

(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
2014 年 12 月 31 日(31.12.2014)



(10) 国際公開番号

WO 2014/208447 A1

- (51) 国際特許分類:
C22C 29/04 (2006.01) B23B 27/14 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/066303
- (22) 国際出願日: 2014 年 6 月 19 日(19.06.2014)
- (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 2013-136834 2013 年 6 月 28 日(28.06.2013) JP
- (71) 出願人: 京セラ株式会社(KYOCERA CORPORATION) [JP/JP]; 〒6128501 京都府京都市伏見区竹田鳥羽殿町 6 番地 Kyoto (JP).
- (72) 発明者: 木下 秀吉(KINOSHITA, Hideyoshi); 〒6128501 京都府京都市伏見区竹田鳥羽殿町 6 番地 京セラ株式会社内 Kyoto (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, BN, 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, IR, IS, JP, KE, KG, 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, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, 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.

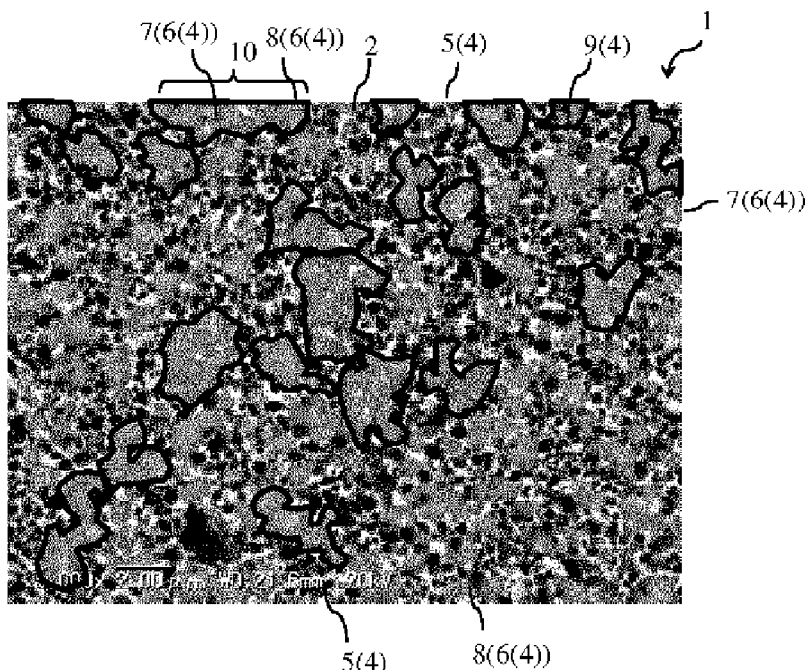
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロシニア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: CERMET, AND METHOD FOR MANUFACTURING SAME, AS WELL AS CUTTING TOOL

(54) 発明の名称: サーメットおよびその製造方法並びに切削工具



(57) Abstract: [Problem] To provide a cermet having high defect resistance and thermal shock resistance, and a method for manufacturing the same. [Solution] A cermet (1) containing a bonding phase (2) and a hard phase (4), the hard phase (4) containing a first hard phase (5) composed of TiCN having an average particle diameter of 0.05 to 1 μm , and a second hard phase (6) having an average particle diameter of 0.2 to 2 μm , which is larger than the average particle diameter of the first hard phase (5), and being composed of a composite carbonitride of Ti and at least one element from among group 4, 5, and 6 metals of the periodic table other than Ti, the cermet (1) having an aggregate part (10) composed of particles in which parts of the second hard phase (6) are linked together and which have an average particle diameter three or more times greater than that of the second hard phase (6), a 2a-th hard phase (7) being present in the parts of the second hard phase (6) which form the aggregate part (10), the 2a-th hard phase (7) having a maximum content ratio of W in the inner part that is 1.1 times greater in terms of mass ratio with respect to the average

content ratio of W in the external peripheral part, the aggregate part (1) being present in the structure in a ratio of 20 to 60 area%, and the carbon content ratio being 6.00 to 6.50 mass%.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2014/208447 A1



【課題】耐欠損性および耐熱衝撃性の高いサーメットおよびその製造方法を提供する。【解決手段】結合相 2 と硬質相 4 を含み、硬質相 4 は、平均粒径が $0.05 \sim 1 \mu\text{m}$ の TiCN からなる第 1 硬質相 4 と、平均粒径が $0.2 \sim 2 \mu\text{m}$ で第 1 硬質相 5 の平均粒径よりも大きく Ti と Ti 以外の周期表第 4、5 および 6 族金属のうちの 1 種以上との複合炭窒化物からなる第 2 硬質相 6 とを含んでおり、第 2 硬質相 6 同士が連結し、第 2 硬質相 6 の平均粒径に対して 3 倍以上の粒径からなる凝集部 10 を有し、凝集部 10 を形成する第 2 硬質相 6 には、内部における W の最大含有比率が外周部における W の平均含有比率に対する質量比で 1.1 倍より高い第 2 a 硬質相 7 が存在し、凝集部 10 が組織中に 20 ～ 60 面積%の比率で存在し、炭素含有比率が 6.00 ～ 6.50 質量%のサーメット 1 である。

