

(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 11 月 15 日(15.11.2012)



(10) 国際公開番号
WO 2012/153858 A1

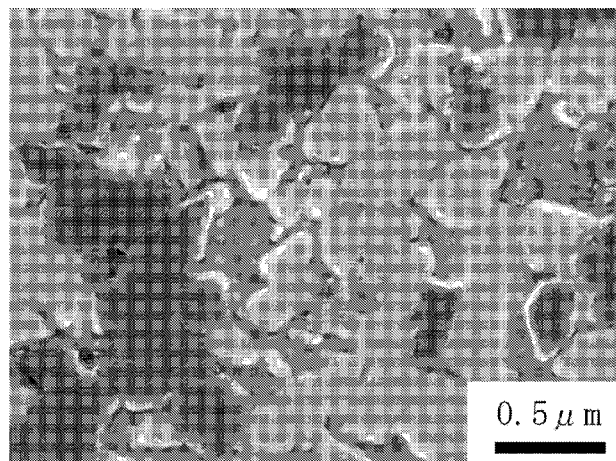
- (51) 国際特許分類:
C22C 29/08 (2006.01) C22C 19/07 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/062250
- (22) 国際出願日: 2012 年 5 月 14 日(14.05.2012)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2011-107179 2011 年 5 月 12 日(12.05.2011) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 株式会社 タンガロイ(TUNGALOY CORPORATION) [JP/JP]; 〒9701144 福島県いわき市好間工業団地 1 1-1 Fukushima (JP). 日本タンゲステン株式会社(NIPPON TUNGSTEN CO., LTD.) [JP/JP]; 〒8128538 福岡県福岡市博多区美野島 1 丁目 2 番 8 号 Fukuoka (JP). 日本特殊合金株式会社(NIPPON TOKUSHU GOUKIN CO., LTD.) [JP/JP]; 〒4430011 愛知県蒲郡市豊岡町白山 1 1-3 Aichi (JP). 一般財団法人ファインセラミックスセンター(JAPAN FINE CERAMICS CENTER) [JP/JP]; 〒4568587 愛知県名古屋市熱田区六野二丁目 4 番 1 号 Aichi (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 船水 健司(FUNAMIZU, Kenji). 木下 聡(KINOSHITA, Satoshi). 上野 修司(UENO, Shuji). 古川 幸太郎(FURUKAWA, Kotaro). 中原 賢治(NAKAHARA, Kenji). 高田 真之(TAKADA, Masayuki). 松原 秀彰(MATSUBARA, Hideaki). 松田 哲志(MATSUDA, Tetsushi). 野村 浩(NOMURA, Hiroshi).

[続葉有]

(54) Title: SUPERHARD ALLOY AND COATED SUPERHARD ALLOY

(54) 発明の名称: 超硬合金および被覆超硬合金

[図1]



(57) Abstract: The present invention provides a superhard alloy having excellent impact resistance and wear resistance. The superhard alloy is characterized by comprising a WC phase, a carbonitride phase comprising at least one carbonitride selected from the group consisting of both carbonitrides of at least one element selected from the group consisting of Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, and W and solid solutions between these, and a binder phase comprising, as a main component, at least one element selected from the group consisting of Co, Ni, and Fe, the amounts of the WC phase, the carbonitride phase, and the binder phase being 55-94.8 vol.%, 1-30 vol.%, and 4.2-22.2 vol.%, respectively, of the whole superhard alloy, the sum of the WC phase, the carbonitride phase, and the binder phase being 100 vol.%. The superhard alloy is further characterized in that the WC phase has an average grain diameter of 0.05-0.8 μm and the carbonitride phase has an average grain diameter of 0.03-1.1 μm , and that the ratio of the density DB of the superhard alloy determined by a gas replacement method to the density DP of a powder obtained by pulverizing the superhard alloy to a size sufficient to enable the powder to pass through a sieve having an opening size of 75 μm , DB/DP, is 0.95 or higher.

(57) 要約:

[続葉有]



WO 2012/153858 A1



(74) 代理人: 特許業務法人 津国, 外(TSUKUNI & ASSOCIATES et al.); 〒1000013 東京都千代田区霞が関3-7-1 霞が関東急ビル 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, 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, 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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

本発明は、耐衝撃性および耐摩耗性に優れた超硬合金を提供するものであり、WC相: 超硬合金全体に対して55~94.8体積%と、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、MoおよびWから成る群より選択された少なくとも1種の炭窒化物およびこれらの相互固溶体から成る群より選択された少なくとも1種からなる炭窒化物相: 超硬合金全体に対して1~30体積%と、Co、NiおよびFeから成る群より選択された少なくとも1種を主成分とする結合相: 超硬合金全体に対して4.2~22.2体積%とからなり、但し、WC相と炭窒化物相と結合相の合計は100体積%であり、WC相の平均粒径が0.05~0.8 μ mであり、炭窒化物相の平均粒径が0.03~1.1 μ mであり、気体置換法で測定した超硬合金の密度DBと、超硬合金を目開き75 μ mのふるいを通過するサイズまで粉碎した粉末の密度DPとの比率(DB/DP)が0.95以上であることを特徴とする超硬合金に関する。

明 細 書

発明の名称：超硬合金および被覆超硬合金

技術分野

[0001] 本発明は超硬合金および被覆超硬合金に関する。特に切削工具、耐摩耗部材として用いたときに優れた性能を発揮する超硬合金および被覆超硬合金に関する。

背景技術

[0002] 超硬合金の従来技術として、B 1 型固溶体相、WC 相及び結合相からなる超硬合金製ツイストドリルにおいて、炭化タングステンからなる硬質相 50 ～ 70 面積%、B 1 型固溶体相からなる硬質相 15 ～ 30 面積%、鉄族金属からなる結合相 15 ～ 25 重量%からなるとともに、焼結体に於ける平均粒度が、炭化タングステン相が 0.3 ミクロン～1.2 ミクロン、B 1 型固溶体相が 0.3 ミクロン～2 ミクロンよりなり、前記 C o の格子定数が 3.565 Å～3.575 Åであることを特徴とする超硬合金製ツイストドリルが知られている（例えば、特許文献 1 参照。）。

