



PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類⁵ B22F 3/10, C22C 1/05	A1	(11) 国際公開番号 WO 91/04119 (43) 国際公開日 1991年4月4日 (04. 04. 1991)		
<table border="0"> <tr> <td style="vertical-align: top;"> (21) 国際出願番号 PCT/JP90/01171 (22) 国際出願日 1990年9月12日 (12. 09. 90) (30) 優先権データ 特願平1/238849 1989年9月14日 (14. 09. 89) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 住友電気工業株式会社 (SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP] 〒541 大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号 Osaka, (JP) (72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 北川信行 (KITAGAWA, Nobuyuki) [JP/JP] 野村俊雄 (NOMURA, Toshio) [JP/JP] 〒664 兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友電気工業株式会社 伊丹製作所内 Hyogo, (JP) (74) 代理人 弁理士 深見久郎, 外 (FUKAMI, Hisao et al.) 〒530 大阪府大阪市北区南森町2丁目1番29号 住友銀行南森町ビル Osaka, (JP) (81) 指定国 CA, CH (欧州特許), DE (欧州特許)*, FR (欧州特許), GB (欧州特許), IT (欧州特許), KR, SE (欧州特許), US. </td> <td style="vertical-align: bottom; text-align: right;"> 添付公開書類 国際調査報告書 </td> </tr> </table>			(21) 国際出願番号 PCT/JP90/01171 (22) 国際出願日 1990年9月12日 (12. 09. 90) (30) 優先権データ 特願平1/238849 1989年9月14日 (14. 09. 89) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 住友電気工業株式会社 (SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP] 〒541 大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号 Osaka, (JP) (72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 北川信行 (KITAGAWA, Nobuyuki) [JP/JP] 野村俊雄 (NOMURA, Toshio) [JP/JP] 〒664 兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友電気工業株式会社 伊丹製作所内 Hyogo, (JP) (74) 代理人 弁理士 深見久郎, 外 (FUKAMI, Hisao et al.) 〒530 大阪府大阪市北区南森町2丁目1番29号 住友銀行南森町ビル Osaka, (JP) (81) 指定国 CA, CH (欧州特許), DE (欧州特許)*, FR (欧州特許), GB (欧州特許), IT (欧州特許), KR, SE (欧州特許), US.	添付公開書類 国際調査報告書
(21) 国際出願番号 PCT/JP90/01171 (22) 国際出願日 1990年9月12日 (12. 09. 90) (30) 優先権データ 特願平1/238849 1989年9月14日 (14. 09. 89) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 住友電気工業株式会社 (SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP] 〒541 大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号 Osaka, (JP) (72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 北川信行 (KITAGAWA, Nobuyuki) [JP/JP] 野村俊雄 (NOMURA, Toshio) [JP/JP] 〒664 兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友電気工業株式会社 伊丹製作所内 Hyogo, (JP) (74) 代理人 弁理士 深見久郎, 外 (FUKAMI, Hisao et al.) 〒530 大阪府大阪市北区南森町2丁目1番29号 住友銀行南森町ビル Osaka, (JP) (81) 指定国 CA, CH (欧州特許), DE (欧州特許)*, FR (欧州特許), GB (欧州特許), IT (欧州特許), KR, SE (欧州特許), US.	添付公開書類 国際調査報告書			
(54) Title: METHOD OF PRODUCING CEMENTED CARBIDE OR CERMET ALLOY (54) 発明の名称 超硬合金又はサーメット合金の製造方法 (57) Abstract A method of producing cemented carbide or cermet alloy comprising mixing and kneading cemented carbide powder or cermet alloy powder with an organic binder, molding this mixed powder into a predetermined shape by injection molding, removing the organic binder from the resulting mold and sintering the mold to obtain a compact alloy. The removal of the organic binder is carried out in a first removing step in an inert gas atmosphere and subsequently in a second removing step in vacuum of 1 Torr or below. In the first removing step, the pressure of the atmosphere is kept at or above the atmospheric pressure so as to prevent the occurrence of defects in the mold. After continuous fine pores are formed inside the mold, the pressure of the atmosphere is kept near vacuum in order to promote the evaporation of the gas from the surface and the release of the gas generated inside the mold.				