明 細 書

発明の名称：サーメットおよびその製造方法並びに切削工具

技術分野

[0001] 本発明は切削工具や耐摩耗部材等に適するサーメットおよびその製造方法並びに切削工具に関する。

背景技術

[0002] 現在、切削工具や耐摩耗性部材、摺動部材等の耐摩耗性や摺動性、耐欠損性を必要とする部材の材料として、Tiを主成分とするサーメットが広く使われている。

[0003] 例えば、特許文献1では、主としてTi等の周期表第4族元素の炭窒化物等からなる粒径が1 μ m以下の芯部の外周部を、主として周期表5または6族元素の炭窒化物等からなる周辺部が取り囲んだ第1のB1型結晶と、前記芯部の粒径が1 μ mよりも大きい第2のB1型結晶と、芯部が存在しない第3のB1型結晶と、の3種類の硬質相が存在し、第1のB1型結晶および第3のB1型結晶とが凝集した凝集部が存在するサーメットが開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開平10-168537号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] しかしながら、上記特許文献1の組織は、切削工具の耐摩耗性および耐欠損性を高める効果があるものの、耐欠損性がまだ不十分であり、耐欠損性のさらなる向上が求められていた。そこで、本発明のサーメットは、上記問題を解決するためのものであり、その目的は、耐欠損性の高いサーメットおよびその製造方法並びに切削工具を提供することである。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明のサーメットは、C oおよびN iの少なくとも1種を主とする結合相と、周期表第4、5および6族金属のうちの1種以上の炭窒化物からなる硬質相とを含むサーメットであって、前記硬質相は、平均粒径が0.05～1 μ mのT i C Nからなる第1硬質相と、平均粒径が0.2～2 μ mで前記第1硬質相の平均粒径よりも大きくT iとT i以外の周期表第4、5および6族金属のうちの1種以上との複合炭窒化物からなる第2硬質相とを含んでおり、前記第2硬質相同士が連結し、前記第2硬質相の平均粒径に対して3倍以上の粒径からなる凝集部を有し、該凝集部を形成する前記第2硬質相には、内部におけるWの最大含有比率が外周部におけるWの平均含有比率に対する質量比で1.1倍より高い第2 a硬質相が存在し、前記凝集部は前記サーメットの組織中に20～60面積%の比率で存在し、前記サーメット中の炭素含有比率が6.00～6.50質量%である。

[0007] 本発明のサーメットの製造方法は、T i C N粉末と、T i C N以外の周期表4、5、6族金属の炭化物粉末、窒化物粉末、炭窒化物粉末の少なくとも1種と、C oおよびN iの少なくとも1種の粉末と、金属W粉末およびW C_{1-x} (0<x $\leq$ 1)粉末の少なくとも1種とを混合した混合粉末を成形した後、(a)室温から1200℃まで昇温し、(b)真空中にて1200℃から1330～1380℃の焼成温度T₁まで0.1～2℃/分の昇温速度aで昇温し、(c)真空中または30～2000Paの不活性ガス雰囲気中にて焼成温度T₁から1500～1600℃の焼成温度T₂まで4～15℃/分の昇温速度bで昇温し、(d)真空または30～2000Paの不活性ガス雰囲気中にて焼成温度T₂にて0.5～2時間保持した後、降温する条件にて焼成するものである。

[0008] 本発明の切削工具は、上記サーメットを基体とするものである。

発明の効果

[0009] 本発明のサーメットは、高い耐摩耗性を維持でき、かつ耐欠損性が向上する。

[0010] また、本発明のサーメットの製造方法は、上記高い耐摩耗性と耐欠損性の

サーメットを作製することができる。

[0011] さらに、本発明の切削工具は、上記サーメットを基体とするものであることから、長期間の切削を可能とするものである。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]本発明のサーメットの一例を示す断面についての走査型電子顕微鏡写真である。

[図2]本発明のサーメットの一例についての模式図である。

発明を実施するための形態

[0013] 本発明のサーメットの一例について、図1のサーメットの断面についての走査型電子顕微鏡（SEM）写真を基に説明する。

[0014] 本発明のサーメット1は、CおよびNの少なくとも1種を主とする結合相（図1の写真では白色）2と、周期表第4、5および6族金属のうちの1種以上の炭窒化物からなる硬質相4とを含み、硬質相4は、TiCNからなる第1硬質相5（図1の写真では黒色）と、TiとTi以外の周期表第4、5および6族金属のうちの1種以上との複合炭窒化物からなる第2硬質相6とを含有している。

[0015] 本実施態様では、第1硬質相5の平均粒径が0.05～1μmであり、第2硬質相6の平均粒径が0.2～2μmで第1硬質相5の平均粒径よりも大きい。さらに、第2硬質相6は、第2硬質相6の平均粒径に対して3倍以上の粒径からなる凝集部10を形成し、凝集部10はサーメット1の組織中に20～60面積%の比率で存在している。凝集部10を形成する第2硬質相6には、内部におけるWの最大含有比率が外周部におけるWの平均含有比率に対する質量比で1.1倍より高い（図1の写真では中心部が白色に近い灰色で外周部が灰色）第2a硬質相7が存在する。また、サーメット1中の炭素含有比率は6.00～6.50質量%からなる。

[0016] これによって、サーメット1の耐欠損性が向上する。すなわち、サーメット1は、サーメット1中の炭素含有比率が6.00～6.50質量%と従来に比べて低いので、硬度の高い炭化物の性質が発揮されにくくなり、サーメ

