

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7612572号
(P7612572)

(45)発行日 令和7年1月14日(2025.1.14)

(24)登録日 令和6年12月27日(2024.12.27)

(51)国際特許分類	F I		
C 2 2 C 29/08 (2006.01)	C 2 2 C	29/08	
C 2 2 C 1/051(2023.01)	C 2 2 C	1/051	G
B 2 3 B 51/00 (2006.01)	B 2 3 B	51/00	M
B 2 3 B 27/14 (2006.01)	B 2 3 B	27/14	B
C 0 4 B 35/56 (2006.01)	C 0 4 B	35/56	2 6 0
請求項の数 14 (全12頁)			

(21)出願番号	特願2021-518593(P2021-518593)	(73)特許権者	318010867
(86)(22)出願日	令和1年9月20日(2019.9.20)		ハー. ツェー. スタルク タングステン
(65)公表番号	特表2022-504253(P2022-504253 A)		ゲゼルシャフト ミット ベシュレンクテル ハフツング
(43)公表日	令和4年1月13日(2022.1.13)		ドイツ連邦共和国 8 0 3 3 5 ミュンヘン
(86)国際出願番号	PCT/EP2019/075352		ニーンペンブルガー ストラッセ 8 4
(87)国際公開番号	WO2020/074241		Nymphenburger Stra
(87)国際公開日	令和2年4月16日(2020.4.16)		se 8 4, 8 0 3 3 5 Munchen
審査請求日	令和4年6月29日(2022.6.29)		GERMANY
(31)優先権主張番号	18200028.1	(74)代理人	110000408
(32)優先日	平成30年10月12日(2018.10.12)		弁理士法人高橋・林アンドパートナーズ
(33)優先権主張国・地域又は機関	欧州特許庁(EP)	(72)発明者	セウベリッヒ, ティノ
			ドイツ 3 8 6 6 7 バート ハルツブルグ, ウンターレ ホフブライト 1 0
		(72)発明者	ミーゼーマーケットシュフェル, ユリア
			最終頁に続く

(54)【発明の名称】 超硬合金、超硬合金を調製するためのプロセス、超硬合金の工具の製造のための使用および超硬合金を成形して得られる部品

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

超硬合金であって、

a) 0.05～0.5 μm、または0.05～0.23 μm、または0.05～0.09 μmの平均粒径を有する炭化タングステン相と、

b) 追加の金属炭化物相と、

c) バインダー金属相と、を含み、

前記追加の金属炭化物相は、室温で立方晶結晶構造で存在し、前記超硬合金中の前記追加の金属炭化物相の割合は、前記超硬合金の総体積を基準にして、少なくとも4体積%であり、前記平均粒径はISO 4499-2に準拠した線形切片法によって求めており、

前記超硬合金は、40℃でのレーザーフラッシュ法による熱伝導率が50W/m・K未満であり、

前記超硬合金の総体積を基準にして、前記超硬合金中の前記炭化タングステンの割合は40～95体積%であり、前記超硬合金中の前記追加の金属炭化物相の割合は4～20体積%である、超硬合金。

【請求項2】

前記追加の金属炭化物相が、炭化チタン(TiC)、炭化タンタル(TaC)、炭化ニオブ(NbC)、炭化ハフニウム(HfC)、炭化ジルコニウム、これらの混合物、及びこれらの化合物の混合炭化物からなる群から選択され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】

前記追加金属炭化物相は、ISO 4499-2に準拠した線形切片法で求めた平均粒径が $0.3 \sim 4 \mu\text{m}$ 、または $0.5 \sim 1.5 \mu\text{m}$ であることを特徴とする、請求項 1 又は 2 に記載の超硬合金。

【請求項 4】

前記追加の金属炭化物相が、切片の電子顕微鏡写真の線形解析（線形切片法）によって求めた平均間隔が $0.5 \sim 10 \mu\text{m}$ 、または $1 \sim 3 \mu\text{m}$ の規則的に繰り返される分布で前記超硬合金中に存在することを特徴とする、請求項 1～3 の何れか 1 つに記載の超硬合金。

