(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
2019年5月9日(09.05.2019)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2019/087481 A1

(51) 国際特許分類:
C04B 35/5831 (2006.01) *B23D 77/00* (2006.01)
B23B 27/14 (2006.01) *B23F 21/00* (2006.01)
B23B 27/20 (2006.01) *B23G 5/06* (2006.01)
B23B 51/00 (2006.01) *C04B 35/58* (2006.01)
B23C 5/16 (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2018/028011

(22) 国際出願日： 2018年7月26日(26.07.2018)

(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 2017-209056 2017年10月30日(30.10.2017) JP

(71) 出願人: 住友電気工業株式会社 (**SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES, LTD.**) [JP/JP]; 〒5410041 大阪府大阪市中央区北浜四丁目５番３３号 Osaka (JP). 住友電工ハードメタル株式会社(**SUMITOMO ELECTRIC HARDMETAL CORP.**) [JP/JP]; 〒6640016 兵庫県伊丹市昆陽北一丁目１番１号 Hyogo (JP).

(72) 発明者: 岡村 克己 (**OKAMURA, Katsumi**); 〒5410041 大阪府大阪市中央区北浜四丁目５番３３号 住友電気工業株式会社内 Osaka (JP). 石井 顕人 (**ISHII, Akito**); 〒5410041 大阪府大阪市中央区北浜四丁目５番３３号 住友電気工業株式会社内 Osaka (JP). 久木野 暁 (**KUKINO, Satoru**); 〒6640016 兵庫県伊丹市昆陽北一丁目１番１号 住友電工ハードメタル株式会社内 Hyogo (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人深見特許事務所(**FUKAMI PATENT OFFICE, P.C.**); 〒5300005 大阪府大阪市北区中之島三丁目２番４号 中之島フェスティバルタワー・ウエスト Osaka (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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, 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, ST, 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,

(54) **Title:** SINTERED BODY AND CUTTING TOOL INCLUDING SAME

(54) 発明の名称： 焼結体、及び、それを含む切削工具

(57) **Abstract:** Provided is a sintered body including 3 to 80 volume% of cubic boron nitride particles and a binding material, wherein the binding material contains: at least one selected from the group consisting of at least one compound and solid solution thereof, said at least one compound comprising at least one of a first element selected from the group consisting of a group 4 element, a group 5 element, and a group 6 element of the periodic table, and Al, and Si, and at least one of a second element selected from the group consisting of C, N, O, and B; and at least one metallic element selected from the group consisting of Li, Ca, Na, Sr, Ba, and Be. The binding material contains 0.001 to 0.5 mass% of the metallic element in total and 0.1 to 10.0 mass% of oxygen.

(57) 要約： ３体積％以上８０体積％以下の立方晶窒化硼素粒子と、結合材とを有する焼結体であって、前記結合材は、周期律表の４族元素、５族元素、６族元素、ＡＩ及びＳｉからなる群より選ばれる１種以上の第１元素と、Ｃ、Ｎ、Ｏ及びＢからなる群より選ばれる１種以上の第２元素とからなる１種以上の化合物、及びこれらの固溶体からなる群より選ばれる１種以上、並びに、Ｌｉ、Ｃａ、Ｎａ、Ｓｒ、Ｂａ及びＢｅからなる群より選ばれる１種以上の金属元素を含有し、前記結合材は、前記金属元素を合計で０．００１質量％以上０．５質量％以下含有し、前記結合材は、酸素を０．１質量％以上１０．０質量％以下含有する、焼結体である。

WO 2019/087481 A1

［続葉有］

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：

一　国際調査報告（条約第21条(3)）

明　細　書

発明の名称 ： 焼結体、及び、それを含む切削工具

技術分野

[0001] 本開示は、立方晶窒化硼素粒子と結合材とを有する焼結体、及び、それを含む切削工具に関する。本出願は、２０１７年１０月３０日に出願した日本特許出願である特願２０１７－２０９０５６号に基づく優先権を主張する。当該日本特許出願に記載された全ての記載内容は、参照によって本明細書に援用される。

背景技術

[0002] 鉄系難削材料加工、特に高硬度焼入鋼加工には、立方晶窒化硼素（以下、「ｃＢＮ」とも表記する。）焼結体を用いた工具による切削仕上げが一般化しつつある。近年、ｃＢＮ焼結体に対して、高能率加工へ利用する場合の要求が厳しくなる一方、工具寿命の向上も求められている。

[0003] 特開２００５－１８７２６０号公報（特許文献１）、及び、国際公開第２００６／１１２１５６号（特許文献２）には、ｃＢＮ粒子に微量のアルカリ金属、アルカリ土類金属、炭素等の元素を含有させることにより、ｃＢＮ粒子間の結合力を高め、難削材料加工における工具寿命を向上させる技術が開示されている。

[0004] 国際公開第２００８／０９３５７７号（特許文献３）には、結合材に微量の遷移金属元素等を配合することにより、難削材料加工におけるｃＢＮ焼結体の耐摩耗性や耐欠損性を向上させる技術が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開２００５－１８７２６０号公報

特許文献2：国際公開第２００６／１１２１５６号

特許文献3：国際公開第２００８／０９３５７７号

発明の概要

[0006] 本開示の一態様に係る焼結体は、３体積％以上８０体積％以下の立方晶窒化硼素粒子と、結合材とを有する焼結体であって、

前記結合材は、周期律表の４族元素、５族元素、６族元素、ＡｌおよびＳｉからなる群より選ばれる１種以上の第１元素と、Ｃ、Ｎ、Ｏ及びＢからなる群より選ばれる１種以上の第２元素とからなる１種以上の化合物、及びこれらの固溶体からなる群より選ばれる１種以上、並びに、Ｌｉ、Ｃａ、Ｎａ、Ｓｒ、Ｂａ及びＢｅからなる群より選ばれる１種以上の金属元素を含有し、

前記結合材は、前記金属元素を合計で０．００１質量％以上０．５質量％以下含有し、

前記結合材は、酸素を０．１質量％以上１０．０質量％以下含有する、焼結体である。

[0007] 本開示の一態様に係る切削工具は、上記の焼結体を含む切削工具である。

発明を実施するための形態

[0008] [本開示が解決しようとする課題]

しかしながら、特許文献１～３の技術によっても、昨今の高能率加工へ利用する場合の厳しい要求、及び、優れた工具寿命への要求の両方を満足することができず、更なる性能の向上が求められている。

[0009] そこで、本目的は、切削工具に用いた場合に、高硬度焼入鋼の高能率加工においても、優れた工具寿命を示す焼結体、及び、それを含む切削工具を提供することを目的とする。

[0010] [本開示の効果]

上記態様によれば、切削工具に用いた場合に、高硬度焼入鋼の高能率加工においても、優れた工具寿命を示す焼結体を提供することが可能となる。

[0011] [本開示の実施形態の説明]

最初に本開示の実施態様を列記して説明する。

[0012] （１）本開示の一態様に係る焼結体は、３体積％以上８０体積％以下の立方晶窒化硼素粒子と、結合材とを有する焼結体であって、前記結合材は、周期律表の４族元素、５族元素、６族元素、ＡｌおよびＳｉからなる群より選ば

れる１種以上の第１元素と、Ｃ、Ｎ、Ｏ及びＢからなる群より選ばれる１種以上の第２元素とからなる１種以上の化合物、及びこれらの固溶体からなる群より選ばれる１種以上、並びに、Ｌｉ、Ｃａ、Ｎａ、Ｓｒ、Ｂａ及びＢｅからなる群より選ばれる１種以上の金属元素を含有し、前記結合材は、前記金属元素を合計で０．００１質量％以上０．５質量％以下含有し、前記結合材は、酸素を０．１質量％以上１０．０質量％以下含有する、焼結体である。

[0013] 本実施形態の焼結体は、切削工具に用いた場合に、高硬度焼入鋼の高能率加工において、優れた工具寿命を示す。なお、本実施形態の焼結体は、高硬度焼入鋼に限らず、鉄系耐熱合金、ニッケル基系耐熱合金、チタン合金等の難削材の高能率加工においても、優れた工具寿命を示す。

[0014] （２）前記結合材は、前記Ｌｉ及び前記Ｃａの一方又は両方を合計で０．００１質量％以上０．１質量％以下含有し、前記結合材は、前記酸素を０．５質量％以上５．０質量％以下含有することが好ましい。これによると、工具寿命が更に向上する。

[0015] （３）前記結合材は、Ｔｉ及びＺｒの一方又は両方の窒化物、前記Ｌｉ及び前記Ｃａの一方又は両方、前記酸素、並びに、炭素を含有し、前記結合材は、前記Ｌｉ及び前記Ｃａの一方又は両方を合計で０．００１質量％以上０．０１質量％以下含有し、前記結合材は、前記炭素を０．００１質量％以上０．５質量％以下含有することが好ましい。これによると、工具寿命が更に向上する。

