(19)日本国特許庁(JP)　(12)公表特許公報(A)　(11)公表番号
特表2024-517826
(P2024-517826A)
(43)公表日　令和6年4月23日(2024.4.23)

(51)国際特許分類		FI			テーマコード（参考）
Ｃ２２Ｃ　29/08　(2006.01)		Ｃ２２Ｃ	29/08		３Ｃ０４６
Ｂ２３Ｂ　27/14　(2006.01)		Ｂ２３Ｂ	27/14	Ｂ	４Ｋ０１８
Ｃ２２Ｃ　1/051(2023.01)		Ｃ２２Ｃ	1/051	Ｈ	

審査請求　未請求　予備審査請求　未請求　（全25頁）

(21)出願番号　特願2023-568001(P2023-568001)
(86)(22)出願日　令和4年4月21日(2022.4.21)
(85)翻訳文提出日　令和5年12月4日(2023.12.4)
(86)国際出願番号　PCT/EP2022/060611
(87)国際公開番号　WO2022/233590
(87)国際公開日　令和4年11月10日(2022.11.10)
(31)優先権主張番号　102021111371.7
(32)優先日　令和3年5月3日(2021.5.3)
(33)優先権主張国・地域又は機関
ドイツ(DE)
(81)指定国・地域　AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA,RW,SD,SL,ST,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,RU,TJ,TM),EP(AL,AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC,
最終頁に続く

(71)出願人　512103321
ベテック ゲゼルシャフト ミット ベシュレンクテル ハフツング ウント コンパニー コマンディートゲゼルシャフト
Ｂｅｔｅｋ ＧｍｂＨ ＆ Ｃｏ． ＫＧ
ドイツ連邦共和国 アイヒハルデン ズルゲナー シュトラーセ ２１－２３
Ｓｕｌｇｅｎｅｒ Ｓｔｒ． ２１－２３，Ｄ－７８７３３ Ａｉｃｈｈａｌｄｅｎ，Ｇｅｒｍａｎｙ
(74)代理人　100114890
弁理士　アインゼル・フェリックス＝ラインハルト
(74)代理人　100098501
弁理士　森田 拓
最終頁に続く

(54)【発明の名称】　焼結炭化物材料

(57)【要約】
本発明は、分散形態の炭化タングステン７０～９５重量%と結合相とを含む焼結炭化物材料、特に硬質合金であって、結合相は、金属バインダー材料と金属間化合物相材料とを含み、焼結炭化物材料中の金属バインダー材料の割合は、２～２８重量%であり、焼結炭化物材料中の金属間化合物相材料の割合は、２～２８重量%であり、金属バインダー材料は、Ｃｏを含み、金属間化合物相材料は、構造式（Ｍ，Ｙ）$_3$（Ａｌ，Ｘ）に従って形成されており、ここで、Ｍ＝Ｎｉであり、Ｙ＝Ｃｏおよび／または他の成分であり、Ｘ＝タングステンおよび／または他の成分である、焼結炭化物材料に関する。該焼結炭化物材料は、特に良好な耐摩耗性を特徴とする。

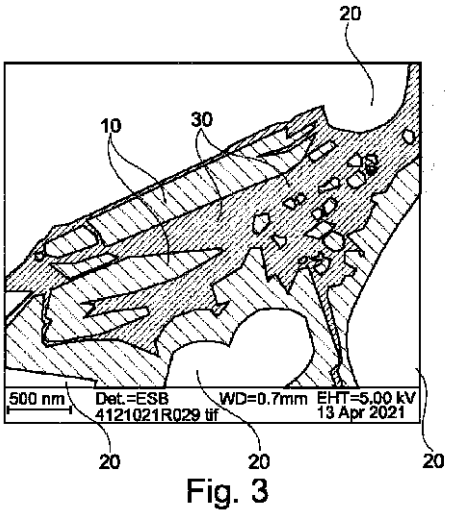


Fig. 3

【特許請求の範囲】
【請求項１】
分散形態の炭化タングステン７０～９５重量％、有利には８０～９５重量％と結合相とを含む焼結炭化物材料、特に硬質合金であって、
前記結合相は、金属バインダー材料を含むとともに、少なくとも前記焼結炭化物材料の部分領域において金属間化合物相材料を含み、
前記焼結炭化物材料中の前記金属バインダー材料の割合は、１～２８重量％、有利には１～１９重量％であり、
前記焼結炭化物材料中の前記金属間化合物相材料の割合は、１～２８重量％、有利には１．５～１９重量％であり、
前記金属バインダー材料は、Ｃｏを含み、
前記金属間化合物相材料は、構造式（Ｍ，Ｙ）$_3$（Ａｌ，Ｘ）に従って形成されており、ここで、Ｍ＝Ｎｉであり、Ｙ＝Ｃｏおよび／または他の成分であり、Ｘ＝タングステンおよび／または他の成分である、焼結炭化物材料。
【請求項２】
前記結合相が、２つ以上の金属間化合物相材料を含むか、または単一の金属間化合物相材料のみを含む、請求項１記載の焼結炭化物材料。
【請求項３】
前記結合相中の前記金属間化合物相材料の割合が、２５重量％～７０重量％の範囲、有利には３０重量％～７０重量％の範囲、さらに有利には３５重量％～６０重量％の範囲、特に好ましくは４０重量％～５０重量％の範囲である、請求項１または２記載の焼結炭化物材料。
【請求項４】
前記結合相中の前記（Ｍ，Ｘ）$_3$（ＡＬ，Ｙ）の割合が、≧３０重量％、有利には≧３５重量％、特に有利には≧４０重量％である、請求項１から３までのいずれか１項記載の焼結炭化物材料。
【請求項５】
前記金属バインダー材料および／または前記金属間化合物相材料が、ＮｂおよびまたはＴｉおよびまたはＴａおよびまたはＭｏおよびまたはＶおよびまたはＣｒを含み、有利には、前記材料のうち１つ以上が、前記結合相中に溶解した形態で、および／または炭化物の形態で存在する、請求項１から４までのいずれか１項記載の焼結炭化物材料。
【請求項６】
前記焼結炭化物材料中の炭素割合が、化学量論量となるように調整されている、請求項１から５までのいずれか１項記載の焼結炭化物材料。
【請求項７】
前記焼結炭化物材料中の前記炭素割合が、
$C_{化学量論量}$（重量％）－０．００３×バインダー含有量（重量％）から$C_{化学量論量}$（重量％）－０．０１２×バインダー含有量（重量％）まで
の範囲であり、有利には、
$C_{化学量論量}$（重量％）－０．００５×バインダー含有量（重量％）から$C_{化学量論量}$（重量％）－０．０１×バインダー含有量（重量％）まで
の範囲である、請求項６記載の焼結炭化物材料。
【請求項８】
前記結合相中のＭｏおよびまたはＮｂおよびまたはＴｉおよびまたはＴａおよびまたはＣｒおよびまたはＶの割合が、≦１５ａｔ％である、請求項１から７までのいずれか１項記載の焼結炭化物材料。
【請求項９】
前記焼結炭化物材料の保磁力H_{cM}が、
H_{cM}［ｋＡ／ｍ］＞（１．５＋０．０４×Ｂ）＋（１２．５－０．５×Ｂ）／Ｄ＋４

