に対して補充される。

【0024】

元素の鉄、ニッケルおよびコバルトの密度およびモル量は、極めて類似しているので、本明細書中では、体積% (Vol. %)、モル% (Mol. %) および質量% (Gew. %) は、同義で使用されている。

20

【0025】

好ましくは、複数の成分の一緒になったニッケル含量は、粉末混合物に対して70質量%またはそれ未満である。

【0026】

好ましくは、コバルト含量が5質量%未満である場合には、成分a)とb)との一緒になったニッケル含量は、粉末混合物に対して45質量%またはそれ未満である。

【0027】

本発明のもう1つの実施態様において、コバルト含量が5質量%未満である場合には、2つの成分a)とb)との一緒になったニッケル含量は、粉末混合物に対して45質量%またはそれ未満である。

30

【0028】

本発明の1つの好ましい実施態様において、a)は、鉄/ニッケルからなる前合金化された粉末であり、b)は、鉄粉末である。本発明のもう1つの実施態様において、成分a)は、前合金化された粉末、例えばFeNi 50/50、FeCo 50/50またはFeCoNi 40/20/40である。更に、本発明は、上記方法により得られる硬質金属混合物に関する。

【0029】

本発明による前記硬質金属混合物は、特にプレス加工および焼結による、変形された物体の製造に使用されることができる。従って、また、本発明は、本発明による焼結された金属粉末混合物を含有する変形された物体に関する。変形された物体は、尿素を含有する。更に、本発明は、本発明による硬質金属混合物を焼結させることによって得られる硬質金属に関する。

40

【0030】

更に、本発明は、次の工程：

第1の前合金化された金属粉末を準備し、

元素状粉末または第2の前合金化された金属粉末を準備し、

双方の成分を混合微粉碎し、硬質金属混合物を得、この硬質金属混合物をプレス加工し、かつ焼結させることを含む変形された物体の製造法に関し、この場合変形された物体は、

50

1つの硬質金属から得られる。

【0031】

変形された物体を製造する方法は、図6に略示されている。共通して結合剤粉末10と呼称されている成分a)およびb)、および硬質物質粉末20(成分c)は、通常の微粉碎液体30、例えば水、ヘキサン、エタノール、アセトンおよび場合によっては他の有機添加剤および/または無機添加剤(添加剤40)と一緒に、例えばボールミルまたは磨砕機中で混合微粉碎100に掛けられる。得られた懸濁液50は、乾燥され、その際に、微粉碎液体90は、除去され、硬質金属混合物60が得られる。この硬質金属混合物は、プレス加工120によって望ましい形状にプレス加工され、この場合プレス加工体70が得られる。このプレス加工体は、通常の方法により、例えば下記に詳細に記載されたように、焼結される(焼結130)。この場合には、硬質金属からなる変形された物体90が得られる。

10

【0032】

更に、通常の助剤が含有されていてよい。この場合には、殊に有機添加剤および無機添加剤が重要である。有機添加剤は、例えばプレス加工助剤として使用される、パラフィン、低分子量ポリエチレンまたは長鎖脂肪酸のエステルまたはアミドであり;射出乾燥後に顆粒を安定化するための被膜形成剤、例えばポリエチレングリコールまたはポリビニルアルコールであるか、または酸化防止剤、例えばヒドロキシルアミンまたはアスコルビン酸である。有機添加剤としては、殊に低分子量有機化合物が適している。ポリマーを使用する場合には、特に250未満の低いシーリング温度を有するポリマー、例えばポリアク

20

【0033】

無機添加剤は、例えば炭素の状態を支配するために、焼結の際に添加される元素状炭素または耐火金属粉末であり、これら元素状炭素または耐火金属粉末は、収縮およびその等方性にも影響を及ぼしうる。耐火金属粉末としては、例えばタングステン金属粉末、クロム金属粉末またはモリブデン金属粉末が使用されてよい。一般に、前記耐火金属粉末は、1:5未満、殊に1:10未満の量で硬質金属の全結合剤含量に対する質量比で使用される。炭素としては、カーボンブラックまたは黒鉛が使用されてよい。適当な黒鉛粉末は、一般に10~30m²/g、殊に15~25m²/g、有利に15~20m²/gのBET表面積を有する。粒度分布は、多くの場合に2~10μm、有利に3~7μmのd₅₀値を有し、d₉₀値は、一般に5~15μmである。

30

【0034】

本発明の基本的な本質は、プレス加工の際に、できるだけ完全に前合金化されて室温で二相領域bcc/fccに存在するであろうような結合剤組成物に対して室温で安定性のbcc相ができるだけ僅かな割合を有することにある。これは、結合剤の総組成物が少なくとも2つの種々の粉末に調節され、その中の1つが室温で安定性のbccであり(例えば、鉄粉末、または室温で安定性で単相のbccである鉄富有の組成物)、他方が室温で安定性のfccであるかまたは室温で、完全に前合金化されているであろう総組成物よりも高い安定性のfcc含分を有することにより、達成される。

40

【0035】

本発明のもう1つの特徴は、完全に元素状粉末から製造された結合剤組成物と比較して、結合剤組成物がプレス加工の際にできるだけ僅かな含分のbcc相を有することにある。これは、総組成物が少なくとも2つの種々の粉末に調節され、その中の1つが硬質金属混合物を製造するための元素状粉末の使用と比較して、室温で高い安定性のfcc含分を有することにより、達成される。

【0036】

50

従って、本発明は、特に室温（これは、混合微粉碎の際に支配している、室温と最大 80 との間の温度であると想定される）で前合金化されて位相図により二相領域 bcc（体心立方晶）/ fcc（面心立方晶）中に存在する、結合剤（総組成物）の組成範囲 FeCoNi に対して適切であり、それによって bcc 相の機械的に活性化された分離に対する前提条件が与えられている。fcc 相は、高い温度でよりいっそう安定性であるかまたはこの fcc 相の存在領域は、よりいっそう大きいので、前合金化された金属粉末が系 FeCoNi 中で、組成物が室温で二相領域中に存在するという前提で、400 ~ 900 の通常の製造温度に制限されて、原則的に室温で fcc 相の含量に関連して過飽和であり、したがって機械的活性化の際に bcc 相の分離傾向を有することは、一般的なことと言える。従って、この優先的範囲は、fcc 領域に対する二相領域 fcc / bcc の限界によって定義されている。特に、結合剤の総組成物は、一面で前合金化された、FeCoNi 粉末、FeNi 粉末、CoNi 粉末および Ni 粉末からなる群からの 1 つまたはそれ以上から構成され（総組成物よりも室温で安定性の高い fcc 相含分、またはむしろ 100 % が室温で安定性の fcc、例えば Ni 粉末または FeNi 15 / 85 を有する）、他面、安定性の単相の bcc 粉末、または室温で安定性の bcc 相の高い含分を有する粉末、例えば鉄粉末、Co 90 % までを有する FeCo 粉末、FeNi 82 / 18 または FeCoNi 90 / 5 / 5 の群からの 1 つから構成されている。

10

【0037】

前記組成物に対して発表された位相図が単に面心立方晶相を安定性であると証明するとしても、意外なことに、組成物 FeCoNi 40 / 20 / 40 の前合金化された粉末において、室温で既に X 線回折により面心立方晶相が見出されている。更に、極めて高い含分の面心立方晶相は、混合微粉碎後に実施例 1 の記載からさらに、fcc 相に対する二相領域 bcc / fcc の限界線が刊行物の記載よりも遙かに低い鉄値で経過しなければならないことが指摘される。