[0003] また、平均粒径 0.2 ～ 0.8 μm の WC 粒子を 60 ～ 85 体積%と、平均粒径 1.2 ～ 3 μm の周期律表第 4 a, 5 a, 6 a 族金属の少なくとも 1 種の炭化物、窒化物または炭窒化物からなる β 相粒子を 5 ～ 30 体積%と、からなる硬質相と、前記硬質相の間を鉄族金属の少なくとも 1 種を主体とする結合相 5 ～ 20 体積%にて結合してなり、ガス置換法で測定したバルク体の密度 D_b と、該バルク体を # 200 メッシュを通過するサイズに微粉碎した後の粉末の密度 D_p との比率 D_b / D_p が 0.95 以上であることを特徴とする超硬合金が知られている（例えば、特許文献 2 参照。）。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献 1：特開 2000-15514 号公報

特許文献 2：特開 2004-190118 号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0005] 上記の特許文献 1 および特許文献 2 に記載された超硬合金は、WC 相の平均粒径よりも B 1 型固溶体相や β 相粒子の平均粒径が大きく、B 1 型固溶体相や β 相粒子が破壊の起源となるため、靱性、耐衝撃性および強度が低いという問題がある。本発明は、従来技術のこうした問題を解決するためになされたもので、耐衝撃性および耐摩耗性に優れた超硬合金およびその表面に被膜を被覆した被覆超硬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

[0006] 発明者らは超硬合金の耐衝撃性と耐摩耗性の向上について検討した結果、WC 相と炭窒化物相と結合相とからなる超硬合金において、WC 相の平均粒径と炭窒化物相の平均粒径を制御することによって、耐衝撃性および耐摩耗性に優れた超硬合金を得られるという知見を得て、本発明を完成するに至った。

すなわち本発明は、WC 相：55～95 体積%と、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo および W から成る群より選択された少なくとも 1 種の炭窒化物およびこれらの相互固溶体から成る群より選択された少なくとも 1 種からなる炭窒化物相：1～30 体積%と、Co、Ni および Fe から成る群より選択された少なくとも 1 種を主成分とする結合相：4.2～22.2 体積%とからなり、但し、WC 相と炭窒化物相と結合相の合計は 100 体積%であり、WC 相の平均粒径が 0.05～0.8 μm であり、炭窒化物相の平均粒径が 0.03～1.1 μm であり、気体置換法で測定した超硬合金の密度 DB と超硬合金を目開き 75 μm のふるいを通すサイズまで粉碎した粉末の密度 DP との比率 (DB/DP) が 0.95 以上であることを特徴とする超硬合金である。

発明の効果

[0007] 本発明の超硬合金および被覆超硬合金は、耐衝撃性および耐摩耗性に優れ

るという効果を奏する。

図面の簡単な説明

[0008] [図1]本発明の超硬合金の断面組織の一例を示すSEM写真である。

発明を実施するための最良の形態

[0009] 本発明の超硬合金は、WC相：超硬合金全体に対して55～94.8体積%と、炭窒化物相：超硬合金全体に対して1～30体積%と、結合相：超硬合金全体に対して4.2～22.2体積%とからなり、WC相と炭窒化物相と結合相の合計は100体積%である。

[0010] 本発明のWC相は、超硬合金全体に対して55体積%未満になると、相対的に炭窒化物相と結合相とが多くなりWC相の粒成長の制御が困難となり超硬合金の硬さが低下し、逆にWC相が超硬合金全体に対して94.8体積%を超えて多くなると、相対的に炭窒化物相と結合相とが少なくなり超硬合金の靱性が低下することから、WC相を超硬合金全体に対して55～94.8体積%とした。この要件を達成するためには、この範囲に入る量の原料粉末を配合すれば良い。その中でも、WC相を超硬合金全体に対して57～90体積%とするとさらに好ましく、WC相を超硬合金全体に対して58～80体積%とするとさらに好ましい。本発明のWC相の平均粒径を $0.05\mu\text{m}$ 未満にすることは焼結中の粒成長により製造が困難であり、本発明のWC相の平均粒径が $0.8\mu\text{m}$ を超えて大きくなると超硬合金の硬さと強度が低下することから、本発明のWC相の平均粒径は $0.05\sim 0.8\mu\text{m}$ と定めた。この要件を達成するためには、焼結後にこの範囲に入るサイズの原料粉末を使用すれば良い。その中でも、WC相の平均粒径は $0.1\sim 0.7\mu\text{m}$ であるとさらに好ましい。

[0011] 本発明の炭窒化物相は、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、MoおよびWから成る群より選択された少なくとも1種の炭窒化物およびこれらの相互固溶体から成る群より選択された少なくとも1種からなる炭窒化物相である。本発明の炭窒化物相は、耐摩耗性、耐溶着性を向上させ、WC相の粒成長を抑制して超硬合金の硬さと強度を向上させる。その中でも、炭窒化

物相は、金属元素がTi、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、MoおよびWから成る群より選択された2種以上からなる複炭窒化物であると、さらに好ましく、その中でも、炭窒化物相は、金属元素がZr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、MoおよびWから成る群より選択された少なくとも1種とTiとからなる複炭窒化物であると、さらに好ましい。本発明の炭窒化物相は、超硬合金全体に対して、1体積%未満になると、耐溶着性や耐摩耗性を改善する効果とWC相の粒成長を抑制する効果が低下し、30体積%を超えて多くなると、相対的にWC相が減少して炭窒化物相の粒成長を抑制する効果が低下するので、1～30体積%とした。この要件を達成するためには、この範囲に入る量の原料粉末を配合すれば良い。その中でも、炭窒化物相を超硬合金全体に対して3～25体積%とするとさらに好ましい。本発明の炭窒化物相の平均粒径を0.03μm未満にすることは焼結中の粒成長の抑制が難しいので製造が困難であり、本発明の炭窒化物相の平均粒径が1.1μmを超えて大きくなると硬さと強度が低下することから、本発明の炭窒化物相の平均粒径を0.03～1.1μmとした。この要件を達成するためには、焼結後にこの範囲に入るサイズの原料粉末を使用すれば良い。その中でも、炭窒化物相の平均粒径は0.1～0.7μmであるとさらに好ましい。