* 追って通知があるまで、出願日が1990年10月3日より前の国際出願におけるDEの指定は、先のドイツ民主共和国の領域を除く、ドイツ連邦共和国の領域において有効である。

(57) 要約

超硬合金粉末またはサーメット合金粉末を有機バインダと混合・混練し、この混合粉末を射出成形法によって所定の形状に成形し、その後この成形体から有機バインダを除去して焼結することによって緻密な合金を得る、超硬合金またはサーメット合金の製造方法が開示される。有機バインダの除去を、第1除去工程としてまず不活性ガス雰囲気中で行い、引続いて第2除去工程として1 Torr以下の真空中で行う。第1除去工程では、雰囲気圧力を大気圧以上に保持することによって、成形体に欠陥が生じるのを防止する。成形体の内部に連続的な細孔が形成された後では、雰囲気圧力を真空に近い状態にすることによって、ガスの表面からの蒸発や、成形体内部に発生したガスの離脱を促進する。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願のハンプレット第1頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AT オーストリア	ES スペイン	MG マダガスカル
AU オーストラリア	FI フィンランド	ML マリ
BB バルバドス	FR フランス	MR モーリタニア
BE ベルギー	GA ガボン	MW マラウイ
BF ブルキナ・ファソ	GB イギリス	NL オランダ
BG ブルガリア	GR ギリシャ	NO ノルウェー
BJ ベナン	HU ハンガリー	PL ポーランド
BR ブラジル	IT イタリア	RO ルーマニア
CA カナダ	JP 日本	SD スーダン
CF 中央アフリカ共和国	KP 朝鮮民主主義人民共和国	SE スウェーデン
CG コンゴ	KR 大韓民国	SN セネガル
CH スイス	LI リヒテンシュタイン	SU ソビエト連邦
CM カメルーン	LK スリランカ	TD チャード
DE 西ドイツ	LU ルクセンブルグ	TG トーゴ
DK デンマーク	MC モナコ	US 米国

明 細 書

超硬合金またはサーメット合金の製造方法

技術分野

この発明は、超硬合金またはサーメット合金の製造方法
5 に関するものであり、特に、超硬合金粉末またはサーメッ
ト合金粉末を射出成形法によって所定の形状に成形した後
に有機バインダを除去して焼結する超硬合金またはサーメ
ット合金の製造方法に関するものである。

背景技術

10 超硬合金やサーメット合金は高融点材料である。そのた
め、超硬合金焼結体やサーメット合金焼結体を得る場合に
は、従来から、粉末原料をプレス成形またはCIP成形し
た後に焼結するという粉末冶金法が採用されている。しか
しながら、この方法では、製造可能な形状に制約が多い。
15 複雑な最終形状を得るためには、焼結後にダイヤモンド砥
石によって焼結体の研削を行なうことが必要になり、非常
なコスト高を招いていた。

プラスチックを射出成形法によって成形することが広く
知られている。特公昭62-33282号公報には、金属
20 粉末またはセラミックス粉末を有機バインダと混練し、これ
を射出成形によって複雑な形状の物品に成形する方法が開
示されている。

しかしながら、超硬合金やサーメット合金に粉末射出成
形技術を適用した場合には、次のような問題が生じる。す

なわち、超硬合金粉末やサーメット合金粉末は、その粒径が約 $1\ \mu\text{m}$ と微粉である。さらに、これらの合金はその比重が大きい。さらに、合金中の炭素濃度の許容量が小さい。このような超硬合金やサーメット合金の材質的性質のため、
5 脱バインダ処理中に変形や欠陥が生じやすい。しかも、有機バインダの分解による残留炭素の影響によって、良質な合金が得られない。このような問題を回避するためには、非常に長時間の脱バインダ処理を行なうことが必要となる。以上のような問題点が存在するため、超硬合金およびサー
10 メット合金に対する射出成形技術はいまだほとんど実用化されていない。

発明の開示

この発明の目的は、射出成形法によって効率よく超硬合金粉末またはサーメット合金粉末を成形し、その後の脱バ
15 インダ処理および焼結処理を経て高品質の超硬合金またはサーメット合金を得ることのできる方法を提供することである。

この発明の他の目的は、脱バインダ処理時に成形体の変形や欠陥を生じさせない方法を提供することである。

20 この発明のさらに他の目的は、脱バインダ処理を短時間で
行なうことのできる方法を提供することである。

この発明にとって前提となるべき超硬合金またはサーメット合金の製造方法は、超硬合金粉末またはサーメット合金粉末を有機バインダと混合・混練する工程と、この混合

粉末を射出成形法によって所定の形状に成形する工程と、その後この成形体から有機バインダを除去して焼結する工程とを備えている。このような方法において、この発明は、有機バインダの除去を、第1除去工程としてまず不活性ガス雰囲気中で行ない、引続いて第2除去工程として1 T o r r 以下の真空中で行なうことを特徴とする。

この発明の1つの局面では、有機バインダは、低温で除去可能なグループと高温で除去されるグループとに区分される複数種類のバインダを含む。有機バインダ中の各バインダの組成は、有機バインダのみの不活性ガス大気圧加熱減量テスト（T G）において低温除去グループが全体の30%減量したとき、高温除去グループの減量率が5%以内となる条件を満たすように選ばれている。好ましくは、低温除去グループに属するバインダの有機バインダ全体に占める割合は、30%以上90%以下とされる。