【請求項 5】

前記バインダー金属相が、鉄、コバルト、ニッケル、及びそれらの混合物からなる群から選択されることを特徴とする、請求項 1～4 の何れか 1 つに記載の超硬合金。

10

【請求項 6】

前記バインダー金属相が、鉄、コバルト、ニッケルからなる混合物であり、各成分の含有量が 1 質量%以上であることを特徴とする、請求項 5 に記載の超硬合金。

【請求項 7】

前記超硬合金が、炭化バナジウム、炭化クロム、それらの混合物、及びこれらの化合物の混合炭化物からなる群から選択される粒成長抑制剤をさらに含むことを特徴とする、請求項 1～6 の何れか 1 つに記載の超硬合金。

【請求項 8】

前記超硬合金中の前記炭化タングステン相が、前記超硬合金の全体積を基準にして、 $40 \sim 90$ 体積%で構成されていることを特徴とする、請求項 1～7 の何れか 1 つに記載の超硬合金。

20

【請求項 9】

i) a) $0.05 \sim 0.3 \mu\text{m}$ の平均粒径 d_{BET} を有する炭化タングステン粉末、
b) 室温 (25°C) で立方晶結晶構造で存在し、平均粒子径 d_{BET} が $0.3 \sim 5 \mu\text{m}$ または $0.4 \sim 1 \mu\text{m}$ である追加の金属炭化物粉末、及び
c) バインダー金属粉末、を含む粉末混合物を提供すること、
及び

i i) 前記混合物を形成し、焼結すること、

を含む、請求項 1～8 の何れか 1 つに記載の超硬合金を調製するためのプロセス。

30

【請求項 10】

前記炭化タングステン粉末の平均粒径 d_{BET} が、 $0.05 \sim 0.25 \mu\text{m}$ 、または $0.05 \sim 0.2 \mu\text{m}$ である、請求項 9 に記載のプロセス。

【請求項 11】

前記焼結は、 $1150 \sim 1550^\circ\text{C}$ の温度で行われることを特徴とする、請求項 9 に記載のプロセス。

【請求項 12】

請求項 1～8 の何れか 1 つに記載の超硬合金の、工具の製造のための使用。

【請求項 13】

請求項 1～8 の何れか 1 つに記載の超硬合金を成形して得られることを特徴とする部品。

40

【請求項 14】

前記部品は、ドリル、超硬ソリッドカッター、スローアウェイチップ、鋸歯、成形ダイ、シールリング、押し出しパンチ、プレスダイ、及び摩耗部品であることを特徴とする、請求項 13 に記載の部品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、炭化タングステン、立方晶結晶構造で存在する追加の金属炭化物相、及びバインダー金属相を含むナノスケールまたはウルトラファイン超硬合金、その製造プロセス、及び工具や摩耗部品の製造するためのその使用に関する。さらに、本発明は、記載され

50

た超合金から作られた部品に関するものである。

【背景技術】

【0002】

超合金は、小さな粒子として存在する硬い材料を、金属のマトリックスで固めた金属マトリックス複合材料である。超合金は、高い耐摩耗性と硬度、及び高い強度が要求される用途に多く用いられている。そのため、超合金は、例えば、工具（回転工具、ドリル、フライス工具など）の切削材料として、また、例えば、成形工具やパンチング工具などの耐摩耗性マトリックスとして使用されている。しかし、従来の超合金は、破壊靱性が非常に低いという欠点があり、その適用範囲が大きく制限されていた。従来、バインダー金属の含有量を増やすことで破壊靱性を向上させることが可能であったが、その結果、硬度が低下してしまう。超合金製の工具は、高硬度であると同時に高破壊靱性であることが理想的である。

10

【0003】

US 5,593,474には、第1の金属炭化物の複数の領域と、第2の金属炭化物の複数の領域とを含む複合材料の焼結体が記載されており、第1の金属炭化物は第2の金属炭化物よりも大きな粒径を有している。

【0004】

DE 10 2004 051 288では、靱性を維持しながら硬度を向上させた多結晶硬質材料粉末を提供することを目的としている。この目的は、周期律表の4族、5族、6族（チタン族、バナジウム族、クロム族）の遷移金属の炭化物、窒化物、及び／又は炭窒化物の結晶からなる多結晶硬質材料粒子からなる多結晶硬質材料粉末によって達成される。