[0012] 本発明の結合相は、Co、NiおよびFeから成る群より選択された少なくとも1種を主成分とする金属である。本発明において、Co、NiおよびFeから成る群より選択された少なくとも1種を主成分とする金属とは、Co、NiおよびFeから成る群より選択された少なくとも1種を合計して、結合相全体に対して50質量%以上含む金属を意味する。本発明の結合相は、Co、NiおよびFeから成る群より選択された少なくとも1種を合計して、結合相全体に対して70～100質量%含むことが好ましいが、主成分のCo、NiおよびFe以外にTi、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、CおよびNから成る群より選択された少なくとも1種を結合相全体に対して0～30質量%の量で含んでもよい。本発明の結合相は、Coを主成分とすると耐熱性、靱性、被膜との密着性に優れるので、さらに好まし

い。本発明のC oを主成分とする結合相とは、C oを結合相全体に対して50質量%以上含む結合相を意味する。また、本発明の結合相にC r元素が、結合相全体に対して3質量%以上含まれると、結合相の硬さ、強度および耐酸化性が向上し、WC相と炭窒化物相の粒成長が抑制され、超硬合金の硬さおよび強度が向上する。しかしながら、本発明の結合相にC r元素が、結合相全体に対して11質量%を超えて固溶することは困難である。そのため、本発明の結合相に含まれるC r元素量は結合相全体に対して3～11質量%であると好ましい。本発明の結合相は、超硬合金全体に対して4.2体積%未満になると超硬合金の強度と靱性が低下し、22.2体積%を超えて多くなると超硬合金の硬さが低下することから、本発明の結合相を4.2～22.2体積%とした。この要件を達成するためには、この範囲に入る量の原料粉末を配合すれば良い。その中でも、結合相を超硬合金全体に対して5～21体積%とするとさらに好ましい。

[0013] 本発明の超硬合金全体に対するWC相、炭窒化物相および結合相の体積率は、超硬合金の研磨断面組織をSEM（走査型電子顕微鏡）で観察して得られたWC相、炭窒化物相および結合相の各面積率から求めることができる。具体的には、10面以上の研磨断面組織におけるWC相、炭窒化物相および結合相の各面積率を測定し、それらを平均したものを、各相の体積率とした。

[0014] WC相と炭窒化物相の平均粒径は、超硬合金の研磨断面組織をSEMで観察し、下記のフルマンの式（式1）から算出することができる。

$$d_m = (4/\pi) \times (N_L/N_S) \quad (\text{式1})$$

$$N_L = n_L/L \quad (\text{式2})$$

$$N_S = n_S/S \quad (\text{式3})$$

（式1）中、 d_m は平均粒径、 π は円周率、 N_L は断面組織上の任意の直線によってヒットされる単位長さあたりの粒子数、 N_S は任意の単位面積内に含まれる粒子の数を表し、（式2）中、 n_L は断面組織上の任意の直線によってヒットされる粒子の数、 L は断面組織上の任意の直線の長さを表し、（式3

）中、 n_s は任意の測定面積内に含まれる粒子の数、 S は任意の測定領域の面積を表す。

[0015] 具体的には、研磨断面組織を10000倍でSEM観察して写真を撮影し、その写真全体を測定領域とする。得られた写真に含まれる粒子数 n_s をカウントする。このとき n_s は1000以上となるようにすると好ましい。1枚の写真の n_s が1000よりも小さいときは、複数の写真を用いて n_s が1000以上となるようにしてもよい。次にSEM写真を等分に分割する任意の直線を引き、その直線によってヒットされる粒子の数 n_L をカウントする。このとき n_L は3000以上となるようにすると好ましい。1枚の写真の n_L が3000よりも小さいときは、複数の写真を用いて n_L が3000以上となるようにしてもよい。これらの数値 n_s および n_L を、それぞれ、 S および L で除して N_s および N_L を求め、これらの値を（式1）に代入することにより平均粒径 d_m を求めることができる。

[0016] なお、超硬合金の研磨断面をイオンミリングすると、WC相粒子の粒界や炭窒化物相粒子の粒界が優先的にエッチングされ、WC相粒子や炭窒化物相粒子の粒径測定が容易になるので好ましい。イオンミリングした本発明の超硬合金の研磨断面組織の一例を図1に示す。図1中、灰白色の粒子がWC相粒子であり、灰黒色の粒子が炭窒化物相粒子であり、これらの粒子の間に存在する灰色の部分が結合相である。

[0017] 本発明の超硬合金は、気体置換法で測定した超硬合金の密度 DB と超硬合金を目開き $75\mu m$ のふるいを通過するサイズまで粉砕した粉末の密度 DP との比率（ DB/DP ）は、合金中の気孔の量を評価する値であり、この値が大きいと気孔が少なく緻密であり、この値が小さいと気孔が多く緻密でないことを示すものである。 DB/DP が0.95未満であると合金内部に気孔が多く存在し、硬さと強度を低下させ、耐摩耗性や耐衝撃性が低下するため、0.95以上とした。その中でも、 DB/DP が0.98以上であるとさらに好ましい。この要件を達成するためには、以下に記載する製造方法を採用することが好ましい。なお、気体置換法で密度を測定する装置としては

、乾式自動密度計などを挙げるができる。

[0018] 本発明の超硬合金に含まれる窒素量が超硬合金全体に対して2.6質量%を超えて多くなると焼結性が低く超硬合金の強度と靱性が低下する傾向を示し、窒素量が0.1質量%未満になるとWC相の粒成長を抑制する効果が小さくなり超硬合金の硬さが低くなる傾向を示すことから、本発明の超硬合金に含まれる窒素量は超硬合金全体に対して0.1～2.6質量%であるとさらに好ましい。この要件を達成するためには、この範囲に入る量の窒素を含有した原料粉末を配合すれば良い。その中でも、窒素量を超硬合金全体に対して0.1～2.0質量%であるとさらに好ましい。

[0019] 本発明の超硬合金の表面から内部に向かって平均厚さ5～50 μm のWC相と結合相とからなる表面層が形成されるとさらに好ましい。この要件を達成するためには、焼結中に超硬合金に含まれる窒素が超硬合金外に排出される窒素分圧以下の雰囲気で、いわゆる脱窒雰囲気で、原料粉末からなる成形体を焼結すると良い。WC相と結合相とからなる表面層は結合相の量が、表面層を除いて得られる超硬合金の内部に比べて相対的に多く、超硬合金の表面から内部に向かって平均厚さ5 μm 以上の表面層が形成されると、耐衝撃性がさらに向上する傾向を示し、表面層の平均厚さが50 μm を超えて厚くなると表面層における結合相の量が大きくなり、WC相が粗大になり耐塑性変形性が小さくなる傾向を示すので、表面層の平均厚さは5～50 μm であると好ましい。その中でも、表面層の平均厚さは9～35 μm であるとさらに好ましい。