この発明の他の局面では、第1除去工程から第2除去工程へ移行する温度は、次のような条件を満たすように選ばれている。その条件とは、低温除去グループに属するバインダの除去された量が、有機バインダ全体に対して30%以上となり、かつ高温除去グループに属するバインダの残留割合が、有機バインダ全体に対して5%以上であるという条件である。低温除去グループの主成分となるバインダとしては、親水性の極性基を持つ融点80℃以下のワックス類が好ましい。

上述のような方法によって成形体中の有機バインダを除去した後に、引続いて焼結処理を施すようにしてもよい。あるいは、有機バインダを除去した後に、一度冷却し、その後に焼結するようにしてもよい。

- 5 射出成形体は、粉末とバインダとで構成されており、空隙はほとんどない。この状態で成形体を昇温すると、まずバインダの膨張によってバインダが流出し、次に表面からの蒸発によって脱バインダが進む。このような過程によって30%の脱バインダが進行すると、成形体の内部に表面
10 まで連通している細孔が形成される。成形体の内部に発生したガスは、この細孔を通して除去され、脱バインダがさらに進行する。しかしながら、脱バインダが30%未満の状態
15 で成形体内部にガスが発生するような場合には、成形体に割れや膨れが生じてしまう。このような成形体の割れや膨れを生じさせないためには、脱バインダが30%に到達するまでは、緩やかな昇温速度で成形体内部でのガスの発生を抑えなければならない。そのため、脱バインダ処理は長時間を必要とする。バインダとしては、可塑剤としてのワックス類と結合剤としての高分子樹脂類とが必要となる。
20 ワックス類は、低温で分解することなく蒸発するので、脱バインダを比較的容易に行なうことができる。一方、高分子樹脂類は、分解によって多量のガスを発生するので、脱バインダの初期において成形体に欠陥を生じさせやすい。

本願発明者は、上述のような点に着目し、本発明を成す

に至ったものである。具体的には、ワックス類が全体の30%以上除去される温度に到達しても、分解を開始しない高分子樹脂を選択し、この高分子樹脂とワックス類とを混合する。脱バインダ処理の初期状態においては、ワックス類のみの蒸発によって30%以上の脱バインダを進行させ、成形体内部に連続した細孔を形成する。細孔が形成された後に、高分子樹脂の分解が開始されるようにする。

低温除去グループの主成分ワックスとして、ヘキストワックス、カルナウバワックス、モンタンワックス、オゾケライトワックス、オウリキュリワックス、キャンドリラワックス、ビーワックス、マイクロクリスタリンワックス等が挙げられる。高温除去グループのバインダとしては、低密度ポリエチレン、低分子量ポリエチレン、エチレン酢酸ビニル、ポリプロピレン、アクリル樹脂等が挙げられる。

脱バインダ処理の初期状態では、雰囲気圧力を大気圧以上に保持することによって、成形体に欠陥が生じるのを防止する。成形体内部に連続的な細孔が形成された後では、雰囲気圧力を減圧状態にし、あるいは真真空に近い状態にすることによって、ガスの表面からの蒸発や、成形体内部に発生したガスの離脱を促進する。

射出成形体の強度に注目してみる。結合剤である高分子樹脂が除去されてしまうと、極度に粉末粒子間の結合力が低下し、比重の大きい超硬合金等は崩壊してしまう。これを防ぐためには、合金を形成する粉末同士を結合させて強

度を得ることが必要である。しかしながら、合金粉末の表面は薄い酸化膜で覆われているので、拡散による結合が生じにくい。本願発明者は、結合剤の除去を真空状態で実施すれば、合金粉末の表面が周囲の炭素によって還元され、
5 その結果粉末間の結合力が生じることを見出した。こうして、本願発明では、真空状態での脱バインダを促進することによって、粉末粒子同士を結合させる。粉末粒子同士が結合していれば、脱バインダが終了するまで成形体は崩壊することがない。本願発明の好ましい実施例では、脱バインダ処理を第1除去工程および第2除去工程の2段階で行なっている。第1除去工程は大気圧雰囲気下で行なわれ、
10 第2除去工程は真空雰囲気下で行なわれる。第1除去工程から第2除去工程へ移行する際には、結合剤が少なくとも5%は残留している必要がある。もしも結合剤の残留量が5%以下であれば、粉末粒子同士の結合力が生じる前に成形体は崩壊してしまう。
15

次に、脱バインダ処理の雰囲気について述べる。第1除去工程は、 N_2 や Ar のような不活性ガス雰囲気中で行なうのが望ましい。脱バインダ処理を空気等の酸化雰囲気中
20 で行なうと、脱バインダの進行途中で Co 、 Ni 等の表面酸化が進行してしまう。このような表面酸化層が存在していると、第2除去工程において還元による結合力が低下してしまう。また、脱バインダが進行して周囲雰囲気に露出している部分のみの酸化が進行するため、合金内の炭素濃