20

【0005】

WO 2017/186468は、硬質材料粒子の相と不均一に分散したバインダー金属の相を含む超合金に関し、前記硬質材料粒子は、1 nm～1000 nmの範囲内の平均粒径を有し、前記不均一に分散したバインダー金属は、平均サイズが0.1 μm～10 μmで、隣接するバインダー島間の平均距離が1 μm～7 μmであるバインダー島の形で超合金中に存在する。

【0006】

EP 1 526 189には、WC、Co、Ni又はFeをベースにしたバインダー相、及びガンマ相を含む超合金が記載されており、前記ガンマ相は1 μm未満の平均粒径を有している。前記ガンマ相は、(Me, W)Cの形で予め合成された混合炭化物によって調製される。

30

【0007】

CN 103540823には、40～50重量%のWC、5～10重量%の炭化バナジウム、3～8重量%の炭化クロム、5～9重量%の炭化チタン、6～1重量%の炭化タンタル、2～5重量%の炭化ニオブ、及び12～18重量%のコバルトを含む超合金組成物が記載されている。前記WCの粒径は、0.1～0.8 μmの範囲内である。

【0008】

EP 1,557 230は、10～12重量%のコバルト、3重量%未満の炭化タンタル、1～5.5重量%の炭化ニオブ、3～5重量%の炭化チタンを含み、残りがWCである超合金体に関するものである。前記WCは、0.4～1.5 μm、特に0.8～1.5 μmの粒径を有する。

40

【0009】

US 4,698,266は、最大70重量%のWCと、5～10重量%のコバルトバインダー相とを含み、組成物の残りの部分は、TiC、TaC、NbC、HfC、およびそれらの混合物からなる群から選択された金属炭化物によって形成されている切削工具を開示している。前記WCの平均粒径は、0.9～1.3 μmである。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

50

【 0 0 1 0 】

すでに先行技術でいくつかの解決策が提示されているとしても、高硬度・耐摩耗性と高破壊靱性を併せ持つ超合金の商業的解決策はまだない。

【 0 0 1 1 】

したがって、本発明の目的は、改善された硬度と破壊靱性の組み合わせを有する超合金を提供することであり、好ましくは、簡単な方法でアクセス可能な超合金を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 2 】

驚くべきことに、この目的は、室温で立方晶結晶構造を持つ金属炭化物相をさらに含む、炭化タングステンをベースにしたナノスケールまたはウルトラファインの超合金を提供することによって達成されることがわかった。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 1 3 】

【図 1】本発明による超合金の走査型電子顕微鏡写真である。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 4 】

したがって、本発明はまず、以下を含む超合金に関するものである。

- a) 0.05～0.5 μm の平均粒径を有する炭化タングステン相と、
- b) 追加の金属炭化物相と、
- c) バインダー金属相と、を含み、

前記追加の金属炭化物相は、室温で立方晶結晶構造で存在し、前記超合金中の前記追加の金属炭化物相の割合は、超合金の総体積を基準にして少なくとも 4 体積％であり、前記平均粒径は ISO 4499-2 に準拠した線形切片法によって求めた、超合金。

【 0 0 1 5 】

体積パーセントから重量パーセントへの変換、または重量パーセントから体積パーセントへの換算は、以下の式に従って行われる。

【数 1】

$$m_i = v_i \cdot \rho_i \cdot \frac{1}{\sum (v_i \cdot \rho_i)}$$

【数 2】

$$v_i = \frac{m_i}{\rho_i} \cdot \frac{1}{\sum \left(\frac{m_i}{\rho_i} \right)}$$

ここで、 m_i は質量分率、 v_i は体積分率、 ρ_i は各成分の密度を表す。

【 0 0 1 6 】

本発明による超合金は、ナノスケールまたはウルトラファインの超合金であり、その分類は ISO 4499-2 に準拠している。

【 0 0 1 7 】

本発明の範囲内で、「超合金」は、焼結された複合材料を表す。室温で、すなわち、本発明の範囲内では 25℃ で立方晶結晶構造で存在する前記追加の金属炭化物相は、以下では互換的に「立方晶金属炭化物」と呼ぶ。

