

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-298902

(P2005-298902A)

(43) 公開日 平成17年10月27日(2005.10.27)

(51) Int.Cl.⁷

C22C 29/06

// B23B 27/14

F I

C 2 2 C 29/06

B 2 3 B 27/14

テーマコード (参考)

3 C 0 4 6

Z
B

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2004-117022 (P2004-117022)

(22) 出願日 平成16年4月12日 (2004.4.12)

(71) 出願人 000221144

株式会社タンガロイ

神奈川県川崎市幸区堀川町580番地 ソ

リッドスクエア

(72) 発明者 小林 正樹

神奈川県川崎市幸区堀川町580番地 ソ

リッドスクエア 東芝タンガロイ株式会社

内

Fターム(参考) 3C046 FF32 FF43 FF46 FF47 FF50

FF52 FF53

(54) 【発明の名称】 硬質焼結体

(57) 【要約】

【課題】

超合金の硬さ，耐熱性，耐食性，耐酸化性を大幅に改善し、耐摩耗用工具，耐食性部品や高温用部材などに最適な複合化合物相を含有する硬質焼結体の提供を目的とする。

【解決手段】

鉄族元素と周期律表6a族元素とケイ素とホウ素とからなる板状を呈する複合化合物相：10～60体積％と、鉄族元素を主成分とする金属結合相：0～5体積％と、残部が炭化タングステンおよび／または周期律表4a，5a，6a族元素の炭化物，窒化物，炭窒化物およびこれらの相互固溶体の中の少なくとも1種からなる立方晶化合物と不可避不純物とからなる硬質焼結体は、硬さ，耐熱性，耐食性，耐酸化性に優れるため、耐摩耗用工具，耐食性部品や高温用部材などに使用できる。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

鉄族元素と周期律表 6 a 族元素とケイ素とホウ素とからなる板状を呈する複合化合物相：10～60体積%と、鉄族元素を主成分とする金属結合相：0～5体積%と、残部が炭化タングステンおよび/または周期律表 4 a, 5 a, 6 a 族元素の炭化物，窒化物，炭窒化物およびこれらの相互固溶体の中の少なくとも1種からなる立方晶化合物と不可避不純物とからなる硬質焼結体。

【請求項 2】

上記複合化合物相の50体積%以上は、厚みが0.2～2μm、長さが1～10μm、アスペクト比（長さ/厚み）が3.0～50の板状結晶からなる請求項1に記載の硬質焼結体。 10

【請求項 3】

上記複合化合物相は、60～85重量%のNiと、5～20重量%のCrと、5～15重量%のSiと、2～10重量%のBとからなる請求項1または2に記載の硬質焼結体。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、耐摩耗用工具，耐食性部品や高温用部材などに最適な硬質焼結材料に関し、具体的には、超硬合金の金属結合相を硬質な板状の複合化合物（ケイホウ化物）とすることによって、硬さ，強度，耐摩耗性，耐熱性，耐酸化性，耐食性などを向上させた硬質焼結体に関するものである。 20

【背景技術】

【0002】

一般に、炭化タングステンと鉄族元素の金属結合相を主成分とする超硬合金は、硬さ，耐摩耗性や強度，靱性などに優れていることから切削工具や耐摩耗部品として広く使用されている。鉄族元素からなる金属結合相は、主に強度や靱性を付加するものの、硬さ，耐熱性，耐食性，耐酸化性などの低下原因となっている。そこで、金属結合相中にCr，Mo，W，Si，Bなどを固溶させることによって、耐熱性，耐食性などを改善している。

【0003】

金属結合相の固溶強化に関する従来技術として、金属結合相中にW，V，Ti，Ta，Nb，Zr，Hfの高融点金属を、さらには0.05～2重量%のBおよび/または0.1～9重量%のSiを含有させた固溶強化硬質合金がある（例えば、特許文献1参照。）。また、金属結合相中に0.5～10%のCr，Mo，Wを、さらには0.1～5%のB，Al，Si，Mg，Caを固溶させた温、熱間鍛造用超硬合金がある（例えば、特許文献2参照。）。さらには、10～20重量%のNi結合相に対して、金属の硼化物を0.2～5.0重量%と、Crの炭化物を50～150重量%の範囲で含有させた超硬合金がある（例えば、特許文献3参照。）。 30

