

(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
2012年11月1日(01.11.2012)



(10) 国際公開番号
WO 2012/147737 A1

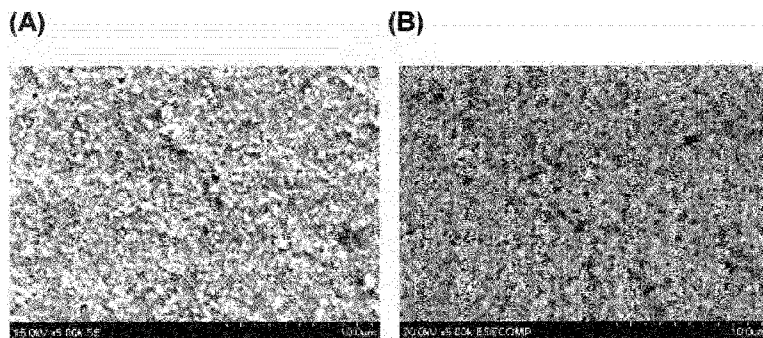
- (51) 国際特許分類:
C04B 35/56 (2006.01) C03B 11/00 (2006.01)
B23B 27/14 (2006.01) C22C 29/08 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/060963
- (22) 国際出願日: 2012年4月24日(24.04.2012)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2011-097939 2011年4月26日(26.04.2011) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 日本
タングステン株式会社(NIPPON TUNGSTEN CO.,
LTD.) [JP/JP]; 〒8128538 福岡県福岡市博多区美野
島1丁目2番8号 Fukuoka (JP). 株式会社タンガ
ロイ(TUNGALOY CORPORATION) [JP/JP]; 〒
9701144 福島県いわき市好間工業団地11番地
1 Fukushima (JP). 日本特殊合金株式会社(NIPPON
TOKUSHU GOUKIN CO., LTD.) [JP/JP]; 〒4430011
愛知県蒲郡市豊岡町白山11番地3 Aichi (JP).
一般財団法人ファインセラミックスセンター
(JAPAN FINE CERAMICS CENTER) [JP/JP]; 〒
4568587 愛知県名古屋市熱田区六野2丁目4番
1号 Aichi (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 上野 修司
(UENO, Shuji) [JP/JP]; 〒8128538 福岡県福岡市博多
区美野島1丁目2番8号 日本タングステン株
式会社内 Fukuoka (JP). 古川 幸太郎(FUR-
UKAWA, Kotaro) [JP/JP]; 〒8128538 福岡県福岡市
博多区美野島1丁目2番8号 日本タングステン
株式会社内 Fukuoka (JP). 中原 賢治(NAKAHA-
RA, Kenji) [JP/JP]; 〒8128538 福岡県福岡市博多区
美野島1丁目2番8号 日本タングステン株式
会社内 Fukuoka (JP). 船水 健司(FUNAMIZU,
Kenji) [JP/JP]; 〒9701144 福島県いわき市好間工業
団地11番地1 株式会社タンガロイ内
Fukushima (JP). 木下 聡(KINOSHITA, Satoshi)
[JP/JP]; 〒9701144 福島県いわき市好間工業団地
11番地1 株式会社タンガロイ内 Fukushima
(JP). 高田 真之(TAKADA, Masayuki) [JP/JP]; 〒
4430011 愛知県蒲郡市豊岡町白山11番地3
日本特殊合金株式会社内 Aichi (JP). 松原 秀彰
(MATSUBARA, Hideaki) [JP/JP]; 〒4568587 愛知県
名古屋市熱田区六野2丁目4番1号 一般財団
法人ファインセラミックスセンター内 Aichi
(JP). 松田 哲志(MATSUDA, Tetsushi) [JP/JP]; 〒
4568587 愛知県名古屋市熱田区六野2丁目4番
1号 一般財団法人ファインセラミックスセン
ター内 Aichi (JP). 野村 浩(NOMURA, Hiroshi)
[JP/JP]; 〒4568587 愛知県名古屋市熱田区六野2

[続葉有]

(54) Title: TUNGSTEN CARBIDE-BASED SINTER AND ABRASION-RESISTANT MEMBERS USING SAME

(54) 発明の名称: 炭化タングステン基焼結体およびそれを用いた耐摩耗部材

[図1]



(57) Abstract: Provided are: a tungsten carbide-based sinter having a high grain growth inhibiting effect with respect to tungsten carbide, and having excellent chemical durability, such as corrosion resistance, in addition to mechanical strength; and abrasion-resistant members, such as heads for application tools, cutting blades, cutter blades, lens molds, and seal rings, which use the tungsten carbide-based sinter. The tungsten carbide-based sinter comprises a first phase composed primarily of tungsten carbide, and a second phase composed primarily of a carbonitride with one type or multiple types of elements selected from a group comprising Group 4 elements, Group 5 elements and Group 6 elements, wherein the volume fraction of the second phase is 0.01 percent by volume to less than 40 percent by volume, and the remainder is the first phase.

(57) 要約: 炭化タングステンに対する高い粒成長抑制効果を有し、機械的強度に加え耐食性等の化学的耐久性にも優れた炭化タングステン基焼結体およびそれを用いた塗布工具用ヘッド部、切断刃、カッター刃、レンズ型、シールリング等の耐摩耗部材を提供する。炭化タングステンを主成分とする第1相と、第4族元素、第5族元素および第6族元素からなる群より選択される1種または複数種の元素の炭窒化物を主成分とする第2相を有し、第2相の体積分率が0.01体積%以上40体積%未満であり、残部が第1相である炭化タングステン基焼結体。



WO 2012/147737 A1



丁目4番1号 一般財団法人ファイナセラ
ミックスセンター内 Aichi (JP).

(74) 代理人: 加藤 久, 外 (KATO, Hisashi et al.); 〒
8120011 福岡県福岡市博多区博多駅前3丁目2
5番21号博多駅前ビジネスセンター411
号 Fukuoka (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, 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,
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, 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, MD, 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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

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：

炭化タングステン基焼結体およびそれを用いた耐摩耗部材

技術分野

[0001] 本発明は、炭化タングステン基焼結体の改良およびそれを用いた耐摩耗部材に関する。

背景技術

[0002] 炭化タングステン（WC）をはじめとする、周期表の第4族、第5族および第6族（それぞれ、短周期型周期表の第IVa族、第V a族および第VI a族）の元素の炭化物を、鉄（Fe）、コバルト（Co）、ニッケル（Ni）等の鉄族元素で焼結した複合材料は、硬さ、強度、耐摩耗性等の機械的特性に優れ、超硬合金と呼ばれている。超硬合金は高温下での硬さ低下が少なく、耐摩耗性にすぐれていることから、金属加工用切削工具、アルミニウム等の深絞り用金型を初めとする多くの用途に用いられている。

[0003] 超硬合金は、原料である炭化物および鉄族金属の粉末を粉碎および混合後、加圧および加熱して焼結する粉末冶金法により製造される。焼結時の昇温過程において、まず鉄族金属が溶融して液相が発生し、その流動により固相粒子の再配列が起こり、次いで固相粒子の液相中への溶解が起こる。その後、冷却過程において、固相粒子の析出、成長、合体が起こり、柱状の炭化物粒子相と、結合組織としての鉄族金属相からなる超硬合金が形成される。

[0004] この場合において、炭化物粒子の成長が進みすぎ、粒子が粗大化すると、機械的特性が低下するため、炭化物粒子の成長を抑制し、粒径を1 μ m以下程度にとどめておくことが望ましい。また、結合相を形成する鉄族金属としては、通常コバルトが用いられているが、コバルトを用いた超硬合金は韌性等に優れる反面、硬さが低くなる、コバルト相が腐食を受けやすい等の点で課題を有している。

[0005] これらの問題に鑑み、粒成長抑制効果を有し、耐食性および機械的強度の

点で優れた特性を有する炭化タングステン基焼結体に関する検討が行われている。例えば、炭化タングステンの粒成長抑制効果を有する炭化バナジウム（VC）や炭化クロム（ Cr_3C_2 ）を添加剤として加えることが知られている（例えば、特許文献1参照）。

特許文献2には、第1相がWC、第2相がTiおよびWを主成分とする複炭（窒）化物であり、かつ結合相金属が第3相の複炭（窒）化物として存在する3相混合組織の焼結合金が開示されている。

特許文献3には、Niが0.02～0.5重量%、周期律表第4、5、6族の遷移金属の炭化物、窒化物及び炭窒化物の1種以上が0.1～5.0重量%、残部が炭化タングステン及び不可避不純物からなる焼結体で、ミクロ組織が硬質相、結合相、反応相からなり、反応相の面積率をS（%）としたとき、 $0.1 \leq S \leq 2$ 、気孔率をP（%）としたとき、 $P \leq 0.1$ であるガラス光学素子成型用金型部材が開示されている。

特許文献4には、結合相成分として鉄族金属から選ばれた1種または2種以上が1～15重量%と、固溶体相成分として周期律表の4、5、6族金属の炭化物、窒化物、炭窒化物、もしくはこれらの固溶体を1～20重量%と、残部が炭化タングステンの硬質相成分と不可避不純物からなり、固溶体相成分が部材の内部で略均等に分布して存在すると共に、この固溶体相成分が略均等に分布して存在する領域に連続して部材の表面部でこの固溶体相成分が減少している超硬合金部材が開示されている。

特許文献5には、炭化タングステン相と、周期律表第4、5、6族金属の群から選ばれる少なくとも2種の炭化物、窒化物および炭窒化物からなる固溶体相と、少なくとも1種の鉄族金属を含有する結合相とからなり、固溶体相として、少なくともZrおよびNbを含有するZr-Nb固溶体相を含み、炭化タングステン相の平均粒径 d_1 に対するZr-Nb固溶体相の平均粒径 d_2 の比（ d_2/d_1 ）が0.5～2である超硬合金が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開昭61-12847号公報

特許文献2：特開2002-180175号公報

特許文献3：特開2008-075160号公報

特許文献4：特開2002-146466号公報

特許文献5：特開2002-356734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記載の超硬合金では、第4族元素、第5族元素、第6族元素の化合物に窒素が含まれていないために特に高温になった場合の化学的安定性を欠くという問題を有している。

特許文献2に記載の超硬合金のうち、第4族元素、第5族元素、第6族元素の化合物が窒素を含んでいないもの（請求項1、2）については、上記特許文献1同様の問題があり、窒素を含むもの（請求項3以降および実施例9～12）ではいずれもWC量が低いために、破壊靱性が74.5%以下と低いためにWCが有する靱性を十分上げることができず、用途が極めて制限される。

特許文献3に記載の超硬合金は、炭窒化物の原料粉末のサイズが1～2 μ mと比較的大きいために、WCの結晶成長を抑制する働きが十分ではなく、硬さおよび強度が十分に得られない。

特許文献4に記載の超硬合金部材は、焼結体の箇所によりその組成および物性が異なるために、本発明の主たる対象である耐摩耗部材としては、その使用に制限があり、寿命などの予測も困難となる。

特許文献5に記載の超硬合金は、窒素を含有する例が示されておらず、引用文献1および2と同様の問題がある。

[0008] 本発明はかかる事情に鑑みてなされたもので、炭化タングステンに対する高い粒成長抑制効果を有し、機械的強度に加え耐食性等の化学的耐久性にも優れた炭化タングステン基焼結体およびそれを用いた塗布工具用ヘッド部、切断刃、カッター刃、レンズ型、シールリング等の耐摩耗部材を提供すること

を目的とする。

課題を解決するための手段

[0009] すなわち、本発明は、下記の(1)～(11)に記載の炭化タングステン基焼結体および下記の(12)、(13)に記載の耐摩耗部材を提供するものである。

(1) 炭化タングステンを主成分とする第1相と、第4族元素、第5族元素および第6族元素からなる群より選択される1種または複数種の元素の炭窒化物を主成分とする第2相を有し、前記第2相の体積分率が0.01体積%以上40体積%未満であり、残部が前記第1相である炭化タングステン基焼結体。

(2) 前記第2相の体積分率が0.5体積%以上5体積%以下である上記(1)に記載の炭化タングステン基焼結体。

(3) 前記第1相の炭化タングステンのうち、焼結体の全体積の0.01体積%以上4体積%未満が、鉄属元素ならびに第4族元素、第5族元素および第6族元素からなる群より選択される1種または複数種の元素の複合炭化物および/または複合炭窒化物を主成分とする第3相で置換されている上記(1)に記載の炭化タングステン基焼結体。