【 0 0 1 8 】

本発明による超合金は、高い硬度と高い破壊靱性を有している。従来の超合金で発生していた、超合金の硬度が高くなると破壊靱性が低下する、すなわち、材料が脆くなって砕けやすくなるという問題は、本発明による超合金の場合には観察されなかった。

特定の理論に縛られることなく、本発明による超硬合金のポジティブな特性は、特に、炭化タングステンの小さな粒径と、立方晶金属炭化物相の存在の組み合わせに起因すると考えられる。したがって、本発明による超硬合金に用いられる炭化タングステンは、ISO 4499-2に準拠した線形切片法に従って測定された平均粒径が、 $0.05 \sim 0.5 \mu\text{m}$ 、好ましくは $0.05 \sim 0.23 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $0.05 \sim 0.09 \mu\text{m}$ である。

【0019】

さらに好ましい実施形態では、室温で立方晶結晶構造である金属炭化物相は、炭化チタン、炭化タンタル、炭化ニオブ、炭化ハフニウム、炭化ジルコニウム、それらの混合物、およびこれらの化合物の混合炭化物からなる群から選択される。

【0020】

好ましくは、本発明による超硬合金に用いられる金属炭化物相は、ISO 4499-2に準拠した線形切片法に従って測定された平均粒径が、 $0.3 \sim 4.0 \mu\text{m}$ 、好ましくは $0.5 \sim 1.5 \mu\text{m}$ である。

【0021】

驚くべきことに、本発明による超硬合金に存在する金属炭化物相が均一に分布している場合、硬度と破壊靱性の特により有利な関係が得られることがわかった。したがって、超硬合金に含まれる金属炭化物相が、平均間隔が $0.5 \sim 10 \mu\text{m}$ 、好ましくは $1 \sim 3 \mu\text{m}$ の規則的に繰り返される分布となっている実施形態が好ましい。前記平均間隔は、電子顕微鏡写真を線形解析（線形切片法）することによって求めることができ、結晶粒の中心から結晶粒の中心までの間隔を指す。特定の理論に縛られることなく、本発明による超硬合金における金属炭化物相の特により均一な分布は、特に、上記の粒径を有する炭化タングステン粉末を使用したことに起因する。

【0022】

炭化タングステンと立方晶金属炭化物の出発材料として、特定の粒径を持つ粉末を使用すると有利であることが分かっている。本発明の範囲内での「出発材料」とは、未焼結の粉末を意味する。したがって、好ましい実施形態では、出発材料は、平均粒径 d_{BET} が $0.05 \sim 0.30 \mu\text{m}$ 、好ましくは $0.05 \sim 0.25 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $0.05 \sim 0.2 \mu\text{m}$ である炭化タングステン粉末が出発材料として用いられる。平均粒子径 d_{BET} は、BET（BET表面積）に従って測定された出発材料の比表面積から、式 $d_{\text{BET}} = 6 / (\text{BET表面積} \times \text{密度})$ に従って換算して算出される。比表面積は、DIN ISO 9277に準拠したBET法によって求めることができる。密度は純固体の物理的密度に相当し、文献から引用することができ、炭化タングステンの密度は通常 $15.7 \text{ g} / \text{cm}^3$ とされている。

【0023】

立方晶金属炭化物の出発材料は、出発材料のBET比表面積に基づいて、 $d_{\text{BET}} = 6 / (\text{BET比表面積} \times \text{密度})$ の式で換算した平均粒径 d_{BET} が $0.3 \sim 5 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $0.4 \sim 1 \mu\text{m}$ の立方晶金属炭化物粉末であることが好ましい。前記密度として、それぞれの立方晶炭化物の物理的密度を使用する。その値は、文献から引用することができる。

【0024】

好ましい実施形態では、バインダー金属は、コバルト、鉄、ニッケル、及びそれらの混合物からなる群から選択される化合物である。より好ましくは、バインダー金属はコバルトである。さらに好ましい実施形態では、バインダー金属は、鉄、コバルト、及びニッケルからなる混合物であり、この混合物中のそれぞれの金属の割合は、1質量%以上である。