度が不均一となり、焼結時の液相出現温度が不均一となり、寸法精度を大きく低下させてしまう。第2除去工程を真空中ではなく H_2 雰囲気中で行なうことによって合金粉末表面の酸化膜の還元を図ることが考えられる。しかし、 H_2 5 雰囲気中で脱バインダ処理を行なえば、超硬合金またはサーメット合金の硬質相形成成分である炭化物の C と水素とが反応し、 CH_4 を生成させる反応も同時に生じる。そのため、合金の炭素量を低下させてしまうことになる。

次にワックスの種類について述べる。超硬合金粉末やサーメット合金粉末の表面は親水性である。一方、n-パラフィン等のワックスは疎水性である。そのため、n-パラフィン等のワックスと超硬合金粉末またはサーメット合金粉末との濡れ性は悪い。そのため、射出成形に必要な粘度を得るためには、より多くのワックスを用いることが必要
10 になってくる。本願発明者は、種々のワックスを検討した結果、親水性の極性基を持つある種の天然ワックスを使えば、バインダの量を低減できることを見出した。また、射出成形時に金型から成形体を取り出す際、ワックスは脆いので成形体が壊れ易い。このような破壊を防止するためには、
15 少なくとも融点が $80^\circ C$ 以下のワックスを使用することが望ましい。親水性の極性基を持つ融点 $80^\circ C$ 以下のワックスであれば、合成のものであっても天然のものであってもその効果に変わりはない。なお、滑剤としてステアリン酸等を用いる場合があるが、そのような微量添加剤を使用し
20

ても本発明の効果に変わりはない。

発明を実施するための最良の形態

実施例 1

粒径 $2 \sim 4 \mu\text{m}$ の WC 粉末 80%、粒径 $1 \sim 2 \mu\text{m}$ の T
5 i C 粉末 10%、粒径 $2 \sim 4 \mu\text{m}$ の Co 粉末 10% を湿式
ボールミルにて 3 時間混合し、乾燥した。この混合粉末 1
00% に対してビーワックス 6.0%、低分子量ポリエチ
レン 1.0% を添加し、 120°C でそれらを 30 分間混練
した。次に、この原料混合体を冷却固化した後に粉碎し、
10 粒径 $0.5 \sim 2.0 \text{ mm}$ の原料粒を作製した。次に、スロ
ーアウェイチップの形状をした金型 ($20 \times 20 \times 6 \text{ mm}$)
にて射出成形を行なって成形体を作製した。成形体を炉内
に配置し、炉内を Ar 雰囲気で 1 気圧に保った。Ar の流
量を 3 l/分 の条件で 425°C まで 8°C/時間 の昇温速度
15 で炉内を昇温し、脱バインダ処理を行なった。次に、真空
ポンプで炉内を 0.5 Torr 以下に保った状態で昇温速
度 50°C/時間 で 700°C まで炉内を昇温し、1 時間その
温度に保持した後に冷却した。こうして、脱バインダ処理
を終了した。次に、炉内を 0.05 Torr の真空にして
20 1400°C まで 200°C/時間 で昇温し、その温度で 1 時
間保持した後に冷却した。こうして得られた焼結体には、
何の欠陥もなく合金の特性としても良好であった。なおこ
の実施例で用いたバインダの加熱減量テストを実施したと
ころ、 N_2 の 1 気圧の条件下にて 425°C までにビーワッ

クスは95%減量した。また、425℃で低分子量ポリエチレンの減量は13%であった。

実施例 2

5 粒径0.5~2 μ mのWC粉末90%、粒径2~4 μ mのCo粉末10%を湿式ボールミルにて20時間混合し、乾燥した。この混合粉末100%に対しカルナウバワックス5.5%、低分子量ポリプロピレン1.0%を添加し、140℃で30分間混練した。次に、この原料混合体を冷却固化した後に粉碎し、粒径約0.5~2.0mmの原料粒を作製した。次に、スローアウェイチップの形状をした金型(20×20×6mm)にて射出成形を行なった。この成形体を炉内に配置した。炉内は、Ar雰囲気下で1気圧であり、流量3 $\text{L}/\text{分}$ の条件下で430℃まで10℃/時間の昇温速度で昇温して初期の脱バインダ処理を行なった。次に、真空ポンプで炉内を0.2 Torr以下に保った状態で昇温速度50℃/時間で700℃まで昇温し、その温度で1時間保持した。こうして、脱バインダ処理を終了した。その後、炉内を0.05 Torrの真空にて1350℃まで200℃/時間で昇温し、その温度で1時間保持した後に冷却した。こうして得られた焼結体には何の欠陥もなく、合金の特性としても良好であった。なお、この実施例で用いたバインダに対して加熱減量テストを実施したところ、N₂、1気圧の条件にて430℃までにカルナウバワックスは92%減量した。また、430℃で低分子