(4) 前記第3相が鉄属元素として少なくともコバルトを含んでいる上記(3)に記載の炭化タングステン基焼結体。

(5) 前記第3相の体積分率が0.2体積%以下である上記(3)または(4)に記載の炭化タングステン基焼結体。

(6) 前記第2相の体積分率が4体積%以上12体積%以下である上記(3)または(4)に記載の炭化タングステン基焼結体。

(7) 前記第3相の一部または全部が、少なくともコバルトを含む鉄族金属相で置換されている上記(3)から(6)のいずれか1項記載の炭化タングステン基焼結体。

(8) 前記第2相が少なくともモリブデンを含む上記(1)から(7)のいずれか1項記載の炭化タングステン基焼結体。

(9) 前記第2相を構成する、第4族元素、第5族元素および第6族元素からなる群より選択される1種または複数種の元素の炭窒化物中の炭素および窒素のモル比を $x : (1 - x)$ とした場合、 $0.2 \leq x \leq 0.8$ なる関係が成り立つ上記(1)から(8)のいずれか1項記載の炭化タングステン基焼結体。

(10) 前記第2相を構成する結晶粒子の平均粒径が $0.03 \sim 1.1 \mu\text{m}$ である上記(1)から(9)のいずれか1項記載の炭化タングステン基焼結体。

(11) 前記第2相中の前記第4族元素、第5族元素および第6族元素からなる群より選択される1種または複数種の元素に少なくともクロムが含まれる上記(1)から(10)のいずれか1項記載の炭化タングステン基焼結体。

(12) 上記(1)から(11)のいずれか1項記載の炭化タングステン基焼結体を用いた耐摩耗部材。

(13) 塗布工具ヘッド部、切断刃、レンズモールド、シールリングおよび切削工具のいずれかである上記(12)記載の耐摩耗部材。

[0010] なお、本発明において、「第4族元素」とは、チタン(Ti)、ジルコニウム(Zr)およびハフニウム(Hf)のいずれかをいい、「第5族元素」とは、バナジウム(V)、ニオブ(Nb)およびタンタル(Ta)のいずれかをいい、「第6族元素」とは、クロム(Cr)、モリブデン(Mo)およびタングステン(W)のいずれかをいう。また、本発明において「鉄族元素」とは、鉄(Fe)、コバルト(Co)およびニッケル(Ni)のいずれかをいう。

発明の効果

[0011] 本発明の炭化タングステン基焼結体において、結合相である第2相の形成に用いられる第4族元素、第5族元素および第6族元素からなる群より選択される1種または複数種の元素の炭窒化物は、炭化タングステンに対し高い粒成長抑制効果を有すると共に、微細な粒径の微粒子を容易に製造できる。

そのため、このような炭窒化物を原料に用いて製造される本発明の炭化タングステン基焼結体は、炭化タングステンの粒成長が効果的に抑制され、粗大化された粒子を含まない緻密な組織を形成できるため、硬さや曲げ強さ等の機械的特性に優れていると共に、コバルト等の鉄族金属を結合相とするものに比べ、耐食性や靱性において優れている。

図面の簡単な説明

[0012] [図1] (A) は実施例 1 ((Ti, W) (C, N) を 2 体積% 添加) で得られた炭化タングステン基焼結体の破面の SEM 像 (SE) であり、(B) は同炭化タングステン基焼結体の研磨面の SEM 像 (BSE) である。

[図2] (A) は炭窒化物を含まない炭化タングステン基焼結体 ($VC-Cr_3C_2-WC$) の破面の SEM 像 (SE) であり、(B) は同炭化タングステン基焼結体 ($VC-Cr_3C_2-WC$) の研磨面の SEM 像 (BSE) である。

[図3] (A) は実施例 2 で得られた炭化タングステン基焼結体の破面の SEM 像 (SE) であり、(B) は同炭化タングステン基焼結体の研磨面の SEM 像 (BSE) である。

[図4] (A) は実施例 3 (炭化バナジウム (1 体積%) を添加) で得られた炭化タングステン基焼結体の破面の SEM 像 (SE) であり、(B) は同炭化タングステン基焼結体の研磨面の SEM 像 (BSE) である。

[図5] (A) は実施例 3 (炭化クロム (0.7 体積%) および炭化ニオブ (0.3 体積%) を添加) で得られた炭化タングステン基焼結体の破面の SEM 像 (SE) であり、(B) は同炭化タングステン基焼結体の研磨面の SEM 像 (BSE) である。

[図6] (A) は実施例 4 ((Ti, W) (C, N) を 0.5 体積% 添加) で得られた炭化タングステン基焼結体の研磨面の SEM 像 (BSE) であり、(B) は同炭化タングステン基焼結体の腐食面の SEM 像 (BSE) である。

[図7] (A) は実施例 4 ((Ti, W) (C, N) を 1 体積% 添加) で得られた炭化タングステン基焼結体の研磨面の SEM 像 (BSE) であり、(B) は同炭化タングステン基焼結体の腐食面の SEM 像 (BSE) である。

[図8] (A) は実施例4 ((Ti, W) (C, N) を2体積%添加) で得られた炭化タングステン基焼結体の研磨面のSEM像(BSE)であり、(B) は同炭化タングステン基焼結体の腐食面のSEM像(BSE)である。

[図9] (A) は実施例4 ((Ti, W) (C, N) を15体積%添加) で得られた炭化タングステン基焼結体の研磨面のSEM像(BSE)であり、(B) は同炭化タングステン基焼結体の腐食面のSEM像(BSE)である。

[図10] (A) は実施例4 ((Ti, W) (C, N) を30体積%添加) で得られた炭化タングステン基焼結体の研磨面のSEM像(BSE)であり、(B) は同炭化タングステン基焼結体の腐食面のSEM像(BSE)である。

[図11] (A) は実施例4 ((Ti, Mo) (C, N) を0.5体積%添加) で得られた炭化タングステン基焼結体の研磨面のSEM像(BSE)であり、(B) は同炭化タングステン基焼結体の腐食面のSEM像(BSE)である。

[図12] (A) は実施例4 ((Ti, Mo) (C, N) を1体積%添加) で得られた炭化タングステン基焼結体の研磨面のSEM像(BSE)であり、(B) は同炭化タングステン基焼結体の腐食面のSEM像(BSE)である。

[図13] (A) は実施例4 ((Ti, Mo) (C, N) を2体積%添加) で得られた炭化タングステン基焼結体の研磨面のSEM像(BSE)であり、(B) は同炭化タングステン基焼結体の腐食面のSEM像(BSE)である。

[図14] (A) は実施例4 ((Ti, Mo) (C, N) を15体積%添加) で得られた炭化タングステン基焼結体の研磨面のSEM像(BSE)であり、(B) は同炭化タングステン基焼結体の腐食面のSEM像(BSE)である。

[図15] (A) は実施例4 ((Ti, Mo) (C, N) を30体積%添加) で得られた炭化タングステン基焼結体の研磨面のSEM像(BSE)であり、(B) は同炭化タングステン基焼結体の腐食面のSEM像(BSE)である。

[図16] 実施例5 (Co添加量1体積%、(Ti, Mo) (C, N) を2体積

%添加) で得られた炭化タングステン基焼結体の研磨面のSEM像(BSE)である。

[図17]実施例5 (Co添加量3.9体積%、(Ti, Mo)(C, N)を2体積%添加) で得られた炭化タングステン基焼結体の研磨面のSEM像(BSE)である。

[図18] (A) は実施例6 ((Ti, W)(C, N)を2体積%添加) で得られた炭化タングステン基焼結体の研磨面のSEM像(BSE)であり、(B) は同炭化タングステン基焼結体の腐食面のSEM像(BSE)である。

[図19] (A) は実施例6 ((Ti, W)(C, N)を5体積%添加) で得られた炭化タングステン基焼結体の研磨面のSEM像(BSE)であり、(B) は同炭化タングステン基焼結体の腐食面のSEM像(BSE)である。

[図20] (A) は実施例6 ((Ti, Mo)(C, N)を2体積%添加) で得られた炭化タングステン基焼結体の研磨面のSEM像(BSE)であり、(B) は同炭化タングステン基焼結体の腐食面のSEM像(BSE)である。

[図21] (A) は実施例6 ((Ti, Mo)(C, N)を5体積%添加) で得られた炭化タングステン基焼結体の研磨面のSEM像(BSE)であり、(B) は同炭化タングステン基焼結体の腐食面のSEM像(BSE)である。

[図22] (A) は実施例7 ((Ti, Mo)(C, N)を2体積%添加) で得られた炭化タングステン基焼結体の研磨面のSEM像(BSE)であり、(B) は同炭化タングステン基焼結体の腐食面のSEM像(BSE)である。

発明を実施するための形態

[0013] 本発明の一実施の形態に係る炭化タングステン基焼結体(以下、「炭化タングステン基焼結体」または「焼結体」と略称する場合がある。)は、炭化タングステンを主成分とする第1相と、第4族元素、第5族元素および第6族元素からなる群より選択される1種または複数種の元素の炭窒化物(以下、「炭窒化物」と略称する場合がある。)を主成分とする第2相を有している。焼結体に要求される機械的特性および耐熱性を発現させるためには、第2相を構成する材料に、炭化タングステンの結晶粒子の粒成長を抑制し

つつ、高い熱伝導率を有することが要求される。そのため、粒成長抑制効果が低い炭化物や、熱伝導率の低い窒化物の代わりに、熱伝導を確保した上で粒成長を抑制できる炭窒化物を第2相の構成材料として選択した。

第2相の体積分率は、焼結体の全体積の0.01体積%以上40体積%未満であり、第1相は残部、すなわち焼結体の全体積の60体積%を超え、99.99体積%以下である。第2相の体積分率が焼結体の全体積の0.01体積%を下回ると、炭化タングステンの粒成長を十分に抑制できず、機械的特性が十分に得られない。また、第2相の体積分率が焼結体の全体積の40体積%以上になると、靱性および強度、特に靱性の顕著な低下を招く。

[0014] 各相の体積分率は、電子顕微鏡像の画像解析による各相の面内分布の解析や、EPMA（X線プローブマイクロアナライザ）を用いた構成元素の面内分布の解析等の任意の公知の方法および装置を用いて決定することができる。上述のとおり、第2相の体積分率は、焼結体の全体積の0.01体積%以上40体積%未満であり、用途や要求される機械的特性等に応じて適宜調節される。例えば、抗折力（靱性）を向上させるためには、第2相の体積分率は、焼結体の全体積の0.5体積%以上5体積%以下であることが好ましい。

[0015] 第1相および第2相は、一般に色調が互いに異なるので、電子顕微鏡像からそれぞれの面内分布を求めることができるが、体積分率の低い第2相を構成する結晶粒子は互いに分離した状態で存在するため、画像解析によりその平均粒径を測定することができる。結晶粒子は必ずしも球状であるとは限らないため、例えば、2値化画像から各粒子に対応する画素数をカウントすることにより各粒子の面積を求め、その粒子と同じ面積を有する円の直径をその粒子の粒子径とする等の方法を用いて各結晶粒子の粒子径を求める。第2相を構成する結晶粒子の平均粒径の好ましい範囲は、0.03~1.1 μm である。第2相を構成する結晶粒子の平均粒径が上記範囲内である場合、焼結体の破壊様式は、粒内破壊が支配的であるため、破壊強度は、粒径の1/2乗に反比例するHall-Petch則にしたがう。したがって、結晶粒

子の平均粒径は上記範囲内でできるだけ小さくすることが、機械的特性に優れた炭化タングステン基焼結体を得る上で望ましい。

[0016] なお、第2相の体積分率が高く、第1相を構成する結晶粒子が互いに分離した状態で存在している場合には、第1相を構成する炭化タングステンの結晶粒子の粒径についても、第2相の場合と同様に決定することができ、炭化タングステンの結晶粒子同士が接している場合であっても、アルカリによる腐食処理等により結晶方位の違い等による結晶粒界を観察可能にすることにより、結晶粒子の粒径を決定することができる。炭化タングステンの結晶粒子の好ましい粒径は $0.05 \sim 1 \mu\text{m}$ であり、より好ましい粒径は $0.05 \sim 0.4 \mu\text{m}$ である。

[0017] なお、第2相は、上記炭窒化物のみからなってもよいが、原料中の不純物や、製造工程で混入する不純物に起因する不可避的不純物を含んでもよい。同様に、第1相も炭化タングステン(WC)以外に不可避的不純物を含んでもよいが、こうした不純物は、炭化タングステンの結晶粒子の成長に伴い結晶粒界部分に押し出されるため、通常、第1相はほぼ純粋な炭化タングステンのみからなる。

[0018] 第2相を構成する炭窒化物は、第4族元素、第5族元素および第6族元素、すなわち、チタン(Ti)、ジルコニウム(Zr)、ハフニウム(Hf)、バナジウム(V)、ニオブ(Nb)、タンタル(Ta)、クロム(Cr)、モリブデン(Mo)およびタングステン(W)からなる群より選択される1種または複数種の元素を含んでいる。炭窒化物は、第4族元素、第5族元素および第6族元素からなる群より選択される元素としてTiを含んでいることが好ましい。第2相を構成する炭窒化物の具体例としては、(Ti, W)(C, N)、(Ti, Mo)(C, N)等が挙げられる。炭窒化物中に含まれる炭素と窒素のモル分率を $x : (1 - x)$ とした場合、 x は、 0.2 以上 0.8 以下であり、好ましくは 0.3 以上 0.7 以下である。 x が 0.8 を越えると、粒成長抑制効果が若干低下する。一方、 x が 0.2 を下回ると、粒成長抑制効果には顕著な影響がないものの、熱伝導率が著しく低下する