［ｋＡ／ｍ］、
有利には、H_{cM}［ｋＡ／ｍ］＞（１．５＋０．０４×Ｂ）＋（１２．５－０．５×Ｂ）／Ｄ＋６［ｋＡ／ｍ］、
特に好ましくは、H_{cM}［ｋＡ／ｍ］＞（１．５＋０．０４×Ｂ）＋（１２．５－０．５×Ｂ）／Ｄ＋１０［ｋＡ／ｍ］
であり、ここで、Ｂは、前記焼結炭化物材料中の前記結合相の重量％単位での割合であり、Ｄは、ＤＩＮ　ＩＳＯ　４４９９，　Ｐａｒｔ　２に準拠した切片法により決定された前記分散ＷＣのμｍ単位での粒度である、請求項１から８までのいずれか１項記載の焼結炭化物材料。

【請求項１０】
温度８００℃、ひずみ速度０．００１［１／ｓ］における前記焼結炭化物材料の熱間強度が≧１６５０［ＭＰａ］であり、かつ／または温度８００℃、ひずみ速度０．０１［１／ｓ］における前記焼結炭化物材料の熱間強度が≧１６００［ＭＰａ］である、請求項１から９までのいずれか１項記載の焼結炭化物材料。

【請求項１１】
前記分散炭化タングステンが、ＤＩＮ　ＩＳＯ　４４９９　Ｐａｒｔ　２に準拠して測定した平均粒径が１～１５μｍの範囲、有利には１．３～１０μｍの範囲、特に好ましくは１．３～２．５μｍの範囲、または２．５～６μｍの範囲である結晶粒の形態で前記焼結炭化物材料中に存在する、請求項１から１０までのいずれか１項記載の焼結炭化物材料。

【請求項１２】
前記バインダー材料中のＦｅの最大割合が＜５重量％であり、かつ／または前記バインダー材料中に他の不可避不純物が存在する、請求項１から１１までのいずれか１項記載の焼結炭化物材料。

【請求項１３】
前記金属間化合物相材料$(M,Y)_3(Al,X)$の結晶が、ＩＣＳＤ（Inorganic Crystal Structure Database、無機結晶構造データベース）による結晶構造$L1_2$（空間群２２１）を有する、請求項１から１２までのいずれか１項記載の焼結炭化物材料。

【請求項１４】
前記金属間化合物相材料が、（検鏡試片について切片法により測定された）１５００ｎｍの最大サイズ、有利には１０００ｎｍの最大サイズを有する、請求項１から１３までのいずれか１項記載の焼結炭化物材料。

【請求項１５】
イータ相の最大割合またはAl_2O_3の最大割合が、前記焼結炭化物材料全体に対して最大で０．６体積％であるか、またはイータ相材料とAl_2O_3との合計が、最大で０．６体積％である、請求項１から１４までのいずれか１項記載の焼結炭化物材料。

【請求項１６】
Al_2O_3および／または前記イータ相材料の平均粒径が、最大でＷＣの平均粒度の５倍である、請求項１から１５までのいずれか１項記載の焼結炭化物材料。

【請求項１７】
前記結合相が、以下の化学元素組成：
Ｎｉ＞２５重量％、Ａｌ＞４重量％、残部Ｃｏおよび溶解したバインダー成分、例えばＷおよび／またはＣ、
有利には、Ｎｉ＞３５重量％、Ａｌ＞５重量％、残部Ｃｏおよび溶解したバインダー成分、例えばＷおよび／またはＣ、
特に好ましくは、Ｎｉ＞４０重量％、Ａｌ＞６．５重量％、残部Ｃｏおよび溶解したバインダー成分、例えばＷおよび／またはＣ
を有し、特に、Ｎｉの重量割合に対するＡｌの重量割合の比が＞０．１０であることが提供可能である、請求項１から１６までのいずれか１項記載の焼結炭化物材料。

【請求項１８】

前記結合相中の酸素の割合が、≦２重量％、有利には≦１．５重量％である、請求項１から１７までのいずれか１項記載の焼結炭化物材料。

【請求項１９】

分散形態の炭化タングステン７０～９５重量％、有利には８０～９５重量％と結合相とを含む焼結炭化物材料、特に硬質合金であって、前記結合相は、金属バインダー材料を含むとともに、少なくとも前記焼結炭化物材料の部分領域において金属間化合物相材料、有利には（Ｍ，Ｘ）$_3$（ＡＬ，Ｙ）を含み、ここで、Ｍ＝Ｎｉであり、Ｙ＝Ｃｏおよび／または他の成分であり、Ｘ＝タングステンおよび／または他の成分であり、