【0004】

これらの超硬合金は、金属結合相中にCr，WやB，Siなどを固溶させることにより、合金の硬さ，耐摩耗性，耐熱性，耐食性などの改善を狙ったものであるが、その改善効果は不十分であると共に、複合炭化物，複合ケイ化物，複合ホウ化物などの脆弱な化合物を形成して強度や靱性が極端に低下するという問題がある。 40

【0005】

一方、金属結合相の成分組成に関して、一般式： $Ni_aSi_bB_cX_d$ あるいは $Ni_{a'}Si_{b'}B_{c'}X_{d'}$ （ただし、X：Fe，Mn，Cr，Ti，Zr，Al，V，Mo，Nbの1又は2種以上、原子%で79 a 89，5 b 14，6 c 15，0.5 d 5，74 a' 87.5）である組成を有し、非晶質相と結晶質相の混相からなる高強度ニッケル基合金がある（例えば、特許文献4参照。）。また、ニッケル39.0 - 69.4原子%、クロム11.8 - 33.9原子%、ホウ素7.6 - 27.4原子%及びケイ素7.6 - 17.5原子%からなるニッケル—クロム—ホウ素—ケイ素合金を急速冷却した後に熱 50

処理して得られる微結晶ホウ化物を含むニッケル—クロム—ケイ素合金がある（例えば、特許文献 5 参照。）。

【 0 0 0 6 】

これらの N i 基合金は、非晶質合金用に組成限定されたものであり、超硬合金における炭化タングステンの様な硬質粒子を多量に含有しないために、硬さ，耐摩耗性や強度に劣り、さらに通常の粉末冶金法では製造できず、溶湯の急冷法を用いなければならないという問題がある。

【 0 0 0 7 】

【特許文献 1】特開昭 5 7 - 2 0 3 7 4 5 号公報

【特許文献 2】特開昭 6 0 - 2 5 5 9 5 2 号公報

10

【特許文献 3】特開 2 0 0 1 - 2 9 4 9 6 9 号公報

【特許文献 4】特開平 0 5 - 0 7 0 9 0 3 号公報

【特許文献 5】特開 2 0 0 1 - 1 8 1 7 6 4 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 8 】

本発明は、上述のような問題点を解決したもので、具体的には、超硬合金に 6 a 族元素（C r , M o , W）と S i と B とを同時かつ多量に添加し、鉄族元素の金属結合相を板状結晶からなる硬質な複合化合物に変えることによって、硬さ，耐熱性，耐食性，耐酸化性などを大幅に改善した硬質焼結体の提供を目的とする。

20

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 9 】

本発明者は、長年に亘り、超硬合金の金属結合相の硬質化，耐熱化，非金属結晶化などについて検討していた所、周期律表 6 a 族元素と S i と B を同時かつ多量に添加した場合にのみ、鉄族元素を主成分とする新規な複合化合物相が生成すること、生成した複合化合物相は板状を呈するために焼結体の硬さと靱性が同時に向上すること、さらに耐熱性，耐食性，耐酸化性なども改善されるという知見を得て、本発明を完成するに至ったものである。

【 0 0 1 0 】

すなわち、本発明の硬質焼結体は、鉄族元素と周期律表 6 a 族元素とケイ素とホウ素とからなる板状を呈する複合化合物相：1 0 ~ 6 0 体積%と、鉄族元素を主成分とする金属結合相：0 ~ 5 体積%と、残部が炭化タングステンおよび/または周期律表 4 a , 5 a , 6 a 族元素の炭化物，窒化物，炭窒化物およびこれらの相互固溶体の中の少なくとも 1 種からなる立方晶化合物と不可避不純物とからなるものである。