ために、高温下での使用に適さなくなると共に、原料粉末の製造および入手が著しく困難になる。

[0019] 炭化タングステン基焼結体は、原料粉末を混合後、所定の形状に加圧成型し、焼成することにより製造される。焼結体の組成を制御するためには、原料粉末として、炭化タングステンおよび所望の炭窒化物の粉末を用いることが望ましいが、それらの前駆体を用いてもよい。なお、炭化タングステンおよび炭窒化物は、任意の公知の方法を用いて製造したものを原料として用いることができる。炭化タングステンおよび炭窒化物の混合比は、得られる焼結体における第1相および第2相の体積分率が所望の範囲となるよう適宜調節される。炭化タングステンおよび炭窒化物粉末の体積分率は、例えば、前者が焼結体の全体積の80体積%を超え99.9体積%以下、後者が焼結体の全体積の0.01体積%以上20体積%未満である。

[0020] 原料粉末の混合は、遊星型ボールミル等の任意の公知の方法および装置を用いて行うことができる。ボールミルの回転数および混合時間は、均一な混合物が得られるよう適宜調節できる。例えば、遊星型ボールミルの回転数は、混合のみの場合150rpm程度、粉砕も行う場合350rpm程度に設定され、24～72時間程度混合を行う。混合時の溶媒として、メタノール等の溶媒を添加してもよい。

[0021] 次いで、混合後の原料粉末を金型等に入れ加圧（例えば100～300MPa）することにより、所定の形状に加圧成型する。その際、結合性を高めるためにパラフィン等のバインダを、例えば原料粉末の3重量%程度添加してもよい。次いで、成型後の原料粉末を焼結することにより炭化タングステン基焼結体を得られる。焼結温度は、原料として用いられる炭窒化物の種類等によるが、例えば1500～2000℃である。必要に応じて、800℃前後の温度で脱脂および予備焼結を行った後、機械加工を行い、次いで上記温度で本焼結を行ってもよい。また、焼結後に、アルゴン、窒素等の不活性雰囲気中でHIP（熱間等方向加圧加工）処理を行い、焼結組織中の空孔を除去してもよい。

[0022] 炭化タングステン基焼結体において、第1相の炭化タングステンのうち、焼結体の全体積の0.01体積%以上4体積%未満が、鉄属元素ならびに第4族元素、第5族元素および第6族元素からなる群より選択される1種または複数種の元素の複合炭化物および／または複合炭窒化物を主成分とする第3相で置換されていてもよい。すなわち、上記のような3相系からなる炭化タングステン基焼結体において、第2相の体積分率は、焼結体の全体積の0.01体積%以上40体積%未満であり、第3相の体積分率は、焼結体の全体積の0.01体積%以上4体積%未満であり、第1相は残部、すなわち焼結体の全体積の56体積%を超え、99.98体積%以下である。

第3相の体積分率が焼結体の全体積に対する0.01体積%未満だと、第3相の存在が観察により確認できず、焼結体の全体積の4体積%を越えると熱膨張率が大きくなるために、特にレンズ型や塗布工具のように熱膨張率が制限される用途に対して使用が難しい。

なお、第3相は鉄属元素を含んでいてもよく、この場合少なくともコバルトを含んでいることが好ましい。コバルトは炭化タングステンと高温での濡れ性がよく、焼結性を向上させ、焼結体におけるムラの発生を抑制させ、機械的特性を向上させる作用を有している。また、鉄属元素としてニッケルまたは鉄のみを添加した場合、炭素量のコントロールが困難になる。以上の理由により、焼結体に含まれる鉄属元素としては、コバルトが好ましい。

[0023] 上記のような3相系からなる炭化タングステン基焼結体は、原料として鉄族金属源（鉄族金属またはその塩：例えば、金属コバルトまたはコバルト塩）をさらに用いる以外は、上記の2相系からなる炭化タングステン基焼結体と同様の原料および方法を用いて製造できるため、ここでは詳しい説明を省略する。

[0024] 第3相の体積分率は、焼結体の用途や要求される性質等に応じて、原料として用いる鉄族金属源の配合比率を適宜変化させることにより調節することができる。例えば、焼結体の曲げ強度を確保する必要がある場合、第3相の好ましい体積分率は焼結体の全体積の0.2体積%以下である。

- [0025] また、併せて第2相の体積分率を調節することにより、焼結体の物性を大幅に変化させることもできる。例えば、ガラスレンズ金型用材料として焼結体を用いる場合、焼結体は、現在主流であるバインダレス超硬合金を用いた周辺部材との兼ね合いにより所望のクリアランスが得られる熱膨張率（好ましくは4.8～5.3 ppm）と、ガラスに対する耐食性とを併せ持つ必要がある。
- [0026] コバルトを含む鉄族元素は、金属相として第3相の一部または全部を置換する形で存在してもよいが、第3相中に4、5、6族との複合炭化物（例えば、 $W_3C_{0.3}C$ ）、複合窒化物、または複合炭窒化物の形態で存在していてもよい。
- [0027] さらに、原料として第4族、第5族および第6族元素からなる群より選択される1または複数の元素の炭化物を添加してもよく、この場合、炭化物が第3相の構成成分として含まれていてもよいが、第2相中に炭化物が分散する形で存在していてもよい。
- [0028] 3相系からなる炭化タングステン基焼結体についても、2相系の場合と同様、電子顕微鏡像の画像解析による各相の面内分布の解析や、EPMA（X線プローブマイクロアナライザ）を用いた構成元素の面内分布の解析等から各相の体積分率を求めることができる。
- [0029] 上記のようにして得られた炭化タングステン基焼結体の機械的特性は、定法にしたがい測定することができる。機械的特性の具体例としては、常温または高温硬さ（ロックウェル硬さおよびビッカース硬さ）、破壊靱性（ K_{1c} ）、曲げ強度（抗折力）、体積熱膨張率等が挙げられる。
- [0030] 本発明の一実施の形態に係る炭化タングステン基焼結体は、塗布工具用ヘッド部、切断刃、カッター刃、レンズ型、シールリング等の耐摩耗部材の用途に好適に用いることができる。

実施例

- [0031] 次に、本発明の作用効果を確認するために行った実施例について説明する。
- 。

実施例 1 : 炭化タングステン基焼結体の製造 (1)

炭化タングステンおよび (Ti, W) (C, N) の粉末 (炭窒化物の添加量 (体積%) は表 1 参照) をボールミル (ボールの材質は低コバルト超硬合金) に入れ、メタノールを加え、96 時間粉碎混合した。メタノールを蒸発させた後、25~30 MPa の圧力、1700~1900°C、Ar 雰囲気にてホットプレスした後に、1700°C、180 MPa、Ar 雰囲気にて HIP 処理した。炭窒化物の窒素のモル分率を選択的に増やしたい場合は、HIP 処理時の雰囲気を Ar と N₂ の混合雰囲気とすればよい。

[0032] 得られた炭化タングステン基焼結体の常温でのロックウェル硬さ (HRA) およびビッカース硬さ (Hv)、破壊靱性 (平面ひずみ破壊靱性: K1c) および抗折力 (TRS) は、それぞれ、JIS Z 2245、JIS Z 2244、JIS G 0202、および JIS Z 2203 に準拠して測定した。

[0033] (Ti, W) (C, N) の添加量 (焼結体の全体積に対する体積% : 以下同じ。) と焼結体の機械的特性との関係は表 1 に示すとおりであった。また、(Ti, W) (C, N) を 2.0 体積% 添加した原料より得られる炭化タングステン基焼結体の破面の SEM 像 (SE) および研磨面の SEM 像 (BSE) を、それぞれ、図 1 (A) および (B) に示す。

なお、「TC 量」は全炭素量を表し、相対密度は、(Ti, W) (C, N) の粉末組成上の理論密度を 100% とした場合の相対値である (以下同じ)。

[0034]

[表1]

添加量 [vol%]	TC量 [%]	相対密度 [%]	HRA	Hv	K1c [MPa·m ^{1/2}]	TRS [GPa]
0.5	6.22	99.9%	95.3	2460	3.86	0.88
1.0	6.22	100.0%	95.5	2630	3.72	1.86
2.0	6.21	100.1%	95.7	2680	3.74	1.84
5.0	6.13	99.5%	96.0	2750	3.61	1.29
15	6.30	100.9%	95.8	2690	3.27	1.63
30	6.46	101.9%	95.3	2450	2.87	1.48

[0035] すべての場合において、得られた炭化タングステン基焼結体は高い硬さ、破壊靱性および抗折力を有していることがわかる。また、炭窒化物の添加量が1.0～5.0体積%の場合に抗折力がピーク値に達していることがわかる。

[0036] 図1(A)および(B)において、色調の異なる複数の相の存在が示されているが、黒い部分が炭窒化物の相(第2相)であり、濃灰、淡灰の部分は炭化タングステン(WC)相(第1相)である。

比較のため、図2(A)および(B)に、炭窒化物を含まない炭化タングステン基焼結体(VC-Cr₃C₂-WC)の破面のSEM像(SE)および研磨面のSEM像(BSE)を示すが、これらと図1(A)および(B)との比較より、(Ti, W)(C, N)の添加により炭化タングステンの粒成長が抑制され、それが機械的特性の向上に寄与していることが強く示唆された。

また、第2相の平均粒子径を測定したところ、最小0.03μm～最大0.4μmであった。

[0037] 実施例2：炭化タングステン基焼結体の製造(2)

金属炭窒化物として(Ti, Mo)(C, N)を用いる以外は、実施例1

と同様の条件下で焼結体を製造した。炭窒化物の添加量（体積％）と得られた焼結体の機械的特性との関係は表2に示すとおりであった。また、（Ti，Mo）（C，N）を15体積％添加した原料より得られる炭化タングステン基焼結体の破面のSEM像（SE）および研磨面のSEM像（BSE）を、それぞれ、図3（A）および（B）に示す。

[0038] [表2]

添加量 [vol%]	TC量 [%]	相対密度 [%]	HRA	Hv	K1c [MPa·m ^{1/2}]	TRS [GPa]
0.5	6.24	99.7%	95.7	2710	3.98	2.04
1.0	6.23	99.7%	95.7	2760	4.00	1.94
2.0	6.21	100.4%	95.5	2660	3.78	1.59
5.0	6.13	100.8%	96.0	2750	3.61	1.13
15	6.26	101.5%	96.3	2660	3.31	1.67
30	6.52	101.9%	95.8	2600	2.84	1.21

[0039] 実施例1と同様、すべての場合において、得られた炭化タングステン基焼結体は高い硬さ、破壊靱性および抗折力を有していることがわかる。図5、6において、色調の異なる3つの相の存在が明確に示されているが、EPM Aを用いた各元素の面内分布の測定結果より、濃い灰色～黒色の部分が（Ti，Mo）（C，N）を主成分とする相（第2相）であり（特にTiおよびNに富んだ部分が黒色を呈している）、淡い灰色の部分が炭化タングステンを主成分とする相（第1相）であることがわかった。

図3（A）および（B）と図2（A）および（B）との比較より、（Ti，Mo）（C，N）の添加によっても、炭化タングステンの粒成長が抑制されていることが強く示唆された。特に物性の優れた範囲は炭窒化物の添加量が0.5～5.0体積％の範囲である。複合炭窒化物としては（Ti，Mo）（C，N）の方が（Ti，W）（C，N）よりも粒成長抑制効果が高く、

少量でも効果が顕著に現れていることがわかる。

[0040] 実施例 3 : 炭化タングステン基焼結体の製造 (3)

金属炭窒化物として (Ti, W) (C, N) (2 体積%) 用い、必要に応じて金属炭化物 (種類および添加量は表 3 参照) を添加した以外は実施例 1 と同様の条件下で焼結体を製造した。金属炭化物およびその添加量 (体積%) と焼結体の機械的特性との関係は表 3 に示すとおりであった。また、炭化バナジウム (1 体積%) を添加した原料より得られる炭化タングステン基焼結体の破面の SEM 像 (SE) および研磨面の SEM 像 (BSE) を図 4 (A) および (B) に、炭化クロム (0.7 体積%) および炭化ニオブ (0.3 体積%) を添加した原料より得られる炭化タングステン基焼結体の破面の SEM 像 (SE) および研磨面の SEM 像 (BSE) を図 5 (A) および (B) に示す。

[0041] [表3]

他添加物 [vol%]	TC 量 [%]	相対密度 [%]	HRA	Hv	K1c [MPa·m ^{1/2}]	TRS [GPa]
なし	6.21	100.1%	95.7	2680	3.74	1.84
VC[1vol%]	6.21	100.2%	96.2	2770	4.14	1.49
Cr ₃ C ₂ [0.7vol%]+ NbC[0.3vol%]	6.26	99.9%	95.6	2630	3.53	1.50

