

(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 10 月 4 日(04.10.2012)



(10) 国際公開番号
WO 2012/133328 A1

- (51) 国際特許分類:
C22C 29/14 (2006.01) C22C 32/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/057776
- (22) 国際出願日: 2012 年 3 月 26 日(26.03.2012)
- (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 2011-074172 2011 年 3 月 30 日(30.03.2011) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 東洋鋼鋳株式会社 (TOYO KOHAN CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1028447 東京都千代田区四番町 2 番地 1 2 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 平田 浩郎 (HIRATA, Kourou) [JP/JP]; 〒7448611 山口県下松市東豊井 1 2 9 6 番地の 1 東洋鋼鋳株式会社技術研究所内 Yamaguchi (JP). 矢永 裕記 (YANAGA, Hiroki) [JP/JP]; 〒7448611 山口県下松市東豊井 1 2 9 6 番地の 1 東洋鋼鋳株式会社技術研究所内 Yamaguchi (JP). 山崎 裕司 (YAMAZAKI, Yuji) [JP/JP]; 〒7448611 山口県下松

市東豊井 1 2 9 6 番地の 1 東洋鋼鋳株式会社技術研究所内 Yamaguchi (JP).

- (74) 代理人: とこしえ特許業務法人 (TOKOSHIE PATENT FIRM); 〒1600023 東京都新宿区西新宿 7 丁目 2 2 番 2 7 号 西新宿 K N ビル Tokyo (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, 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, 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),

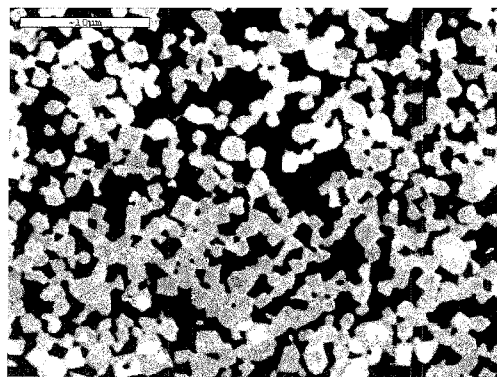
[続葉有]

(54) Title: HARD SINTERED ALLOY

(54) 発明の名称: 硬質焼結合金

[図2]

図2



(57) Abstract: Provided is a hard sintered alloy formed from hard phase particles that contain a $M_2M'B_2$ type compound boride (M and M' being different metal atoms) and a binder phase that contains an alloy containing M' as a main component. The hard sintered alloy is characterized by the average particle size of the hard phase particles being 0.5 - 5 μm , the ratio of contact of the hard phase particles with each other being 60% or less, and the mean free path of the binder phase being 0.1 - 5 μm .

(57) 要約: $M_2M'B_2$ 型 (M、M'は互いに異なる金属原子) の複硼化物を含む硬質相粒子と、M'を主成分として含有する合金を含む結合相とからなる硬質焼結合金であって、前記硬質相粒子の平均粒径が 0.5 ~ 5 μm 、前記硬質相粒子同士の接触率が 60% 以下、前記結合相の平均自由行程が 0.1 ~ 5 μm であることを特徴とする硬質焼結合金を提供する。

WO 2012/133328 A1



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：硬質焼結合金

技術分野

[0001] 本発明は、硬質焼結合金に関する。

背景技術

[0002] 各種機械設備や機械装置などに用いられる耐摩耗材料に対する要求は年々厳しくなっており、近年では、単に耐摩耗性が高いのみでなく、耐食性、耐熱性などに優れていることが求められている。

[0003] このような耐摩耗材料として、従来より、セラミックと金属との複合材料であるサーメットが検討されており、なかでも、WC基超硬合金が耐摩耗材料として幅広く用いられている。しかしながら、WC基超硬合金は比重が鋼材の約2倍程度と重く、さらには、200℃以上の温度でWCの分解が発生し、硬度低下が引き起こされ、耐摩耗性が劣化してしまうという問題がある。

[0004] これに対し、特許文献1，2では、耐食性、および耐熱性に優れた耐摩耗材料として、 Mo_2FeB_2 や Mo_2NiB_2 などの複硼化物を含有する硬質焼結合金が提案されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特公昭60-57499号公報

特許文献2：特許第2631791号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかしながら、上述した特許文献1，2に記載された硬質焼結合金では、耐食性、耐熱性、および機械的強度に優れているものの、耐摩耗性のさらなる改善が求められていた。

[0007] 本発明は、耐食性および耐熱性に優れ、かつ、高い機械的強度を実現しな

がら耐摩耗性の向上が可能な硬質焼結合金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

[0008] 本発明者らは、特定の複硼化物を含む硬質相粒子と、特定の合金を含む結合相とからなる硬質焼結合金において、硬質焼結合金の微細構造に着目し、鋭意検討した結果、硬質焼結合金の微細構造を特定の範囲、具体的には、硬質相粒子の平均粒径を $0.5 \sim 5 \mu\text{m}$ の範囲、硬質相粒子同士の接触率を60%以下、結合相の平均自由行程を $0.1 \sim 5 \mu\text{m}$ に、それぞれ制御することにより、得られる硬質焼結合金において、高い機械的強度を実現しながら耐摩耗性の向上が可能であることを見出し、本発明を完成させるに至った。