[0020] 本発明の超硬合金の表面に被膜を被覆することにより、耐摩耗性や表面潤滑性を向上させた被覆超硬合金を得ることができる。被膜は、金属、金属化合物、ダイヤモンドおよびセラミックスから成る群より選択された少なくとも1種からなる。その中でもTi、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、AlおよびSiから成る群より選択された少なくとも1種の炭化物、窒化物、炭窒化物、酸化物およびこれらの相互固溶体から成る群より選択された少なくとも1種からなると好ましい。具体的には、TiC、TiN、

TiCN、Al₂O₃、TiAlN、TiSiN、AlCrN、(Al, Cr)₂O₃などを挙げることができる。被膜の膜構成は単層または2層以上の多層のいずれも好ましい。被膜全体の総膜厚は平均膜厚で0.1 μm未満であると耐摩耗性や表面潤滑性を向上させる効果が十分得られず、30 μmを超えて厚くなると耐欠損性が低下する傾向を示すので、被膜全体の総膜厚は平均膜厚で0.1~30 μmであると好ましい。その中でも、被膜全体の総膜厚は平均膜厚で1~20 μmであるとさらに好ましい。

[0021] 本発明の超硬合金の製造方法として、例えば、以下の方法を挙げることができる。平均粒径0.1~1.0 μmのWC粉末：55~94.8体積%、好ましくは57~90体積%、さらに好ましくは58~80体積%と、金属元素がTi、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、MoおよびWから成る群より選択された2種以上からなる複炭窒化物であり、複炭窒化物の炭素量CPと窒素量NPの合計に対する窒素量NPの比率(NP/(CP+NP))が原子比で0.2~0.8である平均粒径0.1~1.0 μmの複炭窒化物粉末：1~30体積%、好ましくは3~25体積%と、Co、NiおよびFeから成る群より選択された少なくとも1種からなる平均粒径0.1~1.0 μmの鉄族金属粉末：4.2~22.2体積%、好ましくは5~21体積%と、平均粒径1.0~4.0 μmのCr₃C₂粉末：0~2.2体積%とからなり、これらの合計が100体積%となるように配合した原料粉末を用意する。複炭窒化物粉末の窒素量NPと炭素量CPの比率は、WC相の平均粒径の制御や炭窒化物相の平均粒径の制御や超硬合金の緻密化に重要な因子である。複炭窒化物粉末の炭素量CPと複炭窒化物粉末の窒素量NPの合計に対する複炭窒化物粉末の窒素量NPの比率(NP/(CP+NP))が原子比で0.2未満であるとWC相や炭窒化物相の粒成長を抑制する効果が十分でなく超硬合金の硬さや強度が低下する。逆にNP/(CP+NP)が0.8を超えて大きくなると焼結性が低下し、DB/DPが0.95未満になる。NP/(CP+NP)比率は、0.3~0.6が更に好ましい。また焼結後の超硬合金が遊離炭素またはタングステンコバルト炭化物(η相)を生じ

ない健全相域に入るように原料粉末に1質量%以下の炭素粉末または1質量%以下のタングステン粉末を加えてもよい。

[0022] 配合した原料粉末をボールミルまたはアトライタミルを用いて10～40時間混合、及び粉碎する。得られた混合粉末をプレスなどの方法で所定の形状に成形する。得られた成形体を焼結炉に入れて焼結温度：1300～1450℃にて焼結時間：60～120分間、真空中、窒素雰囲気中または不活性ガス雰囲気中で焼結を行なうことが好ましい。焼結温度が1300℃未満または焼結時間が60分間未満であると超硬合金の緻密化が不十分でDB／DPが0.95未満になる場合がある。逆に焼結温度が1450℃を超えて高くなるかまたは焼結時間が120分間を超えて長くなるとWC相と炭窒化物相の粒成長を抑制することが困難になる場合がある。

[0023] 本発明の超硬合金を洗浄し、従来から知られているPVD法やCVD法などの方法によって、本発明の超硬合金の表面に被膜を被覆して本発明の被覆超硬合金を得ることができる。なお、本発明の超硬合金を研削加工して、その表面に被膜を被覆して本発明の被覆超硬合金を得てもよい。

[0024] 本発明の超硬合金および本発明の被覆超硬合金は、インサート、エンドミル、ドリル、リーマ等の切削工具およびダイカットロール、塗布工具、切断刃、耐摩板等の耐摩耗部材の用途に好適に用いることができる。

実施例 1

[0025] 原料粉末として市販の平均粒径0.5μmのWC粉末、平均粒径0.8μmのCo粉末、平均粒径1.1μmのCr₃C₂粉末、平均粒径0.7μmのTi(C, N)粉末、平均粒径0.8μmの(Ti, Mo)(C, N)粉末、平均粒径0.7μmの(Ti, W)(C, N)粉末、平均粒径0.9μmの(Ti, Nb)(C, N)粉末、平均粒径1.0μmの(Ti, Nb, Mo)(C, N)粉末を用意した。なお、(Ti, Mo)(C, N)粉末、(Ti, W)(C, N)粉末、(Ti, Nb)(C, N)粉末、(Ti, Nb, Mo)(C, N)粉末などの複炭窒化物粉末については、複炭窒化物粉末の炭素量CPを赤外線吸収法によって測定し、複炭窒化物粉末の窒素量NP

を熱伝導度方式によって測定し、 $NP / (NP + CP)$ の原子比を求め、その値を表 1 に記載した。

[0026] これらの原料粉末を、表 1 に示す配合組成になるように秤量した。このとき焼結後の超硬合金が遊離炭素あるいはタングステンコバルト炭化物 (η 相) を生じない健全相域の中央になるように 1 質量%以下の炭素粉末を添加した。配合した原料粉末とアセトンと超硬合金製ボールとをステンレス製容器に入れて、ボールミルによる混合及び粉砕を 24 時間行なった後、加熱乾燥しながら、パラフィンを 1.3 質量%添加して混合粉末を得た。

[0027] [表1]