[0016] （４）本開示の一態様に係る切削工具は、上述の（１）から（３）に記載の焼結体を含む切削工具である。本実施形態の切削工具は、高硬度焼入鋼の高能率加工において、優れた工具寿命を示す。

[0017] ［本開示の実施形態の詳細］

本開示の一実施形態に係る焼結体の具体例を、以下に説明する。

[0018] 本明細書において化合物等を化学式で表す場合、原子比を特に限定しないときは従来公知のあらゆる原子比を含むものとし、必ずしも化学量論的範囲

のものに限定されるものではない。例えば「ＴｉＣＮ」と記載されている場合、ＴｉＣＮを構成する原子数の比はＴｉ：Ｃ：Ｎ＝１：０．５：０．５に限られず、従来公知のあらゆる原子比が含まれる。また、本明細書において「Ａ～Ｂ」という形式の表記は、範囲の上限下限（すなわちＡ以上Ｂ以下）を意味し、Ａにおいて単位の記載がなく、Ｂにおいてのみ単位が記載されている場合、Ａの単位とＢの単位とは同じである。

[0019] ［焼結体］

本実施形態に係る焼結体は、３体積％以上８０体積％以下の立方晶窒化硼素粒子（以下、「ｃＢＮ粒子」とも表記する。）と、結合材とを含む焼結体（以下、「ｃＢＮ焼結体」とも表記する。）である。本実施形態に係る焼結体は、ｃＢＮ及び結合材の２成分を含む限り他の成分を含んでいてもよく、また使用する原材料や製造条件等に起因する不可避不純物を含み得る。

[0020] （立方晶窒化硼素粒子）

焼結体中の立方晶窒化硼素粒子の含有量は、３体積％以上８０体積％以下である。ｃＢＮ粒子は硬度、強度、靭性が高く、焼結体中の骨格として働き、高硬度焼入鋼の切削に耐えうる材料強度を保持する役割を果たす。

[0021] ｃＢＮ粒子の含有量が３体積％未満であると、高硬度焼入鋼の切削に耐えうる材料強度を保持することができない。一方、ｃＢＮ粒子の含有量が８０体積％を超えると、相対的に結合材の含有量が低くなり、耐摩耗性が低下する。ｃＢＮ粒子の含有量は、工具寿命向上の観点から、２０体積％以上７５体積％以下が好ましく、４５体積％以上６５体積％以下が更に好ましい。

[0022] 焼結体中のｃＢＮ粒子の含有量（体積％）は、走査電子顕微鏡（ＳＥＭ）付帯のエネルギー分散型Ｘ線分析装置（ＥＤＸ）を用いて、焼結体に対し、組織観察、元素分析等を実施することによって確認することができる。

[0023] 具体的には、次のようにしてｃＢＮ粒子の含有量（体積％）を求めることができる。まず、焼結体の任意の位置を切断し、断面を含む試料を作製する。焼結体の断面の作製には、集束イオンビーム装置、クロスセクションポリッシャ装置等を用いることができる。次に、ｃＢＮ焼結体の断面をＳＥＭに

て２０００倍で観察して、反射電子像を得る。反射電子像においては、ｃＢＮ粒子が存在する領域が黒色領域となり、結合材が存在する領域が灰色領域または白色領域となる。

[0024] 次に、上記反射電子像に対して画像解析ソフト（例えば、三谷商事（株）の「ＷｉｎＲＯＯＦ」）を用いて２値化処理を行い、２値化処理後の画像から各面積比率を算出する。算出された面積比率を体積％とみなすことにより、ｃＢＮの含有量（体積％）を求めることができる。なお、これにより結合材の体積％を同時に求めることができる。

[0025] 焼結体中のｃＢＮ粒子の含有量（体積％）は、全原料粉末（以下、「完成粉末」とも表記する。）中のｃＢＮ粉末の含有量と同一の量となる。したがって、焼結体の製造時において、完成粉末中のｃＢＮ粉末の含有量を制御することにより、焼結体中のｃＢＮ粒子の含有量を、所望の範囲に調整することができる。

[0026] 立方晶窒化硼素（ｃＢＮ）は、焼結体においてｃＢＮ粒子として存在する。ｃＢＮ粒子の平均粒径（D_{50}）は特に限定されず、例えば、０．１～１０．０μｍとすることができる。通常、平均粒径が小さい方がｃＢＮ焼結体の硬度が高くなる傾向があり、粒径のばらつきが小さい方が、ｃＢＮ焼結体の性質が均質となる傾向がある。ｃＢＮ粒子の平均粒径は、例えば、０．５～４．０μｍとすることが好ましい。

[0027] ｃＢＮ粒子のD_{50}は次のようにして求められる。まず上記のｃＢＮ粒子の含有量の求め方に準じて、基材の断面を含む試料を作製し、反射電子像を得る。次いで、画像解析ソフトを用いて反射電子像中の各黒色領域の円相当径を算出する。５視野以上を観察することによって１００個以上のｃＢＮ粒子の円相当径を算出することが好ましい。

[0028] 次いで、各円相当径を最小値から最大値まで並べて累積分布を求める。累積分布において累積面積５０％となる粒径がD_{50}となる。なお円相当径とは、計測されたｃＢＮ粒子の面積と同じ面積を有する円の直径を意味する。

[0029] （結合材）

結合材は、周期表の４族元素（Ｔｉ（チタン）、Ｚｒ（ジルコニウム）、Ｈｆ（ハフニウム）等）、５族元素（Ｖ（バナジウム）、Ｎｂ（ニオブ）、Ｔａ（タンタル）等）、６族元素（Ｃｒ（クロム）、Ｍｏ（モリブデン）、Ｗ（タングステン）等）、Ａｌ（アルミニウム）及びＳｉ（ケイ素）からなる群より選ばれる１種以上の第１元素と、Ｃ（炭素）、Ｎ（窒素）、Ｏ（酸素）及びＢ（硼素）からなる群より選ばれる１種以上の第２元素とからなる１種以上の化合物、及びこれらの固溶体（以下、「結合材材料」とも表記する。）からなる群より選ばれる１種以上、並びに、Ｌｉ（リチウム）、Ｃａ（カルシウム）、Ｎａ（ナトリウム）、Ｓｒ（ストロンチウム）、Ｂａ（バリウム）及びＢｅ（ベリリウム）からなる群より選ばれる１種以上の金属元素を含有する。

[0030] 結合材は、難焼結性材料であるｃＢＮ粒子を工業レベルの圧力温度で焼結可能とする役割を果たす。更に、結合材は鉄との反応性がｃＢＮより低い。よって、焼結体が結合材を含有すると、高硬度焼入鋼の切削に用いた場合、焼結体の化学的及び熱的摩耗が抑制される。また、焼結体が結合材を含有すると、高硬度焼入鋼の高能率加工における耐摩耗性が向上する。

[0031] 周期表の４族元素、５族元素、６族元素、Ａｌ及びＳｉからなる群より選ばれる第１元素と、Ｃ、Ｎ、Ｏ及びＢからなる群より選ばれる１種以上の第２元素とからなる化合物の具体例について下記に説明する。

[0032] 第１元素とＣ（第２元素）とからなる化合物（炭化物）としては、例えば、チタン炭化物（ＴｉＣ）、ジルコニウム炭化物（ＺｒＣ）、ハフニウム炭化物（ＨｆＣ）、バナジウム炭化物（ＶＣ）、ニオブ炭化物（ＮｂＣ）、タンタル炭化物（ＴａＣ）、クロム炭化物（Cr_3C_2）、モリブデン炭化物（ＭｏＣ）、タングステン炭化物（ＷＣ）、アルミニウム炭化物（Al_4C_3）、ケイ素炭化物（ＳｉＣ）を挙げることができる。

[0033] 第１元素とＮ（第２元素）とからなる化合物（窒化物）としては、例えば、チタン窒化物（ＴｉＮ）、ジルコニウム窒化物（ＺｒＮ）、ハフニウム窒化物（ＨｆＮ）、バナジウム窒化物（ＶＮ）、ニオブ窒化物（ＮｂＮ）、タ