前記結合相は、以下の化学元素組成：

Ｎｉ＞２５重量％、Ａｌ＞４重量％、残部Ｃｏおよび溶解したバインダー成分、例えばＷおよび／またはＣ、

有利には、Ｎｉ＞３５重量％、Ａｌ＞５重量％、残部Ｃｏおよび溶解したバインダー成分、例えばＷおよび／またはＣ、

特に好ましくは、Ｎｉ＞４０重量％、Ａｌ＞６．５重量％、残部Ｃｏおよび溶解したバインダー成分、例えばＷおよび／またはＣ

を有し、特に、Ｎｉの重量割合に対するＡｌの重量割合の比が＞０．１０であることが提供可能である、焼結炭化物材料。

【請求項２０】

請求項１から１８までのいずれか１項記載の特徴を有する、請求項１９記載の焼結炭化物材料。

【請求項２１】

前記分散炭化タングステンの少なくとも半分が、完全には焼結していない結晶の形態で形成されており、その結晶粒の形状は、角柱状ではなく、かつ／または

前記分散炭化タングステンの最大で半分が、焼結結晶の形態で形成されており、その結晶粒の形状は、角柱状である、請求項１から２０までのいずれか１項記載の焼結炭化物材料。

【請求項２２】

土壌掘削工具、特に土壌掘削機、特に路面建設機、または農業用土壌掘削機、特に路面切削機、スタビライザー等用の土壌掘削工具であって、前記土壌掘削工具は、特に鋼材から構成される工具本体を備え、前記工具本体に、請求項１から２１までのいずれか１項記載の焼結炭化物材料が、特に材料接続により固定された状態で、例えばはんだ付けまたは接着された状態で保持されている、土壌掘削工具。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

本発明は、分散形態の炭化タングステン７０～９５重量％と結合相とを含む焼結炭化物材料、特に硬質合金であって、結合相は、金属バインダー材料、特にＣｏを含む、焼結炭化物材料に関する。

【０００２】

欧州特許第２６９１１９８号明細書には、このような焼結炭化物材料、すなわち硬質合金体およびその製造方法が記載されている。この公知の製法によれば、粗結晶粒炭化タングステンと、化学量論量よりも多い割合の炭素およびコバルト粉末とを含む粉末を混合する。さらに、この粉末に粉末状のタングステンを加える。タングステン粉末およびコバルト粉末は、約１μｍの平均粒径を有していた。粗結晶粒炭化タングステンは、４０．８μｍの平均粒径を有していた。

【０００３】

次いで、この粉末をボールミルで粉砕し、これにヘキサンおよびパラフィンワックスを加えた。この混合物からプレス加工により未焼結圧縮体を製造し、次いで、この未焼結圧縮体を焼結させた。焼結工程後、得られた焼結炭化物材料を熱処理に供した。その際、これを６００℃まで加熱し、この温度で１０時間保持した。

【０００４】
後続の冷却工程の後に、焼結炭化物材料を分析に供した。その際、焼結炭化物材料は結合相中にナノ粒子を有し、ナノ粒子は１０ｎｍ未満のサイズを有することが判明した。ナノ粒子は、イータ相（Co_3W_3C）もしくは（Co_6W_6C）またはシータ相（Co_2W_4C）によって形成されていた。ナノ粒子の粒度は、１０ｎｍ未満であった。
【０００５】
ナノ粒子は、結合相の強化を伴うことが判明した。これにより、焼結炭化物材料の硬度を高めることができる。これらの素材の欠点は、ナノ粒子の熱安定性が欠如していることにある。これにより、高温用途や高温入力が発生する用途には、限られた範囲でしか適していない。
【０００６】
岩石加工や、アスファルトやコンクリートの切削加工の際には、摩擦により工具表面に非常に高い温度が発生する。硬質材料の炭化タングステンは、このような温度でも高温硬度が高く、こうした温度にはさほど影響を受けない。しかし、金属バインダーの強度は、このような温度で劇的に低下する。金属バインダーの強度が低下すると、使用による応力の結果、摩滅・摩耗の増加や結合相の溶出が起こる。その結果、炭化タングステン結晶粒を硬質合金中に保持できなくなる。
【０００７】
本発明の課題は、改善された耐摩耗性と同時に高い破壊強度をも有する焼結炭化物材料、特に硬質合金を提供することである。
【０００８】
本発明のこの課題は、請求項１の特徴によって解決される。それによれば、分散形態の炭化タングステン７０～９５重量％と結合相とを含む焼結炭化物材料、特に硬質合金であって、結合相は、金属バインダー材料を含むとともに、少なくとも焼結炭化物材料の部分領域において金属間化合物相材料を含み、焼結炭化物材料中の金属バインダー材料の割合は、１～２８重量％であり、焼結炭化物材料中の金属間化合物相材料の割合は、１～２８重量％であり、金属バインダー材料は、Ｃｏを含み、金属間化合物相材料は、構造式$(M,Y)_3(Al,X)$に従って形成されており、ここで、Ｍ＝Ｎｉであり、Ｙ＝Ｃｏおよび／または他の成分であり、Ｘ＝タングステンおよび／または他の成分である、焼結炭化物材料が提案される。
【０００９】
したがって、本発明によれば、強化結合相を含む焼結炭化物材料、特に硬質合金が提案される。結合相の強化は、金属間化合物相材料により生じる。金属間化合物相材料は、金属バインダー中に結晶性のインターカレーションを形成する。
【００１０】
この金属間化合物相材料は、それがインターカレートされている金属バインダー材料に比べて著しく高い強度を有する。摩耗攻撃を受ける焼結炭化物材料の表面において、金属間化合物相材料は、例えば土壌掘削工具で使用される際に金属バインダー材料のエロージョンや溶出を低減する。
【００１１】
土壌掘削工具の動きや、ほぐされた土質や残った土質によって、焼結炭化物材料に摩滅負荷や機械的負荷が生じる。その際、炭化タングステン結晶粒は、この摩耗攻撃に対して十分な耐摩耗性を発揮する。ここで問題となるのは、バインダー材料の強度が炭化タングステンよりも著しく低いことである。今や、本発明により結合相に金属間化合物相材料が組み込まれているため、金属バインダー材料の急速なエロージョンや溶出が阻止される。
【００１２】
さらに、驚くべきことに、金属間化合物相材料によって焼結炭化物材料の内部構造も強化されることが判明した。強い衝撃様応力が発生した場合、金属間化合物相材料の結晶によって、炭化タングステン粒子をつなぐ結合相の領域における炭化タングステン粒子の摺動、ひいては結合相の過剰な塑性変形が低減または阻止される。特に、この場合、金属間