試料 番号	原料粉末の配合組成 (体積%)						複炭窒化物粉末	
	WC	複炭 窒化 物	Co	Ti (C, N)	Cr ₃ C ₂	Mo ₂ C	組成	NP/(NP+CP)
本 発 明 品	1	80	5	15	0	0	(Ti, Mo) (C, N)	0.53
	2	70	15	15	0	0	(Ti, Mo) (C, N)	0.47
	3	80	10	10	0	0	(Ti, W) (C, N)	0.35
	4	70	15	15	0	0	(Ti, W) (C, N)	0.55
	5	85	5	10	0	0	(Ti, Nb) (C, N)	0.36
	6	60	20	20	0	0	(Ti, Nb, Mo) (C, N)	0.45
	7	77.8	15	5	0	2.2	(Ti, Mo) (C, N)	0.53
	8	77.8	5	15	0	2.2	(Ti, W) (C, N)	0.52
比 較 品	9	75	0	15	10	0	—	—
	10	50	35	15	0	0	(Ti, W) (C, N)	0.55
	11	55	0	15	21	0	—	—
	12	78	20	2	0	0	(Ti, Mo) (C, N)	0.53

[0028] これらの混合粉末を焼結後に S E E N 1 2 0 3 の形状になるようにプレス成形した。このプレス成形により得られた成形体を窒素雰囲気中にて室温から 450℃ まで加熱してパラフィンを除去した後、0.1 kPa 以下の真空中で 450℃ から 1340℃ まで加熱して、1.3 kPa の窒素雰囲気中にて焼結温度 1340℃、焼結時間 60 分間で焼結することにより、本発明品 1～8 と比較品 9～12 の超硬合金を得た。

[0029] 得られた本発明品 1～8 および比較品 9～12 の超硬合金を #230 のダイヤモンド砥石で湿式研磨し、さらに 1.0 μm のダイヤモンドペーストで鏡面研磨した後、光学顕微鏡と SEM により組織観察を行なった。光学顕微鏡写真から WC 相と結合相とからなる表面層の厚さを測定した。さらに、イ

オンミリングした研磨断面組織を10000倍に拡大したSEM写真からフルマンの式（式1）によりWC相と炭窒化物相の平均粒径を測定した。なお、炭窒化物相粒子が超硬合金中に均一に分散しておらず、いくつかの炭窒化物相粒子が一塊の凝集体となって存在していた場合、炭窒化物相粒子の凝集体をひとつの粒子として捉えて、フルマンの式（式1）により凝集体の平均粒径を測定した。また、EPMA（電子線マイクロアナライザー）を用いてWC相、炭窒化物相、結合相の組成を調べた。次に気体置換法で超硬合金の密度DB（g/cm³）を測定した。さらに超硬合金を目開き75μmのふるいを通すサイズまで粉砕した粉末の密度DP（g/cm³）を気体置換法で測定した。DPに対するDBの比率（DB/DP）を求めた。また、本発明の超硬合金を粉砕して得られた粉末の窒素量は熱伝導度方式を用いて測定した。これらの結果を表2、3に示す。

[0030] [表2]

試料 番号		超硬合金								
		WC相			炭窒化物相				結合相	
		組成	含有量 (体積%)	平均 粒径 (μm)	組成	含有量 (体積%)	平均 粒径 (μm)	凝集 体の 平均 粒径 (μm)	組成 (質量%)	含有量 (体積%)
本 発 明 品	1	WC	78.9	0.67	(Ti, Mo, W) (C, N)	5.8	0.15	0.28	89%Co-1%Ti-10%W	15.3
	2	WC	69.3	0.47	(Ti, Mo, W) (C, N)	15.2	0.19	0.32	90%Co-1%Ti-9%W	15.5
	3	WC	79.2	0.40	(Ti, W) (C, N)	10.6	0.60	0.72	90%Co-1%Ti-9%W	10.2
	4	WC	69.3	0.45	(Ti, W) (C, N)	15.5	0.38	0.69	88%Co-1%Ti-11%W	15.2
	5	WC	69.0	0.42	(Ti, W, Nb) (C, N)	15.6	0.22	0.41	90%Co-1%Ti-8%W-1%Nb	15.4
	6	WC	79.7	0.44	(Ti, W, Mo, Nb) (C, N)	5.2	0.30	0.55	93%Co-1%Ti-6%W	15.1
	7	WC	79.4	0.35	(Ti, W, Mo) (C, N)	15.3	0.48	0.88	82%Co-1%Ti-8%W-9%Cr	5.3
	8	WC	58.3	0.60	(Ti, W) (C, N)	21.5	0.35	0.71	82%Co-1%Ti-7%W-10%Cr	20.2
比 較 品	9	WC	69.5	0.80	(Ti, W) (C, N)	15.3	0.50	1.50	86%Co-1%Ti-13%W	15.2
	10	WC	48.2	0.45	(Ti, W, Mo) (C, N)	36.4	0.90	1.30	88%Co-1%Ti-11%W	15.4
	11	WC	53.9	0.76	(Ti, W, Mo) (C, N)	30.9	1.10	1.55	89%Co-1%Ti-10%W	15.2
	12	WC	77.2	0.45	(Ti, W, Mo) (C, N)	20.2	0.45	1.01	95%Co-1%Ti-4%W	2.6

[0031]

[表3]

試料番号		窒素量 (質量%)	DB/DP	表面層の厚さ (μm)
本 発 明 品	1	0.18	0.98	10
	2	0.62	0.99	17
	3	0.33	0.98	13
	4	0.58	0.99	15
	5	0.69	0.98	15
	6	0.15	0.97	12
	7	0.14	0.99	15
	8	0.74	0.97	32
比 較 品	9	0.30	0.91	14
	10	1.90	0.94	15
	11	1.10	0.93	13
	12	0.72	0.89	10

[0032] 表3において本発明品と比較品とを比較すると、本発明品の窒素量は0.18～0.74質量%であり、WC相の平均粒径は0.35～0.67 μm 、炭窒化物相の平均粒径は0.15～0.60 μm であり、DB/DPは0.98～0.99であり、十分に緻密化されている。一方、比較品9～12は、DB/DPが0.94以下であり、十分に緻密化されていない。

[0033] 本発明品1～8および比較品9～11の超硬合金の刃先部分にホーニング加工を施した後、PVD法により、平均膜厚3 μm の(Ti, Al)N膜を被覆して切削工具を作製した。

