

(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
2010 年 10 月 21 日(21.10.2010)



(10) 国際公開番号
WO 2010/119795 A1

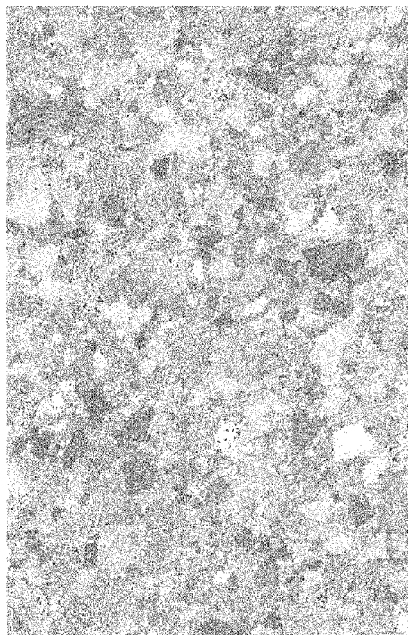
- (51) 国際特許分類:
C22C 29/08 (2006.01) C22C 1/05 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/056291
- (22) 国際出願日: 2010 年 4 月 7 日(07.04.2010)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2009-098421 2009 年 4 月 14 日(14.04.2009) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 住友電工ハードメタル株式会社 (SUMITOMO ELECTRIC HARDMETAL CORP.) [JP/JP]; 〒6640016 兵庫県伊丹市昆陽北一丁目 1 番 1 号 Hyogo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 内野 克哉 (UCHINO, Katsuya) [JP/JP]; 〒6640016 兵庫県伊丹市昆陽北一丁目 1 番 1 号 住友電工ハードメタル株式会社内 Hyogo (JP). 山本 英司 (YAMAMOTO, Eiji) [JP/JP]; 〒6640016 兵庫県伊丹市昆陽北一丁目 1 番 1 号 住友電工ハードメタル株式会社内 Hyogo (JP).
- (74) 代理人: 二島 英明, 外(NISHIMA, Hideaki et al.); 〒5540024 大阪府大阪市此花区島屋一丁目 1 番 3 号 住友電気工業株式会社内 Osaka (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, RO, RS, RU, 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, 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 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB,

[続葉有]

(54) Title: CEMENTED CARBIDE

(54) 発明の名称: 超硬合金

[図1]



5 μm

(57) Abstract: Disclosed is a cemented carbide which has high hardness, excellent strength and excellent toughness. The cemented carbide has a hard phase that is mainly composed of WC particles and a binder phase that is mainly composed of $\text{Co}_x\text{W}_y\text{C}_z$, and contains 0.2-0.9% by mass of Co and 0.2-1.5% by mass of Cr with the balance made up of a binary compound of W and C and impurities. The average particle size of WC particles is not less than 0.2 μm but not more than 0.7 μm, and the standard deviation σ of the particle size of WC particles satisfies $\sigma \leq 0.25$. By containing Co in an amount within the above-specified range, the toughness is improved. In addition, by containing Co in an amount within the above-specified range, sinterability is improved, thereby enabling a lower sintering temperature. By containing Cr, growth of WC particles is effectively suppressed, thereby providing a cemented carbide in which fine WC particles having a uniform particle size are present. Since Cr is present as a metal component, decrease in the strength due to the presence of Cr carbide can be suppressed.

(57) 要約: 高硬度で強度及び靱性にも優れる超硬合金を提供する。硬質相が主として WC の粒子から構成され、結合相が主として $\text{Co}_x\text{W}_y\text{C}_z$ から構成される超硬合金であり、Co:0.2~0.9 質量%、Cr:0.2~1.5 質量%含有し、残部が W と C との二元化合物及び不純物からなる。WC の平均粒度が 0.2μm 以上 0.7μm 以下であり、WC の粒度の標準偏差 σ が $\sigma \leq 0.25$ である。Co を上記範囲で含有することで靱性を高められる。Co を上記範囲で含有することで焼結性を高められ、焼結温度を低めにできる上に、Cr を含有することで、WC の成長を効果的に抑制して、微細で均一的な粒度の WC が存在する超硬合金とすることができる。Cr が金属成分として存在することで、Cr 炭化物の存在による強度の低下を抑制することができる。



GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, 添付公開書類:

NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ,

CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN,

TD, TG).

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称： 超硬合金

技術分野

[0001] 本発明は、超硬合金に関するものである。特に、高硬度でありながら、靱性及び強度に優れる超硬合金に関するものである。

背景技術

[0002] 高圧水流加工(ウォータジェット加工)用のノズル、カメラなどに用いられるガラスレンズ用の金型といった部材の構成材料として、WC(炭化タングステン)とCo(コバルト)とを混合し、そしてその後焼結した超硬合金が利用されている(例えば、特許文献1～3)。

[0003] 上記高圧水流加工用のノズルなどの部材では、特に、耐摩耗性に優れることが望まれる。耐摩耗性を向上するには、硬度を高めることが効果的である。硬度を高める方法には、WCよりも硬度が低いCoの含有量を低減したり、WCを微細にしたりすることが挙げられる。WCを微細にするには、特許文献1～3に記載されるように、VC(炭化バナジウム)、 Mo_2C (炭化モリブデン)、 Cr_3C_2 といったCr(クロム)炭化物などの粒成長に対して抑制効果がある金属炭化物を添加することが挙げられる。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開平05-230588号公報

特許文献2：特開平09-025535号公報

特許文献3：特開平04-348873号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 昨今、上記ノズルや金型などの構成材料として、高硬度であると共に、靱性及び強度にも優れている結果、耐摩耗性と耐欠損性(耐チッピング性)とをバランスよく具える超硬合金が望まれている。しかし、従来の超硬合金は、

高硬度、高靱性、及び高強度を十分に、かつバランスよく具えているとは言えない。

[0006] 特許文献1～3に記載されるように、超硬合金中のWCの微細化のために粒成長に対する抑制効果がある金属炭化物を原料として添加すると、得られた超硬合金中に上記金属炭化物が残存したり、再析出したりすることで、強度の低下を招く。また、原料の上記金属炭化物自体が粗大であると、原料のWC粉末に均一に混合することが難しく、WCの粒成長に対する抑制効果にばらつきが生じてしまう。その結果、超硬合金中に成長して粗大になったWCが存在したり、超硬合金中に粗大な金属炭化物が存在し易くなったりするおそれがある。原料のWC粉末、及び上記金属炭化物を十分に混合するために、原料の混合時間を長くすると、上記WC粉末が過剰に粉碎され、焼結中のオストワルド成長によりWCが成長し易くなり、粗大なWCが存在する超硬合金となるおそれがある。局所的に粗大なWCが存在することで、強度の低下を招く。

[0007] また、レンズ用金型には、耐摩耗性に優れることに加えて、金型による形成だけで面品位が高いレンズが得られることが望まれる。即ち、金型により形成されたレンズに、別途研磨処理などを施さずそのままの状態で使用可能な程度に表面性状に優れるレンズが形成できる金型が望まれる。このような要望に対応するためには、金型を構成する超硬合金中のWCが微粒でかつ均質であることが望まれる。

[0008] 特許文献1に記載される硬質合金中には、 W_2C が存在する。 W_2C は、WCよりも粒成長し易いことから、超硬合金中に粗大な W_2C が存在するおそれがある。超硬合金中に粗大な粒子が存在すると、強度や靱性の低下、面品位の低下を招く。