ンタル窒化物（ＴａＮ）、クロム窒化物（Cr_2N）、モリブデン窒化物（ＭｏＮ）、タングステン窒化物（ＷＮ）、アルミニウム窒化物（ＡｌＮ）、ケイ素窒化物（Si_3N_4）、チタンジルコニウム窒化物（ＴｉＺｒＮ）、チタンハフニウム窒化物（ＴｉＨｆＮ）、チタンバナジウム窒化物（ＴｉＶＮ）、チタンニオブ窒化物（ＴｉＮｂＮ）、チタンタンタル窒化物（ＴｉＴａＮ）、チタンクロム窒化物（ＴｉＣｒＮ）、チタンモリブデン窒化物（ＴｉＭｏＮ）、チタンタングステン窒化物（ＴｉＷＮ）、ジルコニウムハフニウム窒化物（ＺｒＨｆＮ）、ジルコニウムバナジウム窒化物（ＺｒＶＮ）、ジルコニウムニオブ窒化物（ＺｒＮｂＮ）、ジルコニウムタンタル窒化物（ＺｒＴａＮ）、ジルコニウムクロム窒化物（ＺｒＣｒＮ）、ジルコニウムモリブデン窒化物（ＺｒＭｏＮ）、ジルコニウムタングステン窒化物（ＺｒＷＮ）、ハフニウムバナジウム窒化物（ＨｆＶＮ）、ハフニウムニオブ窒化物（ＨｆＮｂＮ）、ハフニウムタンタル窒化物（ＨｆＴａＮ）、ハフニウムクロム窒化物（ＨｆＣｒＮ）、ハフニウムモリブデン窒化物（ＨｆＭｏＮ）、ハフニウムタングステン窒化物（ＨｆＷＮ）、バナジウムニオブ窒化物（ＶＮｂＮ）、バナジウムタンタル窒化物（ＶＴａＮ）、バナジウムクロム窒化物（ＶＣｒＮ）、バナジウムモリブデン窒化物（ＶＭｏＮ）、バナジウムタングステン窒化物（ＶＷＮ）、ニオブタンタル窒化物（ＮｂＴａＮ）、ニオブクロム窒化物（ＮｂＣｒＮ）、ニオブモリブデン窒化物（ＮｂＭｏＮ）、ニオブタングステン窒化物（ＮｂＷＮ）、タンタルクロム窒化物（ＴａＣｒＮ）、タンタルモリブデン窒化物（ＴａＭｏＮ）、タンタルタングステン窒化物（ＴａＷＮ）、クロムモリブデン窒化物（ＣｒＭｏＮ）、クロムタングステン窒化物（ＣｒＷＮ）、モリブデンタングステン窒化物（ＭｏＷＮ）を挙げることができる。

[0034] 第１元素とＯ（第２元素）とからなる化合物（酸化物）としては、例えば、チタン酸化物（TiO_2）、ジルコニウム酸化物（ZrO_2）、ハフニウム酸化物（HfO_2）、バナジウム酸化物（V_2O_5）、ニオブ酸化物（Nb_2O_5）、タンタル酸化物（Ta_2O_5）、クロム酸化物（Cr_2O_3）、モリブデン

酸化物（MoO_3）、タングステン酸化物（WO_3）、アルミニウム酸化物（Al_2O_3）、ケイ素酸化物（SiO_2）を挙げることができる。

[0035] 第１元素とＢ（第２元素）とからなる化合物（硼化物）としては、例えば、チタン硼化物（TiB_2）、ジルコニウム硼化物（ZrB_2）、ハフニウム硼化物（HfB_2）、バナジウム硼化物（VB_2）、ニオブ硼化物（NbB_2）、タンタル硼化物（TaB_2）、クロム硼化物（ＣｒＢ、CrB_2）、モリブデン硼化物（ＭｏＢ）、タングステン硼化物（ＷＢ）、アルミニウム硼化物（AlB_{12}）、ケイ素硼化物（SiB_4）を挙げることができる。

[0036] 第１元素とＣ（第２元素）とＮ（第２元素）とからなる化合物（炭窒化物）としては、例えば、チタン炭窒化物（ＴｉＣＮ）、ジルコニウム炭窒化物（ＺｒＣＮ）、ハフニウム炭窒化物（ＨｆＣＮ）、チタンジルコニウム炭窒化物（ＴｉＺｒＣＮ）、チタンニオブ炭窒化物（ＴｉＮｂＣＮ）、チタンハフニウム炭窒化物（ＴｉＨｆＣＮ）を挙げることができる。

[0037] 第１元素とＯ（第２元素）とＮ（第２元素）とからなる化合物（酸窒化物）としては、例えば、チタン酸窒化物（ＴｉＯＮ）、ジルコニウム酸窒化物（ＺｒＯＮ）、ハフニウム酸窒化物（ＨｆＯＮ）、バナジウム酸窒化物（ＶＯＮ）、ニオブ酸窒化物（ＮｂＯＮ）、タンタル酸窒化物（ＴａＯＮ）、クロム酸窒化物（ＣｒＯＮ）、モリブデン酸窒化物（ＭｏＯＮ）、タングステン酸窒化物（ＷＯＮ）、アルミニウム酸窒化物（ＡｌＯＮ）を挙げることができる。

[0038] 上記の化合物の固溶体とは、２種類以上のこれらの化合物が互いの結晶構造内に溶け込んでいる状態を意味し、浸入型固溶体や置換型固溶体を意味する。

[0039] 上記の化合物は、原子比を特に限定しないときは従来公知のあらゆる原子比を含むものとし、必ずしも化学量論的範囲のものに限定されるものではない。例えば「ＴｉＮ」と記載されている場合、ＴｉＮを構成する原子数の比はＴｉ：Ｎ＝１：１に限られず、従来公知のあらゆる原子比（例えば、ＴｉＮ及びTi_3N_4）が含まれる。

[0040] 上記の化合物は、公知のあらゆる結晶構造を有することができる。上記の化合物は、１種類を用いてもよいし、２種類以上を組み合わせて用いてもよい。

[0041] 結合材は、Ｌｉ、Ｃａ、Ｎａ、Ｓｒ、Ｂａ及びＢｅからなる群より選ばれる１種以上の金属元素を合計で０．００１質量％以上０．５質量％以下含有する。結合材にこれらの金属元素を前記の量で含有させることにより、高硬度焼入鋼の高能率加工において、工具寿命が飛躍的に向上する。

[0042] 本発明者らは、従来のｃＢＮ焼結体を用いた切削工具で高硬度焼入鋼の高効率加工を行い、寿命に至った工具の刃先を詳細調査した。その結果、結合材が選択的に微小破損及び摩耗する様子が確認された。更に透過型電子顕微鏡により損傷の起点を調査した結果、結合材の一次粒子の内部を起点として亀裂が発生していることを突き止めた。結合材の一次粒子は単結晶であり、亀裂の起点は単結晶の格子欠陥であると推定される。したがって、この格子欠陥に、適切な元素を置換することができれば、結合材の耐欠損性と耐摩耗性を飛躍的に改善できるとの仮説に至った。本発明者らは、様々な添加元素を試行した結果、結合材中にＬｉ、Ｃａ、Ｎａ、Ｓｒ、Ｂａ及びＢｅからなる群より選ばれる１種以上の金属元素を所定量含有させることで、微小破壊を抑制し、大幅な工具寿命の延長を達成できることを見出した。

[0043] 結合材中の金属元素の合計含有量が０．００１質量％未満であると、結合材の微小破損及び摩耗を効果的に抑制することができない。一方、結合材中の金属元素の合計含有量が０．５質量％を超えると、金属の弱点である低硬度性が顕在化し、焼結体の硬度低下を招くおそれがある。結合材中の金属元素の合計含有量は、工具寿命向上の観点から、０．００２質量％以上０．１質量％以下が好ましく、０．００４質量％以上０．０１質量％以下が更に好ましい。

[0044] 結合材は、Ｌｉ及びＣａの一方又は両方を合計で０．００１質量％以上０．１質量％以下含有することが好ましい。これによると、工具寿命が更に向上する。Ｌｉ及びＣａの一方又は両方の合計含有量は、０．００２質量％以

上０．０１質量％以下がより好ましく、０．００４質量％以上０．０１質量％以下が更に好ましい。

[0045] 結合材は、Ｌｉ及びＣａの一方又は両方を合計で０．００１質量％以上０．１質量％以下含有し、かつ、結合材は、酸素を０．５質量％以上５．０質量％以下含有することが好ましい。これによると、工具寿命が更に向上する。結合材中のＬｉ及びＣａの一方又は両方の合計含有量は、０．００２質量％以上０．０１質量％以下がより好ましく、０．００４質量％以上０．０１質量％以下が更に好ましい。結合材中の酸素含有量は、０．５質量％以上５．０質量％以下が好ましく、１．０質量％以上３．０質量％以下が更に好ましい。