ット1の靱性は向上する。また、第1硬質相5が平均粒径 $0.05 \sim 1 \mu\text{m}$ で存在することにより、サーメット1の硬度が低下することを抑制できる。その結果、サーメットの耐摩耗性を低下させずに耐欠損性が向上する。また、第2a硬質相7は、TiとTi以外の周期表第4、5および6族金属のうちの1種以上との複合炭窒化物からなるとともに、内部におけるWの最大含有比率が外周部におけるWの含有比率に対して質量比で1.1倍よりも高く、靱性が高い。しかも、第2a硬質相7は所定の大きさ以上に大きい凝集部10中に存在し、凝集部10はサーメット1の組織中に20～60面積%の比率で存在する。これによって、凝集部10はクラックの進展を抑制する効果がある。ここで、本発明における硬質相4の内部とは、硬質相4の外周から最大径の0.1倍の厚みよりも内側の領域を指す。

[0017] すなわち、凝集部10は、特許文献1に示されるような、TiCNからなる黒色の芯部とTiとW等との複合炭窒化物からなる灰色の周辺部との有芯構造粒子のように、芯部と周辺部との界面が存在してこの界面をクラックが進展するものではなく、複数の硬質相4が連結しているので、クラックを偏向させる効果が高い。それゆえ、凝集部10は、単純な均一組織からなる硬質相に比べて、クラックが複雑に進展してクラックの進展エネルギーを弱める効果が高い。しかも、第2a硬質相7は靱性に優れるので、サーメットの耐欠損性をさらに高めることができる。なお、第2a硬質相7は凝集部10外に存在していてもよい。

[0018] 本実施態様では、サーメット1中の第1硬質相5が占める面積比率をSAとし、第2a硬質相7が占める面積比率をSBとしたとき、SAとSBとの比率(SB/SA)が1.0～2.5である。この範囲であれば、サーメット1の耐摩耗性を低下させることなく、耐欠損性を高めることができる。

[0019] なお、第2硬質相6は、TiとTi以外の周期表第4、5および6族金属のうちの1種以上との複合炭窒化物からなるが、内部におけるWの最大含有比率が外周部におけるWの平均含有比率に対する質量比で1.1倍より高い第2a硬質相7と、内部におけるWの最大含有比率が外周部におけるWの平

均含有比率に対する質量比で1.1倍以内の第2b硬質相8とが存在する。凝集部10中に、第2a硬質相7とともに第2b硬質相8が存在していてもよい。サーメット1中に存在する第2b硬質相8の面積比率(SC)は、サーメット1の組織全体に対して0~40面積%である。

[0020] また、硬質相4として、TiCNからなる芯部と、TiとTi以外の周期表第4、5および6族金属のうちの1種以上との複合炭窒化物からなる外周部とからなる第3硬質相9が存在していてもよい。凝集部10中に、第2a硬質相7とともに第3硬質相9が存在していてもよい。サーメット1中に存在する第3硬質相9の面積比率(SD)は、サーメット1の組織全体に対して0~30面積%である。

[0021] 硬質相4(第1硬質相5、第2a硬質相7、第2b硬質相8、第3硬質相9)の判定は、電子線マイクロアナライザ(EPM A)またはオージェ分析にて硬質相内のW元素の分布状態を確認することができる。具体的には、サーメット1の断面について、走査型電子顕微鏡(SEM)にてサーメット1の組織を観察し、観察領域についてEPM Aの面分析を行って、各位置における各金属の含有比率を確認する。そして、SEM写真とEPM A面分析結果とを照らし合わせて、硬質相4(第1硬質相5、第2硬質相6、第3硬質相)を特定する。第2硬質相6については、相内のWの濃度分布を確認して、第2硬質相6の外周から第2硬質相6の最大径の0.1倍の厚みの範囲を外周部として、外周部の5点についてのWの含有比率の平均値を算出する。第2硬質相6の外周部の内側である第2硬質相6の内部におけるWの含有比率を確認し、外周部の平均値に対して、W濃度が1.1倍以上の位置の有無を確認して、第2a硬質相7と第2b硬質相8とを判別する。第2硬質相6の粒径が小さくてEPM Aの分解能が不十分な場合には、オージェ分析にて金属元素のマッピングを行う。

[0022] 硬質相4(第1硬質相5、第2a硬質相7、第2b硬質相8、第3硬質相9)の平均粒径の測定は以下方法によって行う。まず、走査型電子顕微鏡観察にて6μm以上×6μm以上の任意領域を3箇所以上観察して写真を撮影

する。撮影された写真について各硬質相4を特定し、第1硬質相5および第2硬質相6の平均粒径を算出する。硬質相4を特定する際、くびれがあればくびれを境界として別の硬質相として輪郭を特定する。輪郭内に第1硬質相5が存在する場合には、次のように判定する。第1硬質相5の周囲が完全に第2硬質相6で囲まれていれば、第1硬質相5を輪郭の枠内に入れて、第3硬質相9として特定する。第1硬質相5の周囲が完全に第2硬質相6で囲まれておらず、第2硬質相の外周を外挿した位置に第1硬質相5が存在する場合には、第1硬質相5を輪郭の枠外に外すようにして輪郭を特定する。そして、各輪郭内の面積を求めて、3箇所以上の写真における各輪郭内の平均値を算出し、この平均面積を円に換算して各硬質相4の平均粒径を算出する。