10

15

20

量ポリプロピレンの減量は8%であった。

実施例 3

粒径0.1~1 μm のWC粉末88%、粒径2~4 μm のCo粉末6%、粒径2~4 μm のNi粉末6%を湿式ボールミルにて25時間混合し、乾燥した。この混合粉末100%に対しビーワックス0.5%、n-パラフィン4.5%、ステアリン酸0.2%、エチレン酢酸ビニル0.5%、低分子量ポリエチレン1.0%を添加し、120℃で30分間混練した。次に、この原料混合体を冷却固化した後に粉碎し、粒径約0.5~2.0 mmの原料粒を作製した。次に、スローアウェイチップの形状をした金型(20×20×6 mm)にて射出成形を行なった。この成形体を炉内に配置した。炉内をN₂雰囲気ですべて1気圧にし、流量2 l/分の条件下で380℃まで13℃/時間の昇温速度で昇温し、初期の脱バインダ処理を行なった。次に、真空ポンプで炉内を0.5 Torr以下に保った状態で昇温速度50℃/時間で700℃まで昇温し、その温度で1時間保持した後に冷却した。こうして、脱バインダ処理を終了した。次に、炉内を0.05 Torrの真空にして1350℃まで200℃/時間で昇温し、その温度で1時間保持した後に冷却した。こうして得られた焼結体には、何の欠陥もなく、合金の特性としても良好であった。なお、この実施例で用いたバインダに対して加熱減量テストを実施したところ、N₂、1気圧の条件にて380℃までにビーワッ

クスは60%、n-パラフィンは100%減量した。また、380℃で低分子量ポリエチレンの減量は7.0%、エチレン酢酸ビニルの減量は10%であった。

実施例 4

- 5 粒径1~2 μ mのWC粉末88%、Co粉末12%を湿式ボールミルにて15時間混合し、乾燥した。この混合粉末100%に対しモンタンワックス5.5%、低密度ポリエチレン0.8%を添加し、120℃で3時間混練した。
- 次に、この原料混合体を冷却固化した後に粉碎して粒径約
- 10 0.5~2.0mmの原料粒を作製した。次にスローアウェイチップの形状をした金型(20×20×6mm)にて射出成形を行なった。この成形体を、炉内に配置した。炉内はAr雰囲気、1気圧にし、流量3ℓ/分の条件で350℃まで10℃/時間の昇温速度で昇温し、初期の脱バイ
- 15 ンダ処理を行なった。次に、真空ポンプで炉内を0.5 Torr以下に保った状態で昇温速度50℃/時間で650℃まで昇温しその温度で1時間保持した後に冷却し脱バイ
- ンダ処理を終了した。次に、炉内を0.05 Torrの真空にして1400℃まで200℃/時間で昇温し1時間保
- 20 持した後に冷却した。こうして得られた焼結体には、何の欠陥もなく合金の特性としても良好であった。この実施例で用いたバインダに対して加熱減量テストを実施したところ、N₂、1気圧の条件にて350℃までにモンタンワックスの減量は93%、350℃で低密度ポリエチレンの減

量は測定上 0 % であった。

実施例 5

粒径 0.5 ~ 1 μ m のサーメット粉末 (TiCN 50 %、
TaC 10 %、Mo₂C 12 %、WC 13 %、Ni 5 %、
5 Co 10 %) を湿式ボールミルにて 10 時間混合し、乾燥
した。この混合粉末 100 % に対しモンタンワックス 7.
8 %、n-パラフィン 2.7 %、低密度ポリエチレン 2.
7 %、ステアリン酸 0.3 % を添加し、120 °C で 3 時間
混練した。次に、この原料混合体を冷却固化した後に粉碎
10 し、粒径約 0.5 ~ 2.0 mm の原料粒を作製した。次に、
直径 10 mm のボールエンドミル形状の金型へ射出成形を
行ない、成形体を得た。この成形体を炉内に配置した。炉
内は Ar 雰囲気、1 気圧とし、流量 3 l / 分の条件下で 3
50 °C まで 10 °C / 時間の昇温速度で昇温し、初期の脱バ
15 イнда処理を行なった。次に、真空ポンプで炉内を 0.5
Torr 以下に保った状態で昇温速度 50 °C / 時間で 65
0 °C まで昇温し、その温度で 1 時間保持した後に冷却して
脱バイнда処理を終了した。次に、炉内を 0.05 Torr
の真空にして 1400 °C まで 200 °C / 時間で昇温し 1
20 時間保持した後に冷却し、その後 1350 °C で HIP 処理
を行なった。こうして得られた焼結体には、何の欠陥もな
く、合金の特性としても良好であった。この実施例で用い
たバイндаに対して加熱減量テストを実施したところ、N
2、1 気圧の条件にて 350 °C までにモンタンワックスの