[0009] 特許文献2に記載される焼結硬質材は、高硬度化を目的として、低硬度なCoを非常に少なく添加しているため、強度や靱性が低い。また、Coが少な過ぎることで、 W_2C が析出され易い上に、焼結されにくいことから緻密化のために1700℃以上といった非常に高温で焼結する必要がある。このような高温で焼結するため、析出された W_2C が成長し易い。そのため、上述のように金属炭化物

を添加しても粒成長の抑制効果に限界がある。そして、超硬合金中に粗大な W_2C が存在すると、強度や靱性の低下、面品位の低下を招く。従って、この焼結硬質材では、高硬度、高靱性、及び高強度の両立ができない。

[0010] 特許文献3に記載される焼結体は、耐アブレシブ摩耗性の向上を目的とし、高硬度であるものの強度や靱性が低い。特に、Coの添加が少ない焼結体では、抗折力が低い。また、特許文献3では、WCの平均粒径を単に小さくすることを提案するだけであり、粒度分布の制御について検討されていない。焼結体中のWCの粒径のばらつきが大きいと、焼結体中のCoの厚さが不均一になり(局部的に厚くなったり薄くなったりし)、偏摩耗や欠損の原因となる。また、粒成長を抑制するために原料に用いた複炭化物(異種金属炭化物)が析出されると、この複炭化物がCoなどの結合相との濡れ性が悪いために、強度の低下を招いたり、析出した複炭化物が脱落するために摩耗が進行し易くなったりする。従って、この焼結体では、高硬度、高靱性、及び高強度の両立ができない。

[0011] そこで、本発明の目的は、高硬度、高靱性、及び高強度をバランスよく具える超硬合金を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0012] 本発明者らは、特定の組成とすると共に、原料の調整及び製造方法を工夫することで、高硬度で耐摩耗性に優れると共に、高靱性及び高強度で耐欠損性にも優れる超硬合金が得られる、との知見を得た。本発明は、上記知見に基づくものである。

[0013] 本発明の超硬合金は、Co及びCrを含有し、残部がWとCとの二元化合物及び不純物から構成される。上記Coは、当該超硬合金に対して0.2質量%以上0.9質量%以下含有する。Coは、 $Co_xW_yC_z$ の状態で存在する。上記Crは、当該超硬合金に対して0.2質量%以上1.5質量%以下含有する。そして、上記WとCとの二元化合物は、主としてWCであり、上記超硬合金中のWCの平均粒度が $0.2\mu m$ 以上 $0.7\mu m$ 以下、かつWCの粒度の標準偏差 σ が $\sigma \leq 0.25$ を満たす。

[0014] 本発明超硬合金は、金属Coに比べて高硬度なCo化合物($Co_xW_yC_z$)を主たる結合

相とし、かつWCが微細であることで、硬度が高く、耐摩耗性に優れる。特に、本発明超硬合金は、Crを含有することで、WCの粒成長を効果的に抑えて微細なWCとすることができ、硬度を向上できる上に、粗大なWCの存在による強度の低下を抑制できる。また、本発明超硬合金では、結合相(主として $\text{Co}_x\text{W}_y\text{C}_z$)によりWCの周囲を十分に覆うことが可能な程度にCo成分を含有していることから焼結されやすい。そのため、本発明超硬合金の製造にあたり、特許文献2, 3と比較して、焼結温度を低くすることができることから、局所的なWCなどの粒成長を抑制して、超硬合金中に粗大なWCなどが存在し難くなる。更に、本発明超硬合金中のCrは、主として金属成分で存在し、炭化物といった化合物の状態でほとんど存在しない。そのため、本発明超硬合金では、粒成長を抑制するために原料に金属炭化物を用いた場合のように金属炭化物が残留したり、再析出したりすることによる強度の低下が実質的に生じ得ない。かつ、本発明超硬合金は、上記特定の範囲でCo成分を含有することで、Coが少な過ぎる超硬合金のような靱性及び強度の極端な低下を低減でき、強度及び靱性も高い。また、上述のように微細で均一的なWCの周囲を覆うように結合相(主として $\text{Co}_x\text{W}_y\text{C}_z$)が存在することで、結合相の厚さも均一であることから、本発明超硬合金は、偏摩耗や欠損が生じ難く、耐摩耗性や耐欠損性に優れる。

[0015] 上述のように本発明超硬合金は、高硬度、高靱性、及び高強度をバランスよく具え、耐摩耗性及び耐欠損性の双方に優れる。また、低Co組成であり、Coが $\text{Co}_x\text{W}_y\text{C}_z$ の状態で存在する本発明超硬合金は、室温だけでなく高温、例えば、 $500^\circ\text{C} \sim 800^\circ\text{C}$ といった温度域でも硬度の低下が少なく高硬度であり、室温から高温に亘る広い範囲においても耐摩耗性に優れる。従って、本発明超硬合金は、例えば、耐摩耗性に優れることが望まれる部材、例えば高圧水流加工用のノズルの構成材料に好適に利用することができる。また、本発明超硬合金は、WCが微細で均一であり、結合相(主として $\text{Co}_x\text{W}_y\text{C}_z$)の厚さも均一である。即ち、本発明超硬合金は、組織が均一であり、Co成分が比較的少ないことから、耐摩耗性に加えて、鏡面仕上げといった良好な仕上げ面品位が求められる部材、例えばガラスレンズの金型の構成材料にも好適に利用することが

できる。そして、本発明超硬合金は、高韌性で高強度であることから、上記ノズルや金型などを製造する際に研削、ワイヤ加工、または放電加工などが施されても、これらの加工に伴う加工亀裂やチッピングを低減することができる。そのため、上記ノズルなどの部材を生産性よく製造することができる。また、本発明超硬合金は、上述のように高強度で高韌性であることから、上記各種の部材の使用時に亀裂やチッピングが生じ難く、耐欠損性にも優れる。以下、本発明を詳細に説明する。

[0016] <超硬合金>

《組成》

本発明超硬合金は、硬質相が主としてWCの粒子から構成される。また、結合相が主としてCo化合物($\text{Co}_x\text{W}_y\text{C}_z$)から構成されるWC- $\text{Co}_x\text{W}_y\text{C}_z$ 系超硬合金である。そして、 $\text{Co}_x\text{W}_y\text{C}_z$ 及び後述するCrを除く残部がWとCとの二元化合物と不可避免的な不純物とにより構成される。更に後述するVを含む場合は、 $\text{Co}_x\text{W}_y\text{C}_z$ 、Cr及びVを除く残部がWとCとの二元化合物と不可避免的な不純物とにより構成される。WとCとの二元化合物には、WC、 W_2C が挙げられる。

[0017] [Co]

本発明超硬合金中におけるCoは、 $\text{Co}_x\text{W}_y\text{C}_z$ というCoとWとの化合物の状態で存在する。後述する実施例において本発明超硬合金をX線回折により分析した結果、Coを含む成分のピーク波形は、 $\text{Co}_x\text{W}_y\text{C}_z$ のピーク波形が得られ、金属Coのピーク波形は検出限界により得られなかった。また、 $\text{Co}_x\text{W}_y\text{C}_z$ 中にCrやVが固溶されている場合、 $\text{Co}_x\text{W}_y\text{C}_z$ のピーク波形からピーク位置がややずれたピーク波形が得られると考えられる。従って、超硬合金をX線回折により分析した場合にCrやVを固溶することにより $\text{Co}_x\text{W}_y\text{C}_z$ のピーク波形がややずれた場合も、金属Coのピーク波形が得られない超硬合金は、本発明の範囲に含有されると解釈する。後述する製造方法によれば、超硬合金中のCoの実質的に全てが $\text{Co}_x\text{W}_y\text{C}_z$ として存在し、金属Coが存在しない(金属CoのX線回折によるピーク波形が検出限界により得られない)超硬合金を製造することができる。x, y, zは、いずれも正の値をとり、 $x+y>z$ を満たす。