30

【 0 0 1 1 】

本発明における複合化合物相は、鉄族元素と周期律表 6 a 族元素とケイ素とホウ素とからなるもので、具体的には、原子割合を示す一般式： $A(Xa, Sib, Bc)d$ において、 $0.05 \leq a \leq 0.15$ ， $0.1 \leq b \leq 0.3$ ， $0.1 \leq c \leq 0.3$ ， $0.8 \leq d \leq 1.2$ をほぼ満足するものである。ただし、Aは鉄族元素（F e , C o , N i）の中の 1 種以上、XはC r , M o , Wの中の 1 種以上を表し、 $a + b + c = 1.0$ とする。硬質焼結体中での複合化合物相の含有量は、1 0 体積%未満では鉄族元素の量が少ないために焼結が困難になると共に、強度，靱性が低く、逆に 6 0 体積%を超えて大きくなると相対的に立方晶化合物および/または炭化タングステンからなる硬質相の量が減少して硬さが低下するために、1 0 ~ 6 0 体積%と定めた。

40

【 0 0 1 2 】

本発明における複合化合物相は、その 5 0 体積%以上が厚み：0 . 2 ~ 2 μ m、長さ：1 ~ 1 0 μ m、アスペクト比（長さ/厚み）：3 . 0 ~ 5 0 でなる板状結晶から構成されると、得られる硬質焼結体の靱性が顕著に向上するので好ましい。また、複合化合物相が、鉄族元素の中の N i と、周期律表 6 a 族元素の中の C r とを含み、かつ、その成分が N i : 6 0 ~ 8 5 重量%、C r : 5 ~ 2 0 重量%、S i : 5 ~ 1 5 重量%、B : 2 ~ 1 0 重量

50

%の範囲にあると、板状化が顕著であり、複合化合物相以外の脆弱相を生じ難いので好ましい。この組成範囲の中でも、CrとSiとBとの合計量が25～35重量%であると、さらに好ましい。

【0013】

ここで、本発明の複合化合物相は焼結過程で生成する新規な化合物であり、鉄族元素のケイ化物や複合ケイ化物（例えば、 Ni_3Si 、 Ni_2Si 、 NiWSi など）、ホウ化物や複合ホウ化物（例えば、 Ni_3B 、 Ni_2B 、 NiW_2B_2 など）、複合炭化物（例えば、 $\text{Ni}_2\text{W}_4\text{C}$ など）とは異なる。構成原子の割合とX線回折パターンから推定すると、本発明の複合化合物相は、 NiSi と NiB と $\text{Ni}_3(\text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}, \text{Ti})$ との固溶体と推察される。

10

【0014】

本発明の硬質焼結体における立方晶化合物は、具体的には、 VC 、 NbC 、 TaC 、 ZrN 、 $(\text{W}, \text{Ti})\text{C}$ 、 $(\text{W}, \text{Ti}, \text{Ta})\text{C}$ 、 $(\text{W}, \text{Ti}, \text{Mo})\text{C}$ 、 $(\text{W}, \text{Ti}, \text{Nb})(\text{C}, \text{N})$ などを挙げることができる。これらの中でも、WとTiとを主成分する $(\text{W}, \text{Ti})\text{C}$ は、複合化合物相の板状化を促進し、かつ均一な板状結晶を形成して硬さと靱性を顕著に改善するので、焼結体中に $(\text{W}, \text{Ti})\text{C}$ が5体積%以上含有されると好ましい。これは、少量のTiが複合化合物相の中に取り込まれ、板状結晶の核発生を促進するためと推定される。

【0015】

本発明の硬質焼結体に含まれる鉄族元素は、その殆どがケイ素およびホウ素と反応して複合化合物相を形成しているが、焼結体組成によっては、W、Cr、Mo、Si、Bなどを30重量%以下固溶した金属結合相として残留する場合がある。しかし、硬さ、耐熱性、耐食性、耐酸化性などの低下を招くので、鉄族元素を主成分とする金属結合相は5体積%以下が好ましい。