20

【0038】

3 成分系の 2 つの縁部系である、室温で公知の 2 成分系の位相図 FeNi（図 1 に図示された）および FeCo（図 2 に図示された）を考慮に入れた場合には、発表された位相図 FeCoNi（図 3 に図示された、Bradley, Bragg et al., J. Iron, Steel Inst. 1940, (142), 第 109 ~ 110 頁）は、Ni 不含の側で FeCo と一致する（Fe 約 10 % の場合に fcc 領域に対して二相領域の限界線）が、しかし、Co 不含の側で極めて大きな矛盾を生じることが確認される。即ち、三物質系図によれば、二相領域 bcc / fcc の限界線は、縁部系 FeNi で Ni 約 26 % であり、縁部系 FeNi では、Ni 70 % である。ところで、前記の 2 つの点は、三物質系中の縁部系（FeNi 30 / 70 および FeCo 10 / 90）で結合した場合には、二相領域 bcc / fcc の限界線のおおよその経過は、室温で線として記入され、したがって三物質系中での前記限界線のおおよその経過が得られる。

30

【0039】

これは、図 4 中に図示されている。この図 4 中で、破線で書かれた線 A は、限界を示し、けばを付けた範囲は、破線で書かれた線 A の左側に本発明による総組成物のための範囲を表わす。算出された線は、同様に助剤を表わし、室温で安定したできるだけ高い fcc 含分を有する結合剤粉末を選択することができる。

40

【0040】

興味深いことに、今や、こうして得られた限界線によれば、組成物 FeCoNi 40 / 20 / 40 は二相でなければならないことを示す。従って、特に、本発明は、Co 最大 90 % および Ni 最大 70 % の条件を満たす、結合剤の総組成物 FeCoNi で次の条件で

【数 4】

$$Fe \geq 100\% - \frac{\%Co \cdot 90\%}{(\%Co + \%Ni)} - \frac{\%Ni \cdot 70\%}{(\%Co + \%Ni)}$$

実施される。

【0041】

このことに関して、限界線 A は、図 4 で数学的に記載されている。

【0042】

特に、成分 b) で鉄粉末は、元素状粉末として使用されているが、しかし、鉄富有の合金粉末が使用されていてもよい。この好ましい範囲は、"Ni 最大 10%" および "Co 最大 70%" の条件の室温で安定したできるだけ bcc 粉末を満たすことは、位相図から確認することができる。更に、前合金化された粉末としての総組成物よりも室温で安定した高い bcc 含分を有する、鉄富有の前合金化された粉末が使用されてもよい。

10

【0043】

使用された元素状粉末または合金粉末の化学的組成から算出される、結合剤の総組成物は、単に使用された粉末の金属内容物を考慮したものである。この場合、酸素、窒素、炭素または有機天然の不動態化剤（例えば、ロウ、ポリマーまたは酸化防止剤、例えばアスコルビン酸）の含量は、考慮されていない。これは、殊にそれぞれ 1 質量% を上回る炭素および窒素を十分に有することができる、市場で通常の鉄 - コバルト粉末の場合を考慮することができる。それにも拘わらず、前記粉末は、元素状粉末と呼称される。本発明によれば、元素の銅、亜鉛または錫は、特にせいぜい痕跡の範囲内、即ちそれぞれ最大 1000 ppm の量で存在している。

20

【0044】

意外なことに、これが工業的にできるだけ最終輪郭に近いまたは最終輪郭による完成の精通可能性にとって重要な大きさであるとしても、FeCoNi 結合した硬質金属の場合に収縮またはその異方性をどのようにして制御することができるかについては、刊行物中には何も述べられていない。

【0045】

成分 a) は、こうして述べられた前合金化された粉末である。前合金化された粉末の製造は、当業者に原理的に公知であり、例えば欧州特許出願公開第 1079950 号明細書および欧州特許出願公開第 865511 号明細書中に記載されており、この場合これらの刊行物は、本明細書中に参考のために引用されている。この前合金化された粉末は、共沈された金属化合物または混合酸化物を水素で還元することによって 300 ~ 600 の温度で金属粉末を製造することができる。他の選択可能な方法によれば、前合金化された金属粉末は、別の方法によって製造されてもよく、この別の方法の場合には、金属成分が拡散、例えば酸化物の混合および熱処理によって混合するという可能性が存在する。また、還元は、別の還元性ガス中で相応する温度で達成することもできる。この種の方法は、当業者に公知であるかまたは僅かな数の相応する試験によって達成することができる。刊行物中には、時折、元素状粉末を混合し、溶融し、ならびに引続き溶融液を希釈することによって得られた粉末が間違っ

30

40

【0046】

本発明により使用される、前合金化された金属粉末の製造のために、望ましい金属の金属塩を相応する量比で互いに含有する水溶液は、例えばカルボン酸、水酸化物、炭酸塩または塩基性炭酸塩の水溶液と混合される。金属塩は、有利に鉄、コバルトまたはニッケルの硝酸塩、硫酸塩またはハロゲン化物（殊に、塩化物）であることができる。この場合には、金属の不溶性の化合物が形成され、この化合物は、溶液から沈殿し、濾別することができる。沈殿生成物は、金属の水酸化物、炭酸塩または蓚酸塩である。この沈殿生成物は

50

、場合によっては200～1000の温度で酸素含有雰囲気中で熱分解に掛けることができる(か焼)。沈殿生成物は、沈殿および乾燥の後またはか焼工程の後に水素雰囲気中で300～1000の温度で前合金化された金属粉末に還元することができる。成分a)、前合金化された粉末は、鉄、ニッケルおよびコバルトからなる群から選択された少なくとも1つの金属を含有する。成分a)中の前合金化された粉末の例は、次の通りである: Fe10%まででも前合金化された、それぞれ比Co:Ni 0～200を有する前合金化されたCoNi粉末、Fe30%までを有するFeNi粉末、FeNi 50/50。成分b)の例は、FeCo 50/50、FeCo 20/80、FeCoNi 90/5/5、FeNi 95/5である。

【0047】

成分b)は、鉄、ニッケルおよびコバルトからなる群から選択された元素状粉末であり、選択可能な方法の場合には、他の前合金化された粉末である。本発明の1つの実施態様において、成分b)は、成分a)とは異なる、鉄/ニッケル、鉄/コバルト、鉄/ニッケル/コバルトおよびニッケル/コバルトからなる群から選択された、前合金化された粉末である。特に、成分a)とb)との一緒になった総組成物は、鉄少なくとも10質量%およびニッケル最大70質量%を含有する。殊に有利に、2つの成分a)およびb)の室温で安定したfcc相の含分は、互いに区別され、成分a)およびb)の総組成物よりも高く、これらの成分a)とb)とは、共通して完全に前合金化され、結合剤の望ましい総組成物に変わる。また、好ましいのは、コバルト最大90%の含量である。

【0048】

成分a)またはb)は、その側で再び、異なる組成を有する成分から形成されていてもよく、したがって理論的には、使用される結合剤粉末の数は、制限されていない。また、この場合には、結合剤粉末の選択は、本発明により行なわれ、即ち、室温で安定したfcc相の含分は、前合金化された粉末としての総組成物の含分よりも大きい。