[0023] また、凝集部10の特定は、以下の方法によって行う。まず、走査型電子顕微鏡観察にて $10\mu\text{m}$ 以上 $\times 10\mu\text{m}$ 以上の任意領域を3箇所以上観察して写真を撮影する。撮影された写真について、第2硬質相6同士が連結した領域を特定する。連結領域の特定において、第2硬質相6間にくびれがある部分については、次のように判例する。くびれの幅が平均粒径以上の場合には、同じ連結領域とみなす。くびれの幅が平均粒径未満の場合には、異なる連結領域とみなす。凝集部の中に、結合相2、第1硬質相5が取り込まれている場合もある。第1硬質相5の周囲が完全に第2硬質相で囲まれていれば、第2硬質相内に第1硬質相が取り込まれているとみなして輪郭の枠内に入れるように連結部を特定する。第1硬質相5の周囲が完全に第2硬質相6で囲まれておらず、第1硬質相5が外側にある場合、第1硬質相5は輪郭の外側に外すように連結部を特定する。特定された連結領域についてそれぞれの最長長さを特定する。そして、最長長さが第2硬質相6の平均粒子の3倍以上の長さである連結領域を凝集部10として特定する。すなわち、第2硬質相6の平均粒径に対して3倍未満の粒径からなる連結領域が存在する場合もあるが、これは、本発明の凝集部10には相当しない。3箇所以上の写真における凝集部10の面積比率の平均値を、凝集部10の面積比率とする。図1に凝集部10を特定した輪郭を記載している。

[0024] ここで、第1硬質相5の平均粒径が $0.05\mu\text{m}$ よりも小さいと、第1硬質相5が凝集してサーメット1中に分散状態が悪くなり、サーメット1の硬度が低下する傾向にある。また、第1硬質相5の平均粒径が $1\mu\text{m}$ よりも大きいと、サーメット1の硬度が低下する。第1硬質相5の平均粒径の望ましい範囲は、 $0.3\sim 0.7\mu\text{m}$ である。さらに、第2硬質相6の平均粒径が $0.2\mu\text{m}$ よりも小さいか、または第1硬質相5の平均粒径よりも小さいと、サーメット1の靱性が低下し、第2硬質相6の平均粒径が $2\mu\text{m}$ よりも大きいとサーメット1の硬度が低下する。さらに、上記凝集部10がサーメット1の組織中に $20\sim 60$ 面積%の比率で存在していないと、サーメット1の耐欠損性が低下する。凝集部10の面積比率の望ましい範囲は $30\sim 50$ 面積%である。なお、第2硬質相6は凝集部10外で存在する場合もある。

[0025] また、本実施態様では、サーメット1中の第1硬質相5の平均粒径を d_A 、第2a硬質相7の平均粒径を d_B としたとき、比率(d_B/d_A)が $3.0\sim 10$ である。これによって、サーメット1の耐摩耗性が向上するという効果がある。

[0026] また、サーメット1中の炭素含有比率が 6.00 質量%よりも少ないと、サーメット1の硬度が低下し、サーメット1中の炭素含有比率が 6.50 質量%よりも多いと、サーメット1の耐欠損性が低下する。

[0027] さらに、本実施態様によれば、X線回折測定を用いた $2\theta-\sin^2\psi$ 法によってサーメット1の表面における残留応力を測定した際、TiCNの残留応力が $-500\text{MPa}\sim -1200\text{MPa}$ 、複合炭窒化物の残留応力が $-1000\text{MPa}\sim -1500\text{MPa}$ 、結合相2の残留応力が $-400\text{MPa}\sim -800\text{MPa}$ である。ただし、マイナス表示は圧縮応力であることを示す。すなわち、サーメット1の表面においては、硬質相4であるTiCNと複合炭窒化物、および結合相とも圧縮応力が生じている。このようにサーメット1の表面に圧縮応力が生じることによって、サーメット1の表面に発生したクラックの進展をより抑制でき、サーメット1の耐欠損性を低減することができる。なお、TiCNの残留応力は、第1硬質相5、および第3硬質

相9の芯部のTiCNの残留応力の総和であり、複合炭窒化物の残留応力は、第2硬質相6、および第3硬質相9の周辺部の残留応力の総和である。TiCNに起因するX線回折ピークと複合炭窒化物に起因するX線回折ピークとは別のピークとして検出される。結合相2を構成するCoおよびNiは全率固溶体であるために、1本のピークとして検出され、含有比率の多いほうのピークにて特定する。

[0028] ここで、本実施態様では、サーメット1に含有される硬質相4をなすTiを主成分とする周期表4、5および6族金属の窒化物または炭窒化物の合計含有量は70～90質量%であり、特に、耐摩耗性の向上の点で80～90質量%である。一方、結合相2の含有量は10～30質量%であることによって、サーメット1の硬度および靱性のバランスに優れたものとなる。結合相の望ましい範囲は10～25質量%である。本実施態様において、サーメット1の金属元素の総量に対する各金属元素の比率は、Tiが40～70質量%、Wが10～30質量%、Nbが0～20質量%、Moが0～10質量%、Taが0～10質量%、Vが0～5質量%、Zrが0～5質量%、Coが5～20質量%、Niが3～15質量%の比率からなる。この組成範囲であれば、サーメット1は耐摩耗性および耐欠損性の高いものとなる。サーメット1の金属元素の総量に対する各金属元素の比率は、ICP分析で測定できる。

[0029] 上述した本発明のサーメットは、耐摩耗性および耐欠損性が高いことから、切削工具、掘削工具、耐摩耗部材として好適に使用でき、特に切削工具として好適に使用可能である。