[0018] 本発明超硬合金は、当該超硬合金に対してCoを0.2質量%以上含有することで $\text{Co}_x\text{W}_y\text{C}_z$ を十分に生成して、WCの周囲を覆うことができ、焼結されやすい。そのため、本発明超硬合金を製造するにあたり、焼結温度を通常の超硬合金と同程度、例えば、通常の減圧焼結と同程度の焼結条件で焼結を行っても緻密な超硬合金とすることができる。Coが0.2質量%未満では、 $\text{Co}_x\text{W}_y\text{C}_z$ によりWCの周囲を十分に覆いきれず焼結されにくくなるため、焼結温度を高くする必要がある。焼結温度の高温化により、焼結時にWCの粒成長を促進して粗大なWCの発生を招く。そして、粗大な粒子の存在による強度の低下を招く。また、Coが少な過ぎると靱性(例えば、破壊靱性)も極端に低下する。Coが多いほど、靱性の向上、焼結されやすくなる効果があるが、0.9質量%を超えると、WCの粒成長が起こり易くなることから硬度(室温から高温に亘る硬度)が低下し、特に、600°C以上の高温域での硬度の低下が著しい。また、WCの粒成長により、超硬合金の組織の均一性も低下することから、強度の低下も招く。Coの含有量を0.2質量%以上0.9質量%以下とすることで、焼結温度の高温化によるWCのオストワルド成長を抑制することができる。その結果、超硬合金中に粗大なWCの発生を低減して、WCの粒度が微粒で均一なWC- $\text{Co}_x\text{W}_y\text{C}_z$ 系超硬合金とすることができる。また、本発明超硬合金は、微細な組織を有することから表面性状に優れる。特にCoの成分を少なめにすると共にその存在状態を $\text{Co}_x\text{W}_y\text{C}_z$ とすることで、高温で使用される場合であっても、超硬合金の表面からCoが溶出し難く、超硬合金の表面の鏡面状態を長く維持することができる。Coの含有量は、0.2質量%以上0.6質量%以下がより好ましい。

[0019] [Cr]

Crを超硬合金に対して0.2質量%以上含有することで、WCの粒成長を効果的に抑えて粗大なWCの発生を低減し、微細で均一的な大きさのWCが均一的に存在する超硬合金を安定して製造することができる。また、Crを含有することで、超硬合金の耐酸化性を向上させることができる。Crが多いほど、粒成長の抑制効果が高められる。しかし、Crが多過ぎると、Cr炭化物として析出し易くなり、Cr炭化物の存在による強度の低下の要因となる。そこで、本発明

超硬合金は、Crの含有量を0.2質量%以上1.5質量%以下とする。より好ましいCrの含有量は、0.2質量%以上0.9質量%以下である。

[0020] Crに加えて、更に、本発明超硬合金は、Vを含有していてもよい。VもCrと同様にWCの粒成長に対する抑制効果が高い。CrとVとの双方を含有することで、WCの粒成長を更に効果的に抑えられる。Vの含有量が多過ぎると、WCや W_2C と $Co_xW_yC_z$ との濡れ性が悪くなり、焼結されにくくなる。そのため、超硬合金の強度が低下したり、V炭化物として析出し易くなり、V炭化物の存在による強度の低下の要因となる。そのため、Vの含有量は、超硬合金に対して0.2質量%以下(0質量%を含む)が好ましい。

[0021] 上記Crや上記Vは、実質的に全てが $Co_xW_yC_z$ 中やWC中に固溶して、金属成分として存在することが好ましい。後述する実施例において本発明超硬合金をX線回折により分析した結果、Cr炭化物のピーク波形やV炭化物のピーク波形は検出限界により得られない範囲にある。このことから、超硬合金中のCrやVは、 $Co_xW_yC_z$ 中やWC中に固溶されていると考えられる。従って、超硬合金をX線回折により分析した場合に純粋な $Co_xW_yC_z$ のピーク波形からずれたピーク波形を有する超硬合金は、本発明の範囲に含有されると解釈する。後述する製造方法によれば、超硬合金中のCrやVの実質的に全てが $Co_xW_yC_z$ 中やWC中に固溶した金属成分として存在し、CrやVの金属単体、及びCr炭化物やV炭化物が存在しない(Cr炭化物やV炭化物のX線回折のピーク波形が検出限界により得られない)超硬合金を製造することができる。

[0022] [WとCとの二元化合物]

本発明超硬合金は、 $Co_xW_yC_z$, Cr, (V)を除く残部がWとCとの二元化合物及び不可避免的な不純物により構成される。WとCとの二元化合物のうち、特に、WCの含有量が当該超硬合金に対して97質量%以上である。このWCは、超硬合金中に粒状で存在して、硬質相として機能する。特に、WCは、微粒である上に均一な大きさである。具体的には、WCの平均粒度が $0.2\mu m$ 以上 $0.7\mu m$ 以下であり、粒度の標準偏差 σ が0.25以下である。平均粒度が上記範囲を満たし、かつ標準偏差が上記範囲を満たすことで、微細なWCにより硬度を高められると

共に、粗大なWCが少ないことにより強度の低下を低減することができる。平均粒度が $0.2\mu\text{m}$ 未満と小さ過ぎると、亀裂が進展し易く、靱性の低下を招き、平均粒度が $0.7\mu\text{m}$ 超であると、硬度の低下を招く。より好ましい平均粒度は、 $0.2\mu\text{m}$ 以上 $0.4\mu\text{m}$ 以下である。標準偏差 σ は小さい方が好ましく、特に下限を設けない。

[0023] 超硬合金中に粗大なWCが少ないことが好ましい。具体的には、粒度(粒径)が $1.0\mu\text{m}$ 以上であるWCの面積割合が、当該超硬合金に対して5%以下であると、上述したように粗大なWCの存在による強度の低下を抑えて、高強度な超硬合金となり得る。上記粗大なWCの面積割合は、小さい方が好ましく、4%以下がより好ましい。

[0024] 超硬合金中に存在するW及びCは、その大部分がWCで存在し、 W_2C が少ないことが好ましい。上述のように W_2C はWCよりも粒成長し易いため、粗大な粒子が存在する超硬合金となり得る。具体的には、体積割合で、 $\text{W}_2\text{C}/(\text{WC} + \text{W}_2\text{C}) \leq 0.005$ 以下を満たすことが好ましい。上記 W_2C の体積割合は、小さい方が好ましく、存在しない、即ち、WとCとの二元化合物がWCのみであることが望ましい。

[0025] 上述したWCの平均粒度、粒度の標準偏差、及び粗大なWCの面積割合は、例えば、EBSD法を利用することで求められる。 W_2C の体積割合は、X線回折を利用することで求められる。これらの測定方法の詳細は後述する。

[0026] [特性]

本発明超硬合金は、高硬度、高靱性、及び高強度である。具体的には、HRA硬度が94以上96以下、破壊靱性が $4\text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 以上、抗折力が 1GPa 以上であることが好ましい。HRA硬度が94以上であることで、耐摩耗性に優れる。HRA硬度が96以下であることで、過度な高硬度化による靱性の低下を低減できる。また、破壊靱性が $4\text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 以上及び抗折力が 1GPa 以上であることで、各種の部材の製造において、加工時の亀裂やチッピングを効果的に抑えられ、かつ高硬度な上に、高靱性及び高強度である超硬合金本来の優れた性能を具える部材を提供することができる。