【0049】

本発明のもう1つの実施態様において、本発明による成分b)は、従来の鉄粉末であるか、または成分b)は、例えば粉末冶金に使用するための従来のニッケル金属粉末であるか、または成分b)は、従来のコバルト粉末である。有利に、この場合には、成分b)は、従来の鉄粉末またはニッケル粉末である。

【0050】

これは、例えばPCT/EP/2004/00736の図1に図示されているような、本質的に粒子の球面の形、シュプラッツ(spritzige)の形またはフラクタルの形を有する粉末である。この金属粉末は、元素状粉末であり、即ちこの粉末は、本質的に1つの有利に純粋な金属からなる。この粉末は、通常の不純物を含有することができる。この粉末は、当業者に公知であり、商業的に入手可能である。この粉末の製造には、数多くの冶金学的または化学的な方法が公知である。微細な粉末を製造する場合には、公知の方法は、しばしば金属の溶融から開始する。金属または合金の機械的な粗大な粉砕および微細な粉砕は、同様にしばしば"従来の粉末"の製造に使用されるが、しかし、粉末粒子の非球面状の形態を生じる。これら粗大な粉砕および微細な粉砕が機能する限り、これら粗大な粉砕および微細な粉砕は、粉末製造の極めて簡単で効率的な方法である(W. Schatt, K. -P. Wieters, "Powder Metallurgy - Processing and Materials", EPMA European Powder Metallurgy Association, 1997, 5-10)。粒子の形態は、決定的に射出の種類によっても定められる。前合金化された粉末は、WO 00/23631 A1、第1頁、第26～30行に記載されているように、点状に焼結された一次粒子からなる粉末であり、したがって内部多孔度を有し、したがって混合微粉砕の際に微粉砕することができる。これとは異なり、溶融液から射出される金属粉末は、開示された方法には不適當である。それというのも、この金属粉末は、内部多孔度を有しないからである。硬質金属混合物を製造するための記載された混合微粉砕では、射出された金属粉末を使用する場合には、微粉砕を生じるのではなく、粉末粒子の延性の変形を生じ、このことは、焼結された硬質金属中に組織の欠陥を惹起する。硬質物質を含有しない、所謂結合剤プール("binder pools")は、公知

10

20

30

40

50

であり、長手方向の細孔も公知であり、この細孔は、高いアスペクト比を有する変形された金属粒子が液相の焼結の際に溶融し、包囲する硬質物質粉末によって毛管力により吸収され、さらに変形された金属粒子の形を有する細孔がそのまま残ることによって形成される。この理由から、硬質金属の製造の際には、特に酸化物または碳酸塩の水素還元による製造される、点状に焼結されたコバルト金属粉末が使用される。射出されるコバルト金属粉末は、簡単に製造することができるとしても、上記の問題から硬質金属混合物の製造に成果を収めることができない。

【0051】

従来の元素状粉末の製造と共に、射出による粉末冶金的使用のためには、しばしば別の1段階の溶融冶金的方法、例えば所謂"溶融紡糸"、即ち冷却されたロール上への溶融液の注ぎ出しが利用され、それによって薄手の一般に簡単に細分化可能なベルトが生じるか、または所謂"るつぼ溶融抽出"、即ち金属溶融液中への冷却され異形成形された高速回転するロールの浸漬が利用され、この場合には、粒状物または繊維が取得される。

10

【0052】

本発明による硬質金属混合物の製造に適用される、粉末冶金的使用に適した従来の元素状粉末を製造するための変法は、金属酸化物または金属塩の還元による化学的方法であり(W. Schatt, K. -P. Wieters, "Powder Metallurgy - Processing and Materials", EPM A European Powder Metallurgy Association, 1997, 23-30)、したがってこの方法は、(出発金属の使用から見て)成分a)の製造と同一である。マイクロメーターを下廻る粒度を有する極端に微細な粒子は、金属の蒸着法と縮合法との組合せならびに気相反応によって製造されてもよい(W. Schatt, K. -P. Wieters, "Powder Metallurgy - Processing and Materials", EPMA European Powder Metallurgy Association, 1997, 39-41)。

20

【0053】

鉄粉末、ニッケル粉末およびFeNi粉末を製造するための公知の工業的方法は、所謂カルボニル法であり、この場合、金属カルボニルは熱分解される。この場合、粒度は、0.3~10μmであり、その際、5μm未満の粒度を有する粉末、例えばBASF AG社、ドイツ国、のタイプCMの商業的に入手可能なカルボニル鉄粉末は、硬質金属の製造にしばしば適している。

【0054】

成分c)、硬質物質粉末、は、当業者に原理的に公知であり、商業的に入手可能である。この硬質物質粉末は、例えば、元素の周期律表の第4族、第5族および第6族の金属の炭化物、硼化物、窒化物からの粉末である。好ましくは、本発明による粉末混合物中の硬質物質粉末は、殊に周期律表の第4族、第5族および第6族の元素の炭化物、硼化物および窒化物、殊に元素のモリブデン、タングステン、クロム、ハフニウム、バナジウム、タンタル、ニオブ、ジルコニウムの炭化物、硼化物および窒化物である。好ましい硬質物質は、殊に窒化チタン、硼化チタン、窒化硼素、炭化チタン、炭化クロムまたは炭化タングステンである。硬質物質粉末としては、上記の化合物の1つまたはそれ以上を使用することができる。

30

【0055】

一般に、成分c)、硬質物質粉末、は、成分a)およびb):成分c)の比で1:100~100:1または1:10~10:1または1:2~2:1または1:1の比で使用される。炭化タングステン、窒化硼素または窒化チタンが重要である場合には、これらは、有利に3:1~1:100または1:1~1:10または1:2~1:7または1:3~1:6.3の量で使用される。

40

【0056】

本発明のもう1つの実施態様において、尿素は、有利に3:1~1:100または1:1:~1:10または1:2~1:7または1:3~1:6.3の量で使用される。

【0057】

本発明のもう1つの実施態様において、硬質金属混合物は、成分I対成分IIの比が3:1~1:100、または1:1:~1:10、または1:2~1:7、または1:3

50

～ 1 : 6 . 3 であるという条件付きで成分 a) および b) と成分 c) との混合物である。
平均粒度は、本発明による方法での使用前に一般に 0 . 1 ~ 1 0 0 μ m である。

【 0 0 5 8 】

本発明による硬質金属混合物は、他の成分として、既に上記したように、通常の有機添加剤および無機添加剤、例えば有機被膜形成剤を含有することができる。

【 0 0 5 9 】

成分 a)、前合金化された粉末、および成分 b)、元素状粉末または他の前合金化された粉末は、結合剤 (" 総組成物 ") の望ましい組成のために成分 c) に対して尿素を補充する。この場合、成分 a) と b) とは一緒になって、鉄少なくとも 1 0 質量を含有し、ニッケル含量は、最大 7 0 質量 % であり、有利にコバルト含量は、最大 9 0 % である。殊に好ましくは、付加的に、2 つの成分 a) と b) の一緒になった総組成物の鉄含量が次の不等式：

$$Fe \geq 100 - \frac{\%Co \cdot 90}{(\%Co + \%Ni)} - \frac{\%Ni \cdot 70}{(\%Co + \%Ni)}$$