化合物相材料の個々の結晶は、互いに支持しあっている。このことは特に、工具の使用温度が高い場合に大きな利点となる。なぜならば、このような温度では、結合相中のコバルトの強度が低下するが、金属間化合物相材料は依然としてバインダー材料に十分な支持を確実に提供するためである。

【００１３】

全体として、本発明による解決策により焼結炭化物材料の耐摩耗性の著しい向上が達成可能であることが判明した。例えば本発明による焼結炭化物材料を路面切削機用丸シャンク型チゼルの切削チップの形態で使用すると、耐摩耗性が最大５０％向上することが試験により判明した。このような耐摩耗性の大幅な向上を、アスファルトやコンクリートの路面の切削時に達成できることが判明した。

【００１４】

本発明による焼結炭化物材料により特に、特に農業、林業、あるいは路面建設、鉱業またはトンネル建設の分野で、植物材料、鉱物材料または建築材料の処理、ほぐし、運搬および加工用の工具の作業領域を構築することができる。

【００１５】

本発明によれば、焼結炭化物材料中の金属バインダー材料の割合は、１～２８重量％、有利には１～１９重量％である。その際、不可避不純物を除いて、この金属バインダー材料の全割合またはほぼ全割合がＣｏで形成されていてよい。

【００１６】

また、不可避不純物を除いて、バインダー材料が、Ｃｏ以外に他の成分、特に溶解したＷ、Ｃ、Ｎｉ、Ａｌおよび／またはＦｅを含むことも考えられる。

【００１７】

本発明によれば、金属間化合物相材料は、構造式（Ｍ，Ｙ）$_3$（Ａｌ，Ｘ）に従って形成されており、ここで、Ｍ＝Ｎｉであり、Ｙ＝Ｃｏおよび／または他の成分であり、Ｘ＝タングステンおよび／または他の成分である。

【００１８】

有利には、少なくとも金属間化合物相材料の結晶の大部分において、Ｙ＝Ｃｏであり、Ｘ＝Ｗである。

【００１９】

さらに、結晶格子（Ａｌ，Ｘ）の一部またはすべてについて、Ｘは、Ｗの形態のみならず、Ｍｏおよび／またはＮｂおよび／またはＴｉおよび／またはＴａおよび／またはＣｒおよび／またはＶの形態でも存在することができる。

【００２０】

本発明によれば、結合相が、２つ以上の金属間化合物相材料を含むか、または単一の金属間化合物相材料のみを含むことが提供可能である。

【００２１】

２つ以上の相材料が存在する場合であっても、すべての金属間化合物相材料の合計割合は、本発明によれば焼結炭化物材料中で１～２８重量％である。

【００２２】

本発明による焼結炭化物材料は、結合相中の金属間化合物相材料の割合が２５重量％～７０重量％の範囲、有利には３０重量％～７０重量％の範囲、さらに有利には３５重量％～６０重量％の範囲、特に好ましくは４０重量％～５０重量％の範囲であることを特徴とすることができる。

【００２３】

換言すれば、例えば結合相中の金属間化合物相材料の割合が３０重量％～７０重量％の範囲である場合、結合相の残りの７０重量％～３０重量％の範囲の割合は、金属バインダー材料によって形成されてよく、この金属バインダー材料は、前述に従って、Ｃｏおよび任意に他の成分を含むことができる。

【００２４】

金属間化合物相材料の割合が３０重量％～７０重量％の範囲である場合、部材の摩耗保

護に幅広い用途で使用可能な焼結炭化物材料が形成される。例えば、焼結炭化物材料を例えばオイルサンド処理時の高性能スクリーンのスクリーン支持体のような表面の摩耗防護に使用する摩耗保護用途を実現することができる。土壌掘削工具の表面が少なくとも部分的に焼結炭化物材料で被覆されているという本発明による用途も考えられる。

【００２５】

本発明による焼結炭化物材料はまた、結合相中の金属間化合物相材料の割合が３５重量％～６０重量％の範囲であることを特徴とすることができる。換言すれば、結合相の残りの６５重量％～４０重量％の範囲の割合は、金属バインダー材料によって形成され、この金属バインダー材料は、前述に従って、Ｃｏおよび任意に他の成分を含むことができる。金属間化合物相材料の割合が３５重量％～６０重量％の範囲である場合に形成される焼結炭化物材料により、課される要求が高度であるとともに強い衝突様負荷も頻繁にかかる土壌掘削工具を製造することができる。例えば、この場合、掘削ショベルの掘削歯、破砕機の工具、シュレッダーの工具、マルチャーの工具、フライス盤の工具、ドリルの工具に、このような焼結炭化物材料が１つ以上備えられていてよい。