[0009] すなわち、本発明によれば、 $M_2M'B_2$ 型（ M 、 M' は互いに異なる金属原子）の複硼化物を含む硬質相粒子と、 M' を主成分として含有する合金を含む結合相とからなる硬質焼結合金であって、前記硬質相粒子の平均粒径が $0.5 \sim 5 \mu\text{m}$ 、前記硬質相同士粒子の接触率が60%以下、前記結合相の平均自由行程が $0.1 \sim 5 \mu\text{m}$ であることを特徴とする硬質焼結合金が提供される。

[0010] 本発明において、前記硬質相粒子が Mo_2FeB_2 型の複硼化物からなり、前記結合相がFe基合金からなり、前記硬質相粒子の割合が35～95重量%であるように構成することができる。

[0011] 本発明において、前記硬質相粒子が Mo_2NiB_2 型の複硼化物からなり、前記結合相がNi基合金からなり、前記硬質相粒子の割合が35～95重量%であるように構成することができる。

発明の効果

[0012] 本発明によれば、硬質焼結合金の微細構造を上記範囲に制御することにより、耐食性および耐熱性に優れ、かつ、高い機械的強度を実現しながら耐摩耗性を向上させた硬質焼結合金を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0013] [図1] 図1は、本発明の硬質焼結合金の微細構造の測定方法を説明するための図である。

35～95重量%である。硬質相粒子の含有割合は、たとえば、原料中における、MおよびBの割合を調整することにより制御することができる。硬質相粒子の含有割合が少なすぎると、耐摩耗性が低下するおそれがある。一方、多すぎると、強度および耐熱衝撃性が低下するおそれがある。

[0018] <結合相>

本発明の硬質焼結合金を構成する結合相は、M' を主成分として含有する合金を主として含み、上述した硬質相粒子を結合するためのマトリックスを形成する相である。結合相を構成するM' を主成分として含有する合金におけるM' は、上述した硬質相粒子のM₂M' B₂型の複硼化物を構成するM' と同じものであり、たとえば、硬質相粒子が、Mo₂FeB₂型の複硼化物を主成分とするものである場合には、結合相は、M' がFeであるFe基合金を主成分とするものとなり、また、硬質相粒子が、Mo₂NiB₂型の複硼化物を主成分とするものである場合には、結合相は、M' がNiであるNi基合金を主成分とするものとなる。結合相を構成する合金の具体例としては、結合相がFe基合金を主成分とするものである場合には、Feと、Cr, Ni, Mo, Mn, Alから選択される少なくとも1種との合金が挙げられ、結合相がNi基合金を主成分とするものである場合には、Niと、Co, Cr, Mo, W, Fe, Si, Mnから選択される少なくとも1種との合金が挙げられる。

[0019] <硬質焼結合金の微細構造>

本発明の硬質焼結合金は、その微細構造、具体的には、硬質相粒子の平均粒径、硬質相粒子同士の接触率および結合相の平均自由行程が、後述する所定の範囲に制御されたものであり、これらを、後述する所定の範囲に制御することにより、本発明の硬質焼結合金を、耐食性および耐熱性に優れ、かつ、高い機械的強度を実現しながら耐摩耗性が向上されたものとすることが可能となる。

[0020] 特に、本発明者等は、硬質焼結合金を構成する組成を調整し、硬質焼結合金の耐摩耗性を向上させると（たとえば、Crを6～20重量%の範囲とし

ながら、Bの量を増加させることにより、硬質焼結合金の耐摩耗性を向上させると)、耐摩耗性は増加するものの、抗折力が低下してしまう傾向にある一方で、硬質相粒子の平均粒径、硬質相粒子同士の接触率および結合相の平均自由行程を、後述する所定の範囲に制御することにより、耐摩耗性を増加させながら、抗折力の低下を抑制できることを見出し、このような知見に基づいて、これらを後述する所定の範囲に制御するものである。

[0021] すなわち、本発明の硬質焼結合金は、上述した硬質相粒子の平均粒径が、 $0.5 \sim 5 \mu\text{m}$ の範囲であり、好ましくは $1 \sim 2 \mu\text{m}$ の範囲である。硬質相粒子の平均粒径を $0.5 \mu\text{m}$ 未満とするためには、焼結前の原料粉末を微細なものとするために、原料粉末の粉碎工程に多大な時間を費やす必要があり、製造コストの増大を招いてしまうとともに、粉碎装置からの不純物の混入が増大してしまい、得られる硬質焼結合金の耐食性が低下してしまう。さらには、硬質相粒子の平均粒径が $0.5 \mu\text{m}$ 未満であると、単位面積当たりの硬質相粒子の数が増加し、硬質相粒子の分散性の制御が困難となり、硬質相粒子の凝集が発生し、このような凝集部分において強度が著しく低下してしまうという不具合を生じてしまう。そのため、本発明においては、硬質相粒子の平均粒径の下限は、 $0.5 \mu\text{m}$ とすることが望ましい。一方、硬質相粒子の平均粒径が $5 \mu\text{m}$ を超えると、単位面積当たりの硬質相粒子の数が減少してしまい、これにより、硬質焼結合金の表面における結合相の面積が大きくなってしまう。そして、その結果、結合相が塑性変形し易くなり、機械強度が著しく低下してしまうという不具合を生じてしまう。

[0022] なお、本発明において、硬質相粒子の平均粒径を上記範囲とする方法としては、たとえば、硬質焼結合金を製造する際における粉碎混合工程において、粉碎混合後の原料粉末の平均粒径が所定の範囲となるように制御する方法や、焼結工程における、焼結条件を所定の範囲となるように制御する方法、さらにはこれらの方法を組み合わせて行なう方法などが挙げられる。