(製造方法)

次に、上述した工具の製造方法について説明する。

[0030] まず、平均粒径0.1～1.2 μ m、特に0.3～0.9 μ mのTiCN粉末と、TiCN以外の周期表4、5、6族金属の炭化物粉末、窒化物粉末、炭窒化物粉末の少なくとも1種と、平均粒径0.2～5 μ mの所定量の金属Co粉末や金属Ni粉末と、平均粒径2～10 μ mの金属W粉末およびW

C_{1-x} ($0 < x \leq 1$) 粉末の少なくとも1種と、所望により炭素粉末を添加して混合し混合粉末を調整する。

[0031] 本実施態様においては、TiCN以外の周期表4、5、6族金属の炭化物粉末、窒化物粉末、炭窒化物粉末の少なくとも1種として、平均粒径0.1～3 μm のTiN粉末、WC粉末、NbC粉末、MoC、TaC粉末、VC粉末、ZrC粉末が適用可能である。

[0032] 混合粉末の調整は、上記秤量した原料粉末にバインダや溶媒等を添加して、ボールミル、振動ミル、ジェットミル、アトライタミル等の公知の混合方法で混合する。本実施態様ではアトライタミルを採用する。アトライタミルによる粉末混合によって、原料粉末は粉砕されて粒径が小さくなるが、金属W粉末および WC_{1-x} ($0 < x \leq 1$) 粉末の少なくとも1種、金属Co粉末および金属Ni粉末は、延性が高いので、粉砕によってかえって凝集してしまう傾向にある。そして、この混合粉末にプレス成形、押出成形、射出成形等の公知の成形方法によって所定形状に成形する。

[0033] 次に、本発明によれば、上記成形体を、真空または不活性ガス雰囲気中にて焼成する。本実施態様によれば、下記の条件にて焼成することにより、上述した所定組織のサーメットを作製することができる。具体的な焼成条件としては、(a) 室温から1200℃まで昇温し、(b) 真空中にて1200℃から1330～1380℃の焼成温度 T_1 まで0.1～2℃/分の昇温速度aで昇温し、(c) 真空中または30～2000Paの不活性ガス雰囲気中にて焼成温度 T_1 から1500～1600℃の焼成温度 T_2 まで4～15℃/分の昇温速度bで昇温し、(d) 真空または30～2000Paの不活性ガス雰囲気中にて焼成温度 T_2 にて0.5～2時間保持した後、降温する条件で焼成する。

[0034] 上記焼成時の昇温パターン、および所定量の不活性ガスを導入するタイミングを制御することによって、混合粉末中で凝集した金属W粉末および WC_{1-x} ($0 < x \leq 1$) 粉末の少なくとも1種は、他の4、5、6族元素が固溶しながら炭化および窒化されることによって、凝集部を形成する。また、Co

粉末やNi粉末は互いに固溶しながら溶解して、硬質相の周囲に回り込み、硬質相間を結合する。その結果、上述した組織のサーメット1を作製することができる。

[0035] すなわち、(b)工程における昇温速度が $0.1^{\circ}\text{C}/\text{分}$ より遅いと、焼成時間が長すぎて現実的ではなく、(b)工程における昇温速度が $2^{\circ}\text{C}/\text{分}$ より速いと、凝集した金属Co粉末および金属Ni粉末の焼結が十分に進まず、かつ金属W粉末の焼結性が劣るため、凝集部10が形成されにくい。また、(c)工程における昇温速度が $4^{\circ}\text{C}/\text{分}$ より遅いと、内部におけるWの最大含有比率が高い第2硬質相が形成されにくい。(c)工程における昇温速度が $15^{\circ}\text{C}/\text{分}$ より速いと、金属W粉末の焼結性が高くなりすぎて凝集部10が形成されにくい。焼成温度 T_2 が 1500°C 未満では、第2硬質相が形成されにくく、焼成温度 T_2 が 1600°C より高いと、凝集部10における焼結性が活性になって、凝集部10が1つの均一な硬質相になってしまう。

[0036] そして、所望により、サーメット1の表面に被覆層を成膜する。被覆層の成膜方法として、イオンプレーティング法やスパッタリング法等の物理蒸着(PVD)法が好適に適応可能である。

実施例

[0037] マイクロトラック法による測定にて平均粒径 $0.6\mu\text{m}$ のTiCN粉末、平均粒径 $1.1\mu\text{m}$ のWC粉末、平均粒径 $1.5\mu\text{m}$ のTiN粉末、平均粒径 $2\mu\text{m}$ のTaC粉末、平均粒径 $1.5\mu\text{m}$ のNbC粉末、平均粒径 $2.0\mu\text{m}$ のMoC粉末、平均粒径 $1.8\mu\text{m}$ のZrC粉末、平均粒径 $1.0\mu\text{m}$ のVC粉末、平均粒径 $6\mu\text{m}$ のW粉末、平均粒径 $6\mu\text{m}$ の $\text{WC}_{0.5}$ 粉末(W粉末および $\text{WC}_{0.5}$ 粉末を、表中、 $\text{W} \cdot \text{WC}_{1-x}$ と記載)、平均粒径 $2.4\mu\text{m}$ のNi粉末、および平均粒径 $1.9\mu\text{m}$ のCo粉末を表1に示す比率で調整した混合粉末を、ステンレス製ボールミルと超硬ボールを用いて、イソプロピルアルコール(IPA)にて湿式混合し、パラフィンを3質量%添加して、アトライタミルで混合した。その後、スプレードライで造粒した造粒粉を用いて、 200MPa でCNMG120408の切削工具(スローアウェイ