[0046] 結合材は、Ｔｉ及びＺｒの一方又は両方の窒化物、前記Ｌｉ及び前記Ｃａの一方又は両方、前記酸素、並びに、炭素を含有し、かつ、結合材は、前記Ｌｉ及び前記Ｃａの一方又は両方を合計で０．００１質量％以上０．０１質量％以下含有し、かつ、結合材は、前記炭素を０．００１質量％以上０．５質量％以下含有することが好ましい。これによると、工具寿命が更に向上する。結合材中の前記Ｌｉ及び前記Ｃａの一方又は両方の合計含有量は、０．００２質量％以上０．００７質量％以下が更に好ましい。結合材中の炭素の含有量は、０．０１質量％以上０．２０質量％以下が更に好ましい。

[0047] 結合材に含まれる金属元素の種類及び含有量（質量％）は次のようにして特定する。まず、焼結体を密閉容器内で弗硝酸（濃硝酸（濃度６０％）：蒸留水：濃弗酸（濃度４７％）＝２：２：１の体積比混合の混合酸）に４８時間浸漬する。これにより、結合材は弗硝酸にすべて溶解し、ｃＢＮ粒子は溶解せずに溶液中に残る。結合材が溶解した溶液に対して、高周波誘導プラズマ発光分析法（ＩＣＰ法）により、Ｌｉ、Ｃａ、Ｎａ、Ｓｒ、Ｂａ及びＢｅの金属元素の定量測定を行い、結合材中の各金属元素の含有量を算出する。

[0048] 結合材中の金属元素の含有量（質量％）は、焼結体の製造工程において、結合材原料粉末に、Ｌｉ、Ｃａ、Ｎａ、Ｓｒ、Ｂａ、Ｂｅの金属元素の粉末、又はこれらの金属元素の窒化物や硼窒化物の粉末を、焼結体における結合

材中の金属元素の含有量が所望の質量％となる量で添加することにより制御することができる。

[0049] Ｌｉ源としては、リチウム金属、窒化リチウム、硼窒化リチウム、硼窒化リチウムカルシウム等の粉末を用いることができる。Ｃａ源としては、窒化カルシウム、硼窒化カルシウム、硼窒化リチウムカルシウム等の粉末を用いることができる。Ｎａ源としては、窒化ナトリウム、硼窒化ナトリウム等の粉末を用いることができる。Ｓｒ源としては、窒化ストロンチウム、硼窒化ストロンチウム等の粉末を用いることができる。Ｂａ源としては、窒化バリウム、硼窒化バリウム等の粉末を用いることができる。Ｂｅ源としては、窒化ベリリウム、硼窒化ベリリウム等の粉末を用いることができる。なお、金属元素の添加方法は、上記の方法に限定されず、結合材中の金属元素の含有量を所望の範囲に設定できる方法であれば、いずれの方法も採用することができる。

[0050] （炭素）

窒化物を主成分とする結合材では、炭素（Ｃ）を０．００１質量％以上０．５質量％以下含有することが好ましい。炭素の含有量が０．００１質量％未満であると、炭素が固溶することによる焼結体の強度向上の効果を得られないおそれがある。一方、炭素の含有量が０．５質量％を超えると、炭素が結合材材料中で完全に固溶した形態が維持できずに、遊離炭素として存在し、焼結体の強度を低下させるおそれがある。結合材中の炭素の含有量は、０．０１質量％以上０．２０質量％以下が更に好ましい。

[0051] 結合材中の炭素（Ｃ）の含有量（質量％）は次のようにして測定する。まず、焼結体を密閉容器内で弗硝酸（濃硝酸（濃度６０％）：蒸留水：濃弗酸（濃度４７％）＝２：２：１の体積比混合の混合酸）に４８時間浸漬する。これにより、結合材は弗硝酸にすべて溶解し、ｃＢＮ粒子は溶解せずに溶液中に残る。結合材が溶解した溶液に対して、赤外線吸収法により、炭素の定量測定を行い、炭素含有量を算出する。

[0052] 結合材中の炭素（Ｃ）の含有量（質量％）は、結合材原料粉末及び金属元

素の粉末等を含む結合材混合粉末に、メラミン（$C_3H_6N_6$）やポリアミド（$[-NH(CH_2)_5CO-]_n$）等の有機物を添加し、その後の焼結工程における熱処理温度、時間、雰囲気を制御することにより、所望の範囲に調整することができる。また、結合材混合粉末とｃＢＮ粉末とを超硬合金製のボールミルで混合する際に、ボールミルからコンタミとして混入するＷＣ（炭化タングステン）を炭素供給源とすることもできる。

[0053] （酸素）

本実施形態の焼結体には、焼結体の製造工程中に酸素が混入する。例えば、結合材原料粉末の粉砕及び混合工程中、ｃＢＮ粉末と結合材原料粉末との混合工程中、ｃＢＮ粉末と結合材原料粉末とを含む完成粉末の保管中に、これらの粉末が空気中の酸素に暴露されることにより、酸素が混入する。

[0054] 結合材中の酸素（Ｏ）の含有量は、０．１質量％以上１０．０質量％以下である。結合材中の酸素の含有量を０．１質量％未満にするには、製造コストが高くなりすぎるおそれがある。一方、結合材中の酸素の含有量が１０．０質量％を超えると、実質的に酸化物の特性、すなわち脆さが顕在化し、焼結体の耐欠損性が低下するおそれがある。結合材中の酸素の含有量は、０．５質量％以上５．０質量％以下が好ましく、１．０質量％以上３．０質量％以下が更に好ましい。

[0055] 結合材中の酸素（Ｏ）の含有量（質量％）は次のようにして測定する。まず、焼結体を密閉容器内で弗硝酸（濃硝酸（濃度６０％）：蒸留水：濃弗酸（濃度４７％）＝２：２：１の体積比混合の混合酸）に４８時間浸漬する。これにより、結合材は弗硝酸にすべて溶解し、ｃＢＮ粒子は溶解せずに溶液中に残る。結合材が溶解した溶液に対して、赤外線吸収法により、酸素の定量測定を行い、酸素含有量を算出する。

[0056] 結合材中の酸素（Ｏ）の含有量（質量％）は、焼結体の製造工程における製造条件の制御や、ｃＢＮ粉末と結合材原料粉末とを含む完成粉末中の酸素量の制御等によって行うことができる。焼結体の均一性や構成粒子の微細化の観点から、完成粉末に還元処理を行うことにより、酸素量を制御すること

が好ましい。

[0057] 還元処理は、例えば、完成粉末を、低酸素分圧である窒素雰囲気下で加熱して行う。加熱温度は１５００～２０００℃が好ましく、１８００～２０００℃が更に好ましい。１８００℃以上に加熱することにより、効率よく還元処理を行なうことができる。また、加熱温度を２０００℃以下にすることで、完成粉末中の粒子が溶融して粗大化することを防ぐことができる。よって、加熱後の完成粉末の平均粒径が、加熱前より増大することを防ぐことができる。

[0058] 加熱時間は、完成粉末の酸素含有量が１０．０質量％以下となるまで継続すれば特に制限はなく、例えば、１～１２時間とすることができる。還元処理時の酸素分圧は、1×10^{-29}ａｔｍ以下の低酸素分圧とすることが好ましい。このような低酸素分圧下で加熱することにより、酸素の含有量が１０．０質量％以下となるような還元処理を、効率よく進めることができる。その他、水素雰囲気やアンモニア雰囲気下での還元熱処理も有効である。

[0059] ［焼結体の製造方法］

本実施形態の焼結体は、例えば下記の方法で製造することができる。

[0060] 結合材原料粉末である、周期律表の４族元素、５族元素、６族元素、ＡｌおよびＳｉからなる群より選ばれる１種以上の第１元素と、Ｃ、Ｎ、Ｏ及びＢからなる群より選ばれる１種以上の第２元素とからなる１種以上の化合物、又はこれらの固溶体の粉末を準備する。

[0061] 上記の結合材原料粉末に、Ｌｉ、Ｃａ、Ｎａ、Ｓｒ、Ｂａ及びＢｅからなる群より選ばれる１種以上の金属元素、又はこれらの金属元素の窒化物や硼窒化物からなる金属元素含有粉末を、結合材中の金属元素の含有量が合計で０．００１質量％以上０．５質量％以下となるような量で添加し、ボールミルで混合し、結合材混合粉末を得る。この際、炭素源となるメラミンやポリアミド等の有機物を添加して、混合してもよい。

[0062] 結合材混合粉末中の酸素の含有量が１０質量％を超える場合は、結合材混合粉末を低酸素分圧である窒素雰囲気下で加熱し、還元処理を行う。例えば

、還元処理時の酸素分圧１×１０$^{-29}$ａｔｍ以下、還元温度１８００℃、還元時間２時間とすることで、結合材混合粉末中の酸素の含有量を１０質量％以下に低減することができる。同じ条件で、還元時間が５時間の場合、酸素の含有量を５質量％以下に低減することができ、還元時間が１０時間の場合、酸素の含有量を１～３質量％に低減することができる。