[0023] また、硬質相粒子の平均粒径は、たとえば、硬質相粒子の円相当径を算出し、算出した円相当径の平均値を演算することにより測定することができる

。具体的には、まず、走査型電子顕微鏡（SEM）を用いて、硬質焼結合金の表面について、反射電子像の撮影を行い、得られた反射電子像について、硬質相粒子が白色となり、結合相部分が黒色となるように２値化処理を行なう。次いで、２値化処理を行なった反射電子像を用いて、画像解析装置により、硬質相粒子の面積の測定を行い、測定した硬質相粒子の面積と同じ面積を有する円の直径を算出することで、硬質相粒子の円相当径を算出する。そして、このような円相当径の算出を、反射電子像中に存在する全ての硬質相粒子について行い、得られた各硬質相粒子の円相当径の平均値を算出し、算出された平均値を硬質相の平均粒径とすることができる。

[0024] また、本発明の硬質焼結合金は、硬質相粒子同士の接触率（Contiguity）が６０％以下であり、好ましくは５９％以下、さらに好ましくは５５％以下である。硬質相粒子同士の接触率は、硬質相粒子の分散性を表す指標であり、接触率が低いほど分散性に優れ、これにより強度の向上が可能となる。硬質相粒子同士の接触率が高すぎると、硬質相粒子同士の接触によって粗大な凝集体が発生したり、硬質相粒子同士が結合することによる粒成長が発現してしまい、ここに応力集中が生じ、機械強度が著しく低下してしまうという不具合を生じてしまう。

[0025] なお、本発明において、硬質相粒子同士の接触率を上記範囲とする方法としては、たとえば、硬質焼結合金の組成が特定の範囲となるように制御する方法や、硬質焼結合金を製造する際における乾燥工程において生成するパラフィンからなるバインダの凝集体を、焼結を行なう前に取り除く処理を行なう方法、焼結工程における、焼結条件を所定の範囲に制御する方法、さらにはこれらの方法を組み合わせて行なう方法などが挙げられる。

[0026] また、硬質相粒子同士の接触率は、たとえば、次のようにして測定することができる。すなわち、まず、上述した平均粒径の測定と同様にして、走査型電子顕微鏡（SEM）を用いて、硬質焼結合金の表面について、反射電子像の撮影を行い、得られた反射電子像について、硬質相粒子が白色となり、結合相部分が黒色となるように２値化処理を行なう。次いで、図１に示すよ

うに、2値化処理を行なった反射電子像上に、任意に所定の長さの測定用のラインLを引き、ラインL上に存在する硬質相界面について観察を行なう。なお、図1は、本発明の硬質焼結合金の微細構造の測定方法を説明するための図である。具体的には、硬質相粒子界面について観察を行い、硬質相粒子同士が互いに接触している界面を、硬質相－硬質相界面 I_{HH} とし、硬質相粒子と結合相とが互いに接触している界面を、硬質相－結合相界面 I_{HB} とし、これらの数をカウントする。そして、本発明においては、硬質相－硬質相界面 I_{HH} のL1の単位長さ当たりの数 $N(I_{HH})$ と、硬質相－結合相界面 I_{HB} のL1の単位長さ当たりの数 $N(I_{HB})$ から、下記式(1)にしたがって、硬質相粒子同士の接触率C(単位は、%)を算出することができる。

$$C = 2 N(I_{HH}) / \{ 2 N(I_{HH}) + N(I_{HB}) \} \times 100 \quad \cdots (1)$$

なお、上記方法にしたがって、硬質相粒子同士の接触率を算出する際には、上記とは別の測定用のラインLを、上記とは異なる場所を通るようにSEM写真上に引き、同様にして、硬質相－硬質相界面 I_{HH} 、および硬質相－結合相界面 I_{HB} の数をカウントする操作を、3枚の反射電子像写真について、それぞれ4回行い、合計12回の測定結果を平均することにより、硬質相粒子同士の接触率を算出することが好ましい。

[0027] さらに、本発明の硬質焼結合金は、結合相の平均自由行程が0.1～5 μ mであり、好ましくは0.5～3 μ m、さらに好ましくは0.5～2.7 μ mである。結合相の平均自由行程が5 μ mを超えると、硬質相粒子を含有せず、結合相のみからなる部分の面積が広がってしまい、得られる硬質焼結合金を耐摩耗材料として使用した場合に、このような結合相のみからなる部分において、摩耗が生じてしまい、結果として、耐摩耗性が低下してしまう。また、結合相は、硬質相粒子よりも卑な電位を示すため、このような結合相のみからなる部分において、腐食が進行し易くなり、結果として、耐食性が低下してしまう。一方、結合相の平均自由行程を0.1 μ m未満とするには、硬質相粒子の平均粒径を小さくする必要がある(例えば、硬質相粒子の

体積比率が50%程度である場合、硬質相粒子が完全に分散した理想的な状態において硬質相粒子の平均粒径を0.15 μm 未満とする必要がある。) 、硬質相粒子の平均粒径を小さくすると、上述したように、不純物の混入が増大するという不具合や、分散性制御が困難となり、硬質相粒子の凝集が生じてしまうという不具合が生じてしまう。また、さらに平均粒径が小さくなればなるほど酸化皮膜が増大するため、緻密な焼結合金が得られないおそれや、焼結合金においてCrが酸素と結合することにより耐食性が低下するおそれなどもある。