チップ) 形状にプレス成形した。

[0038] そして、(a) 室温から1200℃まで昇温し、(b) 真空中にて1200℃から1350℃まで表1に示す昇温速度a(表中、速度aと記載)で昇温し、(c) 1000PaのN₂ガス雰囲気中にて焼成温度1350℃から表1に示す焼成温度T₂まで表1に示す昇温速度b(表中、速度bと記載)で昇温し、(d) 1000PaのN₂ガス雰囲気中にて焼成温度T₂にて1時間保持した後、降温する焼成条件で焼成した。

[0039] [表1]

試料 No.	原料組成(質量%)											焼成条件			
	TiCN	WC	TiN	TaC	MoC	NbC	ZrC	VC	Ni	Co	W・WC _{1-x}		速度a (°C/ 分)	速度b (°C/ 分)	T ₂ (°C)
											種類	質量%			
1	37	5	10	2	2	10	1	0	10	15	W	8	1.5	5	1550
2	48	10	12	1	1	8	2	1	8	8	WC _{0.5}	1	0.7	10	1550
3	46	10	10	1	1	5	2	1	8	12	W	4	0.5	7	1550
4	43	7	11	0	0	11	0.5	1.5	10	10	W	6	0.7	8	1575
5	48	10	12	3	0	6	1	0	8	10	W	2	1.0	4	1525
6	48	10	3	1	0	11	0	2	10	10	W	5	0.3	15	1550
7	46	13	7	2	0	10	0	1	5	13	W WC _{0.5}	2 1	0.7	10	1575
8	43	13	11	0	0	11	0.5	1.5	10	10	-		1.0	10	1575
9	51.5	14	10	1	0	8	0.5	2	4	8	W	1	5.0	5	1550
10	43	13	10	1	1	9	1	1	8	10	W	3	1.0	2	1600
11	43	13	10	1	1	9	1	1	8	10	W	3	1.0	18	1550
12	43	13	10	1	1	9	1	1	8	10	W	3	5.0	8	1450
13	43	13	10	1	1	9	1	1	8	10	W	3	5.0	8	1650

[0040] 得られた切削工具について、走査型電子顕微鏡(SEM)観察を行い、5000倍の写真にて、サーメットの断面の任意5箇所について観察し、電子線マイクロアナライザ(EPMA)にて各硬質相のタイプを特定し、市販の画像解析ソフトを用いて8μm×8μmの領域で画像解析を行い、硬質相内の各金属濃度分布を確認して、第1硬質相、第2a硬質相、第2b硬質相、第3硬質相、および凝集部の存在の有無を確認した。そして、第1硬質相および第2硬質相の平均粒径(d_A、d_B)と視野内での面積比率(第1硬質相(S_A)、第2a硬質相(S_B)、第2b硬質相(S_C)、第3硬質相(S_D)および結合相)を測定し、比率(S_B/S_A)を算出した。また、炭素分析法を用い、炭素含有量が既知の超硬合金を標準試料として、サーメット

中の炭素量を測定した。結果は表2に示した。

[0041] また、ICP分析によって、サーメット中の金属含有比率を算出した。さらにX線回折測定を用いた $2\theta - \sin^2\psi$ 法によって、TiCN(422)の高角度側ピークから第1硬質相の残留応力、TiCN(422)の低角度側ピークから第2硬質相の残留応力、Co(311)ピークから結合相の残留応力を測定した。なお、表3の残留応力がマイナス表示は圧縮応力であることを示している。結果は表3に示した。

[0042] 次に、得られた切削工具を用いて以下の切削条件にて切削試験を行った。結果は表3に合わせて併記した。

(耐欠損性試験)

被削材：S45C

切削速度：100m/min

送り：0.1～0.5mm/rev (+0.05mm/rev 各送り10秒)

切込み：2.0mm

切削状態：乾式

評価方法：欠損するまでの切削時間(秒)

[0043] [表2]

試料 No.	サーメット											
	炭素 量(質 量%)	平均粒径(μm)			面積比率(面積%)						凝集部	
		d_A	d_B	d_B/d_A	SA	SB	SC	SD	結合相	SB/SA	平均 粒径 (μm)	面積 比率 (面積%)
1	6.10	0.34	1.35	3.97	27	30	20	7	16	1.11	4.10	45.00
2	6.50	0.40	1.20	3.00	25	26	35	3	11	1.04	4.00	25.00
3	6.20	0.38	1.35	3.55	38	27	17	3	15	0.71	4.20	30.00
4	6.15	0.35	1.10	3.14	33	34	16	3	14	1.03	3.60	40.00
5	6.30	0.25	1.23	4.92	35	37	11	4	13	1.06	3.90	30.00
6	6.25	0.38	1.42	3.74	20	35	26	5	14	1.75	4.60	35.00
7	6.45	0.40	1.35	3.38	27	37	20	7	9	1.37	4.20	30.00
8	6.70	0.45	1.20	2.67	25	15	40	5	15	0.60	—	—
9	6.45	0.28	1.23	4.39	26	31	30	5	8	1.19	—	—
10	6.25	0.37	—	—	30	25	25	6	14	—	(2.80) ¹⁾	(30.00) ¹⁾
11	6.30	0.35	1.25	3.57	40	—	35	11	14	—	—	—
12	6.50	0.30	—	—	55	—	25	7	13	—	—	—
13	6.20	0.37	—	—	13	—	70	4	13	—	—	—