減量は 93% であり、n-パラフィンの減量は 100%、
また、350℃で低密度ポリプロピレンの減量は測定上 0
%であった。

実施例 6

- 5 実施例 1 と同じ条件で複数個の原料粒成形体を作製した。
これらの成形体に対し、脱バインダ処理の第 1 除去工程に
おける昇温速度および第 2 除去工程への移行温度を変化さ
せて、脱バインダ後の状態を調べた。その結果を、第 2 表
に示す。また、ビーワックスおよび低分子量ポリエチレン
10 (PE) の加熱減量テストの結果を第 1 表に示す。第 1 表
および第 2 表の結果から明らかなように、本発明方法によ
れば、脱バインダ後の状態が良好であり、脱バインダ時間
の短縮化が図れる。

(以下余白)

第1表

加熱減量率 (N₂ 1 atm, 10℃/分昇温)

T	250℃	300℃	350℃	375℃	400℃	425℃	450℃	475℃
ビーワックス (x T)	0.03	0.12	0.32	0.50	0.74	0.95	0.99	1.00
低分子量PE (y T)	0.01	0.03	0.05	0.07	0.09	0.13	0.30	0.85

第2表

第2除去工程への移行温度テスト結果

テスト No.	第2除去工程への 移行温度 (T)	第1除去工程 昇温速度	ビーワックス減量率 $a \times x T$	PE残量率 $b \times (1 - y T)$	脱バインダ後の 状態
1	300	8℃/時間	0.10	0.14	破裂状態
2	"	4	"	"	キレツ、フクレ多い
3	350	8	0.27	0.14	キレツ5本
4	"	4	"	"	良好
⑤	375	8	0.43	0.13	"
⑥	400	8	0.64	0.13	"
⑦	425	8	0.81	0.12	"
⑧	450	8	0.85	0.10	"
9	475	8	0.86	0.02	崩壊

○印：本発明方法

 $a = 0.86$ $b = 0.14$

実施例 7

実施例 1 と同様の合金粉末を用い、バインダ組成として
 ビーワックスと低分子量ポリエチレン (P E) との割合を
 変化させたサンプル 8 種類を作製し (テスト N o. 1 0 ~
 5 1 7)、脱バインダテストを実施した。その結果を、第 3
 表に示す。第 1 除去工程から第 2 除去工程への移行温度は、
 4 5 0 °C とした。第 3 表の結果から明らかなように、本発
 明の組成が良好であることが認められる。

第 3 表
 テスト条件と結果

テ ス ト N o.	バインダ組成 ビーワックス/ 低分子量PE	第 1 除去工程 昇温速度	ビーワックス減量率 $a \times x_{450}$	PE残量率 $b \times (1 - y_{450})$	$b \times y T$ ($a \times x T = 0.3$)	脱バインダ後の 状態
10	6.5 / 0.5	10°C/時間	0.92	0.05	0.005	一部変形
⑪	6.0 / 1.0	"	0.85	0.10	0.008	良 好
⑫	5.0 / 2.0	"	0.71	0.20	0.018	"
⑬	4.0 / 3.0	"	0.57	0.30	0.032	"
⑭	3.0 / 4.0	"	0.42	0.40	0.045	"
⑮	"	4	"	"	"	"
16	2.0 / 5.0	10	0.28	0.50	$a \times x T = 0.3$ に至らず	キレツ多い
17	"	4	"	"	"	キレツ 2 本

(注)

○印：本発明方法

バインダ組成は合金粉末 1 0 0 % に対する割合

実施例 8

実施例 3 と同様の合金粉末を用い、バインダの種類と組成とを変化させて脱バインダテストを実施した。その結果を第 4 表に示す。なお、脱バインダ条件は実施例 3 と同じであった。テスト No. 18 ～ 20 は、良好な射出と脱バインダとが可能であった。しかし、n-パラフィンを用いたテスト No. 21 は、n-パラフィンの量を増加しなければ良好な射出ができなかった。また、テスト No. 22 は、脱バインダ処理において変形を生じた。ビーワックスと n-パラフィンとを 1 / 1 で混合したテスト No. 23 は、若干のバインダ量の追加を要したが、脱バインダ時の変形は見られなかった。

第 4 表
ワックスの種類と結果

テスト No	ワックスの種類	バインダ組成 ワックス/ 低分子量PE	射 出	脱バインダ 状態
⑮	カナバックス	5.0 / 1.5	可	良好
⑯	ビーワックス	"	"	"
⑰	モンタンワックス	"	"	"
21	n-パラフィン	"	不可	—
22	"	7.0 / 1.5	可	変形
⑳	ビーワックス + n-パラフィン	3+3 / 1.5	可	良好