[0042] 実施例 1 および 2 と同様、すべての場合において、得られた炭化タングステン基焼結体は高い硬さ、破壊靱性および抗折力を有していることがわかる。図 4 (A) および (B) ならびに図 5 (A) より、これらの焼結体も色調の異なる 2 相からなることがわかる。なお、図 5 (B) において、炭窒化物を主成分とする第 2 相に相当する領域内に濃い黒色の組織が見られるが、EPMA 測定の結果より、タングステンおよび炭素の分布が比較的少ない部分であると考えられる。炭窒化物とあわせて通常粒成長抑制剤として添加する炭化バナジウム (VC) を添加することによって、その粒成長抑制効果はよ

り顕著になる。また、高温特性（耐酸化性が特に）を維持する炭化クロム（ Cr_3C_2 ）を添加した場合にも、他の特性は維持したまま高温特性を向上することができる。

[0043] 実施例4：炭化タングステン基焼結体の製造（4）

炭化タングステンおよび（Ti, W）（C, N）または（Ti, Mo）（C, N）の粉末（炭窒化物の添加量（体積%）は表4および5参照）をボールミル（ボールの材質は低コバルト超硬合金）に入れ、メタノールを加え、96時間粉碎混合した。メタノールを蒸発させた後、パラフィンを3%程度添加し、100MPaの圧力でプレスし、常圧下、700~800℃で予備焼結および脱脂を行い、次いで1900~2100℃で本焼結を行った。炭窒化物の添加量（体積%）と得られた焼結体の機械的特性との関係は表4、5に示すとおりであった。また、（Ti, W）（C, N）を焼結体の全体積の0.5体積%、1体積%、2体積%、15%体積%、および30体積%添加した原料より得られる炭化タングステン基焼結体の研磨面のSEM像（BSE）および腐食面のSEM像（BSE）を、それぞれ、図6（A）および（B）、図7（A）および（B）、図8（A）および（B）、図9（A）および（B）、ならびに図10（A）および（B）に、（Ti, Mo）（C, N）を焼結体の全体積の0.5体積%、1体積%、2体積%、15%体積%、および30体積%添加した原料より得られる炭化タングステン基焼結体の研磨面のSEM像（BSE）および腐食面のSEM像（BSE）を、それぞれ、図11（A）および（B）、図12（A）および（B）、図13（A）および（B）、図14（A）および（B）、ならびに図15（A）および（B）に示す。

[0044]

[表4]

(Ti,W)(C,N)[W=0.2] 添加量[vol%]	TC量 [%]	相対密度 [%]	HRA	Hv	K1c [MPa·m ^{1/2}]
0.5	6.22	99.7%	90.5	1417	6.24
1.0	6.22	100.3%	94.5	2229	4.24
2.0	6.21	100.5%	94.3	2238	3.63
15	6.30	101.4%	94.8	2201	3.46
30	6.46	102.1%	95.1	2201	3.47

[0045] [表5]

(Ti,Mo)(C,N)[Mo=0.2] 添加量[vol%]	TC量 [%]	相対密度 [%]	HRA	Hv	K1c [MPa·m ^{1/2}]
0.5	6.24	100.5%	94.9	2311	4.09
1.0	6.23	100.5%	94.8	2291	4.00
2.0	6.21	100.5%	94.4	2224	3.68
15	6.26	101.8%	94.9	2219	3.33
30	6.52	102.8%	95.1	2192	3.66

[0046] 図6 (A) および (B) に示した (Ti, W) (C, N) の添加量 0.5 体積%の場合を除き、得られた焼結体は炭化タングステンの結晶粒子の粒成長が抑制されており、十分に高いロックウェル硬さおよびビッカース硬さを有していることがわかる。

また、元素マッピングの結果、混合の段階で混入したCoは、単体では存在せずにWを含む炭窒化物として存在することが分かった。その量は全体の0.10体積%であった。

[0047] 実施例5：炭化タングステン基焼結体の製造 (5)

炭化タングステン、(Ti, Mo) (C, N) およびコバルト (Co) の粉末 (炭窒化物の添加量 (体積%) およびコバルトの添加量 (重量%) は表6参照) をボールミル (ボールの材質は低コバルト超硬合金) に入れ、メタ

ノールを加え、96時間粉碎混合した。メタノールを蒸発させた後、パラフィン₂を2.2%程度添加し、1530℃、Ar雰囲気にてホットプレスした後に、1340℃、40MPa、Ar雰囲気にてHIP処理した。炭窒化物の添加量（体積%）と得られた焼結体の機械的特性との関係は表6に示すとおりであった。また、(Ti, Mo)(C, N)を焼結体の全体積の2%、Coを焼結体全体積の1体積%および3.9体積%添加した原料より得られる炭化タングステン基焼結体の研磨面のSEM像(BSE)および腐食面のSEM像(BSE)を、それぞれ、図16および17に示す。

[0048] [表6]

(Ti,Mo)(C,N) 量[vol%]	Co量 [vol%]	比重	TC量 [%]	相対密度 [%]	抗折力 [GPa]	HRA	Hv	K1C [MPa·m ^{1/2}]
0.5	0.02	15.62	6.09	103.9%	2.41	95.8	2321	4.03
2	1	15.36	6.15	105.3%	1.88	95.5	2160	4.35
2	3.9	15.27	6.09	104.7%	2.39	95.1	2067	4.93

[0049] 炭化タングステンからなる第1相および炭窒化物を主成分とする第2相に加えて、コバルト濃度の高い第3相の存在が確認された。コバルトが、金属として第3相中に存在するのか、あるいは炭窒化物として存在するのかについては明らかではない。

[0050] 実施例6：炭化タングステン基焼結体の製造（6）

炭窒化物として(Ti, W)(C, N)または(Ti, Mo)(C, N)のナノ粉末（炭窒化物の種類および添加量（体積%）は表7参照）を用いる以外は実施例1または2と同様の条件下で焼結体を製造した。炭窒化物の種類および添加量（体積%）と得られた焼結体の機械的特性との関係は表7に示すとおりであった。また、(Ti, W)(C, N)を焼結体の全体積の2.0体積%および5.0体積%添加した原料より得られる炭化タングステン基焼結体の研磨面のSEM像(BSE)および腐食面のSEM像(BSE)を、それぞれ、図18(A)および(B)、ならびに図19(A)および(B)

B) に、(Ti, Mo)(C, N) を焼結体の全体積の 2 体積% および 5 体積% 添加した原料より得られる炭化タングステン基焼結体の研磨面の SEM 像 (BSE) および腐食面の SEM 像 (BSE) を、それぞれ、図 20 (A) および (B)、ならびに図 21 (A) および (B) に示す。

[0051] [表7]

炭窒化物	添加量 [vol%]	TC量 [%]	相対密度 [%]	HRA	Hv	K1c [MPa·m ^{1/2}]	TRS [GPa]
(Ti,W)(C,N)	2.0	6.27	99.9%	96.0	2630	3.53	1.87
	5.0	6.27	100.0%	95.8	2520	3.43	1.45
(Ti,Mo)(C,N)	2.0	6.21	99.9%	96.5	2800	4.40	1.59
	5.0	6.22	100.1%	96.3	2664	3.85	1.53

[0052] 実施例 7 : 炭化タングステン基焼結体の製造 (7)

炭窒化物として (Ti, Mo)(C, N) のナノ粉末 (焼結体の全体積の 2.0 体積% : 表 7 参照) を用いる以外は実施例 4 と同様の条件下で焼結体を製造した。得られた焼結体の機械的特性は表 8 に示すとおりであった。また、炭化タングステン基焼結体の研磨面の SEM 像 (BSE) および腐食面の SEM 像 (BSE) を、それぞれ、図 22 (A) および (B) に示す。

[0053] [表8]

炭窒化物	添加量 [vol%]	TC量 [%]	相対密度 [%]	HRA	Hv	K1c [MPa·m ^{1/2}]
(Ti,Mo)(C,N)	2.0	6.20	100.6%	95.3	2403	3.81

[0054] 実施例 8 : 炭化タングステン基焼結体の塗布工具用ヘッド部への使用

本発明の範囲内である WC - 2 体積% (Ti_{0.3}W_{0.7}) (C_{0.2}N_{0.8}) - 0.2 体積% Co の焼結体を、フィルム状部材への塗布、パネル状部材への塗布、特に液晶ディスプレイパネルを製造するときのガラス基板表面にカラーレジスト等の塗布液を塗布する工程等に用いられる塗布工具用先端部材 (ヘッド部) に使用した実施例である。

本発明範囲外の比較試料を比較試料 1 ~ 3 として、塗布工具用先端部材を

ステンレス製部材（塗布工具本体）へボルトで固定し、精密に研削加工をすることで本発明の塗布工具を得ることができる。得られた塗布工具で3.2 m×2.4 mの大きさの液晶ディスプレイパネルを製造するときのガラス基板表面にカラーレジストを塗布した。

比較試料としては、

比較試料1 WC-8体積%Co

比較試料2 WC-6体積%TiC

比較試料3 WC-6体積%TiN-2体積%Co

を塗布工具用先端部材とした。

本実施例を用いて塗布、乾燥後に膜厚を測定したところ一定であり、比較試料のいずれに対しても30%以上バラツキが小さく、非常に良好な塗布膜を形成することができた。膜には塗布によるスジ、ムラも全く見られなかった。このほか、脂肪酸、防錆剤、含金属皮膜部剤、含磁性粉末塗布剤、含セラミックス粉末塗布剤などでも同様の塗布を行ったが、比較試料に対していずれも膜厚さは均一で、スジやムラは全く見られなかった。さらに、これらのいずれの用途についても、1000時間の加速耐久使用に対して、面荒れやチッピング、摩耗、腐食などが起こらず、比較試料のいずれに対しても、経時的な性能の劣化が小さくなった。

[0055] 実施例9：炭化タングステン基焼結体の切断刃への使用

本発明の範囲内であるWC-2体積%(Ti_{0.3}W_{0.7})(C_{0.8}N_{0.2})-0.5体積%Coの焼結体を、シート状部材の切断刃に使用した実施例である。

本発明範囲外の比較試料を比較試料1～3として、コピー用紙（PPC紙）500枚重ねて、刃先に水分がある状況で連続裁断テストを行った。刃先角度は30度とした。

比較試料としては、

比較試料1 WC-8体積%Co

比較試料2 WC-6体積%TiC

比較試料3 WC-6体積%TiN-2体積%Co

を切断刃材料とした。

1000回の裁断を実施した後に刃先摩耗幅を計測したところ、比較試料が80～300 μ mだったのに対して、実施例は40 μ m以下であり、刃先に発生する腐食摩耗量が明らかに小さくなった。

[0056] 実施例10：炭化タングステン基焼結体のレンズモールドへの使用

本発明の範囲内であるWC-2体積% (Ti_{0.8}W_{0.2}) (C_{0.6}N_{0.4}) - 0.7体積% Cr₃C₂ - 0.3体積% NbCを投入原料とした、WC-2.7体積% (Ti、W、Cr、Nb) (CN)の焼結体をレンズモールドに使用した実施例である。

耐酸化性の評価として、本発明の合金を試料1、範囲外の比較試料を比較試料1、2、および3として、大気雰囲気、800℃、1時間の条件にて熱処理を実施した。

比較試料としては、

比較試料1 WC-9体積% TiC-2体積% TaC-0.5体積% VC-0.5体積% Cr₃C₂

比較試料2 WC-2体積% Co-5体積% TiC

比較試料3 WC-11体積% Co

をレンズモールド材料とした。

熱処理後、試料の単位面積当たりの増加重量(酸化増量g/m²)を測定したところ、比較試料1が160g/m²、2が180g/m²、3が200g/m²の酸化増量であったのと比較して、実施例は24g/m²であり、非常に高い耐酸化性を有していた。

[0057] 実施例11：炭化タングステン基焼結体の耐摩板への使用

本発明の範囲内であるa) WC-2体積% (Ti_{0.8}Mo_{0.2}) (C_{0.6}N_{0.4}) (実施例1) およびb) WC-2体積% (Ti_{0.8}W_{0.2}) (C_{0.6}N_{0.4}) (実施例2)、c) WC-35体積% (Nb_{0.4}Ta_{0.2}Mo_{0.2}Zr_{0.2}) (C_{0.6}N_{0.4})の各焼結体を粉砕機部品の耐摩板に使用した実施例である。

耐摩耗性の評価として、本発明の合金および範囲外の比較試料を比較試料1

、2、および3として、以下の条件にてブラスト処理を実施した。

耐摩耗試験条件

設備：ブラスト装置

ブラスト時間：30秒

粒子：SiC

ノズルから試料までの距離：118mm

ブラスト照射面積：20×20mm

比較試料としては、

比較試料1 WC-9体積%TiC-2体積%TaC-0.5体積%V
C-0.5体積%Cr₃C₂

比較試料2 WC-2体積%Co-5体積%TiC

比較試料3 WC-11体積%Co

を粉砕機部品材料とした。

ブラスト処理後、試料の表面粗さRaを測定したところ、比較試料1のRa=185nm、2がRa=320nm、3がRa=500nmであったの
と比較して、実施例の焼結体を用いたa)、b)そして前記c)ともにRa
=10nmであり、非常に高い耐摩耗性を有していた。