(式中、F e : 質量 % での鉄含量、% C o : 質量 % でのコバルト含量、% N i : 質量 % でのニッケル含量) を満たすという条件が当てはまる。

【 0 0 6 0 】

成分 a) と b) との一緒になったニッケル含量は、有利に 7 0 質量 % またはそれ未満である。

【 0 0 6 1 】

本発明のもう 1 つの実施態様において、コバルト含量が 5 質量 % 未満である場合には、2 つの成分 a) と b) との一緒になったニッケル含量は、粉末混合物に対して 4 5 質量 % またはそれ未満である。

【 0 0 6 2 】

本発明のもう 1 つの実施態様において、成分 a) は、鉄およびニッケルからなる前合金化された粉末であり、成分 b) は、鉄からなる従来の元素状粉末である。

【 0 0 6 3 】

本発明のもう 1 つの実施態様において、成分 a) は、F e N i 5 0 / 5 0 および F e C o N i 4 0 / 2 0 / 4 0 からなる群から選択された前合金化された粉末またはニッケル金属粉末である。この場合、前合金化された粉末の成分は、略号によって記載され、数は、質量 % での対応する金属量が記載される。この場合、好ましくは、成分 b) は、従来の鉄粉末であるか、または組成物 F e C o 5 0 / 5 0、F e C o N i 9 0 / 5 / 5 または F e N i 9 0 / 1 0 の前合金化された粉末である。

【 0 0 6 4 】

硬質金属混合物は、本発明によれば、焼結によって形成される物体の製造に使用される。このために、硬質金属混合物は、プレス加工され、かつ焼結される。本発明による硬質金属混合物は、粉末冶金的加工の公知方法によりグリーン体に加工することができ、引続き 1 2 2 0 ~ 1 6 0 0 の温度で 0 . 1 時間 ~ 2 0 時間、液状の金属結合相の発生下に焼結される。このグリーン体は、焼結前に有機添加剤の存在下で脱結合されなければならない、このことは、例えば 2 0 0 ~ 4 5 0 の温度への加熱によって達成されるが、しかし、別の方法によっても可能である。

【 0 0 6 5 】

焼結は、有利に不活性雰囲気または還元性雰囲気中または真空中で行なわれる。不活性ガスとしては、希ガス、例えばヘリウムまたはアルゴンを使用することができ、個々の具体的な事例では窒素も使用することができ、還元性ガスとしては、水素またはその窒素との混合物、希ガスを使用することができる。一部では、炭化水素も使用される。全体的な焼結サイクルの形成は、硬質金属の機械的性質のために著しく重要であるが、しかし、焼

10

20

30

40

50

結の際の圧縮が理論的である限り、収縮率にとって重要ではない。

【0066】

本発明は、次の実施例によってさらに記載される。全ての実施例には、同じ基準組成ならびに結合剤の総組成を有する硬質金属が記載されている。結合剤含量20%での焼結密度は、 $13.1 \pm 0.1 \text{ g/cm}^3$ であり、したがって完全な収縮率を算出するためにこの平均値を採用することが支持され、したがって実施例は、よりいっそう良好に比較可能である。個々の焼結体片は、対照のために金属組織学的に調製されたものであり、この場合多孔度は、ISO 4505によるA02 B02よりも良好であった。

【図面の簡単な説明】

【0067】

【図1】3成分系の2つの縁部系である、室温で公知の2成分系FeNiの位相図を示す略図。

【図2】3成分系の2つの縁部系である、室温で公知の2成分系FeCoの位相図を示す略図。

【図3】3成分系の2つの縁部系である、室温で公知のFeCoNiの位相図を示す略図。

【図4】二相領域bcc/fccの限界線のおおよその経過は、室温で線として記入され、三物質系中での前記限界線のおおよその経過を示す略図。

【図5】グリーン体密度が室温で安定したfcc含分と過剰比例的に上昇することを示す線図。

【図6】変形された物体を製造する方法を示す系統図。

【図7】収縮率がプレス加工圧力に依存し、結合金属粉末の合金状態に依存し、ならびにプレス加工方向に対して垂直方向および平行方向に依存することにより得られた結果を示す線図。

【実施例】

【0068】

比較例1

金属性結合剤粉末として、次の性質を有する、欧州特許出願公開第1079950号明細書の記載により製造された、前合金化された金属粉末FeCoNi70/10/20 H.C. Starck GmbH社、ドイツ国、のAmperit (登録商標) MAP HMを使用した：

鉄69.7質量%、コバルト10.3質量%、ニッケル19.5質量%、酸素0.51質量%、炭素0.0242質量%、FSSS 2.86 μm 。

【0069】

この粉末をX線回折分析により検査した。主要な反射fccとbccの高さの比は、 $\text{bcc/fcc} = 3.45$ であった。このことから、bcc含分が約78体積%であることを評価することができる。

【0070】

結合剤金属Spulvers 100gをWC400g (FSSS0.6 (ASTM B330)、タイプWC DS 60、製造業者：H.C. Starck GmbH) およびカーボンブラック2.13g (比表面積：9.6 m^2/g) およびスピリトゥス (Spiritus) 570ml および水30ml と、直径15mmを有する硬質金属玉5kgを有するボールミル (内容積2l) 中で63rpmで14時間、混合微粉碎した。硬質金属玉を機械的分離し、得られた懸濁液をガラスフラスコ中で65 および175ミリバールの絶対圧力下で回転させながら加熱し、微粉碎液体を蒸留により分離した。硬質物質粉末を得、この粉末を400 μm を介して篩別した。主要な反射の高さの比bcc/fccをX線回折分析により14.3であることを測定し、即ちbcc含分は、約94体積%であり、fcc含分は、約6体積%である。この結果については、FeCoNi 70/10/20に対して室温で安定したfcc相の含分が最大6体積%であることから出発することができる。硬質金属粉末を堅固な下部プランジャーで100、150および200MPaで一軸方向にプレス加工し、プレス加工体の密度を測定し、真空中で1400 で1時間、焼結さ

10

20

30

40

50

せた。次の表は、こうして得られた結果を示す：

【表 1】

プレス加工圧力 (MPa)	100	150	200
プレス加工密度 (g/cm ³)	6,01	6,25	6,45
汎用的な収縮率 (プレス加工密度と焼結密度 から算出された、%)	22,87	21,86	21,04

10

【 0 0 7 1 】

相状態の変化は、室温で完全に前合金化された金属粉末が面心立方相の含量に関連して過飽和であり、機械的活性化のために混合微粉砕の際に f c c から b c c への変換速度の加速が生じることに帰因すると思われる。

【 0 0 7 2 】

比較例 2

例 1 を繰り返すが、しかし、前合金化された結合剤粉末の代わりに次の元素状金属粉末を使用した：

【表 2】

	元素		FSSS*	X線回折分析による相状態
70 g	鉄	BASF, D	2,47	純粋な bcc
10 g	コバルト	Umicore, B	0,9	六方晶系 :fcc 1:25
20 g	ニッケル	Inco Specialties, GB	2,8	純粋な fcc