20

【0016】

本発明の硬質焼結体は、従来の超硬合金と同様に、ケイ素、ホウ素の化合物を添加した粉末を混合、加圧成形、焼結することによって製造できる。

【0017】

本発明の硬質焼結体は、添加された周期律表6a族元素、ケイ素およびホウ素が超硬合金の金属結合相成分である鉄族元素と反応して複合化合物相を形成する作用をし、形成された板状結晶でなる複合化合物相が焼結体の硬さ、強度、靱性、耐熱性、耐食性、耐酸化性などを向上させる作用をしているものである。

30

【発明の効果】

【0018】

本発明の硬質焼結体は、金属結合相あるいはそのケイ化物あるいはホウ化物を含有した超硬合金に比べて、硬さ、強度、靱性、耐食性、耐酸化性に優れるという効果を有する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0019】

本発明の硬質焼結体の実施例における本発明品1の断面組織を図1に示す。切断面を1000#のダイヤモンド砥石で湿式研削加工し、粒径1 μm のダイヤモンドペーストでラップ加工し、村上氏試薬で腐食した後、光学顕微鏡で組織を観察したものである。図1の組織は、WCと $(\text{W}, \text{Ti})\text{C}$ とからなるマトリックス中に板状の複合化合物相が分散しているものである。

40

【実施例1】

【0020】

市販されている平均粒子径1.5 μm のWC、平均粒子径1.2 μm の $(\text{W}, \text{Ti})\text{C}$ （重量比でWC/TiC=70/30）、平均粒子径1.0 μm のTaC、平均粒子径1.2 μm のTiC、平均粒子径1.4 μm のNi、平均粒子径1.0 μm のCo、平均粒子径1.2 μm のFe、平均粒子径2.2 μm の Cr_3C_2 、平均粒子径1.0 μm のMo、平均粒子径0.5 μm のW、-325#のSi、平均粒子径0.3 μm のB（電解ボロン

50

、純度 92%) の各粉末を用いて、表 1 に示す配合組成に秤量し、ステンレス製ポットにアセトン溶媒と超硬合金製ボールと共に挿入し、72 時間の混合・粉碎を行った後、加熱・乾燥しながら 2 重量% のパラフィンワックスを添加して混合粉末を得た。

【0021】

これらの粉末を金型に充填し、196 MPa の圧力でもって 5.5 × 9.5 × 29 mm の圧粉成形体を作製し、アルミナとカーボン繊維からなるシート上に設置して真空焼結炉に挿入し、雰囲気圧力：20 Pa の真空中で表 1 に併記した温度でもって 1 時間加熱保持して、本発明品 1 ~ 11 および比較品 1 ~ 9 の焼結体を得た。