1)第2b硬質相の凝集部

[0044] [表3]

試料 No.	サーメット金属含有比率(質量%)									残留応力(MPa)			切削 時間 (秒)
	Ti	W	Ta	Mo	Nb	Zr	V	Ni	Co	TiCN	複合 炭窒化物	結合相	
1	41.90	14.44	2.13	2.02	10.07	1.01	0	11.37	17.06	-830	-1145	-587	80
2	55.37	12.23	1.14	1.05	8.34	2.08	0.95	9.42	9.42	-472	-952	-321	68
3	50.99	15.54	1.09	1.03	5.14	2.05	0.94	9.29	13.93	-1190	-1420	-452	82
4	49.04	14.57	0	0	11.29	0.51	1.41	11.59	11.59	-935	-1287	-679	85
5	55.06	13.33	3.29	0	6.22	1.03	0	9.36	11.71	-643	-1022	-421	72
6	46.18	16.58	1.08	0	11.23	0	1.87	11.53	11.53	-775	-1253	-518	75
7	48.20	17.58	2.17	0	10.26	0	0.94	5.79	15.06	-668	-1085	-643	70
8	49.26	14.20	0	0	11.34	0.51	1.41	11.64	11.64	-322	-812	-269	55
9	57.11	16.74	1.11	0	8.39	0.52	1.92	4.74	9.47	-493	-978	-15	45
10	48.18	17.63	1.09	1.03	9.24	1.02	0.94	9.28	11.59	-427	-805	-363	41
11	48.18	17.63	1.09	1.03	9.24	1.02	0.94	9.28	11.59	-826	-670	-434	50
12	48.18	17.63	1.09	1.03	9.24	1.02	0.94	9.28	11.59	-255	-358	-100	51
13	48.18	17.63	1.09	1.03	9.24	1.02	0.94	9.28	11.59	-100	-1285	-50	38

[0045] 表1～3より、原料中に金属W粉末および WC_{1-x} ($0 < x \leq 1$) 粉末のいずれも添加しなかった試料No. 8では、サーメット中の炭素含有比率が6.50質量%よりも高くなり、かつ凝集部が形成されず、サーメットの耐欠損性が低下して、切削試験において早期に欠損した。また、昇温速度aが2℃/分よりも速い試料No. 9、昇温速度bが15℃/分よりも速い試料No. 11、焼成温度 T_2 が1500～1600℃から外れる試料No. 12、13では、凝集部が形成されず、サーメットの耐欠損性が低下して、切削試験において早期に欠損した。また、試料No. 12、13では、第2硬質相も形成されなかった。さらに、昇温速度bが4℃/分よりも遅い試料No. 10でも、第2硬質相が形成されず、第3硬質相のみの凝集部は形成されたものの、サーメットの耐欠損性は低くなった。

[0046] これに対し、本発明の組織を有するサーメットからなる切削工具である試料No. 1～7では、いずれも優れた耐欠損性を発揮し、欠損するまでの切削時間が長いものであった。