[0034] この切削工具を用いて耐衝撃試験および耐摩耗試験として以下の切削を行った。耐衝撃試験においては、切削工具に欠損またはチッピングを発生するまでの加工長さを測定し、耐摩耗試験においてはコーナー部の摩耗量が0.3mmに達するまでの加工長さを測定し、各々3回試験した結果の平均を表4に示した。

[0035] 耐衝撃試験

被削材：SCM440 穴付

工具形状：SEEN1203

切削速度：160m/min

切り込み量：2.0mm

送り量：0.5mm/rev

工具寿命判定基準：欠損またはチッピングが発生するまでの加工長さ

[0036] 耐摩耗試験

被削材：S C M 4 4 0

工具形状：S E E N 1 2 0 3

切削速度：2 5 0 m / m i n

切り込み量：2 . 0 m m

送り量：0 . 1 m m / r e v

工具寿命判定基準：コーナー摩耗量が0 . 1 m mに達するまでの加工長さ

[0037] [表4]

試料 番号		耐衝撃性	耐摩耗性
		欠損またはチッピングが 発生するまでの加工長さ (m)	コーナー摩耗量が0 . 1 m mに 達するまでの加工長さ (m)
本発明品	1	1 0 . 2	1 1 . 2
	2	1 0 . 5	1 0 . 5
	3	9 . 5	1 1 . 5
	4	9 . 8	1 1 . 2
	5	1 0 . 9	1 1 . 7
	6	1 0 . 7	1 1 . 3
	7	9 . 8	1 1 . 5
	8	1 1 . 2	1 1 . 2
比較品	9	6 . 4	9 . 8
	1 0	5 . 3	9 . 4
	1 1	8 . 2	9 . 9

[0038] 本発明品 1～8 の切削工具は、欠損またはチッピングが発生するまでの加工長さが 9 . 5 m 以上であり、優れた耐衝撃性を有している。一方、比較品 9～1 1 の切削工具は超硬合金に含まれる炭窒化物相が粗大であり超硬合金の緻密化が十分でないため、加工長さ 8 . 2 以下で欠損してしまい、耐衝撃性に劣った。また、本発明品 1～8 の被覆超硬合金は、コーナー摩耗量が 0 . 1 m m に達するまでの加工長さが 1 0 . 5 m 以上であり、優れた耐摩耗性を有している。一方、比較品 9～1 1 の切削工具は、コーナー摩耗量が 0 . 1 m m に達するまでの加工長さが、9 . 9 m 以下であり耐摩耗性に劣った。

実施例 2

[0039] 切断すべき製品の形状に合わせて形成した 3 次元の切刃を円筒外周表面に設けたスリーブ状のダイカッターと、平滑な円筒外周表面を有するスリーブ

状のアンビルロールの組合せとからなり、回転するアンビルロール上を移動するワーク材上にダイカッターを回転押圧してワーク材を切断加工するダイカットロールであって、ダイカットロールのダイカッターおよびアンビルロールに本発明品を使用した。

[0040] 本発明品 1、4、6、8 および比較品 9～11 を用いたダイカッターおよびアンビルロールを製作し、組み合わせてダイカットロールを構成させて、以下の条件で耐摩耗試験を実施した。なお、耐摩耗試験においてダイカッターおよびアンビルロールは同じものを組み合わせた。

[0041] 耐摩耗試験条件

加圧力（押圧する総荷重）：15 kN

ロール周速：200 m/min

総回転数：100 百万回

耐摩耗試験後、刃先の摩耗幅を測定したところ、比較品 9～11 は 20～65 μm であったのに対して、本発明品 1、4、6 および 8 は 5～20 μm であり、耐摩耗性に優れることが確認された。

実施例 3

[0042] フィルム状部材への塗布、パネル状部材への塗布、特に液晶ディスプレイパネルを製造するときのガラス基板表面にカラーレジスト等の塗布液を塗布する工程等に用いられる塗布工具用先端部材（ヘッド部）に本発明品を使用した。

[0043] 本発明品 1、4、6、8 および比較品 9～11 を、塗布工具用先端部材をステンレス製部材（塗布工具本体）へボルトで固定し、精密に研削加工をすることで塗布工具を得た。得られた塗布工具で 3.2 m×2.4 m の大きさの液晶ディスプレイパネルを製造するときのガラス基板表面にカラーレジストを塗布した。

[0044] 本発明品 1、4、6 および 8 を用いて塗布、乾燥後に膜厚を測定したところ一定であり、比較品 9～11 のいずれに対しても 25% 以上バラツキが小さく、非常に良好な塗布膜を形成することができた。また、本発明品 1、4

、6および8を用いて塗布した膜には塗布によるスジ、ムラも全く見られなかった。このほか、脂肪酸、防錆剤、含金属皮膜部剤、含磁性粉末塗布剤、含セラミックス粉末塗布剤などでも同様の塗布を行ったが、本発明品1、4、6および8は、比較品9～11に比較していずれも塗布膜の厚さのバラツキは同等もしくは小さく、スジやムラは全く見られなかった。さらに、これらのいずれの用途についても、1000時間の加速耐久使用に対して、面荒れやチッピング、摩耗、腐食などが起こらず、比較品9～11のいずれと比較しても、経時的な性能の劣化が10%以上改善された。

実施例 4

[0045] 本発明品を、シート状部材の切断刃に使用した。すなわち、本発明品1、4、6、8および比較品9～11を使用して切断刃を作製した。刃先角度は30度とした。コピー用紙（PPC紙）を500枚重ねて、刃先に水分がある状態で連続裁断テストを行った。

[0046] 1000回の裁断を実施した後に刃先摩耗幅を計測したところ、比較品9～11が90～200 μ mであったのに対して、本発明品1、4、6および8は50 μ m以下であり、刃先に発生する腐食摩耗量が明らかに小さかった。

実施例 5

[0047] 本発明品を、粉砕機の耐摩板に使用した。すなわち、本発明品2、4、6、7および比較品9～11を使用して耐摩板を作製し、以下の条件で耐摩耗試験（ブラスト処理）を実施した。