[0063] 次に、結合材混合粉末とｃＢＮ粉末とを、所望の体積比で準備して、ボールミルやビーズミルを用いて混合して完成粉末を得る。ｃＢＮ粒子の極表面は、焼結後に副生成物となる。このため、焼結体中のｃＢＮ粒子の含有率（体積％）は、完成粉末中のｃＢＮ粉末の含有率（体積％）よりも０～２％程度低下する。よって、完成粉末中のｃＢＮ粉末の仕込み含有率は、焼結によるｃＢＮの減少量を考慮して決定する。

[0064] 上記の完成粉末に対し、上記の結合材混合粉末に対する還元処理と同様の処理を行うことにより、結合材中の酸素量を低減し、狙いの酸素量に調整することも可能である。

[0065] 次に、完成粉末をＭｏ製カプセルに充填し、超高圧装置によって、圧力５．０～８．０ＧＰａ、温度１４００℃まで加圧昇温し、この圧力及び温度で１～３０分間維持して焼結させることにより、焼結体を得る。

[0066] ［切削工具］

本実施形態の切削工具は、上記焼結体を含む切削工具である。本実施形態の切削工具は、工具の全体が上記焼結体からなるものに限らず、工具の一部（特に刃先部位（切れ刃部）等）のみが上記焼結体からなるものも含む。例えば、超硬合金等からなる基体（支持体）の刃先部位のみが上記焼結体で構成されるものも、本実施形態に係る切削工具に含まれる。この場合は、文言上、その刃先部位を切削工具とみなすものとする。換言すれば、上記焼結体が切削工具の一部のみを占める場合であっても、切削工具と呼ぶものとする。

[0067] 本実施形態に係る切削工具の形状及び用途は特に制限されない。例えばドリル、エンドミル、ドリル用刃先交換型切削チップ、エンドミル用刃先交換

型切削チップ、フライス加工用刃先交換型切削チップ、旋削加工用刃先交換型切削チップ、メタルソー、歯切工具、リーマ、タップ、クランクシャフトのピンミーリング加工用チップ等を挙げることができる。

実施例

[0068] 本実施形態を実施例によりさらに具体的に説明する。ただし、これらの実施例により本実施形態が限定されるものではない。

[0069] ＜試料１－１＞

超硬合金製のポット及びボールを用いて$TiN_{0.5}$とＡｌを８８：１２の質量比で混合した粉末を、真空中で１２００℃、３０分間熱処理した後、粉砕し、結合材原料粉末Ａ（表１において、結合材原料粉末の項目に「$TiN_{0.5}$：Ａｌ」と表記する。以下、「$TiN_{0.5}$：Ａｌ」とも表記する。）を得た。同様に、$ZrN_{0.5}$とＡｌを８８：１２の質量比で混合した粉末を、真空中で１２００℃、３０分間熱処理をした化合物を粉砕し、結合材原料粉末Ｂ（表１において、結合材原料粉末の項目に「$ZrN_{0.5}$：Ａｌ」と表記する。以下、「$ZrN_{0.5}$：Ａｌ」とも表記する。）を得た。

[0070] 結合材原料粉末Ａ（$TiN_{0.5}$：Ａｌ）と結合材原料粉末Ｂ（$ZrN_{0.5}$：Ａｌ）を質量比１：１で混合して、結合材原料の混合粉末を得た。この結合材原料の混合粉末に、窒化リチウム粉末（表１において、金属元素含有粉末の項目に「Li_3N」と表記する。）を添加した後、再度混合して結合材混合粉末を得た。窒化リチウム粉末の添加量は、結合材混合粉末中の窒化リチウム粉末の量が０．００５質量％となる量を添加した。

[0071] 次に平均粒径３μｍのｃＢＮ粉末と上記の結合材混合粉末とを、体積比で５５：４５の配合比で混合し、完成粉末を得た。この完成粉末をＭｏ製カプセルに充填後、超高圧装置によって、圧力７ＧＰａ、温度１４００℃まで加圧昇温し、この圧力及び温度で１５分間維持して、焼結体を得た。

[0072] 得られた焼結体に含まれる結合材中の主要な材料を表１に示す。表１に示されるように、試料１－１では、結合材中の主要な材料は、チタン窒化物、及び、ジルコニウム窒化物であった。

[0073] 焼結により、ｃＢＮ粉末と結合材混合粉末は反応して、副生成物が生成される。副生成物は結合材中に含まれる。試料１－１では、副生成物は、例えば、アルミニウム窒化物、アルミニウム硼化物、アルミニウム酸化物、チタン硼化物、ジルコニウム硼化物、ジルコニウム酸化物であった。これらの副生成物は、ＸＲＤで同定できる。

[0074] ＜試料１－２～試料１－６＞

基本的に、試料１－１と同様の方法で焼結体を作製した。試料１－１と異なる点は、混合粉末に添加する窒化リチウム粉末を、試料１－２では窒化カルシウム粉末（表１において、金属元素含有粉末の項目に「Ca_3N_2」と表記する。）、試料１－３では窒化ナトリウム粉末（表１において、金属元素含有粉末の項目に「Na_3N」と表記する。）、試料１－４では窒化ストロンチウム粉末（表１において、金属元素含有粉末の項目に「Sr_3N_2」と表記する。）、試料１－５では窒化バリウム粉末（表１において、金属元素含有粉末の項目に「Ba_3N_2」と表記する。）、試料１－６では窒化ベリリウム粉末（表１において、金属元素含有粉末の項目に「Be_3N_2」と表記する。）にそれぞれ置き換えたことである。更に、試料１－２では、結合材中の炭素含有量が０．１００質量％となるように、結合材原料の混合粉末にメラミン($C_3H_6N_6$)を添加した。

[0075] 得られた焼結体に含まれる結合材中の主要な材料を表１に示す。表１に示されるように、試料１－２～試料１－６では、結合材中の主要な材料は、チタン窒化物、及び、ジルコニウム窒化物であった。

[0076] 焼結により、ｃＢＮ粉末と結合材混合粉末は反応して、副生成物が生成される。副生成物は結合材中に含まれる。試料１－２～試料１－６では、副生成物は、例えば、アルミニウム窒化物、アルミニウム硼化物、アルミニウム酸化物、チタン窒化物、チタン硼化物、チタン酸化物、ジルコニウム窒化物、ジルコニウム硼化物、ジルコニウム酸化物であった。これらの副生成物は、ＸＲＤで同定できる。

[0077] ＜試料１－７～試料１－１２＞

基本的に、試料１－１と同様の方法で焼結体を作製した。試料１－１と異なる点は、結合材原料粉末として、以下に説明する結合材原料粉末Ａ～Ｆを用いた点である。これらの結合材原料粉末と、金属元素含有粉末（窒化リチウム粉末）を用いて完成粉末を作製し、この完成粉末を焼結して焼結体を得た。

[0078] 試料１－７では結合材原料粉末Ａ（$TiN_{0.5}$：Ａｌ）のみを用いた。試料１－８では結合材原料粉末Ｂ（$ZrN_{0.5}$：Ａｌ）のみを用いた。

[0079] 試料１－９では、ＴｉＮとＺｒＮとを混合した後に、アルゴン雰囲気中で２０００℃、３０分間熱処理することで、チタンジルコニウム窒化物（ＴｉＺｒＮ）を作製した。結合材原料粉末Ａ（$TiN_{0.5}$：Ａｌ）とチタンジルコニウム窒化物（表１において、結合材原料粉末の項目に「ＴｉＺｒＮ」と表記する。）とを質量比１：２で混合して、結合材原料粉末Ｃ（以下、「$TiN_{0.5}$：Ａｌ、ＴｉＺｒＮ」とも表記する。）を得た。

[0080] 試料１－１０では、ZrO_2と炭素（カーボン）とを混合した後に、窒素雰囲気中で１８００℃、３０分間熱処理して、還元炭窒化することで、ジルコニウム炭窒化物（ＺｒＣＮ）を作製した。結合材原料粉末Ａ（$TiN_{0.5}$：Ａｌ）とジルコニウム炭窒化物（表１において、結合材原料粉末の項目に「ＺｒＣＮ」と表記する。）とを質量比１：２で混合して、結合材原料粉末Ｄ（以下、「$TiN_{0.5}$：Ａｌ、ＺｒＣＮ」とも表記する。）を得た。

[0081] 試料１－１１では、市販のチタン炭窒化物（表１において、結合材原料粉末の項目に「ＴｉＣＮ」と表記する。）原料と結合材原料粉末Ｄ（「$TiN_{0.5}$：Ａｌ、ＺｒＣＮ」）とを質量比１：１で混合して、結合材原料粉末Ｅ（以下、「$TiN_{0.5}$：Ａｌ、ＺｒＣＮ、ＴｉＣＮ」とも表記する。）を得た。