(注)

○印：本発明方法

バインダ組成は合金粉末 100% に対する割合

実施例 9

第2表のテストNo. 5と同様の製造方法において、第1除去工程および第2除去工程の雰囲気、第5表のテストNo. 24～30に示すごとく変化させた。第5表の結果から明らかなように、本発明の雰囲気が有効であることが認められる。テストNo. 26および29の試料は、脱バインダ時に崩壊したので、焼結工程までは進めなかった。その他の試料は焼結工程まで進むことができた。

第5表

テスト No	第1除去工程～350℃			第2除去工程350～700℃			結果（焼結体）
	ガス	流 量	圧 力	雰囲気	流 量	圧 力	
⑤	A r	3 l/分	大気圧	真空		0.5 Torr	良好
②④	A r	0.1 l/分	大気圧	真空		0.5 Torr	良好
②⑤	N ₂	3 l/分	大気圧	真空		0.5 Torr	良好
26	N ₂	3 l/分	大気圧	N ₂	3 l/分	大気圧	崩壊（脱バインダ時
②⑦	N ₂	3 l/分	600 Torr	真空		0.5 Torr	良好
28	空気	3 l/分	大気圧	真空		0.5 Torr	変形、割れ
29	A r	3 l/分	大気圧	A r		5 Torr	崩壊
30	N ₂	3 l/分	大気圧	H ₂	3 l/分	大気圧	低炭素異常相 発生

○印：本発明方法

産業上の利用可能性

- この発明は、超硬合金粉末またはサーメット合金粉末を射出成形法によって所定の形状に成形した後に有機バインダを除去して焼結する超硬合金またはサーメット合金の製造方法に有効に利用される。
- 5

請求の範囲

1. 超硬合金粉末またはサーメット合金粉末を有機バイ
ンダと混合・混練し、この混合粉末を射出成形法によって
所定の形状に成形し、その後この成形体から有機バイ
ンダを除去して焼結することによって緻密な合金を得る、超硬
合金またはサーメット合金の製造方法において、

前記有機バインダの除去を、第1除去工程としてまず不
活性ガス雰囲気中に行ない、引続いて第2除去工程として
1 Torr 以下の真空中で行なうことを特徴とする、超硬
合金またはサーメット合金の製造方法。

2. 前記有機バインダは、低温で除去可能なグループと
高温で除去されるグループとに区分される複数種類のバイ
ンダを含み、

i 種類のバインダを含む低温除去グループの各バインダ
の有機バインダ全体に占める割合を $a_1, a_2, \dots, a_i$
とし、j 種類のバインダを含む高温除去グループの各バイ
ンダの有機バインダ全体に占める割合を $b_1, b_2, \dots,$
 b_j とし ($\sum a_i + \sum b_j = 1$)、低温除去グループに属
する各バインダ単体の不活性ガス大気圧加熱減量テスト

(TG) においてある温度 T における減量率を $x_{T_1}, x_{T_2}, \dots, x_{T_i}$ とし、高温除去グループに属する各バイ
ンダ単体の不活性ガス大気圧加熱減量テストにおいてある
温度 T における減量率を $y_{T_1}, y_{T_2}, \dots, y_{T_j}$ とす
るとき、前記有機バインダ中の各バインダの組成は、

$$\Sigma (a_i \times x T_i) = 0.3 \text{ となる温度 } T \text{ において}$$

$$\Sigma (b_j \times y T_j) \leq 0.05$$

$$\Sigma b_j \geq 0.1$$

5 という条件を満たすように選ばれている、請求項 1 に記載
の超硬合金またはサーメット合金の製造方法。

3. 前記第 1 除去工程から前記第 2 除去工程へ移行する
温度 T は、

$$\Sigma a_i \times x T_i > 0.3$$

$$\Sigma b_j \times (1 - y T_j) > 0.05$$

10 という条件を満たすように選ばれている、請求項 2 に記載
の超硬合金またはサーメット合金の製造方法。

4. 前記低温除去グループは、親水性の極性基を持つ融
点 80°C 以下のワックス類を含む、請求項 2 に記載の超硬
合金またはサーメット合金の製造方法。

15 5. 前記低温除去グループは、親水性の極性基をもつ融
点 80°C 以下のワックス類を含む、請求項 3 に記載の超硬
合金またはサーメット合金の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/JP90/01171