[0048] 耐摩耗試験条件

設備：ブラスト装置

ブラスト時間：30秒

粒子：SiC

ノズルから試料までの距離：118mm

ブラスト照射面積：20×20mm

[0049] ブラスト処理後に試料表面の算術平均粗さRaを測定したところ、比較品9

～11のRaが400～650nmであったのに対して、本発明品2、4、6および7は150nm以下であり、耐摩耗性に優れることが確認された。

産業上の利用可能性

[0050] 本発明の超硬合金および被覆超硬合金は、耐衝撃性および耐摩耗性に優れるため、特に切削工具、耐摩耗部材として用いたときに優れた性能を発揮する。

請求の範囲

- [請求項1] WC相：超硬合金全体に対して55～94.8体積％と、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、MoおよびWから成る群より選択された少なくとも1種の炭窒化物およびこれらの相互固溶体から成る群より選択された少なくとも1種からなる炭窒化物相：超硬合金全体に対して1～30体積％と、Co、NiおよびFeから成る群より選択された少なくとも1種を主成分とする結合相：超硬合金全体に対して4.2～22.2体積％とからなり、但し、WC相と炭窒化物相と結合相の合計は100体積％であり、WC相の平均粒径が0.05～0.8 μ mであり、炭窒化物相の平均粒径が0.03～1.1 μ mであり、気体置換法で測定した超硬合金の密度DBと、超硬合金を目開き75 μ mのふるいを通過するサイズまで粉碎した粉末の密度DPとの比率（DB／DP）が0.95以上であることを特徴とする超硬合金。
- [請求項2] 炭窒化物相は、金属元素がTi、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、MoおよびWから成る群より選択された2種以上からなる複炭窒化物である請求項1に記載の超硬合金。
- [請求項3] 炭窒化物相は、金属元素がZr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、MoおよびWから成る群より選択された1種以上とTiとからなる複炭窒化物である請求項1または2に記載の超硬合金。
- [請求項4] 超硬合金全体に含まれる窒素量が0.1～2.6質量％である請求項1～3のいずれか1項に記載の超硬合金。
- [請求項5] 超硬合金全体に含まれる窒素量が0.1～2.0質量％である請求項1～4のいずれか1項に記載の超硬合金。
- [請求項6] 結合相が、Co、NiおよびFeから成る群より選択された少なくとも1種を合計して、結合相全体に対して50質量％以上含む請求項1～5のいずれか1項に記載の超硬合金。
- [請求項7] 結合相が、Co、NiおよびFeから成る群より選択された少なく

とも1種を合計して、結合相全体に対して70～100質量%、およびTi、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、CおよびNから成る群より選択された少なくとも1種を結合相全体に対して0～30質量%含むものからなる請求項1～6のいずれか1項に記載の超硬合金。

[請求項8] 結合相に含まれるCr元素量が結合相全体に対して3～11質量%である請求項1～7のいずれか1項に記載の超硬合金。

[請求項9] 超硬合金の表面から内部に向かって平均厚さ5～50μmのWC相と結合相とからなる表面層が形成された請求項1～8のいずれか1項に記載の超硬合金。

[請求項10] 表面層の平均厚さが9～35μmである請求項1～9のいずれか1項に記載の超硬合金。

[請求項11] DB/DPが、0.98以上である請求項1～10のいずれか1項に記載の超硬合金。

[請求項12] WC相：57～90体積%、炭窒化物相：3～25体積%および結合相：5～21体積%とからなり、WC相と炭窒化物相と結合相の合計は100体積%である請求項1～11のいずれか1項に記載の超硬合金。

[請求項13] WC相：58～80体積%、炭窒化物相：3～25体積%および結合相：5～21体積%とからなり、WC相と炭窒化物相と結合相の合計は100体積%である請求項1～12のいずれか1項に記載の超硬合金。

[請求項14] 超硬合金が、平均粒径0.1～1.0μmのWC粉末：55～94.8体積%と、金属元素がTi、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、MoおよびWから成る群より選択された2種以上からなる複炭窒化物であり、複炭窒化物の炭素量CPと窒素量NPの合計に対する窒素量NPの比率（NP／（CP＋NP））が原子比で0.2～0.8である平均粒径0.1～1.0μmの複炭窒化物粉末：1～30体積%

と、C o、N iおよびF eから成る群より選択された少なくとも1種からなる平均粒径0.1~1.0 μm の鉄族金属粉末：4.2~22.2体積%と、平均粒径1.0~4.0 μm のC r₃C₂粉末：0~2.2体積%とからなり、これらの合計が100体積%となるように配合した原料粉末を、混合、粉碎し、得られた混合粉末を成形後、焼結を行なうことにより得られたものである請求項請求項1~13のいずれか1項に記載の超硬合金。

[請求項15] 請求項1~14のいずれか1項に記載の超硬合金の表面に被膜が被覆された被覆超硬合金。

[請求項16] 被膜が、T i、Z r、H f、V、N b、T a、C r、M o、W、A lおよびS iから成る群より選択された少なくとも1種の炭化物、窒化物、炭窒化物、酸化物およびこれらの相互固溶体から成る群より選択された少なくとも1種からなる請求項15に記載の被覆超硬合金。

[請求項17] 被膜が、T i C、T i N、T i C N、A l₂O₃、T i A l N、T i S i N、A l C r Nおよび(A l, C r)₂O₃から成る群より選択された少なくとも1種からなる請求項15または16に記載の被覆超硬合金。