【0022】

【表 1】

試料 番号	配合組成 (重量%)	焼結 温度 (℃)
本 発 明 品	1 47.5WC-25.0(W,Ti)C-15.0Ni-3.0Cr ₃ C ₂ -6.0W-2.5Si-1.0B	1460
	2 51.0WC-25.0(W,Ti)C-15.0Ni-1.5Cr ₃ C ₂ -3.0W-3.5Si-1.0B	1500
	3 44.2WC-25.0(W,Ti)C-15.0Ni-4.5Cr ₃ C ₂ -9.0W-1.3Si-1.0B	1500
	4 44.5WC-25.0(W,Ti)C-15.0Ni-4.0Cr ₃ C ₂ -8.0W-3.0Si-0.5B	1500
	5 47.5WC-25.0(W,Ti)C-15.0Ni-3.0Cr ₃ C ₂ -6.0W-2.0Si-1.5B	1460
	6 67.5WC-5.0(W,Ti)C-15.0Ni-3.0Cr ₃ C ₂ -6.0W-2.5Si-1.0B	1420
	7 2.5WC-70.0(W,Ti)C-15.0Ni-3.0Cr ₃ C ₂ -6.0W-2.5Si-1.0B	1540
	8 52.0WC-35.0(W,Ti)C-7.0Ni-1.5Cr ₃ C ₂ -3.0W-1.0Si-0.5B	1540
	9 23.3WC-25.0(W,Ti)C-30.0Ni-6.0Cr ₃ C ₂ -9.0W-4.5Si-2.2B	1460
	10 37.5WC-25.0(W,Ti)C-10.0TaC-10.0Ni-5.0Co-3.0Cr ₃ C ₂ -6.0W-2.5Si-1.0B	1460
	11 52.5WC-25.0(W,Ti)C-10.0Ni-5.0Fe-2.0Cr ₃ C ₂ -2.0Mo-2.5Si-1.0B	1460
比 較 品	1 50.0WC-30.0(W,Ti)C-15.0Ni-4.0Si-1.0B	1500
	2 52.5WC-30.0(W,Ti)C-15.0Ni-2.5B	1460
	3 35.0WC-30.0(W,Ti)C-15.0Ni-6.0Cr ₃ C ₂ -12.0W-2.0Si	1500
	4 42.0WC-25.0(W,Ti)C-15.0Ni-3.0Cr ₃ C ₂ -12.0W-2.0Si-1.0B	1500
	5 52.0WC-30.0(W,Ti)C-15.0Ni-1.0Cr ₃ C ₂ -1.0W-0.5Si-0.5B	1460
	6 72.5WC-15.0Ni-3.0Cr ₃ C ₂ -6.0W-2.5Si-1.0B	1420
	7 73.5(W,Ti)C-5.0TiC-15.0Ni-3.0Cr ₃ C ₂ -2.5Si-1.0B	1540
	8 56.0WC-35.0(W,Ti)C-5.0Ni-1.0Cr ₃ C ₂ -2.0W-0.5Si-0.5B	1580
	9 15.0WC-15.0(W,Ti)C-40.0Ni-7.0Cr ₃ C ₂ -14.0W-6.0Si-3.0B	1420

【0023】

こうして得た各焼結体を # 230 のダイヤモンド砥石で湿式研削加工して 4.0 × 8.0 × 25.0 mm の試験片を作製し、JIS 法による抗折力を測定した。そして、試験片の 1 面を 1 μm のダイヤモンドペーストでラップ加工した試料について、ビッカース圧子を用いた荷重：196 N での硬さと破壊靱性値 (IM 法による K1c) を測定した。これらの結果を表 2 に示す。

【0024】

10

20

30

40

【表 2】

試料 番号		抗折力 (MPa)	硬さ (HV)	破壊 靱性値 (MPa・m ^{1/2})
本 発 明 品	1	2160	1690	7.2
	2	2040	1640	7.8
	3	2290	1740	6.6
	4	2220	1720	6.9
	5	2070	1700	7.1
	6	2900	1540	9.7
	7	1720	2010	4.5
	8	1460	1970	4.7
	9	2510	1350	14.5
	10	1920	1780	6.1
	11	2020	1670	7.9
比 較 品	1	1660	1440	6.6
	2	1150	1570	5.0
	3	1900	1590	4.7
	4	1290	1590	4.6
	5	2480	1310	8.3
	6	3010	1300	11.3
	7	1240	1880	4.2
	8	960	1410	3.1
	9	1980	1060	14.0

10

20

【0025】

次に、ラップ加工した試験片について、X線回折を行って主要な構成成分を同定した。そして、村上氏試薬（10重量%水酸化カリウム+10重量%フェリシアン化カリウム+残部水）で軽くエッチングした後、電界放射型分析電子顕微鏡を用いて組織写真を撮り、画像処理装置によって構成成分の含有量を求めた。その結果を表3に示す。尚、表中では複合化合物相をCCPと略記した。