*ASTM B330

20

【 0 0 7 3 】

元素状粉末の炭素含量に基づいて、例 1 と同様に配合物の同じ炭素含量を達成するために、添加されたカーボンブラックの量を 0 . 8 4 g に減少させなければならなかった。N i 粉末は、室温で安定した f c c であり、かつ C o 粉末は、主に六方晶にすぎなかったの
で、使用された結合剤粉末に対して f c c 相の質量含分 2 0 . 6 7 % が生じ、これに対し
て、室温で安定した f c c 含分は、2 0 % である。それというのも、コバルト金属粉末中
の f c c 含分は、室温で準安定であり、一方で、鉄は、室温で b c c であり、コバルトは
、安定した六方晶であるからである。次の結果が得られた：

30

【表 3】

プレス加工圧力 (MPa)	100	150	200
プレス加工密度 (g/cm ³)	6,28	6,47	6,59
汎用的な収縮率 (プレス加工密度と 焼結密度から算出され た、%)	21,74	20,95	20,47

40

【 0 0 7 4 】

比較例 3 a) 例 1 を繰り返したが、しかし、内部滑剤として 2 0 m²/g の B E T 表面積、3 . 3 μm の d₅₀ および 6 . 5 μm の d₉₀ を有する黒鉛粉末 0 . 7 1 g を添加し、カーボンブラックの添加量を同量分だけ減少させた。得られた結果は、次の表中に記載されている。

【 0 0 7 5 】

50

【表 4】

プレス加工圧力 (MPa)	100	150	200
プレス加工密度 (g/cm ³)	6,27	6,49	6,68
汎用的な収縮率 (プレス加工密度と 焼結密度から算出され た、%)	21,78	20,87	20,11

【0076】

10

例 1 および 2 との比較は、完全に前合金化された結合剤粉末で得られたグリーン体密度が単独の粉末の使用の際に得られたグリーン体密度と比較可能であることを示す。

【0077】

b) 次の比較例 3 b を 3 a と同様に実施したが、しかし、 $14.2 \text{ m}^2/\text{g}$ の B E T 表面積、 $6 \mu\text{m}$ の d 50 および $12 \mu\text{m}$ の d 90 を有する黒鉛粉末を使用した。

【0078】

【表 5】

プレス加工圧力 (MPa)	100	150	200
プレス加工密度 (g/cm ³)	6,52	6,8	6,94
汎用的な収縮率 (プレス加工密度と 焼結密度から算出され た、%)	20,83	19,72	19,17

20

【0079】

例 4

例 1 を繰り返した、しかし、前合金化された結合剤粉末の代わりに、次の量の前合金化された結合剤粉末または Fe 金属粉末を添加した：

【表 6】

30

量	製造業者	FSSS*	X線回折分析による 相状態
40 g FeNi 50/50	H.C. Starck	2,01	純粋な fcc
20 g FeCo 50/50	H.C. Starck	1,26	純粋な bcc
40 g Fe 粉末	BASF	2,47	純粋な bcc

• ASTM B330

【0080】

40

カーボンブラックの添加量は、 1.94 g であり、配合物中で例 1 と同じ炭素含量に調節した。室温で仮定することができる f c c 含分は、例示的であり、次のように算出される：位相図によれば、FeNi は、室温で不安定な FeNi 50/50 であり、FeNi 90/10 および FeNi 30/70 に脱混合される。2つの脱混合生成物の含分は、FeNi 90/10 に対して 1/3 であり、FeNi 30/70 に対して 2/3 である。これは、FeNi 50/50 が 2/3 の室温で安定した f c c 相の含分を有することを意味する。FeCo 50/50 および Fe は、室温で安定した b c c である。従って、総組成物に対して室温で安定した f c c 相の含分は、 $2/3 \times 40\% = 26.7\%$ である。結果は、次の表中に記載されている：

【表 7】

プレス加工圧力 (MPa)	100	150	200
プレス加工密度(g/cm ³)	7,19	7,33	7,44
汎用的な収縮率 (プレス加工密度と 焼結密度から算出され た、%)	18,12	17,6	17,19

【 0 0 8 1 】

例 5

例 1 を繰り返した、しかし、前合金化された結合剤粉末の代わりに、次の量の前合金化された結合剤粉末または F e 金属粉末を添加した：

【表 8】

量	製造業者	FSSS*	X線回折分析による相状態
50 g FeCoNi 40/20/40	H.C. Starck	0,96	Bcc/ fcc =0,77, fcc = 56.5
50 g Fe 粉末	BASF	2,47	純粋な bcc

*ASTM B330

【 0 0 8 2 】

カーボンブラックの添加量は、2 . 0 3 g であり、配合物中で例 1 と同じ炭素含量に調節した。f c c 相に対する全含分は、 $0 . 5 \times 5 6 . 3 \% = 2 8 . 3 \%$ である。前合金化された結合剤含分中で混合微粉碎後に室温で安定性であると思なすことができる f c c 相の含分は、劣悪であると評価することができる。それというのも、室温で前記合金組成での F e C o N i の位相図は、公知ではないが、しかし、明らかに 5 0 % 未満であるからである。それというのも、出発粉末 F e C o N i 4 0 / 2 0 / 4 0 は、約 5 0 0 未満で既に b c c 相を分離するからである。従って、結合剤の室温で安定した f c c 含分は、2 5 % 未満である。得られた結果は、次の表中に記載されている：

【表 9】

プレス加工圧力 (MPa)	100	150	200
プレス加工密度(g/cm ³)	6,76	6,93	7,06
汎用的な収縮率 (プレス加工密度と 焼結密度から算出され た、%)	19,79	19,12	18,62

【 0 0 8 3 】

例 1 ～ 5 の結果は、図 1 に図示されている。全ての使用される金属粉末が安定性で単相であり、室温で安定した f c c 含分ができるだけ高い場合には、グリーン体密度は、最大であるか、または汎用的な収縮率は、最低であることが判る。

【 0 0 8 4 】

比較例 6

例 2 を繰り返した。硬質金属粉末の一部を乾燥後に直接にプレス加工し、他の部分を W O 2 0 0 4 0 1 4 5 8 6 の記載により、パラフィン 2 質量部と一緒に硬質金属粉末 9 8 質量部上に浸潤させ、均一なワックス分布を達成させた。"ワックス化された"および "ワックス化されていない"の結果は、次の表中に対比されている。"ワックス化された"の

プレス加工密度のための値で、プレス加工密度のための測定値は、因数 0.98 で掛け算された。それというのも、ワックスは、焼結の際に駆出されるからである。

【0085】

この結果から、プレス加工助剤の使用は、プレス加工密度およびこれから導き出すことができる汎用的な収縮率に関連して中性であるが、しかし、プレス加工方向に対して垂直方向と平行方向に測定された、観察された収縮率の約 1 % の点の差異は、ワックス化されていない場合には、ワックス化された場合の 0.6 ~ 0.8 % の点に減少されることを導き出すことができる。即ち、収縮の望ましくない異方性は、プレス加工助剤でのみ軽減させることができる。焼結の際に元素状粉末を使用することの欠点は、そのまま残る。

【0086】

【表 10】

プレス加工圧力 (MPa)	100	150	200
プレス加工密度 g/cm ³			
成長した	6,47	6,64	6,76
成長せず	6,48	6,63	6,74
汎用的な収縮率 (プレス加工密度と焼結密度から 算出された、%)			
成長した	20,95	20,27	19,79
成長せず	20,92	20,31	19,87
測定された収縮率 (%)			
プレス加工方向に対して垂直方向			
成長した	20,29	19,77	19,15
成長せず	20,56	20,04	19,64
プレス加工方向に対して平行方向			
成長した	20,88	20,39	19,95
成長せず	21,50	21,10	20,59
K 値			
成長した	0,995	0,995	0,993
成長せず	0,992	0,994	0,992