[0027] <製造方法>

超硬合金は、一般に、原料の準備—原料の混合・粉砕—乾燥—成形—焼結という工程で製造される。本発明超硬合金は、上記焼結後に、更にHIP(熱間静水圧焼結)を行うと共に、特定の原料の利用、及び特定の条件での混合・粉砕を行う。

[0028] [原料WC]

原料のWC粉末は、超硬合金中のWCが微細な状態になり易いように、微細なものを利用することが好ましい。具体的には、平均粒度が $0.1\mu\text{m}$ 以上 $0.5\mu\text{m}$ 以下のWC粉末が好ましい。 $0.1\mu\text{m}$ 未満でも $0.5\mu\text{m}$ 超でも粒成長して粗大なWCが存在する超硬合金が形成され易い。

[0029] 特に、原料のWC粉末は、Crを含有したものを使用すると、超硬合金中にCr炭化物が生成され難い。Cr及びVを含有する超硬合金を製造する場合、原料として、Cr及びVを含有するWC粉末を使用すると、超硬合金中にCr炭化物やV炭化物が生成され難い。本発明者らは、原料にCr炭化物やV炭化物の粉末、金属Crや金属Vの粉末を用いると、Cr炭化物やV炭化物が残存したり析出・再析出したりして、強度の低下を招く、との知見を得た。一方、WC粉末自体にCrやVを含有している場合、Cr炭化物やV炭化物が析出され難い、又は実質的に生成されない上に、原料全体に亘りCrやVを均一的に存在させる(分散させる)ことができる。そのため、焼結時のWCの粒成長が超硬合金全体に亘って均一に抑えられ、微粒で均一な粒度のWCが均一に存在する組織の超硬合金を安定して製造できる、との知見を得た。また、WC粉末自体がCrやVを含有していることで、WC中にCrやVが固溶した状態の超硬合金が得られ易い、との知見を得た。更に、VCといった焼結されにくくする化合物を原料に利用しないことで、焼結されにくくなることを回避できる。これらの知見に基づき、CrやVを含有したWC粉末を用いることを提案する。なお、原料のWC粉末中に含有して添加されたCrやVの含有量は、超硬合金中の含有量に実質的に等しい。

[0030] [原料Co]

原料のCo粉末には、微細なWC粉末と均一的に混合され易いように、WC粉末と同程度の微細なものを利用することが好ましい。具体的には、平均粒度が0

. $2\mu\text{m}$ 以上 $0.6\mu\text{m}$ 以下のCo粉末が好ましい。 $0.2\mu\text{m}$ 未満であると、Coが小さ過ぎることで再凝集し易くなってCoが均一的に分散されず、焼結されにくくなることや、焼結されにくくなることに伴う焼結温度の高温化によりWCの粒成長を促して、均一な粒度分布が得られ難くなる。 $0.6\mu\text{m}$ 超であると、微細なWC粉末と均一に混合され難くなり、上述のようにCoが不均一に存在することによる焼結されにくくなることや粒度分布の不均一を招く。

[0031] [原料カーボン]

上述したCrやV含有のWC粉末及びCo粉末に加えて、適宜カーボン粉末を添加することなどにより、超硬合金中における炭素(C)の総量を調整する。超硬合金中の炭素の総量を調整すると共に、後述する製造条件で製造することで、Co粉末の実質的に全てを $\text{Co}_x\text{W}_y\text{C}_z$ とすることができる上に、得られた超硬合金中の炭素はWC、 $\text{Co}_x\text{W}_y\text{C}_z$ として存在し易い。超硬合金中の炭素の総量が多過ぎると、金属Coが存在し易くなる。また、超硬合金中の炭素の総量が多過ぎると、フリーカーボンとして超硬合金中に存在したり、Cr炭化物などが析出したりすることで強度の低下を招く。

[0032] [混合・粉砕]

上述した原料となる粉末を用意し、アトライター、ボールミル、ビーズミルといった回転翼を有する粉砕分散機により、混合・粉砕を行う。混合・粉砕の時間は10時間以上20時間以下が好ましい。特に、混合・粉砕の開始から5時間までの初期工程を高速回転(25r.p.m.以上)で行い、以降の混合・粉砕(以下、後工程と呼ぶ)を低速回転(25r.p.m.未満)で行うことが好ましい。初期工程で概ねの混合・粉砕を完了し、後工程では、主として分散を行う。このように混合・粉砕工程を多段にすることで、均一な混合、分散を実現し易い。混合・粉砕工程の全体に亘って高速回転で行うと、Coの凝集が生じて分散状態が悪くなり、WCが成長し易くなるなど、組織の不均一化を招く。一方、混合・粉砕工程の全体に亘って低速回転で行うと、粉砕や混合が不十分で組織の不均一化を招く。

[0033] 上記乾燥、成形、焼結などは、一般的な条件と同等程度の条件を利用する

ことができる。例えば、焼結条件は、焼結温度:1450~1550°Cでの減圧焼結(真空焼結、Ar雰囲気焼結、CO雰囲気焼結など)が挙げられる。本発明超硬合金は、上述のように原料に微粒のWC粉末及びCo粉末を用いて上述の組成に配合し、更に上述のように特定の条件で混合・粉砕を行って適切に分散させている。そのため、WCの周囲を $\text{Co}_x\text{W}_y\text{C}_z$ が十分に覆えることから、焼結温度を上記のように比較的lowにすることができる。焼結温度が低いことで、WC(W_2C)の粒成長を抑制することができる。

[0034] 本発明超硬合金の製造では、上記焼結後にHIPを行う。ここで、一般に、Coが比較的少ない超硬合金では、WCの周囲にCoが十分に回り切らないため、焼結されやすくするために高温で焼結する(特許文献2:1700°C以上、特許文献3:1600°C以上)ことが必要となる。これに対して、本発明超硬合金の製造では、上述のように低温でも十分に焼結されやすく、均一な組織の超硬合金が得られる。また、焼結後にHIPを行うことで、焼結後の超硬合金中に残存する微細な巣(ポア)を消滅することができ、緻密な超硬合金とすることができる。特に、焼結温度を上述のように比較的lowすることで、均一的な組織の超硬合金を製造し易い。

[0035] 上述のように、粒成長の抑制のために金属炭化物を用いず、WC粉末自体にCrやVを含有したものを利用し、Coの含有量を最適化すると共に、微細なCo粉末を利用し、かつ上記製造条件で製造することで、超硬合金中のWCを微細で、均一的な粒度分布とすることができ、粗大な粒子の存在による強度の低下を抑制できる。また、上述のように超硬合金中のCoを $\text{Co}_x\text{W}_y\text{C}_z$ として存在させることができる。

発明の効果

[0036] 本発明超硬合金は、高硬度、高靱性、及び高強度をバランスよく具えるため、優れた耐摩耗性及び優れた耐欠損性を両立することができる。

図面の簡単な説明

[0037] [図1]EBSD法を用いて観察した試料No. 2のマッピング像である。

[図2]試料No. 2の超硬合金中のWCの粒度分布を示すグラフである。

[図3]EBSD法を用いて観察した試料No. 106のマッピング像である。

[図4]試料No. 106の超硬合金中のWCの粒度分布を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0038] (試験例)

種々の原料粉末を用意して超硬合金を作製し、得られた超硬合金の組成、組織、機械的特性を調べた。また、この超硬合金から高圧水流加工用ノズルを作製し、ノズルの寿命を調べた。

[0039] [試料No. 1～5]