【0026】

【表 3】

試料 番号		X線回折結果	組成(体積%)				
			CCP	WC	立方 晶化 合物	金属 結合 相	その他
本 発 明 品	1	CCP, WC, (W, Ti)C	36	36	28	0	0
	2	CCP, WC, (W, Ti)C	38	35	27	0	0
	3	CCP, WC, (W, Ti)C	33	37	29	1	0
	4	CCP, WC, (W, Ti)C	36	35	27	2	0
	5	CCP, WC, (W, Ti)C	36	36	28	0	0
	6	CCP, WC, (W, Ti)C	40	54	6	0	0
	7	CCP, (W, Ti)C, WC	31	5	64	0	0
	8	CCP, WC, (W, Ti)C	18	40	42	0	0
	9	CCP, WC, (W, Ti)C, Ni	55	18	23	4	0
	10	CCP, WC, (W, Ti, Ta)C	36	29	35	0	0
	11	CCP, WC, (W, Ti)C	38	35	27	0	0
比 較 品	1	WC, (W, Ti)C, NiWSi, Ni	0	32	31	17	20NiWSi
	2	WC, (W, Ti)C, NiW ₂ B ₂ , Ni	0	36	34	7	23NiW ₂ B ₂
	3	WC, (W, Ti)C, Ni, Cr ₇ C ₃	0	32	34	29	5Cr ₇ C ₃
	4	WC, (W, Ti)C, Ni, Ni ₂ W ₄ C	0	37	28	25	10Ni ₂ W ₄ C
	5	WC, (W, Ti)C, Ni	0	38	36	26	0
	6	WC, Ni	0	59	0	41	0
	7	(W, Ti)C, Ni	0	0	72	28	0
	8	WC, (W, Ti)C, CCP, Ni	8	44	43	5	0
	9	CCP, WC, (W, Ti)C, Ni	64	15	13	8	0

10

20

【0027】

また、組織写真の画像処理により、板状の複合化合物相の厚み、長さ、アスペクト比と他の構成成分の平均粒子径を求めた。その結果を表4に示す。

【0028】

【表 4】

試料 番号	CCP の組織				平均粒子径 (μm)			
		厚み (μm)	長さ (μm)	アス ペク ト比	WC	立方 晶化 合物	金属 結合 相	その他
本 発 明 品	1	0.5~2	2~5	4	1.6	2.1	-	-
	2	1~2	2~5	3	1.9	2.3	-	-
	3	0.5~2	2~5	3.5	1.7	2.5	1.1	-
	4	0.5~2	2~5	4	1.6	2.3	1.6	-
	5	0.3~1	2~10	4.5	1.4	2.0	-	-
	6	1~2	3~8	4	1.5	1.7	-	-
	7	0.5~2	2~5	4.5	2.1	2.7	-	-
	8	1~2	3~10	4	2.0	2.8	-	-
	9	1~2	2~5	3	1.7	2.2	1.5	-
	10	0.5~1	2~5	4.5	1.3	1.9	-	-
	11	1~2	2~4	2.5	1.5	2.0	-	-
比 較 品	1	-	-	-	2.1	2.3	1.1	3.1 (NiWSi)
	2	-	-	-	1.5	2.0	0.7	7.4 (NiW ₂ B ₂)
	3	-	-	-	1.4	2.5	1.3	2.3 (Cr ₇ C ₃)
	4	-	-	-	1.5	2.4	0.9	4.0 (Ni ₂ W ₄ C)
	5	-	-	-	1.8	2.0	0.7	-
	6	-	-	-	1.5	-	0.8	-
	7	-	-	-	-	3.5	1.1	-
	8	2~5	5~15	2	3.4	4.0	-	-
	9	1~2	2~5	2.5	1.6	1.7	1.4	-

10

20

30

【0029】

表 2 ~ 4 の結果から、比較品が従来の超硬成分である金属結合相あるいは複合ケイ化物、複合ホウ化物、複合炭化物を生じているのに対して、本発明品はいずれも板状結晶からなる複合化合物相（ケイホウ化物）を多量に含有している。そのため、ほぼ同一組成の焼結体で比較すると、強度、硬さ、靱性のいずれもが同等以上の値となっている。

【図面の簡単な説明】

【0030】

【図 1】本発明の硬質焼結体の一実施例の断面組織写真

【図 1】