【0087】

比較例 7

例 1 からの硬質金属粉末をパラフィンワックスで浸潤させ、その結果、2 % の含量を生じた。ワックス含量だけ修正されたプレス加工密度は、5.99 (100 MPa)、6.39 (150 MPa) および 6.61 (200 MPa) であった。例 1 と比較して、ワックスの添加によってグリーン体密度の僅かな改善を生じることが示される。例 6 および 7 の記載から、広域的な圧縮拳動は、プレス加工の際に混合微粉碎後の結合剤金属粉末の位相状態によって支配され、次に初めて滑剤の添加によって支配されるものと推測すること

ができる。

【0088】

例8（本発明によるa））

FeCoNi 70 / 10 / 20 6質量%、前記例と同様に製造された結合剤、を有する3つの硬質金属パッチ量をプレス加工し、焼結させた。焼結温度は、1500であった。結合剤の配合を変えた：

a) 質量比1 : 2 : 2でFeCo 50 / 50、FeNi 50 / 50およびFe粉末からなるもの、

b) 完全に前合金化されたFeCoNi 70 / 10 / 20からなるもの、

c) 元素状粉末からなるもの。

10

【0089】

焼結密度は、 $14.80 \text{ g/cm}^3 + / - 0.03$ であるが、しかし、変法b)は、多孔度を示し、したがって 14.54 g/cm^3 だけを達成した。

【0090】

グリーン体密度および収縮率における差異は、結合剤6%を有する3つの変法の場合には、20%の場合ほど顕著でない。それというのも、勿論、プレス加工力に対する結合剤の含分は、殆んど計量されないからである。

【0091】

変法a)は、変法c)に対して収縮の僅かな異方性を示す。

【0092】

変法b)は、緻密に焼結することができない。このことは、グリーン体密度の劣悪な均一性に対する状況証拠であり、プレス加工の際の極めて高い内部摩擦が指摘される。従って、収縮率のための値は、評価することができない。

20

【0093】

結果は、次の表中に記載されている（それぞれ互いにa ~ c）：

【表 1 1】

プレス加工圧力 (MPa)	100	150	200
グリーン体密度 g/cm ³			
a)	7,50	7,63	7,79
b)	7,35	7,63	7,79
c)	7,31	7,51	7,66
汎用的な収縮率 (プレス加工圧力と焼結密度から 算出された、%)			
a)	20,27	19,82	19,26
b)	20,81	20,13	19,64
c)	20,95	20,24	19,71
測定された収縮率 (%)			
プレス成形方向に対して垂直方向			
a)	20,59	19,82	19,26
b)	20,20*	20,13*	19,64*
c)	20,53	20,24	19,71
プレス成形方向に対して平行方向			
a)	20,36	19,79	19,42
b)	20,45*	19,93*	19,57*
c)	21,25	20,52	19,97
K 値			
a)	1,002	1,000	0,999
b)	0,998*	1,002*	1,001*
c)	0,994	0,998	0,998

* 多孔度のために評価不可能

【0094】

例 9 ~ 12 (一部が本発明による)

比較例 1 および 2 ならびに例 4 および 5 からの硬質金属粉末 (比較例 9 および 10、実施例 11 および 12) を再びプレス加工し、プレス加工体を計量し、真空中で 1410 で焼結させた。プレス加工方向に対して平行方向におよび垂直方向に寸法を測定し、引続きプレス加工された状態での寸法を用いて 2 つの方向に収縮率を算出することにより、焼結体を測定した。

【0095】

【表 1 2】

プレス加工圧力：	100 MPa	150 MPa	200 MPa
硬質金属粉末：			
例 1（本発明によらない）			
収縮率 垂直方向 (%)	19,64	18,76	17,94
収縮率 平行方向 (%)	27,23	26,24	24,93
K 値	0,940	0,941	0,944
例 2（本発明によらない）			
収縮率 垂直方向 (%)	20,56	20,04	19,64
収縮率 平行方向 (%)	21,5	21,1	20,59
K 値	0,992	0,991	0,992
例 4（本発明による）			
収縮率 垂直方向 (%)	18,3	17,9	17,31
収縮率 平行方向 (%)	19,1	18,6	18,32
K 値	0,993	0,994	0,992
例 5（本発明による）			
収縮率 垂直方向 (%)	20	19,21	18,8
収縮率 平行方向 (%)	20,23	19,81	19,46
K 値	0,998	0,995	0,994

【0096】

例 9～12 の結果は、本発明の本質を特に明らかに示す。2 つの本発明による実施態様は、元素状粉末の使用と比較して同時に高い K 値で明らかに低い収縮率を示す。完全に前合金化された粉末は、高い収縮率の際に極めて多数の小さな K 値を生じ、それどころか、この K 値は、コバルト 20 % を有する硬質金属のための K 値を下廻る。本発明により得られた K 値ならびに元素状粉末を用いて得られた K 値は、欧州特許第 0 9 3 7 7 8 1 号明細書 B 1 に記載された値 0.988 を上廻り、したがって、これら 3 つの硬質金属混合物は、後加工なしで、焼結された硬質金属部材の製造に適していることから出発することができる。2 つの本発明による実施態様は、純粋な元素状粉末の使用と比較して付加的に全体的に僅かな収縮率を有するという利点を提供し、このことは、最終輪郭による焼結体の製造を付加的に簡易化し、ならびに焼結の際に前合金化された粉末の利点を提供する。

【0097】

例の結果から総括した場合には、最初に、意外なことに、硬質金属工業で通常使用されるパラフィンワックスは、滑剤として実際にグリーン体密度および収縮率を改善するが、しかし、K 値を上昇させないことが明らかになる。これは、滑剤が粒子のプレス加工の際に起こる回転または移動を相互に簡易化するが、しかし、勿論、金属性結合剤粒子の同様に必要とされる変形を簡易化しないことによって説明することができる。

【0098】

また、例は、結合剤の合金状態が収縮率および K 値に対する最大の主要な影響ファクターであることを示す。これは、結合剤含量が高くなればなるほど、ますます当てはまる。

結合剤 6 % の場合には、影響は、明らかに後退し、このことは、結合剤の役割が重要であることを推測させる。従って、結合剤粒子の変形可能性は、重要であろう。

【 0 0 9 9 】

また、炭化タングステンでの混合微粉碎の場合に前合金化された粉末の分離過程または相変換を機械的に活性化することによって惹起されると思われる相変換または分離は、変形可能性が劣悪になることにより、プレス加工の際に圧縮の困難化をまねくことが、明らかになる。体心立方相の含量が増加するので、そのことから出発して、機械的に活性化された分離完成を生じる。その上、体心立方相の金属合金は、面心立方相の金属合金よりも劣悪に変形しうることは、公知である。それというのも、この体心立方相の金属合金は、殆んど結晶学的滑り面 (Kristallografische Gleitebenen) を使用しないからである。グリーン体密度は、室温で安定した f c c 含分と過剰比例的に上昇する。これは、図 5 中に図示されている。