原料として、平均粒度が $0.5\mu\text{m}$ のWC粉末、平均粒度が $0.2\mu\text{m}$ 及び $0.6\mu\text{m}$ のCo粉末、及びカーボン粉末を用意した。当該WC粉末に対して、Crを $0.2\sim 1.5$ 質量%含有するものまたは、Crを $0.2\sim 1.5$ 質量%及びVを 0.2 質量%含有するものを上記WC粉末として用意した。上記CrやVを含有するWC粉末、Co粉末、及びカーボン粉末の合計質量に対して、Coの含有量が $0.2\sim 0.9$ 質量%となるようにCo粉末の添加量を調整した。さらに、炭素の含有量が、製造される各組成の超硬合金の理論炭素量に対してプラス 0.05 質量%以上 0.1 質量%未満となるようにカーボン粉末の添加量を調整し、残部をWC粉末とした。これらの原料粉末は、いずれも市販のものが利用できる。なお、試料No. 1, 2には、平均粒径が $0.2\mu\text{m}$ のCo粉末、試料No. 3～5には、平均粒径が $0.6\mu\text{m}$ のCo粉末を用いた。

[0040] 上記原料粉末に、粉末状のパラフィン(原料粉末に対して 1 質量%)を加えて、粉碎分散機としてアトライター又はボールミルを用いて、混合・粉碎を行った。アトライター、ボールミルのいずれも、メディアに直径 $\phi 5\text{mm}$ の超硬合金製ボールを用いた。表1に、用いた粉碎分散機の種別、混合・粉碎時間を示す。特に、試料No. 1～5では、混合・粉碎開始から 5 時間を高速回転(25r. p. m. 以上)で行い、 5 時間以降の残りの時間を低速(5r. p. m.)で行った。

[0041] 上記混合・粉碎の後、造粒乾燥機を用いて原料粉末を顆粒状に造粒してから乾燥した。得られた造粒粉末をゴム型に所定の量だけ投入して、静水圧プレスを行った後、得られたプレス体の外周に機械加工を施し、直径 $\phi 8\text{mm}$ ×長

さL:80mmの丸棒材を作製した。得られた丸棒材を焼結炉内に配置し、1450°C ~1550°C×1時間、真空中で保持することにより焼結し、上記加熱温度から冷却した後、焼結炉から取り出した。得られた焼結体に1320°C、1000気圧(約10 MPa)のAr雰囲気中でHIPを行い、超硬合金を得た。

[0042] 得られた超硬合金に、研削加工及び放電加工を施し、外周形状の形成、水を導入する箇所テーパ部の形成を行うと共に、超硬合金の中央に、その長手方向に延びる貫通孔(直径φ0.5mm)を形成し、高圧水流加工用ノズルを製作した。

[0043] [試料No. 101~106]

比較として、原料にCr₃C₂, VC, Mo₂C を用いた試料、Cr₃C₂, VC, Mo₂Cを用いていない試料を作製した。具体的には、原料として、平均粒度が0.7 μmのWC粉末(CrやVを含有しないもの)、及びCo粉末、Mo₂C粉末、VC粉末、Cr₃C₂粉末(いずれも平均粒度:0.7~1.5 μm)、並びにカーボン粉末を用意した。これらの原料粉末の添加量を適宜調整して、試料No. 1~5と同様に、混合・粉碎—造粒—乾燥—静水圧プレス—丸棒材の作製—焼結—HIPという工程を経て、超硬合金を得た。試料No. 101~106では、混合・粉碎の全時間に亘って、高速回転(25r.p.m.以上)で混合・粉碎を行い、焼結条件やHIP条件は、試料No. 1~5と同様とした。得られた超硬合金に試料No. 1~5と同様の加工を施して、高圧水流加工用ノズルを製作した。

[0044] [組成及び組織]

得られた各超硬合金について、ICP(inductively-coupled plasma)分光分析及びX線回折を行い、組成及び組織を調べた。その結果を表1に示す。全ての試料のCoの含有量、試料No. 1~5におけるCr及びVの含有量、及び試料No. 101~106におけるCr, V, Moの含有量は、超硬合金に対する質量割合である。X線回折により、WC, W₂C, 及びCo_xW_yC_zのピーク波形のみが得られ、かつCr炭化物、V炭化物のピーク波形が検出限界により得られない場合、Cr, VはWC, W₂C, Co_xW_yC_z中に固溶した状態で存在すると判断する。また、X線回折により、WCのピーク波形が得られ、かつW₂Cのピーク波形が検出限界により得られない場合、WとC

との二元化合物は全てWCとして存在すると判断する。更に、X線回折により、 $\text{Co}_x\text{W}_y\text{C}_z$ のピーク波形(Crなどの固溶により純粋な $\text{Co}_x\text{W}_y\text{C}_z$ のピーク波形から若干ずれたピーク波形である場合を含む)が得られ、かつ金属Coのピーク波形が検出限界により得られない場合、Coは $\text{Co}_x\text{W}_y\text{C}_z$ として存在すると判断する。なお、超硬合金の組成の分析は、上記ICP分光分析の他、Co滴定などを利用することができる。また、配合原料の組成は、超硬合金の組成に実質的に等しい。

[0045] [表1]

試料 No.	組成(質量%)					混合 方法	混合時間 (時間)	Cr 炭化物 V 炭化物 Mo 炭化物	$\text{Co}_x\text{W}_y\text{C}_z$	$\text{W}_2\text{C}/\text{WC}+\text{W}_2\text{C}$
	Co	Cr	V	Mo	WC					
1	0.2	0.2	—	—	残り	ビーズミル	10	検出されず	$\text{Co}_3\text{W}_6\text{C}_4$	W_2C 検出されず
2	0.5	0.9	—	—	残り	アトライター	10	検出されず	$\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$, $\text{Co}_3\text{W}_9\text{C}_4$	W_2C 検出されず
3	0.9	1.5	—	—	残り	ボールミル	20	検出されず	$\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$	W_2C 検出されず
4	0.9	1.5	0.2	—	残り	アトライター	10	若干検出	$\text{Co}_3\text{W}_6\text{C}_4$	W_2C 検出されず
5	0.9	1.5	—	—	残り	ボールミル	20	検出されず	$\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$	W_2C 若干検出
101	0.9	—	—	—	残り	アトライター	10	検出されず	—	—
102	0.5	2	—	—	残り	ボールミル	20	検出	—	—
103	0.9	—	0.5	—	残り	アトライター	10	検出	—	—
104	0.5	—	—	3	残り	ボールミル	20	検出	—	—
105	0.1	—	—	—	残り	ビーズミル	10	検出されず	—	—
106	2	0.9	—	—	残り	アトライター	10	検出	—	—

[0046] 原料にCrやVを含有するWC粉末を用いて作製した試料No. 1~5では、表1に示すように試料No. 4を除き、超硬合金中にCr炭化物やV炭化物がX線回折により検出されず、Cr炭化物やV炭化物が存在していないと言える。試料No. 4も、 Cr_3C_2 が若干検出されたに過ぎない。試料No. 4において、 Cr_3C_2 が若干検出された理由の一つとして、Crに加えてVを含有することで、結合相などに固溶しきれずに析出されたためであると考えられる。一方、原料に Cr_3C_2 粉末などの炭化物粉末を用いて作製した試料No. 102~104, 106は、Cr炭化物(Cr_3C_2)、V炭化物(VC)、Mo炭化物(Mo_2C)が検出され、炭化物が存在すると言える。従って、原料にCrやVを含有したWC粉末を利用することで、超硬合金中にCrなどが炭化物の状態で存在しないようにすることができると言える。なお、試料No. 1~3, 5のCr、試料No. 4の大部分のCr及びVは、 $\text{Co}_x\text{W}_y\text{C}_z$ 中やWC中に固溶していると考えられる。試料No. 1~5において $\text{Co}_x\text{W}_y\text{C}_z$ のx, y, zの値は、超硬合金中の炭素の含有量が