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (if several classification symbols apply, indicate all) ⁶		
According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC		
Int. Cl ⁵ B22F3/10, C22C1/05		
II. FIELDS SEARCHED		
Minimum Documentation Searched ⁷		
Classification System	Classification Symbols	
IPC	B22F3/10, C22C1/05	
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched ⁸		
Jitsuyo Shinan Koho	1926 - 1990	
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971 - 1990	
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT ⁹		
Category [*]	Citation of Document, ¹¹ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹²	Relevant to Claim No. ¹³
P	JP, A, 2-11703 (Mitsubishi Seiko K.K.), 16 January 1990 (16. 01. 90), (Family: none)	1 - 5
P	JP, A, 2-70004 (Mitsubishi Metal Corp.), 8 March 1990 (08. 03. 90), (Family: none)	1 - 5
A	JP, A, 51-126308 (Shinroku Saito), 4 November 1976 (04. 11. 76), (Family: none)	1 - 5
A	JP, A, 57-16104 (Witec Cayman Patent, Ltd.), 27 January 1982 (27. 01. 82) & EP, A1, 32404 & US, A, 4305756 & CA, A1, 1177291	1 - 5
A	JP, B1, 41-21321 (Barzels Patent und Richantts Anschutalt), 13 December 1966 (13. 12. 66), (Family: none)	1 - 5
[*] Special categories of cited documents: ¹⁰ "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document 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 "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 "G" document member of the same patent family		
IV. CERTIFICATION		
Date of the Actual Completion of the International Search	Date of Mailing of this International Search Report	
November 27, 1990 (27. 11. 90)	December 10, 1990 (10. 12. 90)	
International Searching Authority	Signature of Authorized Officer	
Japanese Patent Office		

国 際 調 査 報 告

国際出願番号PCT/JP 90/ 01171

I. 発明の属する分野の分類		
国際特許分類 (IPC) Int. Cl. B 2 2 F 3 / 1 0, C 2 2 C 1 / 0 5		
II. 国際調査を行った分野		
調 査 を 行 っ た 最 小 限 資 料		
分 類 体 系	分 類 記 号	
IPC	B 2 2 F 3 / 1 0, C 2 2 C 1 / 0 5	
最小限資料以外の資料で調査を行ったもの		
日本国実用新案公報 1926-1990年 日本国公開実用新案公報 1971-1990年		
III. 関連する技術に関する文献		
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	請求の範囲の番号
P	JP, A, 2-11703 (三菱製鋼株式会社), 16. 1月. 1990 (16. 01. 90), (ファミリーなし)	1-5
P	JP, A, 2-70004 (三菱金属株式会社), 8. 3月. 1990 (08. 03. 90), (ファミリーなし)	1-5
A	JP, A, 51-126308 (斎藤進六), 4. 11月. 1976 (04. 11. 76), (ファミリーなし)	1-5
A	JP, A, 57-16104 (ウイテック・ケイマン・パテ ンツ・リミテッド), 27. 1月. 1982 (27. 01. 82) & EP, A1, 32404 & US, A, 4305756 & CA, A1, 1177291	1-5
A	JP, B1, 41-21321 (パルツェルス・パテント・ ウント・リチェンツ・アンシュタルト),	1-5
※ 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」 先行文献ではあるが、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の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の文献		
IV. 認 証		
国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日	
27. 11. 90	10.12.90	
国際調査機関	権限のある職員	4 K 7 5 1 1
日本国特許庁 (ISA/JP)	特許庁審査官	岡 田 和 加 子 ®

第2ページから続く情報

(III欄の続き)

13. 12月. 1966(13. 12. 66), (ファミリーなし)

V. ☐ 一部の請求の範囲について国際調査を行わないときの意見

次の請求の範囲については特許協力条約に基づく国際出願等に関する法律第8条第3項の規定によりこの国際調査報告を作成しない。その理由は、次のとおりである。

1. ☐ 請求の範囲 _____ は、国際調査をすることを要しない事項を内容とするものである。
2. ☐ 請求の範囲 _____ は、有効な国際調査をすることができる程度にまで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。
3. ☐ 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲でありかつPCT規則6.4(a)第2文の規定に従って起草されていない。

VI. ☐ 発明の単一性の要件を満たしていないときの意見

次に述べるようにこの国際出願には二以上の発明が含まれている。

1. ☐ 追加して納付すべき手数料が指定した期間内に納付されたので、この国際調査報告は、国際出願のすべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☐ 追加して納付すべき手数料が指定した期間内に一部分しか納付されなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付があった発明に係る次の請求の範囲について作成した。
請求の範囲 _____
3. ☐ 追加して納付すべき手数料が指定した期間内に納付されなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲に最初に記載された発明に係る次の請求の範囲について作成した。
請求の範囲 _____
4. ☐ 追加して納付すべき手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加して納付すべき手数料の納付を命じなかった。

追加手数料異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加して納付すべき手数料の納付と同時に、追加手数料異議の申立てがされた。
- ☐ 追加して納付すべき手数料の納付に際し、追加手数料異議の申立てがされなかった。