[0058] 実施例12：炭化タングステン基焼結体のメカニカルシールリングへの使用
本発明の範囲内であるWC-2体積%(W_{0.5}Cr_{0.3}V_{0.2})(C_{0.5}N_{0.5})-3
.95体積%のW₃Co₃(CN)の焼結体をメカニカルシールリングに使用し
た実施例である。

しゅう動試験として、海水の揚水ポンプ用のメカニカルシールリングとし
てはB、V>1のアンバランスの構造とし、固定側のシールリングに前記材
料を用いた。これと対向するフローティング側は炭化珪素製の材質とした。

この条件でポンプのメカニカルシールとして軸に組み込み、海水の揚水を行
った。メカニカルシールの面圧は0.12MPa、すべり速度5m/秒で
、淡水中と海水中の条件にて行なった。

本発明の合金を試料1、範囲外の比較試料を比較試料1および2として、

2000時間試験を行った。

比較試料としては

比較試料1 WC-4体積%Co

比較試料2 WC-6体積%TiC

比較試料3 WC-6体積%TiN-2体積%Co

をメカニカルシールリング材料とした。

使用後に腐食部と腐食していない部分の段差を計測したところ、比較試料が4~18 μ mの段差だったのと比較して、実施例は1 μ m以内と明らかに摩耗段差が小さく、その傾向は海水試験では20~81 μ mに対して2 μ mとより顕著に現れた。

[0059] 実施例13：炭化タングステン基焼結体の切削工具への使用

本発明の範囲内であるWC-2体積%(Ti_{0.3}W_{0.7})(C_{0.5}N_{0.5})-0.1体積%のCoとNiとWの複合炭窒化物からなる焼結体を本発明試料1、範囲外の比較試料を比較試料1、2および3として、刃先交換式切削工具用のインサートに用いた場合の耐摩耗性を以下の試験条件で評価した。

被削材：鉄系焼結金属

工具形状：DCMW11T308

切削速度：150m/分

切り込み量：0.15mm

送り量：0.1mm/rev

工具寿命判定基準：逃げ面摩耗量0.03mm以上

本発明範囲外の比較試料を本発明試料1と同様の方法で作製した。

比較試料としては、

比較試料1 WC-8体積%Co

比較試料2 WC-6体積%TiC

比較試料3 WC-6体積%TiN-2体積%Co

を刃先交換式切削工具用のインサートとした。

上記の試料を用いて鉄系焼結金属を切削加工したところ、比較試料の逃げ

面摩耗量が0.3 mm以上になるまでの時間は5～10分であったのに対して、本発明試料1の逃げ面摩耗量が0.3 mm以上になるまでの時間は15分以上であり、比較試料よりも本発明試料1の方が明らかに耐摩耗性に優れていた。

請求の範囲

- [請求項1] 炭化タングステンを主成分とする第1相と、
第4族元素、第5族元素および第6族元素からなる群より選択される1種または複数種の元素の炭窒化物を主成分とする第2相を有し、
前記第2相の体積分率が0.01体積%以上40体積%未満であり、
残部が前記第1相であることを特徴とする炭化タングステン基焼結体。
- [請求項2] 前記第2相の体積分率が0.5体積%以上5体積%以下であることを特徴とする請求項1記載の炭化タングステン基焼結体。
- [請求項3] 前記第1相の炭化タングステンのうち、焼結体の全体積の0.01体積%以上4体積%未満が、鉄属元素ならびに第4族元素、第5族元素および第6族元素からなる群より選択される1種または複数種の元素の複合炭化物および／または複合炭窒化物を主成分とする第3相で置換されていることを特徴とする請求項1記載の炭化タングステン基焼結体。
- [請求項4] 前記第3相が鉄属元素として少なくともコバルトを含んでいることを特徴とする請求項3記載の炭化タングステン基焼結体。
- [請求項5] 前記第3相の体積分率が0.2体積%以下であることを特徴とする請求項3または4記載の炭化タングステン基焼結体。
- [請求項6] 前記第2相の体積分率が4体積%以上12体積%以下であることを特徴とする請求項3または4記載の炭化タングステン基焼結体。
- [請求項7] 前記第3相の一部または全部が、少なくともコバルトを含む鉄族金属相で置換されていることを特徴とする請求項3から6のいずれか1項記載の炭化タングステン基焼結体。
- [請求項8] 前記第2相が少なくともモリブデンを含むことを特徴とする請求項1から7のいずれか1項記載の炭化タングステン基焼結体。
- [請求項9] 前記第2相を構成する、前記第4族元素、第5族元素および第6族元素からなる群より選択される1種または複数種の元素の炭窒化物中の

炭素および窒素のモル比を $x : (1 - x)$ とした場合、 $0.2 \leq x \leq 0.8$ なる関係が成り立つことを特徴とする請求項 1 から 8 のいずれか 1 項記載の炭化タングステン基焼結体。

[請求項10] 前記第 2 相を構成する結晶粒子の平均粒径が $0.03 \sim 1.1 \mu\text{m}$ であることを特徴とする請求項 1 から 9 のいずれか 1 項記載の炭化タングステン基焼結体。

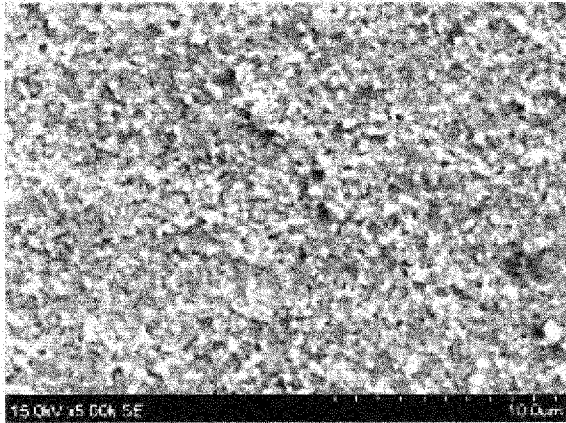
[請求項11] 前記第 2 相中の前記第 4 族元素、第 5 族元素および第 6 族元素からなる群より選択される 1 種または複数種の元素に少なくともクロムが含まれることを特徴とする請求項 1 から 10 のいずれか 1 項記載の炭化タングステン基焼結体。

[請求項12] 請求項 1 から 11 のいずれか 1 項記載の炭化タングステン基焼結体を用いた耐摩耗部材。

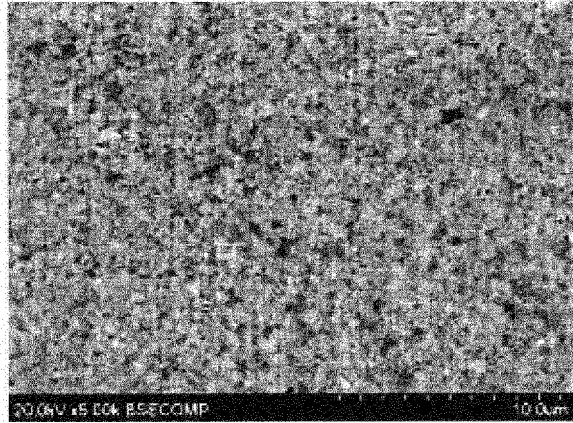
[請求項13] 塗布工具ヘッド、切断刃、レンズモールド、シールリングおよび切削工具のいずれかであることを特徴とする請求項 12 記載の耐摩耗部材。

[図1]

(A)

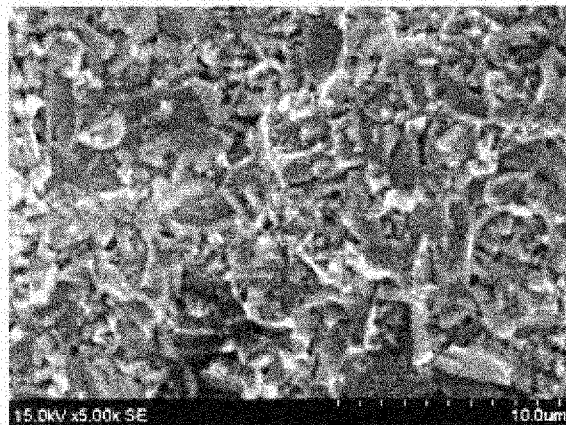


(B)

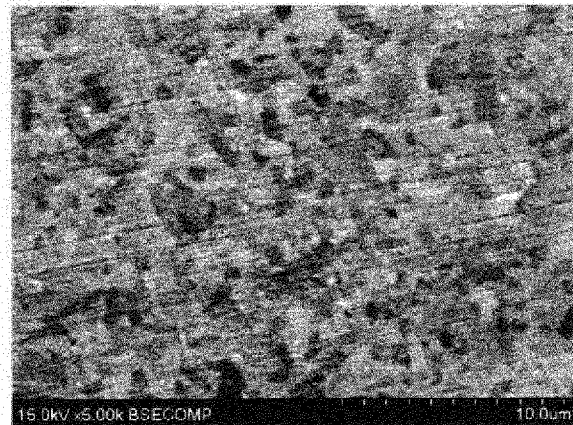


[図2]

(A)

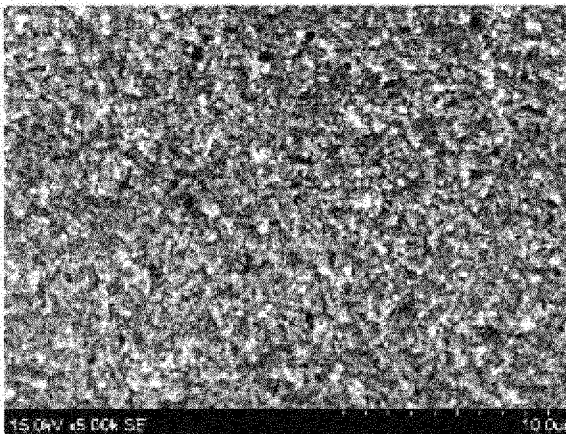


(B)

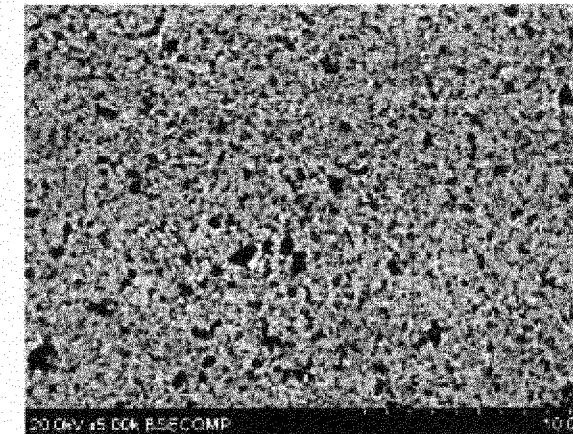


[図3]

(A)

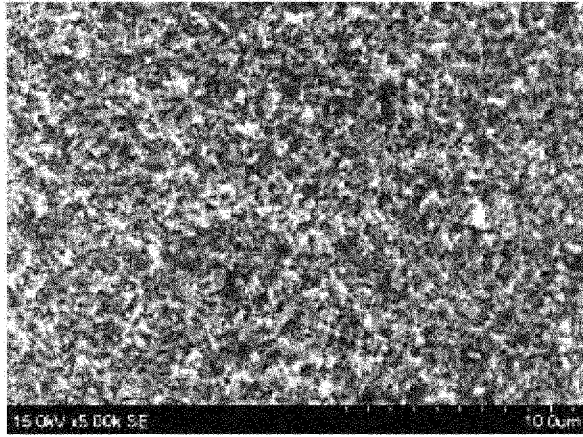


(B)

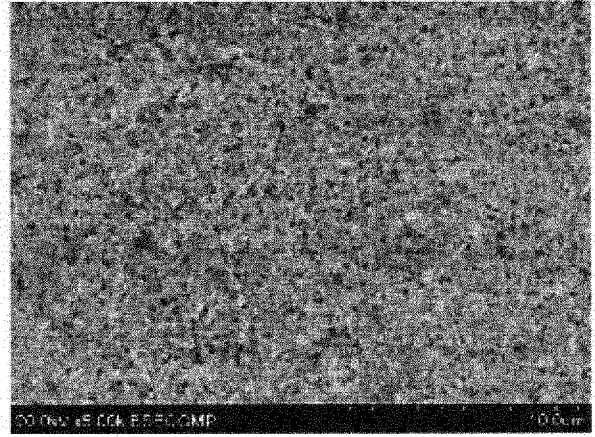


[図4]

(A)