[0028] なお、本発明において、結合相の平均自由行程を上記範囲とする方法としては、たとえば、硬質焼結合金中における硬質相粒子の含有割合を特定範囲とする方法や、焼結工程における、焼結条件を所定の範囲に制御する方法、さらにはこれらの方法を組み合わせて行なう方法などが挙げられる。

[0029] 結合相の平均自由行程は、たとえば、次のようにして測定することができる。すなわち、まず、上述した平均粒径の測定と同様にして、走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いて、硬質焼結合金の表面について、反射電子像の撮影を行い、得られた反射電子像について、硬質相粒子が白色となり、結合相部分が黒色となるように2値化処理を行なう。そして、2値化処理を行なったSEM像を用いて、画像解析装置により、硬質相粒子間の距離 (図1参照) の測定を行い、得られた硬質相粒子間の距離の平均値を算出することで、結合相の平均自由行程を求めることができる。

[0030] <硬質焼結合金の組成>

本発明の硬質焼結合金の組成は、硬質相粒子が、 Mo_2FeB_2 型の複硼化物を主成分とするものであり、結合相が、Fe基合金を主成分とするものである場合には、B: 3.5~6.0重量%、Mo: 30~55重量%、Cr: 6~20重量%、Ni: 2~10重量%、Fe: 残部であることが好ましい。

[0031] B (ホウ素) は、硬質相粒子となる複硼化物を形成するための元素である。Bの含有割合が低すぎると、硬質相粒子の含有割合が低くなってしまい、

これにより耐摩耗性が低下するおそれがある。一方、Bの含有割合が高すぎると、硬質相粒子同士の接触率が高くなってしまい、結果として、機械的強度が低下してしまう。

[0032] Mo（モリブデン）は、Bとともに、硬質相粒子となる複硼化物を形成するための元素であるとともに、Moの一部は結合相に固溶し、これにより耐食性を向上させる効果を有する。Moの含有割合が低すぎると、耐摩耗性および耐食性が低下するおそれがある。一方、Moの含有割合が高すぎると、第3相を形成し、機械的強度が低下してしまう。

[0033] Fe（鉄）は、B、Moとともに、硬質相粒子となる複硼化物を形成するための元素であるとともに、結合相の主成分を構成する。Fe含有量が10質量%未満の場合は、十分な液相が出現せず緻密な焼結体を得られず、強度の低下を招く。なお、B、Mo、Cr、Ni等の元素の合計量が90重量%を越えてしまい、Feを10重量%含有できない場合には、いうまでもなく、各元素の許容される重量%の範囲内において、その量を減じて、残部に10重量%以上のFeを確保する。一方、多すぎると、耐摩耗性および耐食性が低下するおそれがある。

[0034] Ni（ニッケル）およびCr（クロム）は、いずれも本発明の硬質合金の耐食性および耐酸化性を向上させる効果を示す。また、NiとCrを組合わせて使用（複合含有）することで、結合相をマルテンサイト、フェライト、オーステナイトおよびこれらの混相組織に任意に制御することにより、機械的特性および耐摩耗性を低減することなく、用途に応じた耐食性、耐熱性および非磁性化の付与が可能である。

[0035] あるいは、硬質相粒子が、 Mo_2NiB_2 型の複硼化物を主成分とするものであり、結合相がNi基合金を主成分とするものである場合には、本発明の硬質焼結合金の組成は、B：3.5～6.0重量%、Mo：28～62重量%、Cr：0～30重量%、V：0～20重量%、Ni：残部であることが好ましい。

[0036] 硬質相粒子が、 Mo_2NiB_2 型の複硼化物を主成分とするものであり、結

合相がNi基合金を主成分とするものである場合においても、B、Moは、上記と同様に作用する。

[0037] Niは、BおよびMo同様に、複ホウ化物を形成するために必要な元素である。また、結合相を構成する主な元素であり、優れた耐食性に寄与する。Ni含有量が10重量%未満の場合は、十分な液相が出現せず緻密な焼結体を得られず、強度の低下を招く。なお、B、Mo、Cr、V等の元素の合計量が90重量%を越えてしまい、Niを10重量%含有できない場合には、いうまでもなく、各元素の許容される重量%の範囲内において、その量を減じて、残部に10重量%以上のNiを確保する。

[0038] Crは、複ホウ化物中のNiと置換固溶し、複ホウ化物の結晶構造を正方晶に安定化させる効果を有する。また添加したCrは、結合相中にも固溶し、溶射層の耐食性、耐摩耗性、高温特性、および機械的特性を大幅に向上させる。Cr含有量が多くなりすぎると、Cr₅B₃などのホウ化物を形成し、強度が低下する。

[0039] また、V（バナジウム）は、硬質相粒子となる複硼化物中のNiと置換固溶し、複硼化物の結晶構造を正方晶に安定化させる効果を有する。また、Vの一部は、結晶相にも固溶し、これにより耐食性、耐摩耗性、高温特性、および機械的特性を向上させる効果を有する。Vの含有量が少なすぎると、Vの添加効果が得難くなり、一方、多すぎると、VBなどの硼化物を形成してしまい、機械的強度が低下してしまう。