異なることで変化した。

[0047] また、試料No. 1～5はいずれも、金属CoがX線回折により検出されなかったことから、試料No. 1～5の超硬合金中のCo成分は、 $\text{Co}_x\text{W}_y\text{C}_z$ の状態で存在していると言える。更に、試料No. 1～4はいずれも W_2C がX線回折により検出されず、X線回折の検出限界を考えると、体積割合で $\text{W}_2\text{C} / (\text{WC} + \text{W}_2\text{C}) \leq 0.005$ であると考えられる。試料No. 5は、配合時のカーボン粉末の添加量を試料No. 3よりも少なく設定したことで超硬合金中の炭素量が低い合金となったため、 W_2C が若干検出されたが、 $\text{W}_2\text{C} / (\text{WC} + \text{W}_2\text{C})$ が0.01以下であると考えられる。

[0048] [WCの粒度]

得られた各超硬合金について、組織観察を行い、WCの平均粒度、粒度の標準偏差 σ 、粒度(粒径)が $1.0\mu\text{m}$ 以上であるWCの面積割合を求めた。その結果を表2に示す。組織観察は、以下のように行った。各超硬合金を任意に切断して断面をとり、この断面を研削した後、#3000までのバフ研磨を施した。研磨した面を約5000倍の倍率で、FESEM(Field Emission Scanning Electron Microscope)によるEBSD(Electron Back-Scatter Diffraction)法を用いて観察した。観察は、研磨した面に対して任意の複数の視野(ここでは、1視野： $180\mu\text{m}^2$ で3視野)を選択して、視野ごとに行った。各視野中に存在する全てのWCの結晶粒について、結晶方位毎に色別(マッピング)を行い、結晶粒径を視覚的に把握できるようにした。得られたマッピング像に画像解析を行い、3つの視野に存在する全てのWCについてそれぞれの面積の円相当径を求め、この円相当径をWCの粒度(直径)とし、3つの視野に存在する全てのWCの粒度の平均を超硬合金の平均粒度とする。上記粒度の測定には、市販のEBSD装置を用いることができる。また、3つの視野に存在する全てのWCについて粒度の標準偏差を求め、この標準偏差を超硬合金の標準偏差 σ とする。更に、3つの視野に存在する全てのWCについて、粒度が $1.0\mu\text{m}$ 以上であるWCの合計面積 $S_{1.0\text{WC}}$ を求め、3つの視野の合計面積 S_f に対する面積割合 $R(\%) = (S_{1.0\text{WC}}/S_f) \times 100$ を求め、この割合 R を超硬合金におけるWCの面積割合 R とする。

[0049] 作製した試料を代表して、試料No. 2及び試料No. 106について、EBSD法を用

いて観察したマッピング像、及びWCの粒度分布を図1～4に示す。図1は試料No. 2のマッピング像、図2は、試料No. 2の粒度分布、図3は、試料No. 106のマッピング像、図4は、試料No. 106の粒度分布である。図1, 3では、グレースケールで示しているが、実際には、各WCにそれぞれ、赤～青～緑が施されている。図1, 3において、白色から灰色の各塊はWCであり、図1において黒い塊は $\text{Co}_x\text{W}_y\text{C}_z$ であり、図3において黒い塊は金属Coである。

[0050] [表2]

試料 No.	WC 平均 粒度	WC 粒度分布 標準偏差 σ	WC 粒度 1.0 μm 以上の 面積割合 R(%)	HRA	KIC ($\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$)	抗折力 (GPa)	パルス寿命 (min)
1	0.21	0.17	2.1	96.0	4.0	1.0	210
2	0.43	0.20	3.4	95.6	4.3	1.2	190
3	0.70	0.25	4.8	94.0	4.8	1.4	125
4	0.46	0.19	2.8	95.5	3.9	0.9	90
5	0.70	0.24	5.1	93.9	4.2	1.2	110
101	0.9	0.24	45	93.6	4.9	1.2	20
102	0.5	0.14	2.8	95.8	3	0.8	40
103	0.8	0.24	39	95	3.7	0.8	40
104	0.9	0.25	47	95	3.5	0.8	40
105	0.6	0.14	1.0	93.8	3.3	0.6	20
106	0.45	0.17	2.5	93.5	5.5	1.5	40

[0051] 表2に示すように、試料No. 1～5はいずれも、WCが平均粒度:0.2～0.7 μm の範囲で微粒である上に、WCの粒度の標準偏差 σ が0.25以下であり、粒度のばらつきが小さく、均一である。特に、試料No. 1～5はいずれも、1.0 μm 以上の粗大なWCが少ない。また、図1からも超硬合金中のWCはいずれも微細で均一な大きさであることが分かる。更に、図1に示す超硬合金は、当該超硬合金中に微細な $\text{Co}_x\text{W}_y\text{C}_z$ が均一的に分散していることが分かる。

[0052] これに対して、図3に示すように試料No. 106は、原料に Cr_3C_2 を利用しているも、粗大なWCの粒子が局所的に存在している。このことは、図4のグラフからも裏付けられている。また、試料No. 106は、図3に示すように局所的にCoが固まって存在し、超硬合金中のCoの厚さが不均一になっている。

[0053] なお、試料No. 105の組織観察を行ったところ、巣(ポア)が多く存在した。

[0054] [機械的特性]

得られた各超硬合金について、HRA硬度、破壊靱性(KIC)、抗折力を測定した。その結果を表2に示す。HRA硬度及び抗折力は、室温で市販の装置を用いて測定した。破壊靱性(KIC)は、ビッカース法に基づく測定が可能な市販の装置を用いて測定した。

[0055] 表2に示すように試料No. 1~5はいずれも、試料No. 101~106と比較して、硬度(HRA硬度)、靱性(破壊靱性)、強度(抗折力)をバランスよく具えている。特に、試料No. 1~3はいずれも、HRA硬度が94~96と高硬度であり、破壊靱性が4 MPa・m^{1/2}以上と高靱性であり、抗折力が1GPa以上と高強度である。Cr₃C₂が若干検出された試料No. 4は、試料No. 1~3と比較して靱性及び強度が若干小さくなったものの、WCが微細であり、比較的高硬度である。W₂Cが若干検出された試料No. 5は、試料No. 1~3と比較して硬度が若干小さくなったものの、比較的大きなWCが存在することで、高靱性及び高強度である。また、試料No. 1, 2は、試料No. 3~5と比較してCoが少ないことで、焼結中におけるWのCoへの溶解及びWCの再析出が抑制されたため、WCが微粒になり高硬度である。

[0056] 一方、Cr₃C₂などを用いなかった試料No. 101は、粒度が1.0 µm以上の大きなWCが多く存在したことで、特に硬度が低い。超硬合金中にCr₃C₂が存在した試料No. 102は、特に靱性及び強度が低い。試料No. 103, 104は、粒度が1.0 µm以上の大きなWCが多く存在したものの、WCよりも高硬度なVCやMo₂Cが存在したことで硬度が高い反面、靱性や強度が低い。試料No. 105は、Coが少な過ぎることで焼結中のWのCoへの溶解やWCの再析出が抑制されてWCが微粒であるものの、合金全体としては靱性及び強度が低い。試料No. 106は、Coが多過ぎることで、特に、硬度が低い。