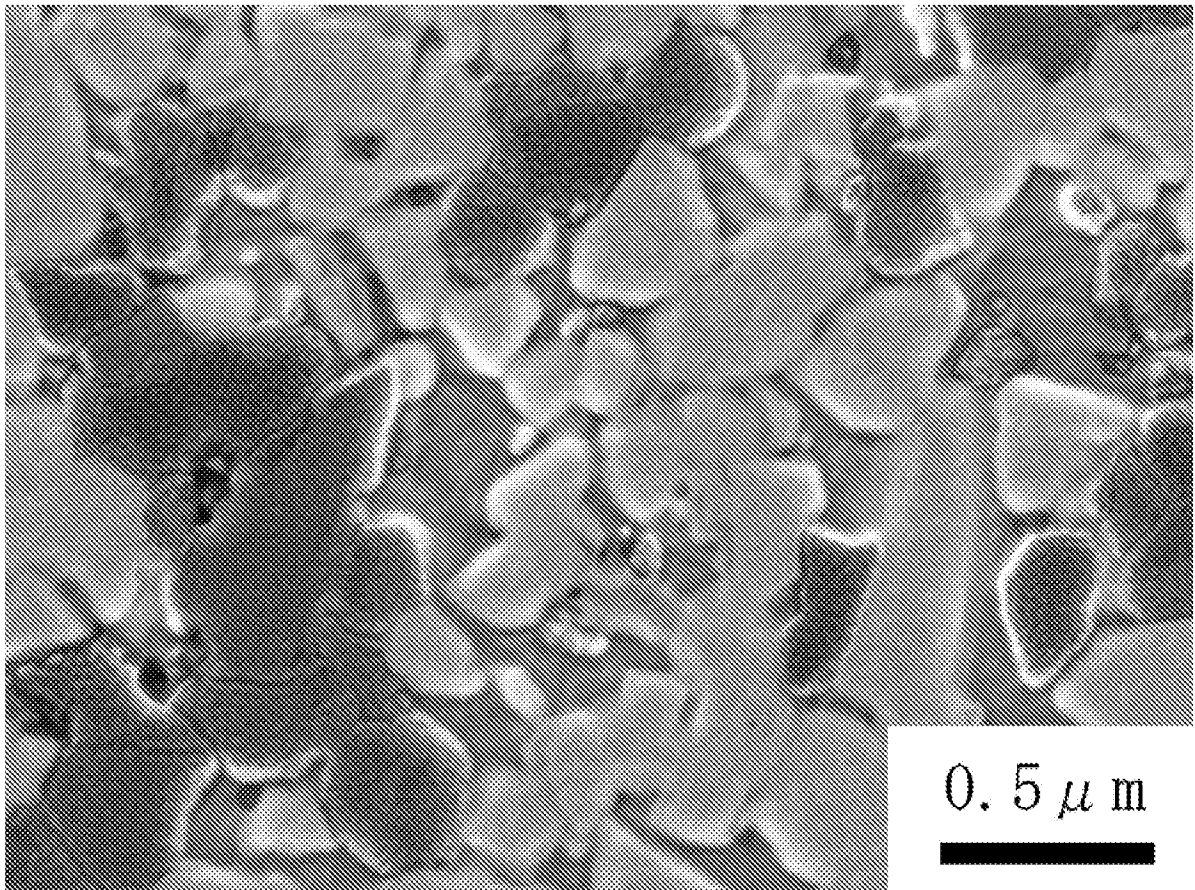
[請求項18] 請求項1~14のいずれか1項に記載された超硬合金からなる切削工具。

[請求項19] 請求項15~17のいずれか1項に記載された被覆超硬合金からなる切削工具。

[請求項20] 請求項1~14のいずれか1項に記載された超硬合金からなる耐摩耗部材。

[請求項21] 請求項15~17のいずれか1項に記載された被覆超硬合金からなる耐摩耗部材。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/062250

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C22C29/08 (2006.01) i, C22C19/07 (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, C22C19/07

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.
Y	JP 2000-15514 A (Hitachi Tool Engineering Ltd.), 18 January 2000 (18.01.2000), claims 1 to 3; paragraphs [0005], [0009], [0010], [0011]; table 1 (Family: none)	1-21
Y	JP 10-110235 A (Sumitomo Electric Industries, Ltd.), 28 April 1998 (28.04.1998), claims 1, 3; paragraph [0006] (Family: none)	1-21
Y	JP 2001-49378 A (NGK Spark Plug Co., Ltd.), 20 February 2001 (20.02.2001), claim 1; paragraphs [0016], [0017], [0019] (Family: none)	1-21

☒ 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
24 July, 2012 (24.07.12)

Date of mailing of the international search report
31 July, 2012 (31.07.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/062250

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2004-190118 A (Kyocera Corp.), 08 July 2004 (08.07.2004), paragraphs [0025], [0026] (Family: none)	1-21
Y	JP 64-79340 A (Kyocera Corp.), 24 March 1989 (24.03.1989), page 2, upper left column, lines 17 to 20 (Family: none)	1-21
Y	JP 61-76646 A (Mitsubishi Metal Corp.), 19 April 1986 (19.04.1986), claims; page 3, upper left column, lines 4 to 14 (Family: none)	8-10
Y	JP 2006-131974 A (Sumitomo Electric Industries, Ltd.), 25 May 2006 (25.05.2006), paragraphs [0012], [0013] (Family: none)	8-10
Y	JP 54-87719 A (Sumitomo Electric Industries, Ltd.), 12 July 1979 (12.07.1979), claims & US 4277283 A	9,10
A	JP 10-324943 A (Tokyo Tungsten Co., Ltd.), 08 December 1998 (08.12.1998), claims 1, 2 (Family: none)	4,5
A	JP 2004-232042 A (Allied Material Corp.), 19 August 2004 (19.08.2004), claims 1 to 3 (Family: none)	4,5

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, C22C19/07 (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, C22C19/07

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
Y	JP 2000-15514 A（日立ツール株式会社）2000.01.18, 請求項 1-3, 【0005】, 【0009】, 【0010】, 【0011】, 【表 1】 (ファミリーなし)	1-21
Y	JP 10-110235 A（住友電気工業株式会社）1998.04.28, 請求項 1, 3, 【0006】 (ファミリーなし)	1-21

☒ 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	の日の後に公表された文献
「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	「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
「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	「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
「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）	「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
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日

2 4 . 0 7 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

3 1 . 0 7 . 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
Y	JP 2001-49378 A (日本特殊陶業株式会社) 2001. 02. 20, 請求項 1, 【0016】 , 【0017】 , 【0019】 (ファミリーなし)	1-21
Y	JP 2004-190118 A (京セラ株式会社) 2004. 07. 08, 【0025】 , 【0026】 (ファミリーなし)	1-21
Y	JP 64-79340 A (京セラ株式会社) 1989. 03. 24, 第 2 ページ左上欄第 17-20 行 (ファミリーなし)	1-21
Y	JP 61-76646 A (三菱金属株式会社) 1986. 04. 19, 特許請求の範囲, 第 3 ページ左上欄第 4-14 行 (ファミリーなし)	8-10
Y	JP 2006-131974 A (住友電気工業株式会社) 2006. 05. 25, 【0012】 , 【0013】 (ファミリーなし)	8-10
Y	JP 54-87719 A (住友電気工業株式会社) 1979. 07. 12, 特許請求の範 囲 & US 4277283 A	9, 10
A	JP 10-324943 A (東京タングステン株式会社) 1998. 12. 08, 請求項 1, 2 (ファミリーなし)	4, 5
A	JP 2004-232042 A (株式会社アライドマテリアル) 2004. 08. 19, 請 求項 1-3 (ファミリーなし)	4, 5