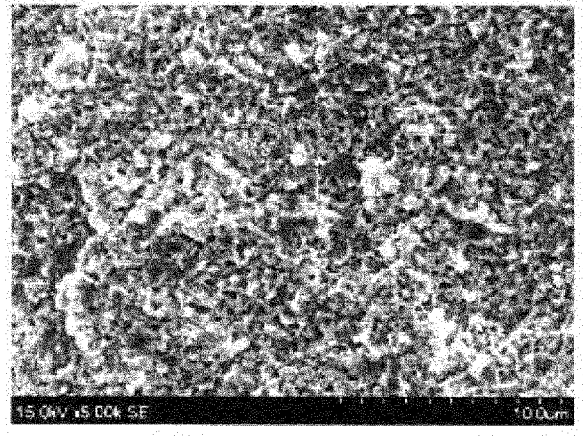


(B)

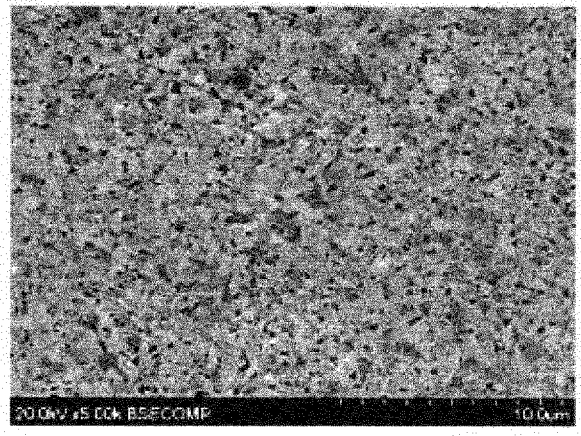


[図5]

(A)

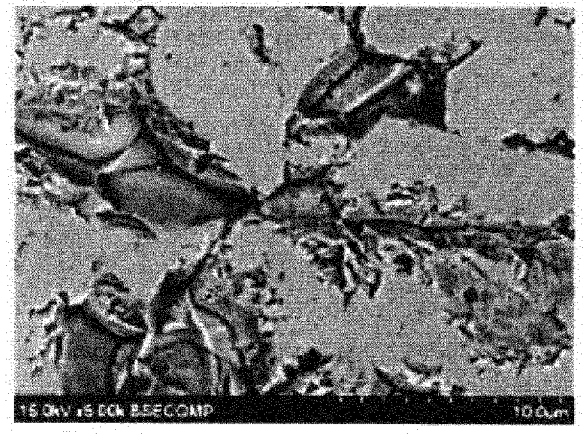


(B)

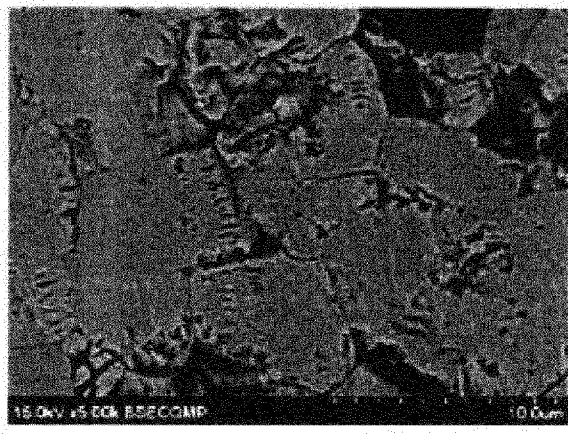


[図6]

(A)

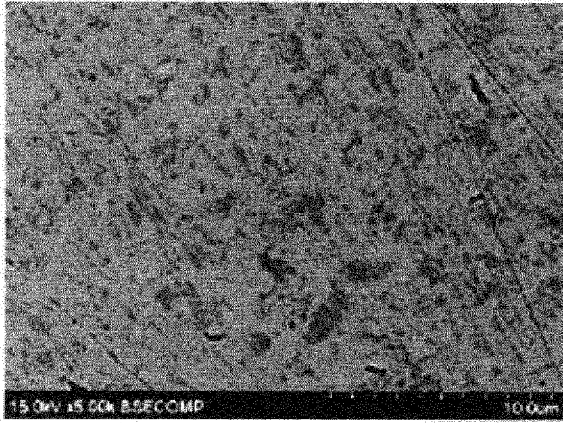


(B)

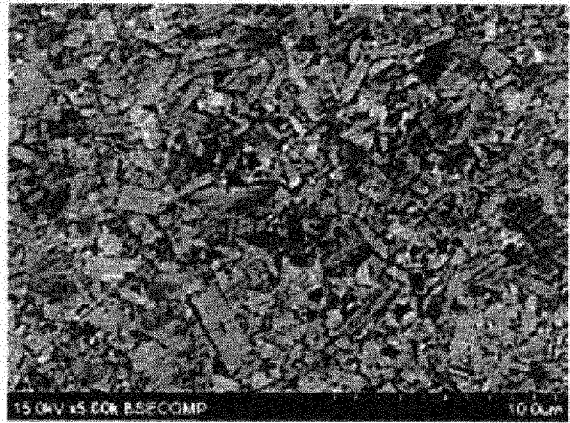


[図7]

(A)

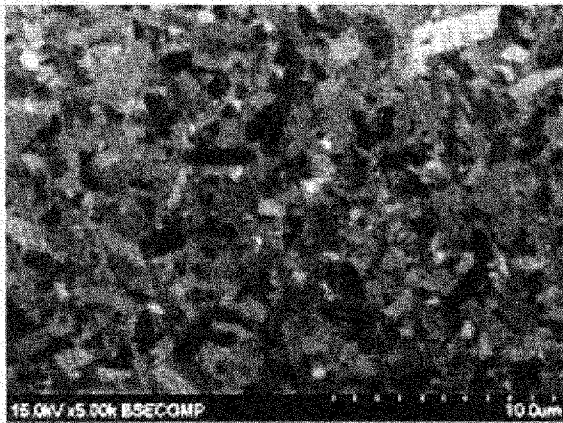


(B)

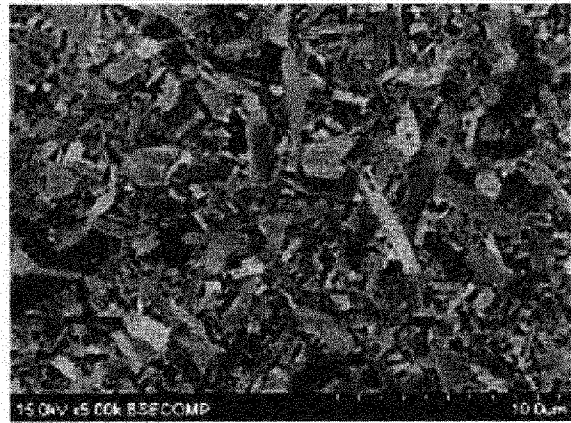


[図8]

(A)

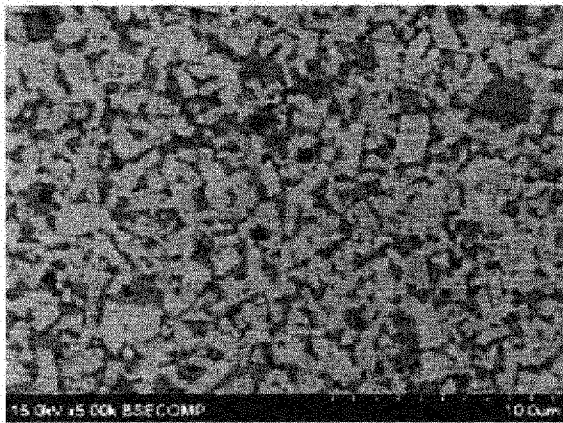


(B)

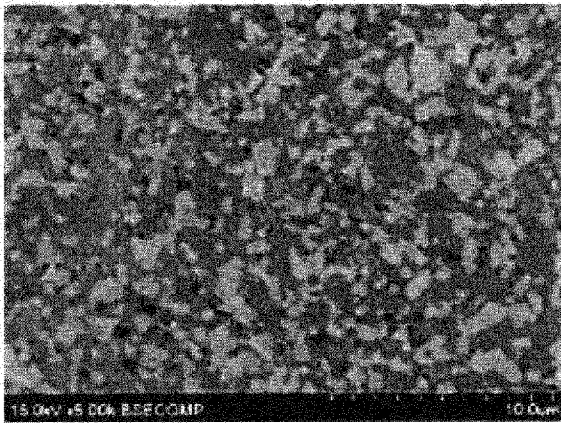


[図9]

(A)

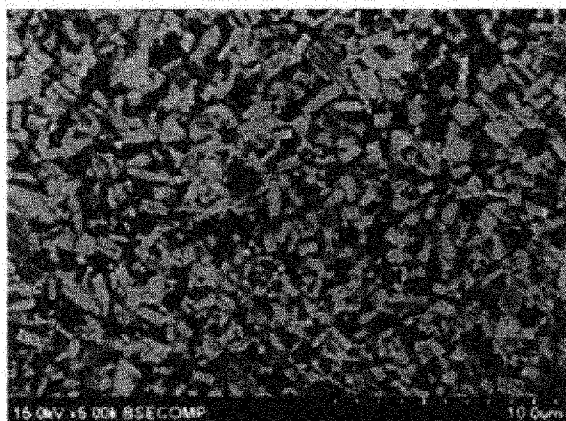


(B)

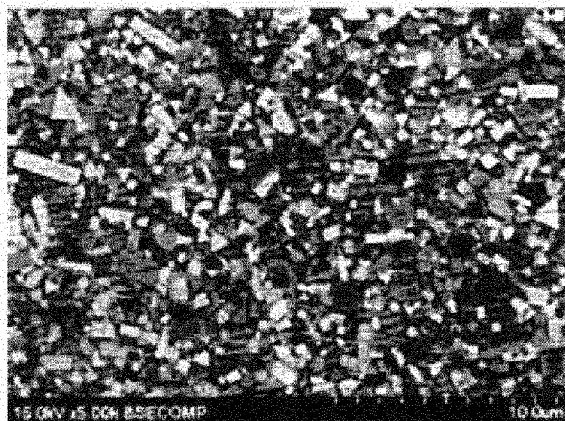


[図10]

(A)

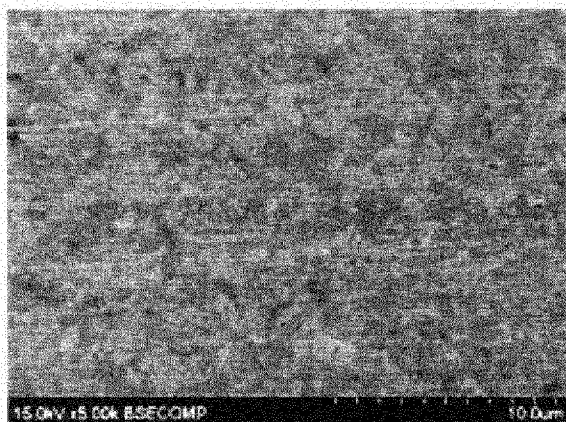


(B)

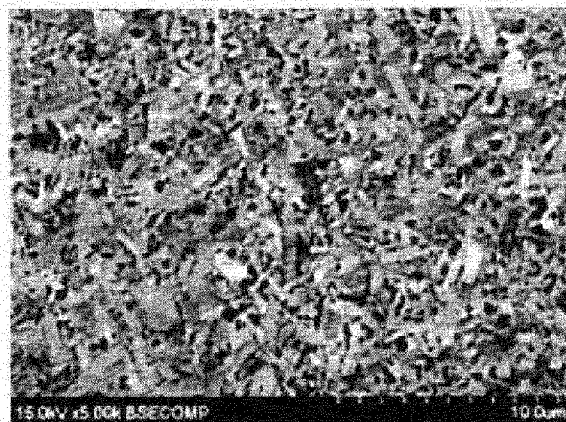


[図11]

(A)

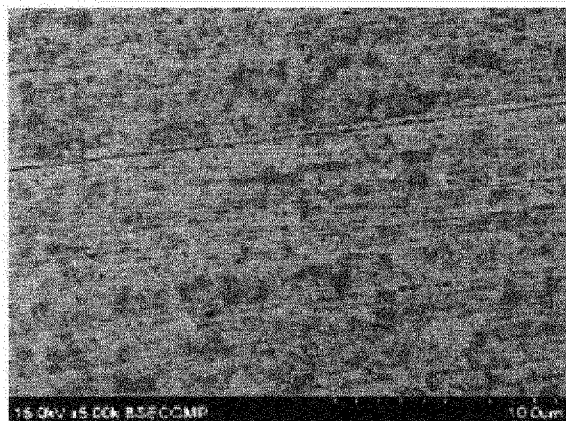


(B)

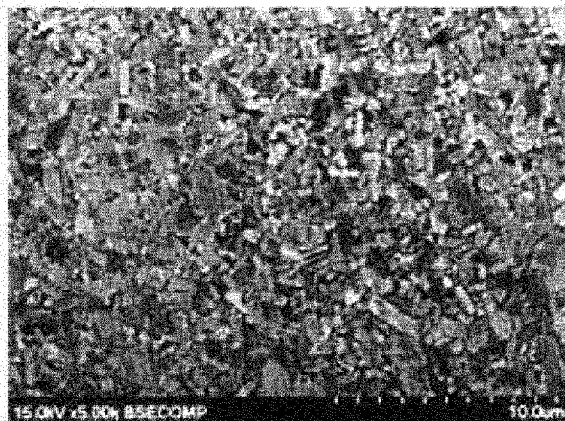


[図12]