[0040] <硬質焼結合金の製造方法>

次に、本発明の硬質焼結合金の製造方法について、説明する。

まず、本発明の硬質焼結合金を形成するための原料粉末を準備する。原料粉末としては、硬質焼結合金を形成する各元素の含有割合が所望の組成比となるように、準備すればよい。

[0041] 次いで、準備した原料粉末を、所定の粒径に微粉化するために、原料粉末に、バインダーおよび有機溶剤を添加し、これらをボールミルのような粉砕装置を用いて混合粉砕を行う。本発明においては、焼結後の硬質相粒子の平

均粒径を上述した所定の範囲とするために、粉碎混合後の原料粉末の平均粒径は、好ましくは $0.5 \sim 2 \mu\text{m}$ とする。粉碎混合後の原料粉末の平均粒径が小さすぎても、また、大きすぎても、焼結後の硬質相粒子の平均粒径が上述した所定の範囲外となるおそれがある。

[0042] また、本発明において、バインダーは、プレス成形時の成形性向上と粉末の酸化防止の目的で添加される。バインダーとしては特に限定されず、公知のものを用いることができるが、たとえば、パラフィンなどが挙げられる。また、バインダーの添加量は、特に限定されないが、原料粉末100重量部に対し、好ましくは3～6重量部である。また、有機溶剤としては、特に限定されないが、アセトンなどの低沸点溶剤を用いることができる。粉碎混合時間としては、特に限定されず、得られる硬質焼結合金中に含有される硬質相の平均粒径が $0.5 \sim 5 \mu\text{m}$ の範囲となるような条件を選択すればよいが、通常、15～30時間である。

[0043] 次いで、所定の粒径に微粉化した原料粉末を窒素雰囲気中で乾燥し、粉碎粉末中に存在するバインダーの凝集体を除去するための処理を行なう。ここで、微粉化した原料粉末を窒素雰囲気中で乾燥する際に、バインダーの凝集体が生成されてしまう一方で、このようなバインダーの凝集体が存在すると、硬質相粒子同士の接触率が高くなってしまい、結果として、抗折力など強度低下が生じてしまうことが、本発明者等により明らかになった。そのため、本発明においては、硬質相粒子同士の接触率を60%以下、好ましくは59%以下、さらに好ましくは55%以下とするために、得られた粉碎粉末からバインダーの凝集体を除去する処理を行なうものである。なお、バインダーの凝集体を除去する処理は、たとえば、所定の目開きを有する超音波振動篩機を用いる方法などにより行うことができる。

[0044] 次いで、バインダーの凝集体の除去を行なった粉碎粉末を、プレス成形により、所望の形状に成形し、焼結を行うことで、硬質焼結合金を得る。焼結条件としては、温度： $1473 \sim 1573 \text{ K}$ 、焼結時間：20～60分、昇温速度： $5 \sim 20 \text{ K/分}$ とすることが好ましい。温度が低すぎると、焼結に

よる硬質相粒子形成反応が十分に進行しないおそれがあり、一方、温度が高すぎると、硬質相粒子同士が結合することによる粒成長が発現してしまい、ここに応力集中が生じ、抗折力など強度低下が生じてしまう。また、昇温速度が遅すぎると、所定の加熱温度に到達するまでに長時間を要してしまい、生産性が低下するおそれがあり、一方、昇温速度が速すぎると、焼結炉の温度コントロールが困難となり、得られる硬質焼結合金の性能のバラツキが大きくなるおそれがある。

[0045] 以上のようにして、本発明の硬質焼結合金は製造される。

[0046] 本発明の硬質焼結合金は、 $M_2M'B_2$ 型の複硼化物を含む硬質相粒子と、 M' を主成分として含有する合金を含む結合相とからなり、かつ、硬質相粒子の平均粒径が $0.5 \sim 5 \mu m$ 、硬質相粒子同士の接触率が60%以下、結合相の平均自由行程が $0.1 \sim 5 \mu m$ に制御されたものである。そのため、本発明の硬質焼結合金によれば、耐食性および耐熱性に優れ、かつ、高い機械的強度を実現しながら耐摩耗性が向上されたものであり、たとえば、射出成形機用の部材、冷間鍛造工具、熱間鍛造工具、化学プラントなどの高負荷であり、かつ、腐食性が厳しい環境下においても優れた耐久性を実現可能な耐摩耗材料として好適に用いることができる。

実施例

[0047] 以下に、実施例を挙げて、本発明についてより具体的に説明するが、本発明は、これら実施例に限定されない。

なお、各特性の定義および評価方法は、以下のとおりである。

[0048] <硬質相の平均粒径、硬質相同士の接触率、結合相の平均自由行程>

走査型電子顕微鏡（SEM）を用いて、硬質焼結合金の表面について、反射電子像の撮影を行い、上述した方法に従い、硬質相の平均粒径、硬質相同士の接触率、および結合相の平均自由行程の測定を行った。

[0049] <抗折力>

硬質焼結合金を、 $4 \times 8 \times 24 mm$ のサイズとなるように切削加工することで、試験片を得て、得られた試験片について、JIS H5501に準拠