【００２６】

本発明による焼結炭化物材料はまた、結合相中の金属間化合物相材料の割合が４０重量％～５０重量％の範囲であることを特徴とすることができる。換言すれば、結合相の残りの６０重量％～５０重量％の範囲の割合は、金属バインダー材料によって形成され、この金属バインダー材料は、前述に従って、Ｃｏおよび任意に他の成分を含むことができる。金属間化合物相材料の割合が４０重量％～５０重量％の範囲である場合に形成される焼結炭化物材料により、高性能工具、例えば土壌掘削用切削要素、特に丸シャンク型チゼル、アースドリル用ドリルビット、または農業用土壌掘削工具（すき刃、耕運機チップ、ロータリーハロータインなど）を製造することができる。この場合、例えば、このような丸シャンク型チゼルの切削チップが、本発明による焼結炭化物材料から製造された材料体で構成されることが考えられる。

【００２７】

本発明によれば、金属バインダー材料および／または金属間化合物相材料が、ＮｂおよびまたはＴｉおよびまたはＴａおよびまたはＭｏおよびまたはＶおよびまたはＣｒを含み、有利には、これらの材料のうち１つ以上が、結合相中に溶解した形態で、および／または結合相中に炭化物の形態で存在することが提供可能である。

【００２８】

しかし、金属間化合物相材料の少なくとも一部の結晶格子に、前述の成分の１つ以上が組み込まれていることも考えられる。例えば、チタン原子（または前述の群の別の材料）は、金属間化合物相材料の結晶格子中でＡｌまたはＷの格子サイトを占め、Ｗと同様に金属間化合物相材料の析出温度を上昇させる。したがって、一方では、析出開始がすでに高温で行われ、ここで拡散速度が著しく高くなるため、金属間化合物相材料をより効果的に析出させることができる。さらに、この措置により、チタン（または上述の別の材料）がタングステンの役割を引き継ぐため、焼結工程を炭素割合に関して化学量論量となるように調整することができる。他方で、この措置により、焼結炭化物材料の熱間強度を著しく向上させることができる。

【００２９】

本発明の一構成変形例によれば、炭素割合が化学量論量となるように、またはさらには化学量論量よりも少なくなるように調整されていることが提供可能である。この措置により、化学量論量よりも多い炭素割合に起因する焼結素材におけるグラファイト析出が阻止あるいは最小化される。本発明者らは、このようなインターカレーションが焼結炭化物材料の破壊強度に不利な影響を及ぼすことを認識した。

【００３０】

本発明によれば、焼結炭化物材料中の炭素割合が、

$C_{化学量論量}$（重量％）－０．００３×バインダー含有量（重量％）から$C_{化学量論量}$（重量％）－０．０１２×バインダー含有量（重量％）まで

の範囲であり、有利には、
$C_{化学量論量}$（重量％）－０．００５×バインダー含有量（重量％）から$C_{化学量論量}$（重量％）－０．０１×バインダー含有量（重量％）まで
の範囲であることが特に提供可能である。

【００３１】

本発明によれば、結合相中のＭｏおよび／またはＮｂおよび／またはＴｉおよび／またはＴａおよび／またはＣｒおよび／またはＶの割合が≦１５ａｔ％であることも提供可能である。上述の元素は、特に原則として炭化物を形成する。本発明の範囲において、今や、これらの元素が、溶解度積および炭素に対する該元素の親和性に応じて金属間結合相中に少量溶解しており、その結果、これらの元素を金属間化合物相材料の結晶格子中に取り込むことができ、かつ／またはこれらの元素が金属結合相中に溶解し得るように、材料組成が選択されていることが提供可能である。結合相の靭性が高い焼結炭化物材料が望まれる場合には、炭化物形態の割合を少量に抑えることが望ましい。その場合、材料が合計で≦１５ａｔ％の割合で存在することが望ましい。

【００３２】

好適には、焼結炭化物材料の保磁力H_{cM}が次のとおりであることが提供可能である：
H_{cM}［ｋＡ／ｍ］＞（１．５＋０．０４×Ｂ）＋（１２．５－０．５×Ｂ）／Ｄ＋４［ｋＡ／ｍ］、
有利には、H_{cM}［ｋＡ／ｍ］＞（１．５＋０．０４×Ｂ）＋（１２．５－０．５×Ｂ）／Ｄ＋６［ｋＡ／ｍ］、
特に好ましくは、H_{cM}［ｋＡ／ｍ］＞（１．５＋０．０４×Ｂ）＋（１２．５－０．５×Ｂ）／Ｄ＋１０［ｋＡ／ｍ］
ここで、Ｂは、結合相中の金属結合相材料の割合（重量％）、または焼結炭化物材料中の金属結合相材料と金属間化合物相材料との合計（重量％）であり、Ｄは、ＤＩＮ　ＩＳＯ　４４９９，　Ｐａｒｔ　２に準拠した切片法により決定された分散ＷＣの粒度である。

【００３３】

結合相にＣｏを含み、金属間化合物相材料を含まない一般的な硬質合金の場合、保磁力は通常、所与のバインダー含有量でＷＣの平均粒度を間接的に決定するために用いられる。本発明によれば、金属間化合物相材料は、保磁力を著しく増大させる。したがって、保磁力は、間接的に、インターカレートされた金属間化合物相材料による結合相の強化の指標として評価することができる。保磁力が高いほど、金属バインダー材料と金属間化合物相材料とＷＣとの間の界面の合計が大きい。析出した金属間化合物相材料の数が多いと、特に高温で（特に高い工具使用温度で）、結合相中で金属間化合物相材料の個々の結晶が互いに良好に支持しあう。

【００３４】

焼結炭化物材料の保磁力H_{cM}［ｋＡ／ｍ］＞（１．５＋０．０４×Ｂ）＋（１２．５－０．５×Ｂ）／Ｄ＋４［ｋＡ／ｍ］は、主に上述の摩耗保護用途、例えば摩耗防護に用いることができる。