【0025】

驚くべきことに、上述のような立方晶金属炭化物を単独で添加しても、製造工程中の粒成長には影響がないことが分かったので、本発明による超硬合金の製造工程中の粒成長を抑えるために、粒成長抑制剤を任意に添加してもよい。したがって、超硬合金が粒成長抑制剤をさらに含む実施形態が好ましく、好ましくは、粒成長抑制剤は、炭化バナジウム、炭化クロム、それらの混合物、及びこれらの化合物の混合炭化物からなる群から選択され

10

20

30

40

50

るものである。超硬合金中の粒成長抑制剤の割合は、超硬合金の全体積を基準にして、0.05～6体積%であることが好ましい。

【0026】

本発明の範囲内では、本発明による超硬合金中の炭化タングステンの割合が95体積%の割合を超えないと有利であることがわかった。したがって、本発明による超硬合金中の炭化タングステンの割合は、超硬合金の全体積を基準にして、40～90体積%である実施形態が好ましい。これにより、超硬合金の十分な硬度、及び破壊靱性を確保することができる。

【0027】

さらに、超硬合金中のバインダー金属の割合を制限することが有利であることがわっている。したがって、本発明による超硬合金中のバインダー金属の割合は、超硬合金の全体積を基準にして、それぞれ40体積%以下、好ましくは10～32体積%である実施形態が好ましい。

10

【0028】

驚くべきことに、本発明による超硬合金における追加の金属炭化物相の体積分率が少なくとも4重量%であれば、破壊靱性を維持しながら超硬合金の硬度を高めることができることが分かった。したがって、追加の金属炭化物相の割合が、それぞれ超硬合金の全体積を基準にして、4～30体積%、好ましくは10～20体積%、或いは25～37体積%である実施形態が好ましい。

【0029】

特に好ましい実施形態では、本発明による超硬合金は、以下の組成を有する。

i) 40～90体積%の炭化タングステン相と、

ii) 10～32体積%のバインダー金属相、および

残部：追加の金属炭化物相。

ここで、追加の金属炭化物相の割合は、超硬合金の総体積を基準にして、少なくとも4体積%であり、前記体積%は、それぞれ超硬合金の総体積を基準にして、合計すると100体積%になり、任意に、粒成長抑制剤などのさらなる成分を考慮する。

20

【0030】

従来の超硬合金は、バインダー金属の含有量を減らすことで硬度は向上するものの、破壊靱性が低下するという欠点があった。同時に、熱伝導率の望ましくない上昇が起こることもある。驚くべきことに、本発明による超硬合金は、有利な熱伝導率を有することが判明した。好ましい実施形態では、本発明による超硬合金は、40℃でレーザーフラッシュ法によって測定された50W/m・K未満、好ましくは40W/m・K未満の熱伝導率を有する。

30

【0031】

本発明による超硬合金は、有利な熱伝導性に加えて、さらに破壊靱性が向上していることを特徴とする。したがって、本発明による超硬合金は、Shettyら、Journal of Materials Science 20 (1985)、1873～1882頁に記載されているようなPalmquist法によるビッカース硬さ圧痕で測定した破壊靱性が8.0MPa・m^{1/2}以上である実施形態が好ましい。

40

【0032】

本発明はさらに、本発明による超硬合金を製造するためのプロセスに関し、以下を含む。

i) 以下を含む粉末混合物を提供すること、

a) 0.05～0.3μm、好ましくは0.05～0.25μm、より好ましくは0.05～0.2μmの平均粒径d_{BET}を有する炭化タングステン粉末、

b) 室温(25℃)で立方晶結晶構造で存在し、平均粒子径d_{BET}が0.3～5μmである追加の金属炭化物粉末、及び

c) バインダー金属粉末、及び

ii) 混合物を形成し、焼結すること。

【0033】

50

平均粒子径 d_{BET} は、前述のように BET 比表面積と換算から、 $d_{BET} = 6 / (BET \text{ 比表面積} \times \text{密度})$ の式で求められる。

【0034】

粉末混合物中の前記追加の立方晶金属炭化物粉末の割合は、得られる超硬合金が、超硬合金の総体積を基準にして、立方晶金属炭化物相の割合が少なくとも 4 体積% になるように選択される。