して、抗折力（3点曲げ試験）の測定を行なった。

[0050] <硬度>

硬質焼結合金について、硬度（ロックウェルAスケール）の測定を行なった。

[0051] <耐摩耗性>

硬質焼結合金について、切削加工することで、 $25 \times 50 \times 5$ mmのプレート状の試験片を、また、直径31 mm、厚さ3 mmのリング状の試験片を、それぞれ得た。そして、得られたプレート状の試験片およびリング状の試験片を用いて、大越式摩耗試験機によって、すべり摩耗試験を行った。なお、すべり摩耗試験は、最終荷重：19.8 kgf、すべり距離600 m、すべり速度：0.2 m/sおよび0.9 m/sの条件で行なった。摩耗量が少ないほど、耐摩耗性に優れると判断できる。

[0052] <実施例1>

配合組成が、B：5.5重量%、Mo：48重量%、Cr：6重量%、Ni：2重量%、Fe：残部となるように、原料粉末を配合し、次いで、原料粉末100重量部に対して、5重量部のパラフィンを加え、これをアセトン中で、振動ボールミルを用いて25時間湿式混合粉碎を行なった。次いで、湿式混合粉碎を行なった原料粉末を、窒素雰囲気中で、150℃、18時間乾燥し、粉碎粉末を得た。次いで、得られた粉碎粉末について、目開きが500 μ mの超音波振動篩機を用いて篩にかけることにより、乾燥によって生成したパラフィンの凝集体を除去するための処理を行なった。そして、パラフィンの凝集体を除去した粉碎粉末を、プレス成形により、 $30 \times 12 \times 8$ mmのサイズに成形し、得られた成形体を1473～1573 Kの温度で20分間焼結することにより、硬質焼結合金（硬質相粒子が Mo_2FeB_2 型で、結合相がFe基合金である硬質焼結合金）を得た。なお、焼結時の昇温速度は10 K/分とした。

[0053] そして、得られた硬質焼結合金について、上記方法にしたがい、硬質相の平均粒径、硬質相同士の接触率、結合相の平均自由行程、抗折力、硬度およ

び耐摩耗性の各評価を行った。結果を表 1 に示す。

[0054] <実施例 2 ～ 4>

配合組成が、それぞれ表 1 に示す組成となるように配合した原料粉末を用いた以外は、実施例 1 と同様にして、硬質焼結合金（硬質相粒子が Mo_2FeB_2 型で、結合相が Fe 基合金である硬質焼結合金）を得て、同様に評価を行った。結果を表 1 に示す。

[0055] <実施例 5>

配合組成が、表 1 に示す組成となるように配合した原料粉末を用いた以外は、実施例 1 と同様にして、硬質焼結合金（硬質相粒子が Mo_2NiB_2 型で、結合相が Ni 基合金である硬質焼結合金）を得て、同様に評価を行った。結果を表 1 に示す。

[0056] <比較例 1>

配合組成が、表 1 に示す組成となるように配合した原料粉末を用いた以外は、実施例 1 と同様にして、硬質焼結合金（硬質相粒子が Mo_2FeB_2 型で、結合相が Fe 基合金である硬質焼結合金）を得て、同様に評価を行った。結果を表 1 に示す。

[0057] <比較例 2>

パラフィンの凝集体を除去する処理を行なわなかった以外は、実施例 3 と同様にして、硬質焼結合金（硬質相粒子が Mo_2FeB_2 型で、結合相が Fe 基合金である硬質焼結合金）を得て、同様に評価を行った。結果を表 1 に示す。

[0058]

[表1]

表 1

		組 成					硬質相粒子 の含有割合 (重量%)	ハフイン凝集体 の除去工程	微細構造		機械的特性		耐摩耗性		
		B (重量%)	Mo (重量%)	Cr (重量%)	Ni (重量%)	Fe (重量%)			硬質相粒子 の平均粒径 (μm)	硬質相粒子 同士の 接触率 (%)	平均自由 行程 (μm)	抗折力 (MPa)	硬度 (HRA)	磨耗量 (滑り速度: 0.2m/s) (mm^2)	磨耗量 (滑り速度: 0.9m/s) (mm^2)
実施例1	硬質相: Mo_2FeB_2 結合相: Fe基合金	5.5	48	6	2	残部	68.8	有り	1.5	58.7	0.91	1820	89.6	0.055	0.045
実施例2	硬質相: Mo_2FeB_2 結合相: Fe基合金	4	35	8	3	残部	50	有り	1.6	53.1	1.74	2055	86.1	0.13	0.125
実施例3	硬質相: Mo_2FeB_2 結合相: Fe基合金	5	40	8	2	残部	62.5	有り	1.19	54.9	1.34	2121	87.2	0.075	0.08
実施例4	硬質相: Mo_2FeB_2 結合相: Fe基合金	3.5	30	10	3	残部	43.8	有り	1.6	42.6	2.67	2009	83.1	0.45	0.24
実施例5	硬質相: Mo_2NiB_2 結合相: Ni基合金	5	51	17.5	残部	-	61.7	有り	1.4	56.4	0.9	2250	84.4	0.046	0.12
比較例1	硬質相: Mo_2FeB_2 結合相: Fe基合金	6.5	53	8	1.5	残部	81.3	有り	1.4	60.6	1.36	1657	90.7	-	-
比較例2	硬質相: Mo_2FeB_2 結合相: Fe基合金	5	40	8	2	残部	62.5	無し	1.2	60.2	1.53	1639	87.2	-	-