【 0 1 0 0 】

例 1 3

前記例と同様に、同じ総組成を有する 3 つの異なる結合剤金属粉末 (F e 8 5 質量 %、N i 1 5 質量 %) を、0 . 6 μ m の F S S S 値を有する炭化タングステン粉末 (W C) と一緒に炭化タングステンそれぞれ 9 0 質量 % を有する 3 つの硬質金属粉末の製造のために他の有機添加剤または無機添加剤なしに使用した :

a) 純粋な鉄およびニッケル粉末を使用しながら (本発明によらない、室温で安定した f c c 相の含分 1 5 %、それというのも、ニッケルだけは、室温で安定した f c c であるからである)、

b) 完全に前合金化された合金粉末を使用しながら (本発明によらない)、および実際に完全な b c c 相。

c) 前合金化された F e N i 5 0 / 5 0 および鉄粉末を使用しながら (本発明による) 。この場合、室温で安定した相の含分は、次のように評価される : レバー調整後、図 4 からの F e N i 5 0 / 5 0 に関連して、室温で安定した f c c 相と b c c 相との比が 2 . 5 : 1 でなければならず、このことから 7 1 . 4 % の含分が算出されることは、評価することができる。他面、F e N i 5 0 / 5 0 粉末 3 0 % は、結合金属配合物中に含有されているので、室温で安定した f c c 相の含分が $0 . 3 \times 7 1 . 4 \% = 2 1 . 4 \%$ であることが算出される。

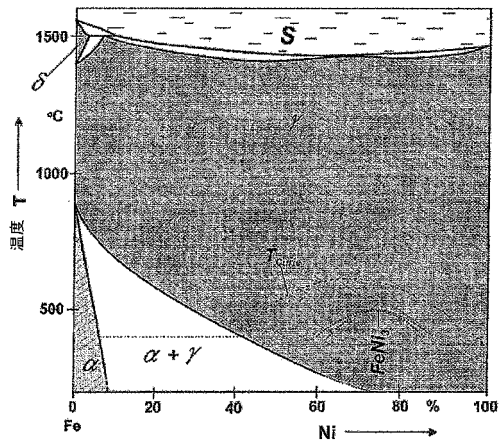
【 0 1 0 1 】

更に、方法は、前記例と同様に実施されるが、しかし、焼結は、1 4 2 0 で真空中で 4 5 分間実施された。得られた硬質金属粉末をワックスの添加なしに使用した。

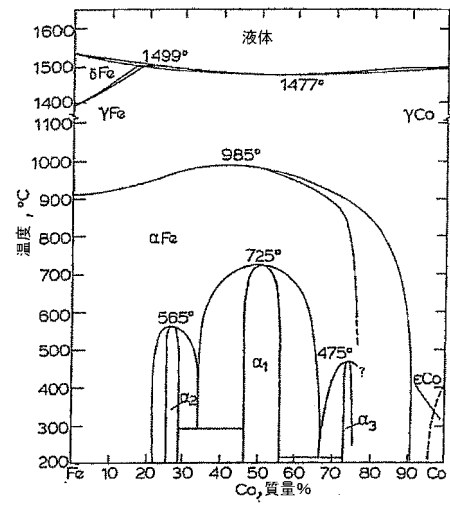
【 0 1 0 2 】

図 7 は、収縮率がプレス加工圧力に依存し、結合金属粉末の合金状態に依存し、ならびにプレス加工方向に対して垂直方向および平行方向に依存することにより得られた結果を示す。元素状粉末 ("elemental powders") を使用する場合には、実際に完全な等方性をもたらされ、線は、実際に重なり合う。完全に前合金化された結合金属粉末 ("prealloyed") の場合には、収縮の予想された、極めて高い異方性をもたらされ、プレス加工方向に対して平行方向には、極めて著しい収縮が見出される。本発明の場合、c) (F e N i 5 0 / 5 0 + F e) は、a) に対して収縮率の明らかに著しい減少をもたらし、工業的完成に対して受け入れ可能な異方性をもたらす (1 5 0 M P a で 0 . 9 9 3 7 の K 値) 。