【0035】

使用するバインダー金属粉は、上記のようなものが好ましい。

【0036】

好ましい実施形態では、混合物の前記成形、及び焼結を行って超硬合金体を得る。前記超硬合金体は、例えば、部品であってもよい。

【0037】

好ましい実施形態では、本発明によるプロセスの範囲内での焼結は、 $1150 \sim 1550^\circ\text{C}$ の温度で行われる。このようにして、本発明による超硬合金は、工業的に容易に実施可能なプロセスによってアクセス可能である。

【0038】

本発明の範囲内で、驚くべきことに、本発明による超硬合金を製造するために、先行技術に記載されているような (Me, W) C の形態の予め合成された混合炭化物を使用する必要がないことが判明した。むしろ、本発明による超硬合金は、純粋な金属炭化物、又はその混合物から製造することができる。

【0039】

本発明による超硬合金は、特に、高い硬度と同時に良好な破壊靱性が要求される応用分野での使用に適している。したがって、本発明はさらに、工具の製造のための本発明による超硬合金の使用に関するものである。好ましくは、工具は、定形、及び不定形の切れ刃を有する工具であり、あらゆる種類の材料を加工するための工具である。

【0040】

本発明はさらに、本発明による超硬合金を形成して得られる部品に関する。好ましくは、部品は、ドリル、超硬ソリッドカッター、スローアウェイチップ (indexable inserts)、鋸歯、成形ダイ、シールリング、押し出しパンチ、プレスダイ、及び摩耗部品からなる群から選択される。

【0041】

本発明は、以下の実施例によってさらに説明されるが、これらは決して本発明の思想を限定するものとして理解されるものではない。

【実施例】

【0042】

実施例 1

出発粉末として、 d_{BET} 値が 90 nm の WC 粉末、 d_{BET} 値が 205 nm のコバルト金属粉末、 d_{BET} 値が 610 nm の TiC 粉末、 d_{BET} 値が 370 nm の TaC 粉末、 d_{BET} 値が 430 nm の Cr_3C_2 粉末、 d_{BET} 値が 350 nm の VC 粉末を用いた。62.7 体積% (77 重量%) の WC、15.9 体積% (11 重量%) の Co、12.9 体積% (5 重量%) の TiC、4.4 体積% (5 重量%) の TaC、1.9 体積% (1 重量%) の Cr_3C_2 、2.2 体積% (1 重量%) の VC の混合物 200 g を n -ヘプタン中でボールミルで 48 時間粉碎した。得られた超硬合金の分散液を乾燥させ、 300 MPa の圧力で一軸加圧して、グリーン密度が固体の場合に期待される密度 (理論密度) の 50% 以上である長方形の試験片を得た。この試験片は、真空下で温度 1450°C 、保持時間 30 分で理論密度の 95% 以上まで圧縮され、その後、アルゴン雰囲気下で同じ温度で最終圧縮された (Sinter-HIP 技術)。試験片は、光学顕微鏡下で完全に緻密であることが証明された。ISO 4505 による空隙率は、A02、B00、C00 に相当する。ビッカース硬さは $1770 \text{ HV}10$ 、破壊靱性 (K_{1c}) は、亀裂長を測定し、Shetty の式 (Shetty 1985 - Indentation fractu

10

20

30

40

50

re of WC-Co cermets、上記参考文献参照)を用いて算出したところ、 $9.5 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ であった。熱伝導率(TC)は $29 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ (レーザーフラッシュ法による 40°C での測定値)であった。