*比較例1, 2においては、耐摩耗性の試験を行わなかった。

[0059] 表 1 に示すように、硬質相粒子の平均粒径が $0.5 \sim 5 \mu\text{m}$ 、硬質相粒子同士の接触率が 60%以下であり、かつ、結合相の平均自由行程が $0.1 \sim 5 \mu\text{m}$ である実施例 1～4 においては、いずれも抗折力、硬度および耐摩耗性に優れる結果であった。ここで、図 2 に、実施例 3 において得られた硬質焼結合金の表面の反射電子像の写真を示す。

[0060] 一方、硬質焼結合金の組成中において、B : 6.5 重量%、Mo : 5.3 重量%と、B、Mo を多く配合した比較例 1 においては、硬質相粒子同士の接触率が 60%を超えるものとなり、抗折力が低下し、機械的強度に劣る結果となった。

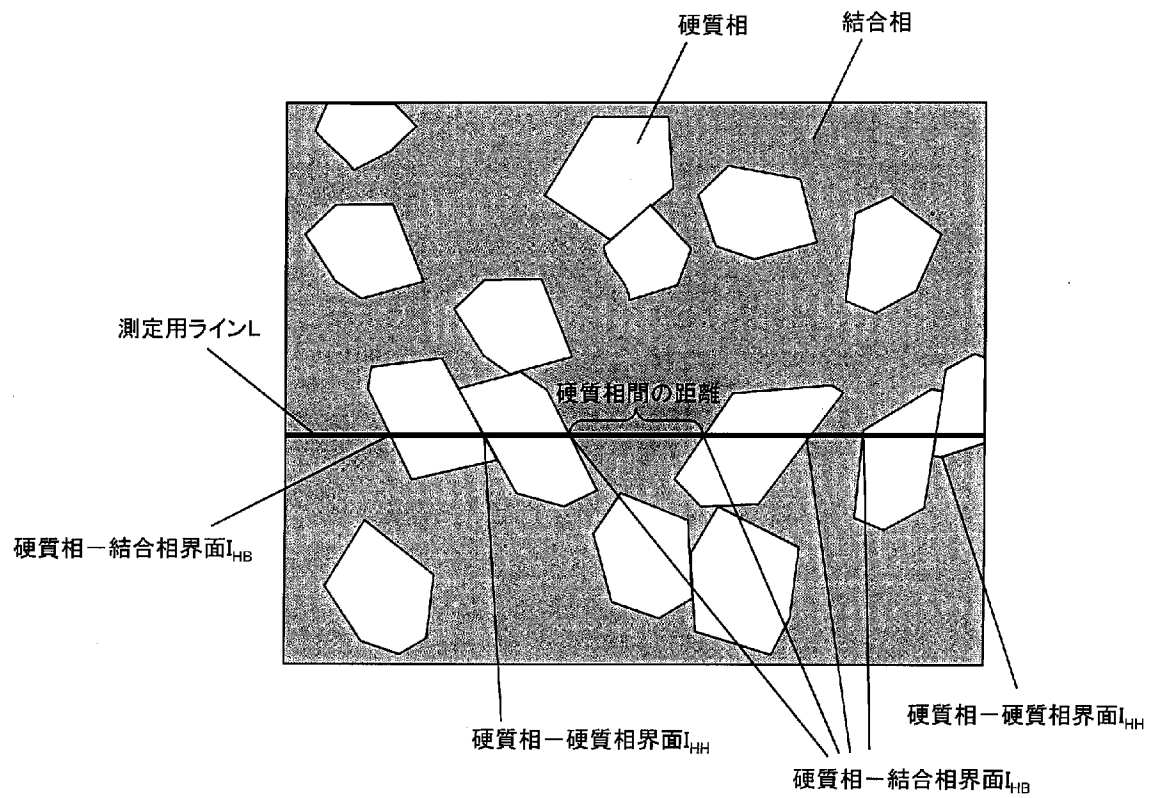
また、硬質焼結合金の製造工程において、バインダーとしてのパラフィンの凝集体を除去する処理を行なわなかった比較例 2 においては、硬質相粒子同士の接触率が 60%を超えるものとなり、抗折力が低下し、機械的強度に劣る結果となった。

請求の範囲

- [請求項1] $M_2M'B_2$ 型 (M 、 M' は互いに異なる金属原子) の複硼化物を含む硬質相粒子と、 M' を主成分として含有する合金を含む結合相とからなる硬質焼結合金であって、
- 前記硬質相粒子の平均粒径が $0.5 \sim 5 \mu m$ 、前記硬質相粒子同士の接触率が 60% 以下、前記結合相の平均自由行程が $0.1 \sim 5 \mu m$ であることを特徴とする硬質焼結合金。
- [請求項2] 前記硬質相粒子が Mo_2FeB_2 型の複硼化物からなり、前記結合相が Fe 基合金からなり、
- 前記硬質相粒子の割合が $35 \sim 95$ 重量%であることを特徴とする請求項1に記載の硬質焼結合金。
- [請求項3] 前記硬質相粒子が Mo_2NiB_2 型の複硼化物からなり、前記結合相が Ni 基合金からなり、
- 前記硬質相粒子の割合が $35 \sim 95$ 重量%であることを特徴とする請求項1に記載の硬質焼結合金。