【００３５】

焼結炭化物材料の保磁力、有利にはH_{cM}［ｋＡ／ｍ］＞（１．５＋０．０４×Ｂ）＋（１２．５－０．５×Ｂ）／Ｄ＋６［ｋＡ／ｍ］は、主に上述の、課される要求が高度である土壌掘削工具に用いることができる。

【００３６】

焼結炭化物材料の保磁力、有利にはH_{cM}［ｋＡ／ｍ］＞（１．５＋０．０４×Ｂ）＋（１２．５－０．５×Ｂ）／Ｄ＋１０［ｋＡ／ｍ］は、主に上述の高性能工具に用いることができる。

【００３７】

本発明の一構成変形例によれば、焼結炭化物材料の保磁力は、焼結炭化物材料と同じ組成およびＷＣ粒度を有する硬質合金体の保磁力よりも２０％高く、その際、結合相は、金属バインダーのみから形成されており、この金属バインダーは、金属間化合物相材料を含

まないことも提供可能である。

【００３８】

よって、同じ組成を有する硬質合金体は、分散形態の炭化タングステン７０～９５重量％と結合相とを含む硬質合金体であって、結合相は、金属バインダー材料を含むが金属間化合物相材料を含まず、焼結炭化物材料中の金属バインダー材料の割合は、５～３０重量％であり、バインダー材料は、それ以外は、本発明による焼結炭化物材料のバインダー材料と同じまたはほぼ同じ組成を有する。

【００３９】

例えば、この文脈において、硬質材料としての分散形態の炭化タングステンとコバルトバインダーとを含む本発明による焼結炭化物材料を挙げることができる。

【００４０】

上述したように、保磁力は、結合相中の金属間化合物相材料の含有量／割合を間接的に示す。したがって、保磁力は、結合相の強化の程度を間接的に示す。

【００４１】

本発明の範囲において、焼結炭化物材料は、温度８００℃、ひずみ速度０．００１［１／ｓ］における焼結炭化物材料の熱間圧縮強度が≧１６５０［ＭＰａ］となるように、かつ／または温度８００℃、ひずみ速度０．０１［１／ｓ］における焼結炭化物材料の熱間圧縮強度が≧１６００［ＭＰａ］となるように構成されていてよい（直径８ｍｍ、高さ１２ｍｍの円筒形試験片についての測定）。結合相中の金属バインダー材料の割合が５～７重量％であり、ＷＣの割合が９３～９５重量％の範囲であり、有利にはこの場合、ＷＣが、２～５μｍの範囲の平均粒径を有する粗結晶粒の形態で存在する焼結炭化物材料により、特に路面切削用チゼルの切削チップを製造することができる。

【００４２】

本発明の範囲において、上述の有利な効果は、粗結晶粒硬質合金の場合に特に顕著である。したがって、本発明の好ましい一構成変形例において、分散炭化タングステンが、ＤＩＮ　ＩＳＯ　４４９９　Ｐａｒｔ　２に準拠して測定した平均粒径が１～１５μｍの範囲、有利には１．３～１０μｍの範囲、特に好ましくは１．３～２．５μｍの範囲、または２．５～６μｍの範囲である結晶粒の形態で焼結炭化物材料中に存在することが提供される。

【００４３】

有利には、結合相中のＦｅの最大割合が５重量％であり、かつ／またはバインダー材料中に他の不可避不純物が存在することが提供されている。

【００４４】

金属間化合物相（Ｍ，Ｙ）$_3$（Ａｌ，Ｘ）が、ＩＣＳＤ（Inorganic Crystal Structure Database、無機結晶構造データベース）による結晶構造Ｌ1_2（空間群２２１）を有することが提供されている場合、焼結炭化物体が高負荷に曝された際に金属間化合物相の結晶が金属バインダー材料中に均一に分布して互いに効果的に支持しあうことができる結合相の微細構造が生じる。

【００４５】

有利には、好ましくは土壌掘削工具の用途では、金属間化合物相材料が１５００ｎｍの最大サイズ、有利には１０００ｎｍの最大サイズを有することが提供されている。

【００４６】

本発明の好ましい一構成変形例によれば、焼結炭化物材料が、イータ相および／またはAl_2O_3を含まないかまたは可能な限り含まないことが提供可能である。本発明者らは、イータ相の最大割合またはAl_2O_3の最大割合は、焼結炭化物材料全体に対して最大で０．６体積％であることが望ましいことを認識した。双方の物質が焼結炭化物材料中に存在する場合、イータ相材料とAl_2O_3との合計が最大で０．６体積％であると有利である。

【００４７】

Al_2O_3および／またはイータ相材料の粒径は、好適には最大でＷＣの平均粒度の５

倍であり、その際、ＷＣの平均粒度ならびにＡｌ$_2$Ｏ$_3$および／またはイータ相材料の粒径は、切片法（ＤＩＮ　ＩＳＯ　４４９９　Ｐａｒｔ　２に準拠）によって決定することができる。

【００４８】

焼結炭化物材料の靭性は、イータ相あるいはＡｌ$_2$Ｏ$_3$により悪影響を受ける可能性がある。イータ相の割合が高い場合、焼結炭化物材料は、条件付きではあるが、課される要求が高度である土壌掘削工具の使用に適している。Ａｌ$_2$Ｏ$_3$についても同様である。

【００４９】

上記のように、焼結炭化物材料は、強化結合相を有する硬質合金であることができる。この強化は、焼結プロセスでの冷却中に金属間化合物相材料が析出することによって達成される。