【0043】

表1は、立方晶金属炭化物を添加していないが、バインダー金属の含有量が同等の組成の超硬合金と比較して求めた特性を示している。

【0044】

実施例2

出発粉末として、 d_{BET} 値が 90 nm のWC粉末、 d_{BET} 値が 205 nm のコバルト金属粉末、 d_{BET} 値が 610 nm のTiC粉末、 d_{BET} 値が 370 nm のTaC粉末、 d_{BET} 値が 430 nm の Cr_3C_2 粉末、及び d_{BET} 値が 350 nm のVC粉末を用いた。68.9体積%(80.6重量%)のWC、16体積%(10.6重量%)のCo、4体積%(2.6重量%)のTiC、7体積%(4.3重量%)のTaC、1.9体積%(0.9重量%)の Cr_3C_2 、2.2体積%(1重量%)のVCの混合物200gをn-ヘプタン中でボールミルで48時間粉碎した。得られた超硬合金の分散液を乾燥させ、 300 MPa の圧力で一軸加圧して、グリーン密度が固体の場合に期待される密度(理論密度)の50%以上である長方形の試験片を得た。この試験片は、真空下で温度 1450°C 、保持時間30分で理論密度の95%以上まで圧縮され、その後、アルゴン雰囲気下で同じ温度で最終圧縮された(Sinter-HIP技術)。試験片は、光学顕微鏡下で完全に緻密であることが証明された。ISO 4505による空隙率は、A02、B00、C00に相当する。ビッカース硬さは $1690 \text{ HV}10$ 、破壊靱性(K_{1c})は、亀裂長を測定し、Shettyの式(Shetty 1985 - Indentation fracture of WC-Co cermets、上記参考文献参照)を用いて算出したところ、 $9.7 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ であった。熱伝導率(TC)は $39 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ (レーザーフラッシュ法による 40°C での測定値)であった。

【0045】

表1は、実施例1の特性と比較して求めた特性を示す。

【0046】

表1：バインダー金属の含有量が 16 ± 0.2 体積%で、立方晶金属炭化物(MeC)の添加量がそれぞれ17体積%と11体積%である、ナノスケール又はウルトラファイン超硬合金の組成と達成された硬度、破壊靱性、熱伝導率

10

20

30

40

50

【表 1】

比較例	MeC なし	WC	Co	TiC	TaC	Cr ₃ C ₂	VC	硬度さ 1783 ± 20 HV10
	重量%	89.1	10	0	0	0.6	0.3	K _{1C} 8.9 MPa*m ^{1/2}
	体積%	81.7	16.2	0	0	1.3	0.8	TC 50 W/m*K
実施例 1	17 体積%の MeC	WC	Co	TiC	TaC	Cr ₃ C ₂	VC	硬さ 1770 ± 20 HV10 K _{1C} 9.5 MPa*m ^{1/2} TC 29 W/m*K
	重量%	77	11	5	5	1	1	
	体積%	62.7	15.9	12.9	4.4	1.9	2.2	
実施例 2	11 体積%の MeC	WC	Co	TiC	TaC	Cr ₃ C ₂	VC	硬さ 1690 ± 20 HV10 K _{1C} 9.7 MPa*m ^{1/2} TC 39 W/m*K
	重量%	80.6	10.6	2.6	4.3	0.9	1	
	体積%	68.9	16	4	7	1.9	2.2	

【0047】

実施例 3

出発粉末として、 d_{BET} 値が 90 nm の WC 粉末、 d_{BET} 値が 205 nm のコバルト金属粉末、 d_{BET} 値が 610 nm の TiC 粉末、 d_{BET} 値が 370 nm の TaC 粉末、 d_{BET} 値が 430 nm の Cr₃C₂ 粉末、 d_{BET} 値が 350 nm の VC 粉末を用いた。68.5 体積% (79.1 重量%) の WC、10 体積% (6.5 重量%) の Co、10.1 体積% (3.7 重量%) の TiC、9 体積% (9.6 重量%) の TaC、1.2 体積% (0.6 重量%) の Cr₃C₂、1.2 体積% (0.5 重量%) の VC の混合物 200 g を n-ヘプタン中でボールミルで 44 時間粉碎した。得られた超合金の分散液を乾燥させ、300 MPa の圧力で一軸加圧して、グリーン密度が固体の場合に期待される密度 (理論密度) の 50% 以上である長方形の試験片を得た。試験片は、真空下で温度 1460 °C、保持時間 30 分で理論密度の 95% 以上まで圧縮され、その後、アルゴン雰囲気下で同じ温度で最終圧縮された (Sinter-HIP 技術)。試験片は、光学顕微鏡下で完全に緻密であることが証明された。ISO 4505 による空隙率は、A02、B00、C00 に相当する。ビッカース硬さは 2020 HV10、破壊靱性 (K_{1C}) は、亀裂長を測定し、Shetty の式 (Shetty 1985 - Indentation fracture of WC-Co cermets, 上記参考文献参照) を用いて算出したところ、8.5 MPa*m^{1/2} であった。また、熱伝導率 (TC) は 35 W/m*K (レーザーフラッシュ法による 40 °C での測定値) であった。