符号の説明

- [0047] 1 サーメット
 2 結合相
 4 硬質相

- 5 第1硬質相
- 6 第2硬質相
- 7 第2 a 硬質相
- 8 第2 b 硬質相
- 9 第3硬質相
- 10 凝集部

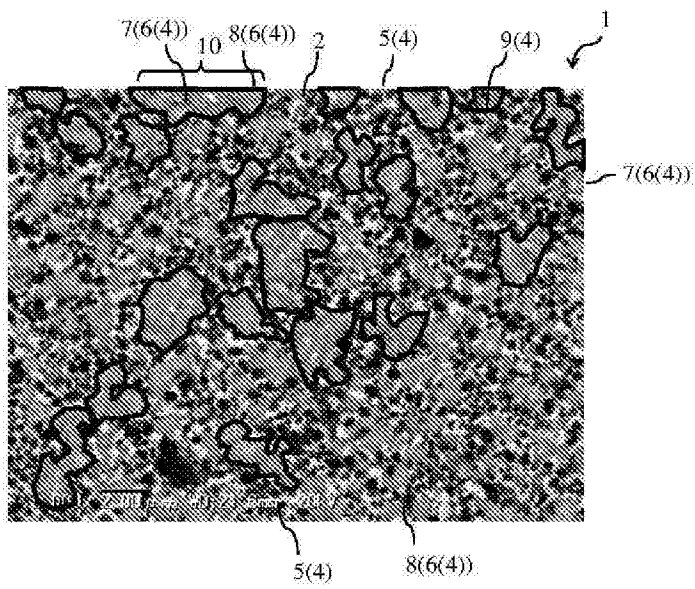
請求の範囲

- [請求項1] Co および Ni の少なくとも1種を主とする結合相と、周期表第4、5および6族金属のうちの1種以上の炭窒化物からなる硬質相とを含むサーメットであって、前記硬質相は、平均粒径が $0.05 \sim 1 \mu\text{m}$ の TiCN からなる第1硬質相と、平均粒径が $0.2 \sim 2 \mu\text{m}$ で前記第1硬質相の平均粒径よりも大きく Ti と Ti 以外の周期表第4、5および6族金属のうちの1種以上との複合炭窒化物からなる第2硬質相とを含んでおり、前記第2硬質相同士が連結し、前記第2硬質相の平均粒径に対して3倍以上の粒径からなる凝集部を有し、該凝集部を形成する前記第2硬質相には、内部における W の最大含有比率が外周部における W の平均含有比率に対する質量比で1.1倍より高い第2a硬質相が存在し、前記凝集部は前記サーメットの組織中に20～60面積%の比率で存在し、前記サーメット中の炭素含有比率が6.00～6.50質量%であるサーメット。
- [請求項2] 前記第2硬質相は、前記第2a硬質相と、内部における W の最大含有比率が、外周部における W の平均含有比率に対する質量比で1.1倍以内の第2b硬質相とを含む請求項1記載のサーメット。
- [請求項3] 前記硬質相は、さらに、 TiCN からなる芯部と Ti と Ti 以外の周期表第4、5および6族金属のうちの1種以上との複合炭窒化物からなる外周部とからなる第3硬質相が含む請求項1または2記載のサーメット。
- [請求項4] 前記 TiCN の残留応力が $-500 \text{ MPa} \sim -1200 \text{ MPa}$ 、前記複合炭窒化物の残留応力が $-1000 \text{ MPa} \sim -1500 \text{ MPa}$ 、前記結合相の残留応力が $-400 \text{ MPa} \sim -800 \text{ MPa}$ である請求項1乃至3のいずれかに記載のサーメット。
- [請求項5] TiCN 粉末と、 TiCN 以外の周期表4、5、6族金属の炭化物粉末、窒化物粉末、炭窒化物粉末の少なくとも1種と、 Co および Ni の少なくとも1種の粉末と、金属 W 粉末および WC_{1-x} ($0 < x \leq$

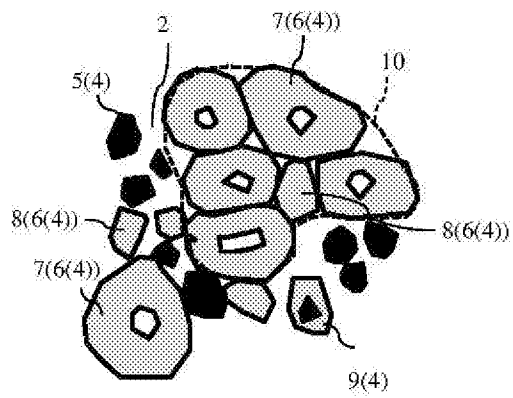
1) 粉末の少なくとも1種とを混合した混合粉末を成形した後、(a) 室温から1200℃まで昇温し、(b) 真空中にて1200℃から1330～1380℃の焼成温度 T_1 まで0.1～2℃/分の昇温速度 a で昇温し、(c) 真空中または30～2000Paの不活性ガス雰囲気中にて焼成温度 T_1 から1500～1600℃の焼成温度 T_2 まで4～15℃/分の昇温速度 b で昇温し、(d) 真空または30～2000Paの不活性ガス雰囲気中にて焼成温度 T_2 にて0.5～2時間保持した後、降温する条件にて焼成するサーメットの製造方法。

[請求項6] 請求項1乃至4のいずれかに記載のサーメットを基体とする切削工具。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/066303

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C22C29/04(2006.01) i, B23B27/14(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)

C22C29/04, B23B27/14

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	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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.
Y	JP 2012-041595 A (Sumitomo Electric Industries, Ltd.), 01 March 2012 (01.03.2012), claims (Family: none)	1-4, 6
Y	JP 2010-274346 A (Kyocera Corp.), 09 December 2010 (09.12.2010), claims (Family: none)	1-4, 6
A	JP 2013-078840 A (Kyocera Corp.), 02 May 2013 (02.05.2013), claims & JP 5188578 B & US 2011/0129312 A1 & EP 2316596 A1 & WO 2010/013735 A1 & CN 102105249 A	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
10 September, 2014 (10.09.14)

Date of mailing of the international search report
22 September, 2014 (22.09.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/066303

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2009/017053 A1 (Kyocera Corp.), 05 February 2009 (05.02.2009), claims (Family: none)	1-6
P,X	WO 2014/084389 A1 (Kyocera Corp.), 05 June 2014 (05.06.2014), claims; paragraphs [0060] to [0065] (Family: none)	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. C22C29/04(2006.01)i, B23B27/14(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. C22C29/04, B23B27/14

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 4 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 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
Y	JP 2012-041595 A (住友電気工業株式会社) 2012.03.01, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1 - 4, 6
Y	JP 2010-274346 A (京セラ株式会社) 2010.12.09, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1 - 4, 6
A	JP 2013-078840 A (京セラ株式会社) 2013.05.02, 特許請求の範囲 & JP 5188578 B & US 2011/0129312 A1	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

1 0 . 0 9 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

2 2 . 0 9 . 2 0 1 4

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)

米田 健志

4 X

8 9 2 4

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 7 7

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
	& EP 2316596 A1 & WO 2010/013735 A1 & CN 102105249 A	
A	WO 2009/017053 A1 (京セラ株式会社) 2009.02.05, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1 - 6
P, X	WO 2014/084389 A1 (京セラ株式会社) 2014.06.05, 特許請求の範囲、 第 0060~0065 段落 (ファミリーなし)	1 - 6