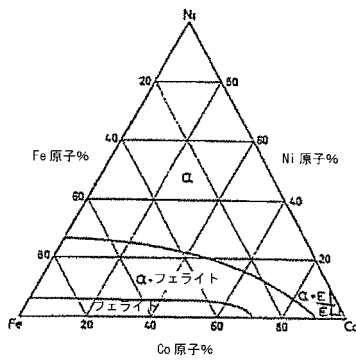
【図 1】



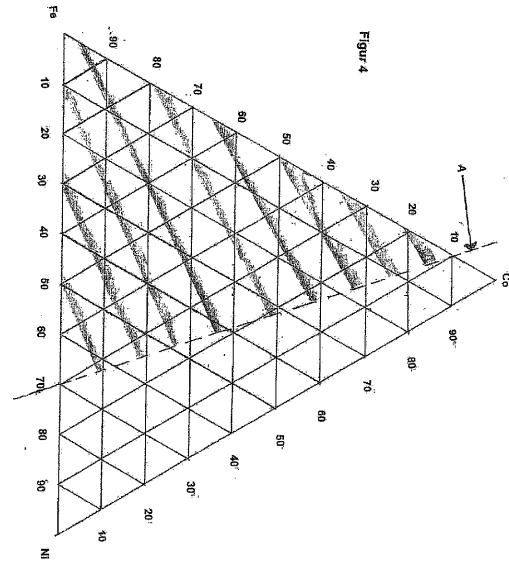
【図 2】



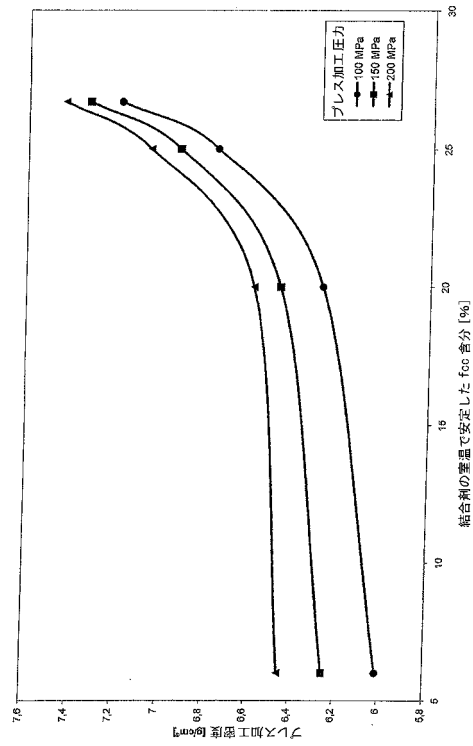
【図 3】



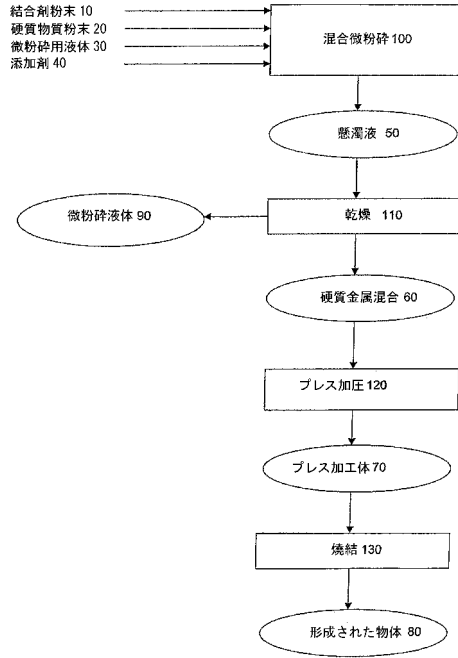
【図 4】



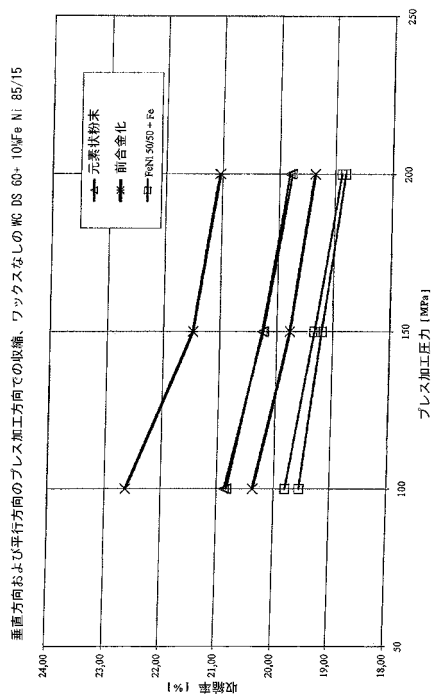
【図 5】



【図 6】



【図 7】



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2007/060060

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C22C29/00 C22C29/06		
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) C22C		
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 practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, COMPENDEX, INSPEC		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	"Hardmetal binders move on" METAL POWDER REPORT, MPR PUBLISHING SERVICES, SHREWSBURY, GB, vol. 58, no. 3, March 2003 (2003-03), pages 28-29, XP004436775 ISSN: 0026-0657	1
X	the whole document	11,12
X	UHRENIUS B ET AL: "On the composition of Fe-Ni-Co-WC-based cemented carbides" INTERNATIONAL JOURNAL OF REFRACTORY METALS AND HARD MATERIALS, ELSEVIER PUBLISHERS, BARKING, GB, vol. 15, 1997, pages 139-149, XP002085833 ISSN: 0263-4368 table 1	11,12
----- -/-		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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		Date of mailing of the international search report
10 Dezember 2007		21/12/2007
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5816 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016		Authorized officer ALVAZZI DELFRATE, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2007/060060

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 00/50657 A (KENNAMETAL INC [US]; HEINRICH HANS WILM [DE]; WOLF MANFRED [DE]; SCHMI) 31 August 2000 (2000-08-31) examples -----	11,12
X	WO 99/10549 A (KENNAMETAL INC [US]; HEINRICH HANS WILM [DE]; WOLF MANFRED [DE]; SCHMI) 4 March 1999 (1999-03-04) claims -----	11,12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2007/060060

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0050657	A	31-08-2000	AU 2314600 A	14-09-2000
			DE 1155158 T1	04-07-2002
			DE 19907749 A1	24-08-2000
			EP 1155158 A1	21-11-2001
			JP 2002538297 A	12-11-2002
			US 2002029910 A1	14-03-2002
WO 9910549	A	04-03-1999	AT 271137 T	15-07-2004
			AU 735565 B2	12-07-2001
			AU 8641698 A	16-03-1999
			BR 9814439 A	03-10-2000
			CA 2302354 A1	04-03-1999
			CN 1268188 A	27-09-2000
			DE 69825057 D1	19-08-2004
			DE 69825057 T2	25-08-2005
			DE 1007751 T1	08-02-2001
			EP 1007751 A1	14-06-2000
			ES 2149145 T1	01-11-2000
			JP 2001514326 T	11-09-2001
			PL 338829 A1	20-11-2000
			RU 2212464 C2	20-09-2003
			US 6024776 A	15-02-2000
			ZA 9807573 A	05-10-1998

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2007/060060

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. C22C29/00 C22C29/06		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) C22C		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data, COMPENDEX, INSPEC		
C. ALS WESENTLICH ANGEGEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	"Hardmetal binders move on" METAL POWDER REPORT, MPR PUBLISHING SERVICES, SHREWSBURY, GB, Bd. 58, Nr. 3, März 2003 (2003-03), Seiten 28-29, XP004436775 ISSN: 0026-0657	1
X	das ganze Dokument	11,12
X	UHRENIUS B ET AL: "On the composition of Fe-Ni-Co-WC-based cemented carbides" INTERNATIONAL JOURNAL OF REFRACTORY METALS AND HARD MATERIALS, ELSEVIER PUBLISHERS, BARKING, GB, Bd. 15, 1997, Seiten 139-149, XP002085833 ISSN: 0263-4368 Tabelle 1	11,12
-/-		
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgestellt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
10. Dezember 2007		21/12/2007
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter ALVAZZI DELFRATE, M

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2007/060060

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 00/50657 A (KENNAMETAL INC [US]; HEINRICH HANS WILM [DE]; WOLF MANFRED [DE]; SCHMI) 31. August 2000 (2000-08-31) Beispiele	11,12
X	WO 99/10549 A (KENNAMETAL INC [US]; HEINRICH HANS WILM [DE]; WOLF MANFRED [DE]; SCHMI) 4. März 1999 (1999-03-04) Ansprüche	11,12

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2007/060060

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 0050657 A	31-08-2000	AU 2314600 A	14-09-2000
		DE 1155158 T1	04-07-2002
		DE 19907749 A1	24-08-2000
		EP 1155158 A1	21-11-2001
		JP 2002538297 A	12-11-2002
		US 2002029910 A1	14-03-2002
WO 9910549 A	04-03-1999	AT 271137 T	15-07-2004
		AU 735565 B2	12-07-2001
		AU 8641698 A	16-03-1999
		BR 9814439 A	03-10-2000
		CA 2302354 A1	04-03-1999
		CN 1268188 A	27-09-2000
		DE 69825057 D1	19-08-2004
		DE 69825057 T2	25-08-2005
		DE 1007751 T1	08-02-2001
		EP 1007751 A1	14-06-2000
		ES 2149145 T1	01-11-2000
		JP 2001514326 T	11-09-2001
		PL 338829 A1	20-11-2000
		RU 2212464 C2	20-09-2003
		US 6024776 A	15-02-2000
		ZA 9807573 A	05-10-1998

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I テーマコード(参考)

B 2 2 F 1/00 M

C 2 2 C 30/00

C 2 2 C 38/00 3 0 4

(81)指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LS,MW,MZ,NA,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC,MT,NL,PL,PT,RO,SE,SI,SK,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,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,KM,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,PG,PH,PL,PT,RO,RS,RU,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,SV,SY,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,ZA,ZM,ZW

(74)代理人 100110593

弁理士 杉本 博司

(74)代理人 100112793

弁理士 高橋 佳大

(74)代理人 100128679

弁理士 星 公弘

(74)代理人 100135633

弁理士 二宮 浩康

(74)代理人 100114890

弁理士 アインゼル・フェリックス＝ラインハルト

(74)代理人 230100044

弁護士 ラインハルト・アインゼル

(72)発明者 ベノ グリース

ドイツ連邦共和国 ヴォルフエンビュッテル アン デア トーングルーベ 1 0 アー

(72)発明者 レオ プラカッシュ

ドイツ連邦共和国 ロッテンブルク コンラート - アデナウアー - シュトラーセ 2 7

Fターム(参考) 4K018 AD01 BA04 BA11 BA16 BC12 CA08 CA19 KA53