【0048】

表 2 は、立方晶金属炭化物を添加していないが、バインダー金属の含有量が同等の組成の超合金と比較して求めた特性を示している。

【0049】

表 2：立方晶金属炭化物（MeC）を添加した場合と添加しない場合のバインダー金属の含有量が 10 ± 0.2 体積%のナノスケール又はウルトラファイン超硬合金の組成と達成された硬度、破壊靱性、熱伝導率

【表 2】

比較例	MeC なし	WC	Co	TiC	TaC	Cr ₃ C ₂	VC	硬さ 2010 $\pm$ 20 HV10
	重量%	93.1	6	0	0	0.6	0.3	K _{1c} 8.0 MPa*m ^{1/2}
	体積%	87.9	10	0	0	1.3	0.8	TC 61 W/m*K
実施例 3	19 体積%の MeC	WC	Co	TiC	TaC	Cr ₃ C ₂	VC	硬さ 2020 $\pm$ 20 HV10
	重量%	79.1	6.5	3.7	9.6	0.6	0.5	K _{1c} 8.5 MPa*m ^{1/2}
	体積%	68.5	10.0	10.1	9.0	1.2	1.2	TC 35 W/m*K

10

【0050】

20

表 1 及び表 2 から分かるように、実施例による本発明の超硬合金は、従来の超硬合金よりも改善された破壊靱性を有し、受け入れられる許容範囲である $\pm 20 \text{ HV } 10$ の範囲内で本発明による超硬合金のビッカース硬度さ悪影響を与えることなく、より低い熱伝導率を有する。

【0051】

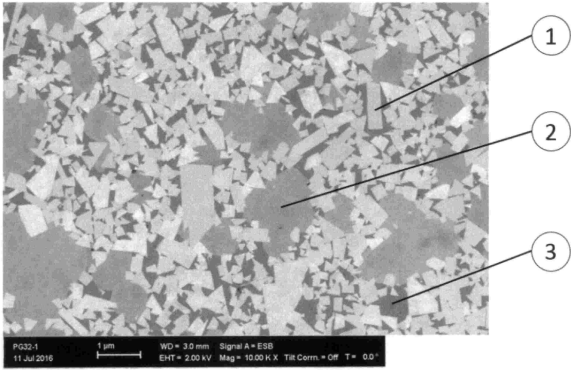
図 1 は、本発明による超硬合金の走査型電子顕微鏡写真であり、平均間隔が約 $1 \sim 3 \mu\text{m}$ の追加の金属炭化物相が規則的に繰り返し分布していることを示している。この写真は、加速電圧 2 kV、倍率 10,000 倍の ESB 検出器を搭載した電子顕微鏡で撮影された。数字は以下を表している：1 - 炭化タングステン相、2 - 立方晶金属炭化物相、2 - バインダー金属相。

30

40

50

【図面】
【図 1】



10

20

30

40

50

フロントページの続き

ン

ドイツ 3 8 6 4 2 ゴスラー, テオドールーホイスーリング 2

(72)発明者 オエルガディット, カリナ

ドイツ 5 8 4 5 4 ウィッテン, グレツパーシュトラーセ 7

(72)発明者 ポチェク, ヨハネス

ドイツ 0 1 2 7 7 ドレスデン, フォーグラースシュトラーセ 3 3

審査官 ▲辻▼ 弘輔

(56)参考文献 特表平10-512624 (JP, A)

特開2006-144089 (JP, A)

特開2004-256861 (JP, A)

特表2010-528186 (JP, A)

特開2004-190118 (JP, A)

特開平10-237650 (JP, A)

中国特許出願公開第103540823 (CN, A)

特表2003-507578 (JP, A)

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)

C 2 2 C 2 9 / 0 8

C 2 2 C 1 / 0 5 - 1 / 0 5 9

B 2 3 B 5 1 / 0 0

B 2 3 B 2 7 / 1 4

C 0 4 B 3 5 / 5 6