[0057] 更に、試料No. 2の超硬合金について、室温(20℃)~800℃までの温度域について、ビッカース硬度Hv(GPa)を測定した。その結果、室温では24.6GPaであり、600℃以上でも硬度の低下度合いが少なく、800℃でも15GPa程度を有していた。また、上記600℃以上の温度域に曝した超硬合金の表面を観察したとこ

ろ、Coの溶出も見られず、表面性状に優れていた。このことから、試料No. 1～5の超硬合金は、高温域においても、高硬度を維持することができる上に表面性状が優れていることから、高温域で使用され、良好な仕上げ面品位が望まれる部材、例えば、ガラスレンズ用の金型の構成材料に好適に利用できると期待される。

[0058] [ノズルの寿命]

作製したノズルを用いて、以下のようにして寿命を調べた。その結果を表2に示す。砥粒に#120のガーネットを用い、水圧:300MPaで鉄板を切断する。一定時間ごとにノズルの貫通孔の直径を測定し、摩耗による上記直径の変化を調べる。初期の貫通孔の直径φ0.5mmに対して0.1mm増加するまで、即ち、貫通孔の直径が0.6mmになるまで鉄板を切断し、直径φが0.6mmになった時点の時間を寿命として評価した。

[0059] 表2に示すように、試料No. 1～5はいずれも、試料No. 101～106に比較して寿命が非常に長い。特に、Cr炭化物や W_2C が検出されなかった試料No. 1～3では、非常に長寿命である。一方、硬度が低い試料No. 101, 105, 106は、耐摩耗性に劣っていた。金属炭化物が存在した試料No. 102～104では、寿命試験中に欠けが生じた。

[0060] なお、上述した実施の形態は、本発明の要旨を逸脱することなく、適宜変更することが可能であり、上述した構成に限定されるものではない。例えば、超硬合金の組成や、原料粉末の平均粒径などを適宜変更することができる。

産業上の利用可能性

[0061] 本発明超硬合金は、耐摩耗性に優れることが望まれる各種の耐摩部品、例えば、高圧水流加工用ノズル、金型(パンチやダイ)などの構成材料に好適に利用することができる。また、本発明超硬合金は、表面性状に優れ、高品位な部材の形成が望まれるカメラなどのガラスレンズ用金型の構成材料に好適に利用することができる。

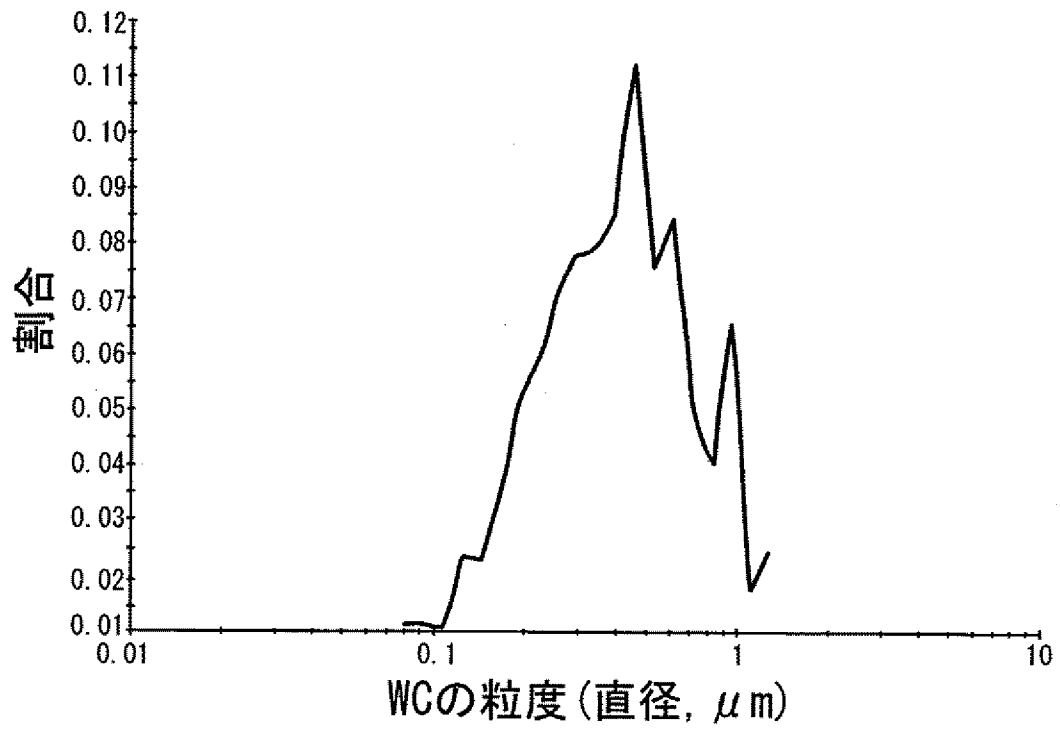
請求の範囲

- [請求項1] Coを0.2質量%以上0.9質量%以下、Crを0.2質量%以上1.5質量%以下含有し、残部がWとCとの二元化合物及び不純物からなり、
前記Coは、 $\text{Co}_x\text{W}_y\text{C}_z$ の状態が存在しており、
前記WとCとの二元化合物のうち、WCの平均粒度が $0.2\mu\text{m}$ 以上 $0.7\mu\text{m}$ 以下であり、
前記WCの粒度の標準偏差 σ が $\sigma \leq 0.25$ であることを特徴とする超硬合金。
- [請求項2] 粒度が $1.0\mu\text{m}$ 以上であるWCの面積割合が当該超硬合金に対して5%以下であることを特徴とする請求項1に記載の超硬合金。
- [請求項3] 前記WとCとの二元化合物は、主としてWCであり、
 W_2C を含む場合、体積割合で、 $\text{W}_2\text{C} / (\text{WC} + \text{W}_2\text{C}) \leq 0.005$ 以下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] 前記超硬合金のHRA硬度が94以上96以下、破壊靱性(KIC)が $4\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 以上、抗折力が1GPa以上であることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載の超硬合金。
- [請求項5] 更に、Vを0.2質量%以下含有することを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載の超硬合金。
- [請求項6] Cr炭化物及びV炭化物が、X線回折により検出されないことを特徴とする請求項1～5のいずれか1項に記載の超硬合金。