(A)

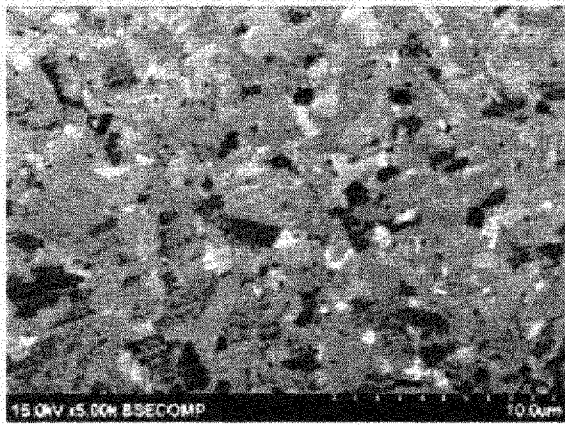


(B)

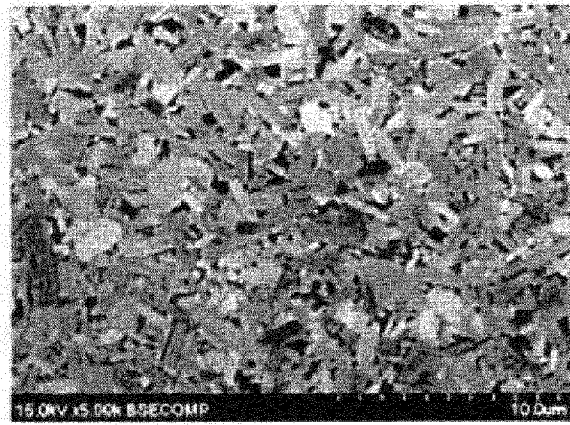



[13]

(A)

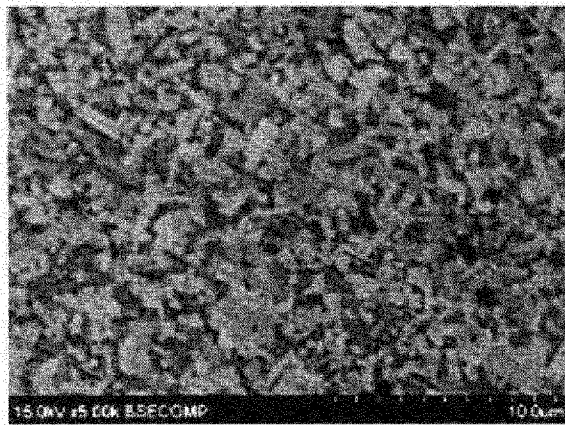


(B)

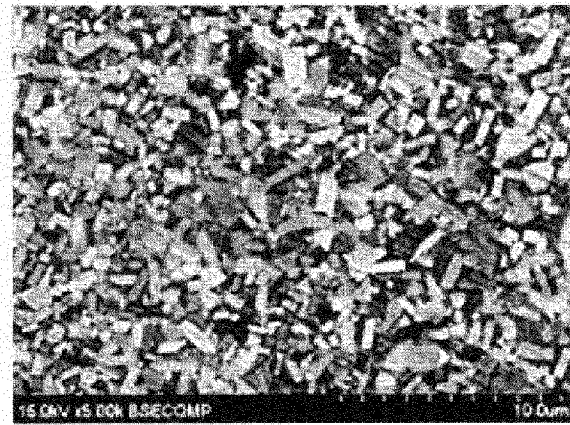


[14]

(A)

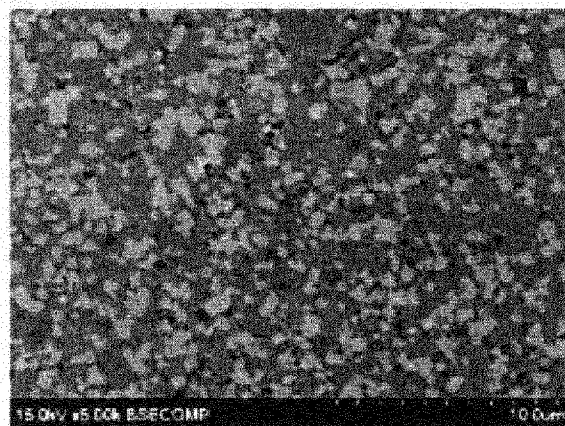


(B)

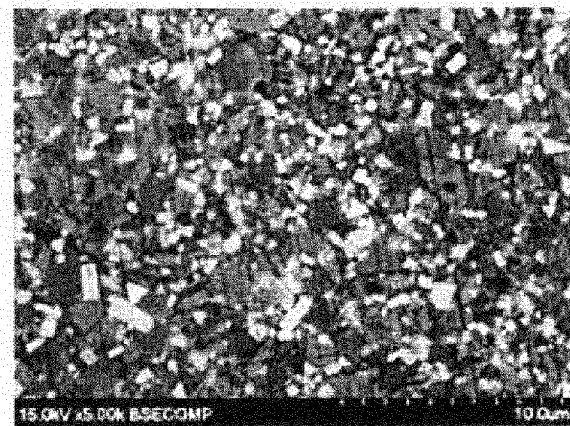


[15]

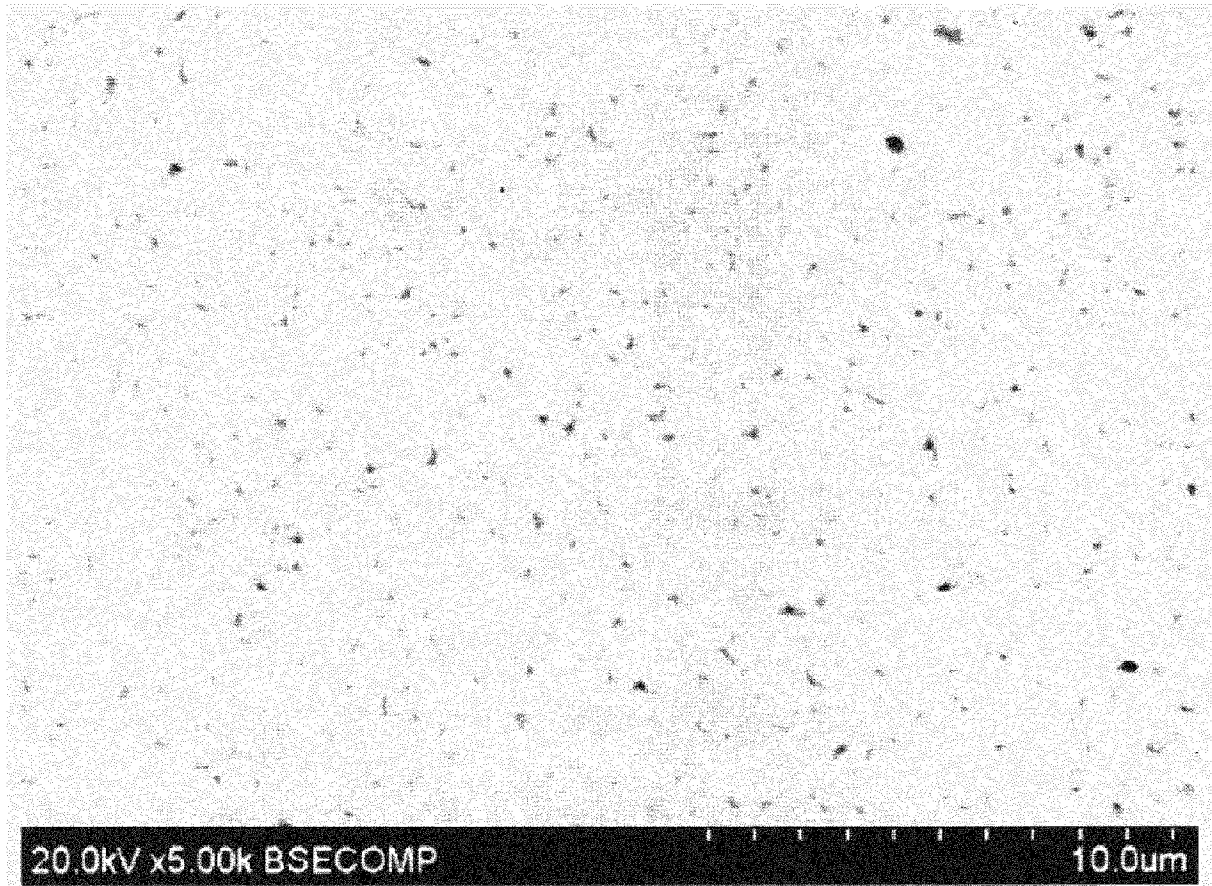
(A)



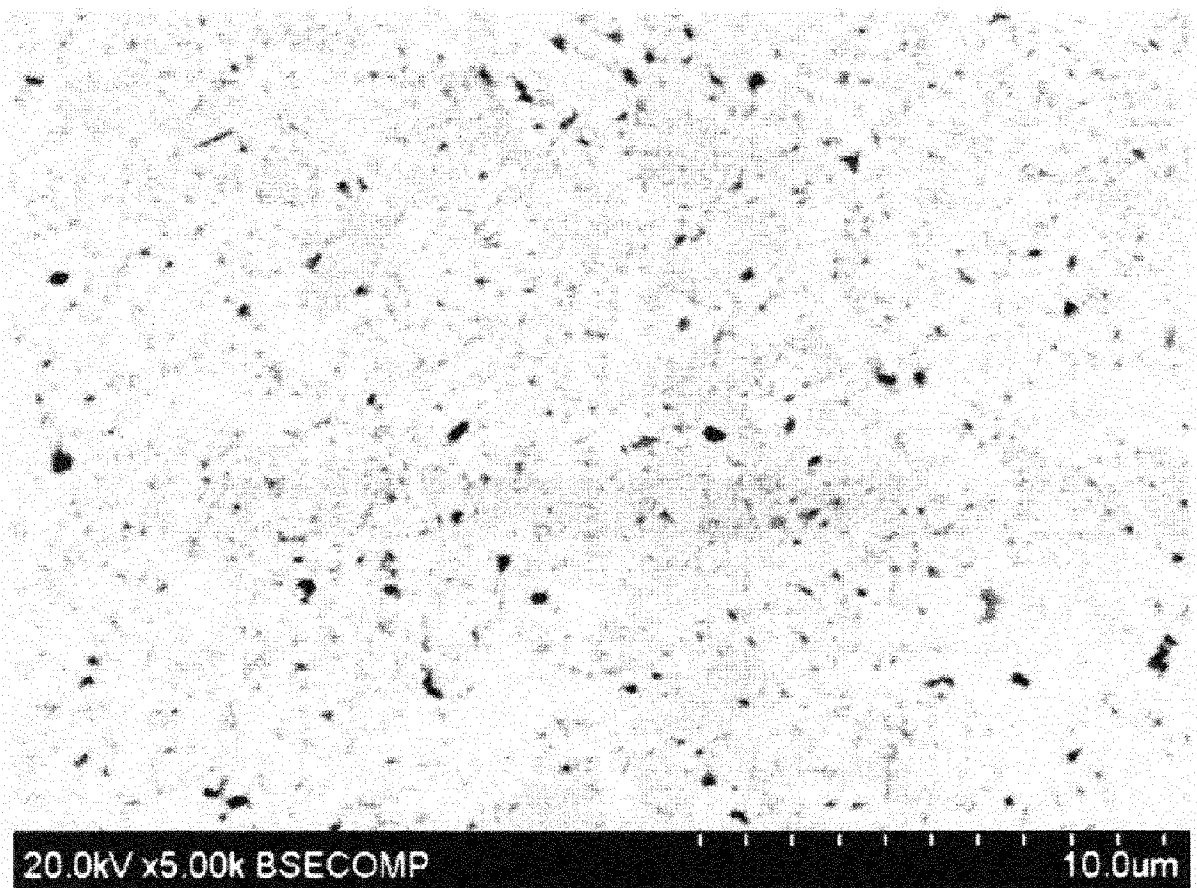
(B)



[圖16]

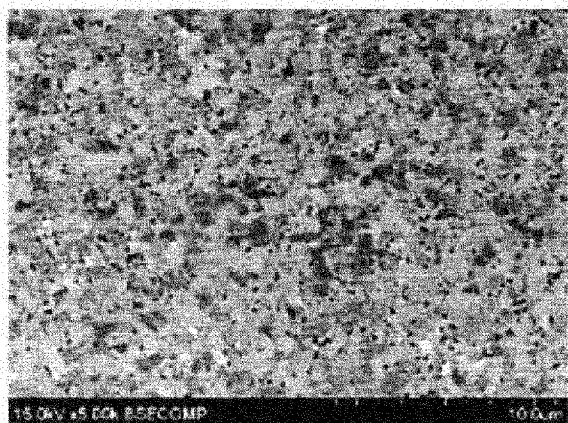


[圖17]