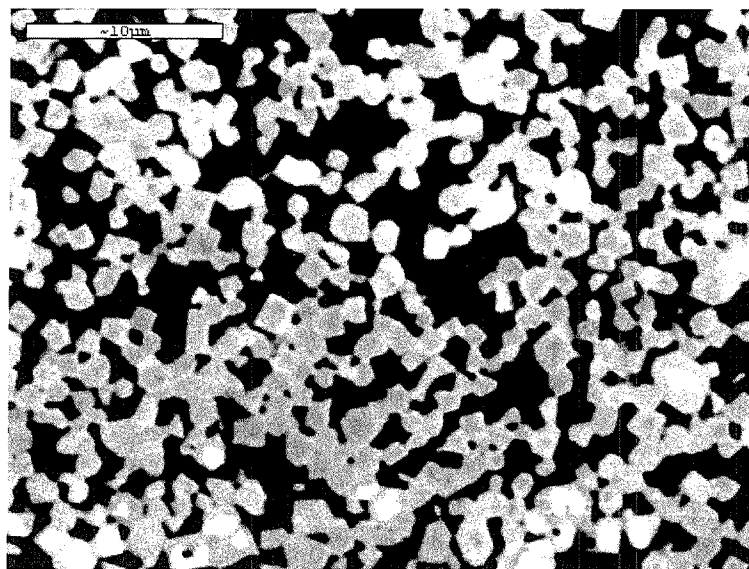
[図1]

図1



[図2]

図2



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/057776

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C22C29/14 (2006.01) i, C22C32/00 (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)

C22C29/14, C22C32/00

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 2001-89823 A (Toyo Kohan Co., Ltd.), 03 April 2001 (03.04.2001), claims 1 to 10; paragraphs [0004], [0023]; tables 1 to 38 (Family: none)	1, 2
X	JP 2-190440 A (Nippon Steel Corp., Asahi Glass Co., Ltd.), 26 July 1990 (26.07.1990), claims; page 1, right column, lines 8 to 18; page 2, upper right column, line 11 to lower right column, line 7; table 1 (Family: none)	1, 3

☒ 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 June, 2012 (06.06.12)Date of mailing of the international search report
19 June, 2012 (19.06.12)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/057776

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 2-185942 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 20 July 1990 (20.07.1990), claims; page 2, upper right column, line 18 to lower right column, line 7; table 1 (Family: none)	1, 3
X	JP 5-214479 A (Toyo Kohan Co., Ltd.), 24 August 1993 (24.08.1993), claims 1 to 7; paragraph [0019]; tables 1 to 8 (Family: none)	1-3
A	JP 2000-319735 A (Sandvik AB.), 21 November 2000 (21.11.2000), claims 1 to 3; paragraphs [0002] to [0004], [0011] & US 6214287 B1 & US 40785 E & EP 1043412 A1 & DE 60000522 D & DE 60000522 T & SE 519106 C & SE 9901207 A & AT 225409 T & SE 9901207 A0	1-3
A	JP 6-340941 A (Koichi NIIHARA, Asahi Glass Co., Ltd.), 13 December 1994 (13.12.1994), claims 1 to 6; paragraphs [0004], [0037] to [0039]; tables 1, 2 (Family: none)	1-3
A	WO 1998/005802 A1 (Toyo Kohan Co., Ltd.), 12 February 1998 (12.02.1998), claims 1 to 24; page 8, line 20 to page 9, line 7; tables 1 to 47 & JP 3717525 B2 & US 6030429 A & EP 918097 A1 & DE 69734515 D & DE 69734515 T & AU 3709497 A & CA 2263173 A & KR 10-2000-0029801 A & CN 1227612 A	1-3

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））
Int.Cl. C22C29/14(2006.01)i, C22C32/00(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. C22C29/14, C22C32/00

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 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 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 2001-89823 A（東洋鋼板株式会社）2001.04.03, 請求項 1-10, 【0004】, 【0023】, 表 1-38 (ファミリーなし)	1, 2
X	JP 2-190440 A（新日本製鐵株式会社, 旭硝子株式会社）1990.07.26, 特許請求の範囲, 第1ページ右欄第8-18行, 第2ページ右上欄第11行-右下欄第7行, 第1表 (ファミリーなし)	1, 3

☒ 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 6 . 0 6 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

1 9 . 0 6 . 2 0 1 2

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
X	JP 2-185942 A (旭硝子株式会社) 1990. 07. 20, 特許請求の範囲, 第 2 ページ右上欄第 18 行-右下欄第 7 行, 表 1 (ファミリーなし)	1, 3
X	JP 5-214479 A (東洋鋼板株式会社) 1993. 08. 24, 請求項 1-7, 【0019】, 表 1-8 (ファミリーなし)	1-3
A	JP 2000-319735 A (サンドビック アクティエボラーク) 2000. 11. 21, 請求項 1-3, 【0002】 - 【0004】, 【0011】 & US 6214287 B1 & US 40785 E & EP 1043412 A1 & DE 60000522 D & DE 60000522 T & SE 519106 C & SE 9901207 A & AT 225409 T & SE 9901207 A0	1-3
A	JP 6-340941 A (新原皓一, 旭硝子株式会社) 1994. 12. 13, 請求項 1-6, 【0004】, 【0037】 - 【0039】, 表 1, 2 (ファミリーなし)	1-3
A	WO 1998/005802 A1 (東洋鋼板株式会社) 1998. 02. 12, 特許請求の範 囲 1-24, 第 8 ページ第 20 行-第 9 ページ第 7 行, 表 1-47 & JP 3717525 B2 & US 6030429 A & EP 918097 A1 & DE 69734515 D & DE 69734515 T & AU 3709497 A & CA 2263173 A & KR 10-2000-0029801 A & CN 1227612 A	1-3