【００５０】

本発明による硬質合金の製造には、原料の初期秤量時の公称組成として、７０～９５重量％のＷＣ、１～２８重量％の金属バインダーおよび１～２８重量％の金属間化合物相を選択することができる。金属バインダーは、元素Ｃｏ、および任意にＦｅおよび／または他の成分を含むことができる。金属間化合物相は、初期秤量時にはＮｉ$_3$Ａｌである。

【００５１】

本発明によれば、焼結炭化物材料は、結合相が、以下の化学元素組成：

Ｎｉ＞２５重量％、Ａｌ＞４重量％、残部Ｃｏおよび溶解したバインダー成分、例えばＷおよび／またはＣ、

有利には、Ｎｉ＞３５重量％、Ａｌ＞５重量％、残部Ｃｏおよび溶解したバインダー成分、例えばＷおよび／またはＣ、

特に好ましくは、Ｎｉ＞４０重量％、Ａｌ＞６．５重量％、残部Ｃｏおよび溶解したバインダー成分、例えばＷおよび／またはＣ

を有するように構成されていてもよく、特に、Ｎｉの重量割合に対するＡｌの重量割合の比が＞０．１０であることが提供可能である。

【００５２】

本発明の好ましい一変形例によれば、結合相中の酸素の割合が≦２重量％、有利には≦１．５重量％であることが提供可能である。本発明者らは、結合相中に、Ａｌ$_2$Ｏ$_3$が存在しないかまたはＡｌ$_2$Ｏ$_3$が非常に少量しか存在しない場合に有利であることを認識した。この材料は、バインダーの延性あるいは靭性を低下させ、焼結炭化物材料は、より脆くなる。このように、Ａｌ$_2$Ｏ$_3$は、結合相を脆弱化させ、ひいては焼結炭化物材料の強度を低下させる。結合相中の酸素の割合を、提案されるとおりに最小限にすると、この物質の形成が阻止または最小化される。

【００５３】

本発明の課題は、分散形態の炭化タングステン７０～９５重量％、有利には８０～９５重量％と結合相とを含む焼結炭化物材料、特に硬質合金であって、結合相は、金属バインダー材料を含むとともに、少なくとも焼結炭化物材料の部分領域において金属間化合物相材料、有利には（Ｍ，Ｘ）$_3$（ＡＬ，Ｙ）を含み、ここで、Ｍ＝Ｎｉであり、Ｙ＝Ｃｏおよび／または他の成分であり、Ｘ＝タングステンおよび／または他の成分であり、結合相は、以下の化学元素組成：

Ｎｉ＞２５重量％、Ａｌ＞４重量％、残部Ｃｏおよび溶解したバインダー成分、例えばＷおよび／またはＣ、

有利には、Ｎｉ＞３５重量％、Ａｌ＞５重量％、残部Ｃｏおよび溶解したバインダー成分、例えばＷおよび／またはＣ、

特に好ましくは、Ｎｉ＞４０重量％、Ａｌ＞６．５重量％、残部Ｃｏおよび溶解したバインダー成分、例えばＷおよび／またはＣ

を有し、特に、Ｎｉの重量割合に対するＡｌの重量割合の比が＞０．１０であることが提供可能である、焼結炭化物材料によっても解決される。

【００５４】

製造（測定方法の説明を含む）

製造：

以下に、結合相に金属間化合物相材料を含む焼結炭化物材料を粉末冶金プロセスルーチンで製造することができる製造方法について説明する。粉末冶金プロセスルーチンは、圧縮可能な粉末混合物を製造するプロセス工程と、成形するプロセス工程と、最終的に焼結させてコンパクトで緻密な焼結炭化物体を得るプロセス工程とに分けられる。

【００５５】

粉末混合物の製造の出発原料として、様々な粒度のＷＣ粉末を使用することができ、特に粒径ＦＳＳＳ＞２５μｍの粗結晶粒ＷＣを使用することができる。結合相の出発粉末は、超微粒子コバルト粉末（ＦＳＳＳ　１．３μｍ）およびニッケル－アルミニウム粉末、例えばアルミニウム含有量が約１３．３重量％のＮｉ－１３Ａｌ粉末である。Ｎｉ－Ａｌ粉末の粒径は、ＦＳＳＳ＜７０μｍであり、好ましくはＦＳＳＳ　４５μｍ未満である。狙いどおりの炭素含有量を調整してバランスをとるために、Ｗ金属粉末（ＦＳＳＳ＜２μｍ）およびカーボンブラックを使用する。結合相とＴｉ、Ｔａ、Ｍｏ、Ｎｂ、Ｖ、Ｃｒなどの合金元素との合金化には、それらの炭化物粉末または粒径＜３μｍのＷ含有混合炭化物を使用する。

【００５６】

粉末混合物の製造を、先行技術により、有利には硬質合金球を備えたボールミルでの湿式粉砕によって行う。粉砕媒体として、エタノールおよびヘキサンを使用する。他の可能な粉砕媒体は、アセトン、または適切な抑制剤を含む水性媒体であろう。

【００５７】

バインダー含有量が＞１５％である焼結炭化物材料の粉末混合物の製造では、バインダー含有量が高く、再結晶化が促進されるため、１回の粉砕工程で十分である。一方で、バインダー含有量が１５％以下の場合には、Ｎｉ－Ａｌ粉末を効果的に粉砕し、粉砕工程中の酸化物の形成を最小限に抑えるために、多段湿式粉砕プロセスが有利である。

【００５８】

第１の工程では、Ｎｉ－Ａｌ粉末を、粉砕液、および平均粒径ＦＳＳＳ＞２０μｍ、好ましくは３０～６０μｍの粗結晶粒炭化タングステンと集中的に混合する。必要に応じて、加圧助剤、少量の合金成分およびコバルト粉末をすでにここでも添加することができる。