[0082] 試料１－１２では、TiO_2とZrO_2と炭素（カーボン）とを混合した後に、窒素雰囲気中で２２００℃、３０分間熱処理して、還元炭窒化することで、チタンジルコニウム炭窒化物（ＴｉＺｒＣＮ）を作製した。結合材原料粉末Ａ（$TiN_{0.5}$：Ａｌ）とチタンジルコニウム炭窒化物（表１において、結合材原料粉末の項目に「ＴｉＺｒＣＮ」と示す。）とを質量比１：２で混

合して、結合材原料粉末Ｆ（以下、「$TiN_{0.5}$：Ａｌ、ＴｉＺｒＣＮ」とも表記する。）を得た。

[0083] 得られた焼結体に含まれる結合材中の主要な材料を表１に示す。表１に示されるように、結合材中の主要な材料は、試料１－７ではチタン窒化物、試料１－８ではジルコニウム窒化物、試料１－９ではチタンジルコニウム窒化物、試料１－１０ではジルコニウム炭窒化物、試料１－１１ではチタン炭窒化物及びジルコニウム炭窒化物、試料１－１２ではチタンジルコニウム炭窒化物であった。

[0084] 焼結により、ｃＢＮ粉末と結合材混合粉末は反応して、副生成物が生成される。副生成物は結合材中に含まれる。試料１－７～試料１－１２では、副生成物は、例えば、アルミニウム窒化物、アルミニウム硼化物、アルミニウム酸化物、チタン窒化物、チタン硼化物、チタン酸化物、ジルコニウム窒化物、ジルコニウム酸化物であった。これらの副生成物は、ＸＲＤで同定できる。

[0085] ＜試料１－１３～試料１－１８＞

基本的に、試料１－１と同様の方法で焼結体を作製した。試料１－１と異なる点は、結合材原料粉末として、試料１－１３は結合材原料粉末Ａ（$TiN_{0.5}$：Ａｌ）のみ、試料１－１４は結合材原料粉末Ｂ（$ZrN_{0.5}$：Ａｌ）のみ、試料１－１５は結合材原料粉末Ｃ（$TiN_{0.5}$：Ａｌ、ＴｉＺｒＮ）のみ、試料１－１６は結合材原料粉末Ｄ（$TiN_{0.5}$：Ａｌ、ＺｒＣＮ）のみ、試料１－１７は結合材原料粉末Ｅ（$TiN_{0.5}$：Ａｌ、ＺｒＣＮ、ＴｉＣＮ）のみ、試料１－１８は結合材原料粉末Ｆ（$TiN_{0.5}$：Ａｌ、ＴｉＺｒＣＮ）のみを用いたこと、及び、混合粉末に添加する窒化リチウム（Li_3N）粉末を、窒化カルシウム（Ca_3N_2）粉末に置き換えたことである。更に、試料１－１３～１－１５では、結合材中の炭素含有量が０．１００質量％となるように、結合材原料の混合粉末にメラミン($C_3H_6N_6$)を添加した。

[0086] 得られた焼結体に含まれる結合材中の主要な材料を表１に示す。表１に示されるように、結合材中の主要な材料は、試料１－１３ではチタン窒化物、

試料１－１４ではジルコニウム窒化物、試料１－１５ではチタンジルコニウム窒化物、試料１－１６ではジルコニウム炭窒化物、試料１－１７ではチタン炭窒化物及びジルコニウム炭窒化物、試料１－１８ではチタンジルコニウム炭窒化物であった。

[0087] 焼結により、ｃＢＮ粉末と結合材混合粉末は反応して、副生成物が生成される。副生成物は結合材中に含まれる。試料１－１３～試料１－１８では、副生成物は、例えば、アルミニウム窒化物、アルミニウム硼化物、アルミニウム酸化物、チタン窒化物、チタン硼化物、チタン酸化物、ジルコニウム窒化物、ジルコニウム酸化物であった。これらの副生成物は、ＸＲＤで同定できる。

[0088] ＜試料１－１９～試料１－２１＞

基本的に、試料１－１と同様の方法で焼結体を作製した。試料１－１と異なる点は、結合材原料の混合粉末に添加する窒化リチウム（Li_3N）粉末の量を、結合材中のリチウム（Ｌｉ）の量が表１に示される量となるように変更したこと、結合材中の炭素含有量が表１に示される量となるように、結合材原料の混合粉末にメラミン($C_3H_6N_6$)を添加したことである。

[0089] 得られた焼結体に含まれる結合材中の主要な材料を表１に示す。表１に示されるように、試料１－１９～試料１－２１は、結合材中の主要な材料は、チタン窒化物及びジルコニウム窒化物であった。

[0090] 焼結により、ｃＢＮ粉末と結合材混合粉末は反応して、副生成物が生成される。副生成物は結合材中に含まれる。試料１－１９～試料１－２１では、副生成物は、例えば、アルミニウム窒化物、アルミニウム硼化物、アルミニウム酸化物、チタン窒化物、チタン硼化物、チタン酸化物、ジルコニウム窒化物、ジルコニウム酸化物であった。これらの副生成物は、ＸＲＤで同定できる。

[0091] ＜試料１－２２～試料１－２４＞

基本的に、試料１－２と同様の方法で焼結体を作製した。試料１－２と異なる点は、結合材原料の混合粉末に添加する窒化カルシウム（Ca_3N_2）粉

末の量を、結合材中のカルシウム（Ｃａ）の量が表１に示される量となるように変更したこと、結合材中の炭素含有量が表１に示される量となるように、結合材原料の混合粉末にメラミン（$C_3H_6N_6$）を添加したことである。

[0092] 得られた焼結体に含まれる結合材中の主要な材料を表１に示す。表１に示されるように、試料１－２２～試料１－２４は、結合材中の主要な材料は、チタン窒化物及びジルコニウム窒化物であった。

[0093] 焼結により、ｃＢＮ粉末と結合材混合粉末は反応して、副生成物が生成される。副生成物は結合材中に含まれる。試料１－２２～試料１－２４では、副生成物は、例えば、アルミニウム窒化物、アルミニウム硼化物、アルミニウム酸化物、チタン窒化物、チタン硼化物、チタン酸化物、ジルコニウム窒化物、ジルコニウム酸化物であった。これらの副生成物は、ＸＲＤで同定できる。

[0094] ＜試料１－２５＞

基本的に、試料１－２と同様の方法で焼結体を作製した。試料１－２と異なる点は、ｃＢＮ粉末と結合材混合粉末との混合比を、体積比で３：９７に変更したこと、結合材中の炭素含有量が表１に示される量となるように、結合材原料の混合粉末にメラミン（$C_3H_6N_6$）を添加したことである。

[0095] 得られた焼結体に含まれる結合材中の主要な材料を表１に示す。表１に示されるように、試料１－２５は、結合材中の主要な材料は、チタン窒化物及びジルコニウム窒化物であった。

[0096] 焼結により、ｃＢＮ粉末と結合材混合粉末は反応して、副生成物が生成される。副生成物は結合材中に含まれる。試料１－２５では、副生成物は、例えば、アルミニウム窒化物、アルミニウム硼化物、アルミニウム酸化物、チタン窒化物、チタン硼化物、チタン酸化物、ジルコニウム窒化物、ジルコニウム酸化物であった。これらの副生成物は、ＸＲＤで同定できる。

[0097] ＜試料１－２６＞

基本的に、試料１－１と同様の方法で焼結体を作製した。試料１－１と異なる点は、ｃＢＮ粉末と結合材混合粉末との混合比を、体積比で８０：２０

に変更したこと、結合材中の炭素含有量が表１に示される量となるように、結合材原料の混合粉末にメラミン（$C_3H_6N_6$）を添加したことである。

[0098] 得られた焼結体に含まれる結合材中の主要な材料を表１に示す。表１に示されるように、試料１－２６は、結合材中の主要な材料は、チタン窒化物及びジルコニウム窒化物であった。

[0099] 焼結により、ｃＢＮ粉末と結合材混合粉末は反応して、副生成物が生成される。副生成物は結合材中に含まれる。試料１－２６では、副生成物は、例えば、アルミニウム窒化物、アルミニウム硼化物、アルミニウム酸化物、チタン窒化物、チタン硼化物、チタン酸化物、ジルコニウム窒化物、ジルコニウム酸化物であった。これらの副生成物は、ＸＲＤで同定できる。