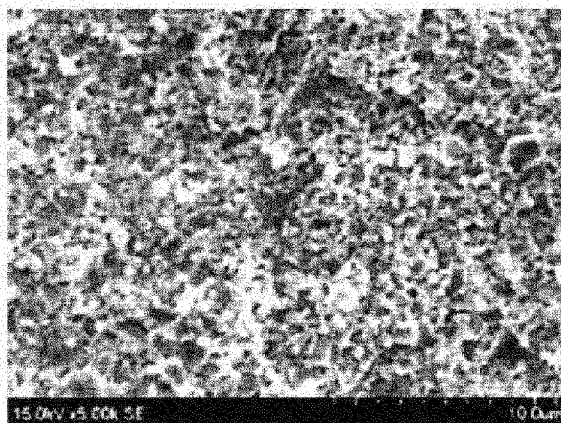



[18]

(A)

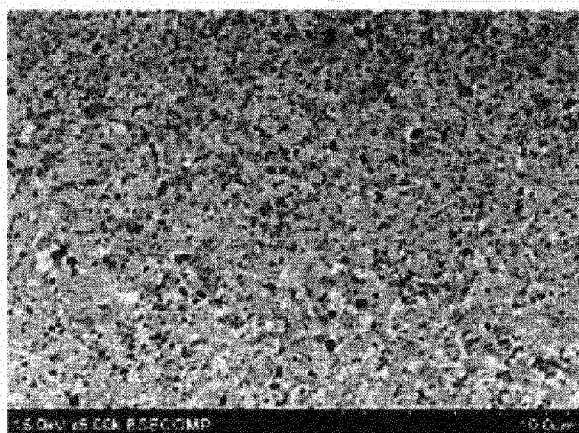


(B)

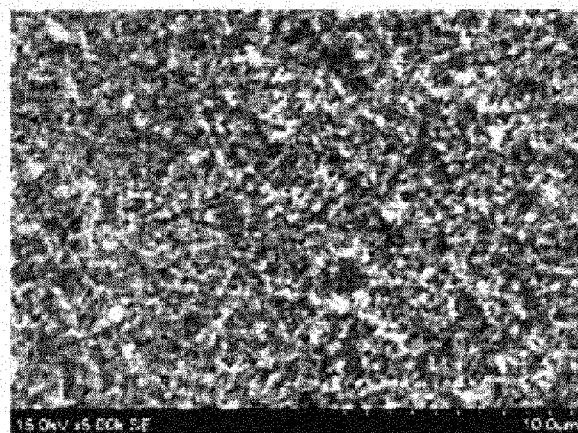



[19]

(A)

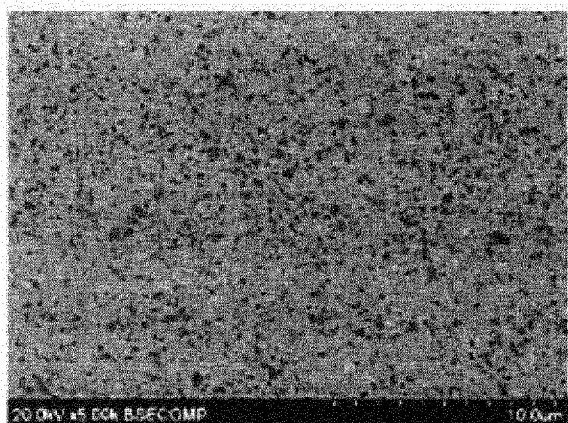


(B)

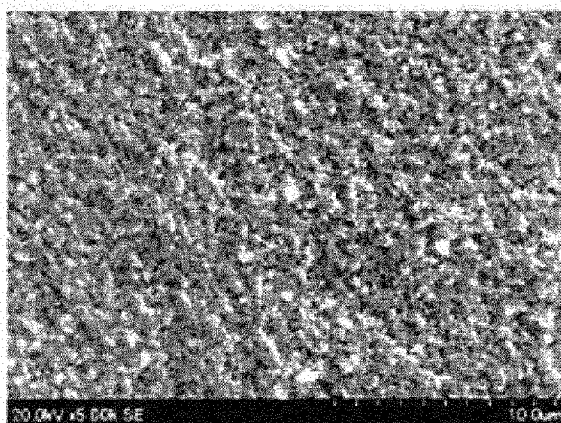



[20]

(A)

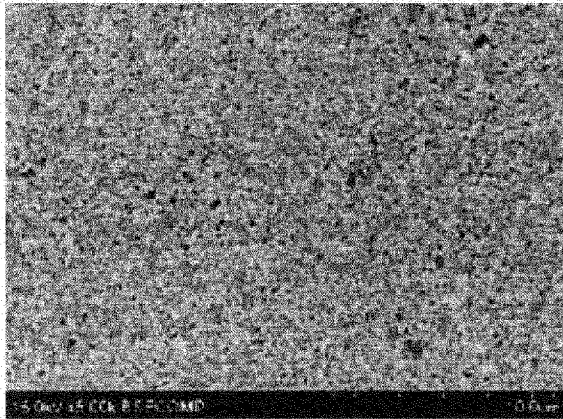


(B)

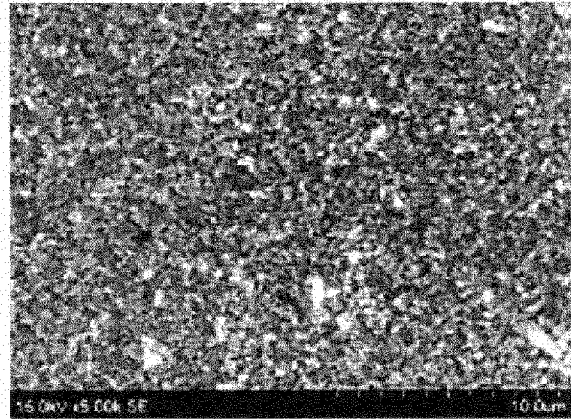



[21]

(A)

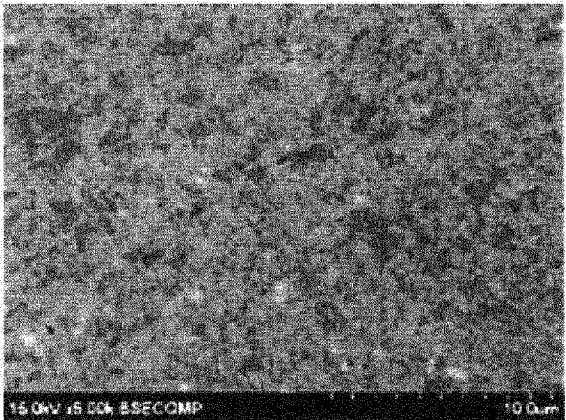


(B)

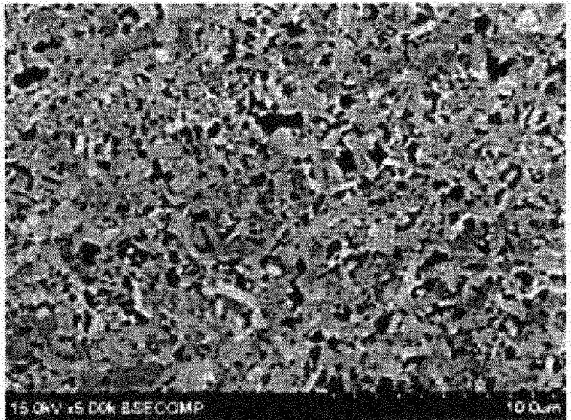


[22]

(A)



(B)



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/060963

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C04B35/56(2006.01)i, B23B27/14(2006.01)i, C03B11/00(2006.01)i, C22C29/08(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)

C04B35/56, B23B27/14, C03B11/00, C22C29/08

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	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

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.
X	JP 5-850 A (Tokyo Tungsten Co., Ltd.), 08 January 1993 (08.01.1993), claims; paragraphs [0001], [0004], [0009] (Family: none)	1, 2, 8-13
X	WO 2005/037731 A1 (Nippon Tangsten Co., Ltd.), 28 April 2005 (28.04.2005), claims; paragraphs [0047], [0048]; table 1, examples, no.15 (Family: none)	1, 11-13
X	JP 2002-180175 A (Fuji Die Co., Ltd.), 26 June 2002 (26.06.2002), claims; alloy no.9 to 13 according to the present invention on table 2; paragraph [0009] (Family: none)	3-6, 11-13

 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
06 July, 2012 (06.07.12)Date of mailing of the international search report
17 July, 2012 (17.07.12)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/060963

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2002-356734 A (Kyocera Corp.), 13 December 2002 (13.12.2002), claims; paragraph [0023]; table 1, sample no.4 (Family: none)	7, 10-13
A	WO 2010/008004 A1 (Japan Fine Ceramics Center), 21 January 2010 (21.01.2010), claims & EP 2316790 A1	1-13
A	US 5786076 A (SANDVIK AB.), 28 July 1998 (28.07.1998), claims; example 5 & EP 717020 A2 & DE 69518395 D & SE 514574 C & SE 9404325 A & AT 195499 T & DK 717020 T	1-13
A	KANG Y, WC-reinforced (Ti, W) (CN), J Eur Ceram Soc, 2010.02, Vol.30 No.3, P.793-798	1-13
A	JP 7-164209 A (Mitsubishi Materials Corp.), 27 June 1995 (27.06.1995), claims; table 1, kind type K (Family: none)	1-13
A	JP 11-217258 A (Nippon Tangsten Co., Ltd.), 10 August 1999 (10.08.1999), claims; paragraph [0031] & US 6133182 A & EP 963962 A1 & WO 1999/021806 A1 & CA 2275468 A	1-13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/060963

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

The invention of claim 1 does not have novelty and a special technical feature since the invention is disclosed in the following document 1, and consequently, the invention of claim 1 does not comply with the requirement of unity.

The inventions of claims indicated below are relevant to a main invention group.

Claims 1, 2 and 8-13

Document 1: JP 5-850 A (Tokyo Tungsten Co., Ltd.), 08 January 1993 (08.01.1993)

1. As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- No protest accompanied the payment of additional search fees.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. C04B35/56(2006.01)i, B23B27/14(2006.01)i, C03B11/00(2006.01)i, C22C29/08(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. C04B35/56, B23B27/14, C03B11/00, C22C29/08

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 1971-2012年
 日本国実用新案登録公報 1996-2012年
 日本国登録実用新案公報 1994-2012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
X	JP 5-850 A (東京タングステン株式会社) 1993.01.08, 特許請求の範囲, 【0001】, 【0004】, 【0009】 (ファミリーなし)	1, 2, 8-13
X	WO 2005/037731 A1 (日本タングステン株式会社) 2005.04.28, 特許請求の範囲, [0047], [0048], 表1実施例No. 15 (ファミリーなし)	1, 11-13
X	JP 2002-180175 A (富士ダイス株式会社) 2002.06.26, 特許請求の範囲, 表2本発明合金9-13, 【0009】 (ファミリーなし)	3-6, 11-13
X	JP 2002-356734 A (京セラ株式会社) 2002.12.13, 特許請求の範囲, 【0023】, 表1試料No. 4 (ファミリーなし)	7, 10-13

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 06.07.2012	国際調査報告の発送日 17.07.2012
--------------------------	--------------------------

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) 小川 武	4T	9270
	電話番号 03-3581-1101 内線 3465		

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	WO 2010/008004 A1 (財団法人ファインセラミックスセンター) 2010.01.21, 特許請求の範囲 & EP 2316790 A1	1-13
A	US 5786076 A (SANDVIK AB) 1998.07.28, 特許請求の範囲, 例5 & EP 717020 A2 & DE 69518395 D & SE 514574 C & SE 9404325 A & AT 195499 T & DK 717020 T	1-13
A	KANG Y, WC-reinforced (Ti,W) (CN), J Eur Ceram Soc, 2010.02, Vol.30 No.3, P.793-798	1-13
A	JP 7-164209 A (三菱マテリアル株式会社) 1995.06.27, 特許請求の 範囲, 表1種別K (ファミリーなし)	1-13
A	JP 11-217258 A (日本タングステン株式会社) 1999.08.10, 特許請 求の範囲, 【0031】 & US 6133182 A & EP 963962 A1 & WO 1999/021806 A1 & CA 2275468 A	1-13

第II欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（PCT17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. 請求項 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、

2. 請求項 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、

3. 請求項 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第III欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところの国際調査機関は認めた。

請求項1に係る発明は、下記の文献1に記載されているから、新規性が無く、特別な技術的特徴を有さず、事後的に単一性の要件を満たさない。

以下に示す請求項に係る発明が主発明である。

請求項1、2、8-13

文献1：JP 5-850 A（東京タングステン株式会社）1993.01.08

1. 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。
2. 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。
4. 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。