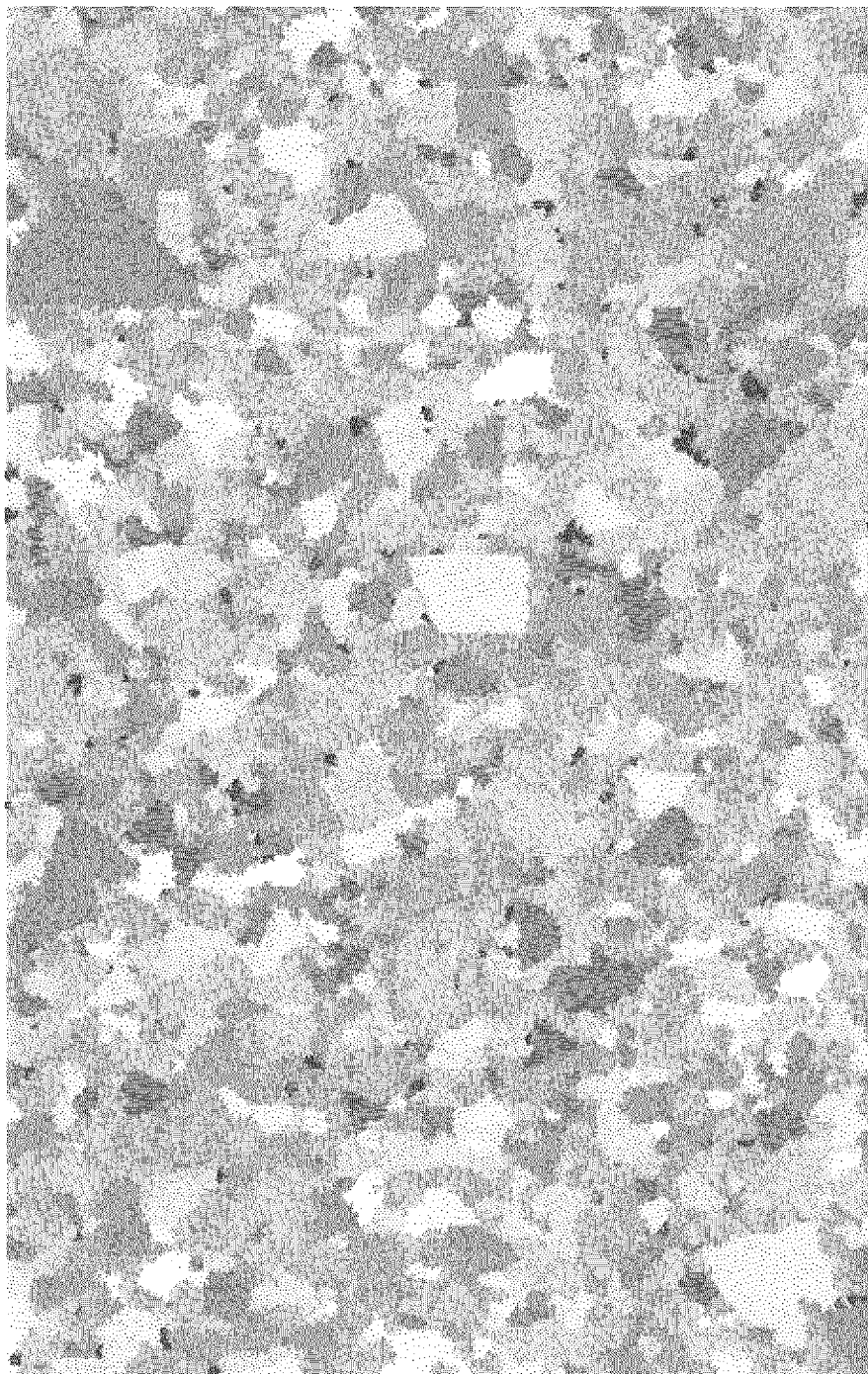
[図1]

 $5\ \mu\text{m}$ 

[図2]

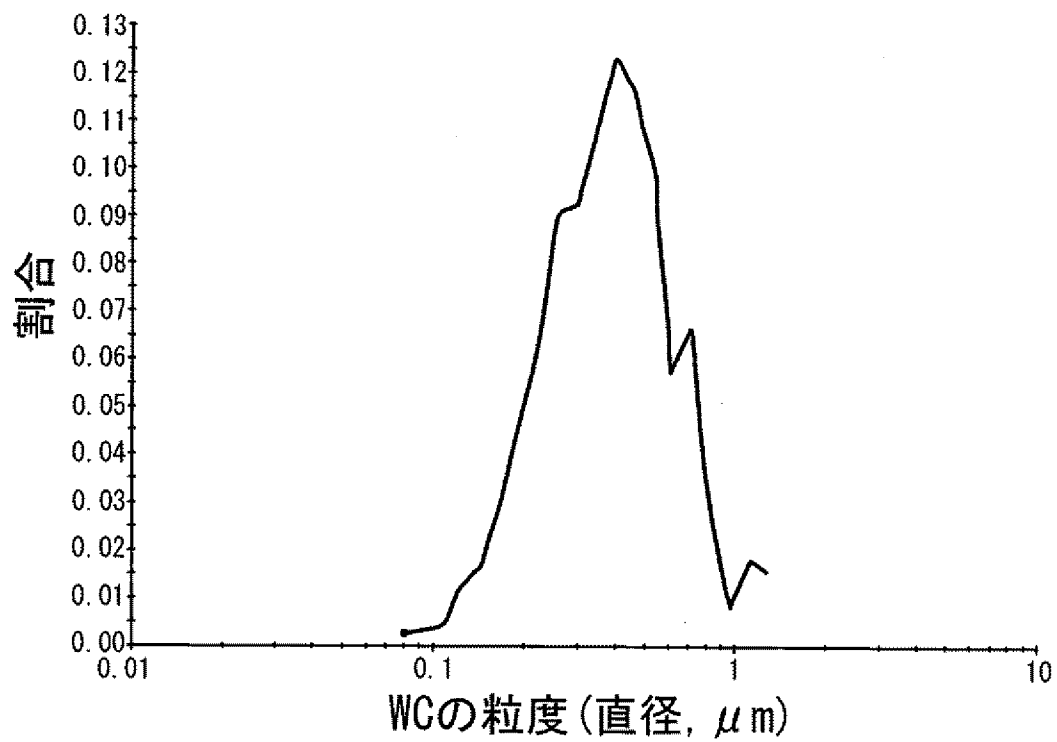


[図3]



5 μm

[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/056291

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C22C29/08 (2006.01) i, C22C1/05 (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)

C22C29/08, C22C1/05, C04B35/00, C04B35/56

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 1996-2010

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2010 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2010

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.
A	WO 2009/001929 A1 (Kyocera Corp.), 31 December 2008 (31.12.2008), claims & US 2010/0098506 A1	1-6
A	JP 2004-076049 A (Hitachi Tool Engineering Ltd.), 11 March 2004 (11.03.2004), claims 1, 2 (Family: none)	1-6
A	JP 2006-037160 A (Tungaloy Corp.), 09 February 2006 (09.02.2006), claims 1, 2 (Family: none)	1-6

☒ 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
02 July, 2010 (02.07.10)Date of mailing of the international search report
13 July, 2010 (13.07.10)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/056291

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2002-275508 A (Sumitomo Electric Industries, Ltd.), 25 September 2002 (25.09.2002), table 1, sample no.16 (Family: none)	1-6
A	JP 2005-519018 A (Cerbide), 30 June 2005 (30.06.2005), claim 1; paragraph [0008] & US 2003/0084752 A1 & US 2007/0235908 A1 & EP 1451103 A2 & WO 2003/074744 A2 & CA 002466866 A	1-6

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C22C29/08 (2006.01)i, C22C1/05 (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 (I P C))

Int.Cl. C22C29/08, C22C1/05, C04B35/00, C04B35/56

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 0 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 0 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 0 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
A	WO 2009/001929 A1 (京セラ株式会社) 2008. 12. 31, 請求の範囲 & US 2010/0098506 A1	1-6
A	JP 2004-076049 A (日立ツール株式会社) 2004. 03. 11, 請求項 1, 2 (ファミリーなし)	1-6
A	JP 2006-037160 A (株式会社タンガロイ) 2006. 02. 09, 請求項 1, 2 (ファミリーなし)	1-6

☒ 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。

* 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

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

国際調査を完了した日

0 2 . 0 7 . 2 0 1 0

国際調査報告の発送日

1 3 . 0 7 . 2 0 1 0

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

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)

河口 展明

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 3 5

4 K

3 7 7 0

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	JP 2002-275508 A(住友電気工業株式会社)2002. 09. 25, 表 1 のサン プル番号 16 (ファミリーなし)	1-6
A	JP 2005-519018 A(サーバイド)2005. 06. 30, 請求項 1, 【0008】 & US 2003/0084752 A1 & US 2007/0235908 A1 & EP 1451103 A2 & WO 2003/074744 A2 & CA 002466866 A	1-6