[0100] ＜試料１－２７＞

基本的に、試料１－１と同様の方法で焼結体を作製した。試料１－１と異なる点は、窒化リチウム粉末等の金属元素の粉末を添加しないこと、結合材中の炭素含有量が表１に示される量となるように、結合材原料の混合粉末にメラミン（$C_3H_6N_6$）を添加したことである。

[0101] 得られた焼結体に含まれる結合材中の主要な材料を表１に示す。表１に示されるように、試料１－２７は、結合材中の主要な材料は、チタン窒化物及びジルコニウム窒化物であった。

[0102] 焼結により、ｃＢＮ粉末と結合材混合粉末は反応して、副生成物が生成される。副生成物は結合材中に含まれる。試料１－２７では、副生成物は、例えば、アルミニウム窒化物、アルミニウム硼化物、アルミニウム酸化物、チタン窒化物、チタン硼化物、チタン酸化物、ジルコニウム窒化物、ジルコニウム酸化物であった。これらの副生成物は、ＸＲＤで同定できる。

[0103] ＜試料１－２８＞

基本的に、試料１－１と同様の方法で焼結体を作製した。試料１－１と異なる点は、結合材原料の混合粉末に添加する窒化リチウム粉末の量を、結合材中のリチウム（Ｌｉ）の量が表１に示される量となるように変更したこと、結合材中の炭素含有量が表１に示される量となるように、結合材原料の混

合粉末にメラミン（$C_3H_6N_6$）を添加したことである。

[0104] 得られた焼結体に含まれる結合材中の主要な材料を表１に示す。表１に示されるように、試料１－２８は、結合材中の主要な材料は、チタン窒化物及びジルコニウム窒化物であった。

[0105] 焼結により、ｃＢＮ粉末と結合材混合粉末は反応して、副生成物が生成される。副生成物は結合材中に含まれる。試料１－２８では、副生成物は、例えば、アルミニウム窒化物、アルミニウム硼化物、アルミニウム酸化物、チタン窒化物、チタン硼化物、チタン酸化物、ジルコニウム窒化物、ジルコニウム酸化物であった。これらの副生成物は、ＸＲＤで同定できる。

[0106] ＜焼結体中の立方晶窒化硼素粒子含有量の測定＞

試料１－１～試料１－２８の各焼結体の任意の位置をアルゴンイオンビーム装置を用いて切断し、断面を含む試料を作製した。次に、ｃＢＮ焼結体の断面をＳＥＭにて２０００倍で観察して、反射電子像を得た。

[0107] 次に、得られた反射電子像に対して画像解析ソフト（三谷商事（株）の「ＷｉｎＲＯＯＦ」）を用いて２値化処理を行い、２値化処理後の画像からｃＢＮ粒子が存在する黒色領域の面積比率を算出することにより、ｃＢＮ粒子の含有量（体積％）を求めた。各試料の焼結体中のｃＢＮ粒子の含有率は、表１に示される完成粉末中のｃＢＮ含有率とほぼ同一（焼結体中のｃＢＮ粒子の含有率は、完成粉末中のｃＢＮ粉末の含有率よりも、０～２％程度低下していた。）になっていることを確認した。

[0108] ＜結合材中の炭素含有量の測定＞

試料１－１～試料１－２８の各焼結体を密閉容器内で弗硝酸（濃硝酸（濃度６０％）：蒸留水：濃弗酸（濃度４７％）＝２：２：１の体積比混合の混合酸）に４８時間浸した。４８時間後に観察したところ、結合材は弗硝酸にすべて溶解し、ｃＢＮ粒子は溶解せずに残っていた。結合材が弗硝酸に溶解している溶液に対して、炭素を赤外線吸収法により定量測定し、結合材中の炭素含有量を算出した。各試料の炭素含有量は、表１に示される結合材中の炭素含有量と同一になっていることを確認した。なお、表１中「－」で表記

された箇所は、焼結体の作製時に炭素源を添加しないことを意味している。したがって、このような試料では、本測定において炭素含有量が検出限界以下であった。

[0109] ＜結合材中の金属元素の含有量の測定＞

上記の炭素含有量の測定方法において得られた結合材が溶解した弗硝酸溶液に対して、Ｌｉ、Ｃａ、Ｎａ、Ｓｒ、Ｂａ及びＢｅの各金属元素を高周波誘導プラズマ発光分析法（ＩＣＰ法）により定量測定し、結合材中の各金属元素の含有量を算出した。各試料の各金属元素の含有量は、表１に示される結合材中の金属元素の含有量と同一になっていることを確認した。なお、表１中「－」で表記された箇所は、焼結体の作製時に金属元素源を添加しないことを意味している。したがって、このような試料では、本測定において金属元素の含有量が検出限界以下であった。

[0110] ＜結合材中の酸素含有量の測定＞

上記の炭素含有量の測定方法において得られた結合材が溶解した弗硝酸溶液に対して、酸素を赤外線吸収法により定量測定し、結合材中の酸素含有量を算出した。各試料の酸素含有量を、表１に示す。

[0111] ＜切削試験＞

試料１－１～試料１－２８の各焼結体を超硬合金製の基材にロウ付けし、所定の形状（ＩＳＯ型番：ＣＮＧＡ１２０４０８）に成型することにより切削工具を作製した。この切削工具を用いて、下記の条件にて０．１ｋｍ切削した。

[0112] 被削材：浸炭焼入鋼　ＳＣＭ４１５Ｈ、硬度　ＨＲＣ６０、φ１００×３００Ｌ、丸棒

切削条件：切削速度Ｖｃ＝２５０ｍ／ｍｉｎ.、送りｆ＝０．１ｍｍ／ｒｅｖ.、切込みｄ＝０．１ｍｍ、ＤＲＹ

０．１ｋｍ切削後に、刃先の逃げ面側を光学顕微鏡で観察し、逃げ面摩耗幅を測定した。逃げ面摩耗幅が０．１ｍｍを超えるまで、０．１ｋｍ切削、及び、逃げ面摩耗幅の測定のサイクルを繰り返し、逃げ面摩耗幅が０．１ｍ

mを超えた時点での切削距離を工具寿命と判定した。

[0113] [表1]

Table 1

試料No.	結合材混合粉末		完成粉末	結合材中の主要な材料	結合材中の金属元素の含有量(質量%)						結合材中の酸素含有量(質量%)	結合材中の炭素含有量(質量%)	切削試験寿命(km)
	結合材原料混合粉末	金属元素含有粉末	cBN含有量(体積%)		Li	Ca	Na	Sr	Ba	Be			
1-1	$TiN_{0.5}$:Al $ZrN_{0.5}$:Al	Li_3N	55	チタン窒化物、ジルコニウム窒化物	0.005	−	−	−	−	−	2.0	−	10.5
1-2	$TiN_{0.5}$:Al $ZrN_{0.5}$:Al $C_3H_6N_6$	Ca_3N_2	55	チタン窒化物、ジルコニウム窒化物	−	0.005	−	−	−	−	2.1	0.100	11.9
1-3	$TiN_{0.5}$:Al $ZrN_{0.5}$:Al	Na_3N	55	チタン窒化物、ジルコニウム窒化物	−	−	0.005	−	−	−	2.4	−	10.3
1-4	$TiN_{0.5}$:Al $ZrN_{0.5}$:Al	Sr_3N_2	55	チタン窒化物、ジルコニウム窒化物	−	−	−	0.005	−	−	3.3	−	10.2
1-5	$TiN_{0.5}$:Al $ZrN_{0.5}$:Al	Ba_3N_2	55	チタン窒化物、ジルコニウム窒化物	−	−	−	−	0.005	−	2.7	−	9.8
1-6	$TiN_{0.5}$:Al $ZrN_{0.5}$:Al	Be_3N_2	55	チタン窒化物、ジルコニウム窒化物	−	−	−	−	−	0.005	2.2	−	9.6
1-7	$TiN_{0.5}$:Al	Li_3N	55	チタン窒化物	0.005	−	−	−	−	−	3.0	−	8.7
1-8	$ZrN_{0.5}$:Al	Li_3N	55	ジルコニウム窒化物	0.005	−	−	−	−	−	3.5	−	10.1
1-9	$TiN_{0.5}$:Al TiZrN	Li_3N	55	チタンジルコニウム窒化物	0.005	−	−	−	−	−	3.7	−	10.3
1-10	$TiN_{0.5}$:Al ZrCN	Li_3N	55	ジルコニウム炭窒化物	0.005	−	−	−	−	−	4.1	−	10.6
1-11	$TiN_{0.5}$:Al ZrCN TiCN	Li_3N	55	チタン炭窒化物、ジルコニウム炭窒化物	0.005	−	−	−	−	−	2.5	−	10.9
1-12	$TiN_{0.5}$:Al TiZrCN	Li_3N	55	チタンジルコニウム炭窒化物	0.005	−	−	−	−	−	2.2	−	11.3
1-13	$TiN_{0.5}$:Al $C_3H_6N_6$	Ca_3N_2	55	チタン窒化物	−	0.005	−	−	−	−	3.5	0.100	8.9
1-14	$ZrN_{0.5}$:Al $C_3H_6N_6$	Ca_3N_2	55	ジルコニウム窒化物	−	0.005	−	−	−	−	3.3	0.100	11.6
1-15	$TiN_{0.5}$:Al TiZrN $C_3H_6N_6$	Ca_3N_2	55	チタンジルコニウム窒化物	−	0.005	−	−	−	−	3.2	0.100	10.5
1-16	$TiN_{0.5}$:Al ZrCN	Ca_3N_2	55	ジルコニウム炭窒化物	−	0.005	−	−	−	−	3.7	−	10.7
1-17	$TiN_{0.5}$:Al ZrCN TiCN	Ca_3N_2	55	チタン炭窒化物、ジルコニウム炭窒化物	−	0.005	−	−	−	−	2.9	−	11.1
1-18	$TiN_{0.5}$:Al TiZrCN	Ca_3N_2	55	チタンジルコニウム炭窒化物	−	0.005	−	−	−	−	2.7	−	11.5
1-19	$TiN_{0.5}$:Al $ZrN_{0.5}$:Al $C_3H_6N_6$	Li_3N	55	チタン窒化物、ジルコニウム窒化物	0.001	−	−	−	−	−	1.4	0.001	8.6
1-20	$TiN_{0.5}$:Al $ZrN_{0.5}$:Al $C_3H_6N_6$	Li_3N	55	チタン窒化物、ジルコニウム窒化物	0.1	−	−	−	−	−	5.0	0.100	9.5
1-21	$TiN_{0.5}$:Al $ZrN_{0.5}$:Al $C_3H_6N_6$	Li_3N	55	チタン窒化物、ジルコニウム窒化物	0.5	−	−	−	−	−	10.0	0.500	8.7
1-22	$TiN_{0.5}$:Al $ZrN_{0.5}$:Al $C_3H_6N_6$	Ca_3N_2	55	チタン窒化物、ジルコニウム窒化物	−	0.001	−	−	−	−	1.2	0.001	8.8
1-23	$TiN_{0.5}$:Al $ZrN_{0.5}$:Al $C_3H_6N_6$	Ca_3N_2	55	チタン窒化物、ジルコニウム窒化物	−	0.1	−	−	−	−	4.9	0.100	9.7
1-24	$TiN_{0.5}$:Al $ZrN_{0.5}$:Al $C_3H_6N_6$	Ca_3N_2	55	チタン窒化物、ジルコニウム窒化物	−	0.5	−	−	−	−	9.9	0.500	8.9
1-25	$TiN_{0.5}$:Al $ZrN_{0.5}$:Al $C_3H_6N_6$	Ca_3N_2	3	チタン窒化物、ジルコニウム窒化物	−	0.005	−	−	−	−	3.2	0.150	7.3
1-26	$TiN_{0.5}$:Al $ZrN_{0.5}$:Al $C_3H_6N_6$	Li_3N	80	チタン窒化物、ジルコニウム窒化物	0.005	−	−	−	−	−	3.7	0.200	6.5
1-27	$TiN_{0.5}$:Al $ZrN_{0.5}$:Al $C_3H_6N_6$	−	55	チタン窒化物、ジルコニウム窒化物	−	−	−	−	−	−	1.3	0.150	4.0
1-28	$TiN_{0.5}$:Al $ZrN_{0.5}$:Al $C_3H_6N_6$	Li_3N	55	チタン窒化物、ジルコニウム窒化物	0.8	−	−	−	−	−	14.2	0.800	4.3

[0114] 試料１－１～試料１－２６は、実施例に該当し、試料１－２７及び試料１－２８は比較例に該当する。試料１－１～試料１－２６の工具は、試料１－

２７、１－２８に比べて、高硬度焼入鋼の高能率加工において、工具寿命が長いことが分かった。

[0115] 今回開示された実施の形態はすべての点で例示であって、制限的なものではないと考えられるべきである。本発明の範囲は上記した実施の形態ではなく請求の範囲によって示され、請求の範囲と均等の意味、および範囲内でのすべての変更が含まれることが意図される。

請求の範囲

[請求項1] ３体積％以上８０体積％以下の立方晶窒化硼素粒子と、結合材とを有する焼結体であって、

前記結合材は、周期律表の４族元素、５族元素、６族元素、ＡＩ及びＳｉからなる群より選ばれる１種以上の第１元素と、Ｃ、Ｎ、Ｏ及びＢからなる群より選ばれる１種以上の第２元素とからなる１種以上の化合物、及びこれらの固溶体からなる群より選ばれる１種以上、並びに、Ｌｉ、Ｃａ、Ｎａ、Ｓｒ、Ｂａ及びＢｅからなる群より選ばれる１種以上の金属元素を含有し、

前記結合材は、前記金属元素を合計で０．００１質量％以上０．５質量％以下含有し、

前記結合材は、酸素を０．１質量％以上１０．０質量％以下含有する、焼結体。

[請求項2] 前記結合材は、前記Ｌｉ及び前記Ｃａの一方又は両方を合計で０．００１質量％以上０．１質量％以下含有し、

前記結合材は、前記酸素を０．５質量％以上５．０質量％以下含有する、請求項１に記載の焼結体。

[請求項3] 前記結合材は、Ｔｉ及びＺｒの一方又は両方の窒化物、前記Ｌｉ及び前記Ｃａの一方又は両方、前記酸素、並びに、炭素を含有し、

前記結合材は、前記Ｌｉ及び前記Ｃａの一方又は両方を合計で０．００１質量％以上０．０１質量％以下含有し、

前記結合材は、前記炭素を０．００１質量％以上０．５質量％以下含有する、請求項１又は請求項２に記載の焼結体。

[請求項4] 請求項１～請求項３のいずれか１項に記載の焼結体を含む切削工具。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2018/028011

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int. Cl. C04B35/5831(2006.01)i, B23B27/14(2006.01)i, B23B27/20(2006.01)i, B23B51/00(2006.01)i, B23C5/16(2006.01)i, B23D77/00(2006.01)i, B23F21/00(2006.01)i, B23G5/06(2006.01)i, C04B35/58(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)
Int. Cl. C04B35/5831, B23B27/14, B23B27/20, B23B51/00, B23C5/16, B23D77/00, B23F21/00, B23G5/06, C04B35/58

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2018
Registered utility model specifications of Japan 1996-2018
Published registered utility model applications of Japan 1994-2018

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
JSTPlus/JST7580/JSTChina (JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	WO 2007/039955 A1 (SUMITOMO ELECTRIC HARDMETAL CORP.) 12 April 2007, claims 1, 3, 6 & US 2008/0254282 A1, claims 1, 3, 6 & CN 101068759 A	1, 4 2, 3
A	WO 2007/057995 A1 (SUMITOMO ELECTRIC HARDMETAL CORP.) 24 May 2007, claims 1, 3 & US 2008/0286558 A1, claims 1, 3 & CA 2571470 A1	1-4
A	JP 7-82031 A (TOSHIBA TUNGALOY CO., LTD.) 28 March 1995, claims 1, 3 (Family: none)	1-4

☐ 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	Date of mailing of the international search report
26.09.2018	09.10.2018
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１８／０２８０１１

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C04B35/5831(2006.01)i, B23B27/14(2006.01)i, B23B27/20(2006.01)i, B23B51/00(2006.01)i, B23C5/16(2006.01)i, B23D77/00(2006.01)i, B23F21/00(2006.01)i, B23G5/06(2006.01)i, C04B35/58(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（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C04B35/5831, B23B27/14, B23B27/20, B23B51/00, B23C5/16, B23D77/00, B23F21/00, B23G5/06, C04B35/58

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	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１８年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１８年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１８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）

JSTPlus/JST7580/JSTChina（JDreamIII）

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 A	WO 2007/039955 A1（住友電工ハードメタル株式会社）2007.04.12, 請求項１、３、６ & US 2008/0254282 A1, 請求項１、３、６ & CN 101068759 A	1, 4 2, 3
A	WO 2007/057995 A1（住友電工ハードメタル株式会社）2007.05.24, 請求項１、３ & US 2008/0286558 A1, 請求項１、３ & CA 2571470 A1	1-4
A	JP 7-82031 A（東芝タンガロイ株式会社）1995.03.28, 請求項１、３（ファミリーなし）	1-4

☐　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	国際調査報告の発送日
２６．０９．２０１８	０９．１０．２０１８

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
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）　４Ｔ　６１０９
神▲崎▼　賢一
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４６５