【００５９】

粉砕パラメータ（時間、粉砕材料に対する粉砕球の比、粉砕媒体）およびＷＣとＮｉ－Ａｌ粉末との比は、焼結炭化物材料において設定されるＷＣ粒度によって異なる。

【００６０】

第２の工程では、この予備粉砕物に所定の粒度のＷＣ原料５０～８０重量％を添加して混合するが、その際、凝集物を低減し、かつ可能な限り均質な混合物を得ることに主眼が置かれる。

【００６１】

合金調整および加圧助剤の添加が第１の粉砕工程（予備粉砕ＶＭ）でまだ実施されていない場合には、これを第２の工程で実施することもできる。

【００６２】

湿式粉砕で得られたスラリーを先行技術により乾燥させて、プレスに適した粉末に変換させる。好ましくは、これを噴霧乾燥法によって行う。

【００６３】

成形を、有利には直接的に、機械式、油圧式または電気機械式のプレス機による軸方向プレスによって行う。

【００６４】

焼結を、真空中で、好ましくは工業用焼結ＨＩＰ炉で１３５０～１５５０℃で行い、この炉では、液相焼結の後に不活性ガスの導入によって過圧を発生させ、その際に、場合により存在する残留気孔を除去することができる。

【図面の簡単な説明】
【００６５】
【図１】３重量％のＣｏおよび３重量％のＮｉ$_3$ＡｌについてのＷＣ－Ｃｏ－Ｎｉ$_3$Ａｌの相図である。
【図２】硬質合金の形態の本発明による焼結炭化物材料を示す図である。
【図３】硬質合金の形態の本発明による焼結炭化物材料を示す図である。
【図４】試験温度およびひずみ速度を変えた場合の、それぞれバインダーを６％含む硬質合金の熱間圧縮強度を示す図である。
【００６６】
図１に、３重量％のＣｏおよび３重量％のＮｉ$_3$ＡｌについてのＷＣ－Ｃｏ－Ｎｉ$_3$Ａｌの相図を例示的に示し、この相図は、これらの析出物の形成を示している。
【００６７】
融液の凝固後、最初は、ＷＣ、ならびにＣｏ、Ｎｉ、Ａｌ、ＷおよびＣの固溶体のみが存在する。約９５０～６００℃でようやく、この固溶体から金属間化合物相材料が析出し、その際、金属間化合物相材料は、構造式（Ｍ，Ｙ）$_3$（Ａｌ，Ｘ）に従って形成されており、ここで、Ｍ＝Ｎｉであり、Ｙ＝Ｃｏおよび／または他の成分であり、Ｘ＝タングステンおよび／または他の成分である。これらの金属間化合物相材料を、走査型電子顕微鏡で視認可能とすることができる。
【００６８】
図２および図３には、硬質合金の形態の本発明による２つの異なる焼結炭化物材料が、このような走査型電子顕微鏡画像により示されている。このような硬質合金の結合相を明瞭に認めることができ、金属間化合物相材料（明色の相）１０と金属バインダー材料３０（暗色）とが識別できる。ＷＣ結晶粒２０は、結合相を介して互いに結合されている。
【００６９】
金属間化合物相材料が結合相中に均一に分布していることが判明し、その際、金属間化合物相材料の結晶は、立方体形状を有し、有利には１５００ｎｍより小さい。金属間化合物相材料（Ｍ，Ｙ）$_3$（Ａｌ，Ｘ）の結晶は、ＩＣＳＤ（Inorganic Crystal Structure Database、無機結晶構造データベース）による結晶構造Ｌ１$_2$（空間群２２１）を有する。
【００７０】
金属間化合物相材料を結合相中に容易に析出可能とするために、有利には、結合相中の（Ｍ，Ｙ）$_3$（Ａｌ，Ｘ）含有量が４０％以上であり、その際、炭素割合が化学量論量となるようにまたは化学量論量よりも少なくなるように調整されていることが提供可能である。
【００７１】
結合相においてタングステンが高度に溶解しているほど、金属間化合物相の析出が安定することが判明した。これは、金属間化合物相材料の結晶構造に「Ｃｏ$_3$Ｗ」が取り込まれ、析出範囲が高温にシフトするためである。
【００７２】
ここでは元素Ｍｏ、Ｎｂ、Ｃｒ、Ｖ、および特にＴｉ、Ｔａも同様の効果を示し、これらを合金に少量（バインダー中で＜１５ａｔ％）加えることができる。
【００７３】
使用可能な合金量は、金属炭化物のそれぞれの溶解度積に依存する。その大きさが無視できるものであっても、結晶粒微細化効果に起因するものではない、驚くほど明確な効果が示された。
【００７４】
安定性の向上および析出挙動の改善に基づいて、合金に他の元素を添加することで、バインダー中の金属間化合物相材料の割合を減少させることができ、４０％未満にすることも可能である。さらに、例えばＴｉやＴａの存在下では、これらの元素が安定剤としてのタングステンの役割を引き継ぐため、炭素割合を化学量論量よりも少なくなるように調整

する必要がなくなる。

【００７５】

金属間化合物相材料の析出が熱間強度に及ぼす影響は、熱間圧縮試験によって印象的に示すことができる。図４は、試験温度およびひずみ速度を変えた場合の、それぞれバインダーを６％含む硬質合金の熱間圧縮強度を示している。特に８００℃の試験温度では、金属間化合物相材料により強度が約４０～５０％増加している。

【００７６】

焼結炭化物材料の焼結試料について物理的特性値を測定し、これらは、素材およびその素材の特性の特性評価に役立つ。

【００７７】

硬質合金の場合、保磁力H_{cM}および比飽和磁化４ｐｓの測定は、非破壊検査法として確立されている。

【００７８】

両測定パラメータを、Foerster社製Ｋｏｅｒｚｉｍａｔ（登録商標）１．０９７を用いた本発明による焼結炭化物材料の特性評価についても決定する。

【００７９】

素材の特性評価のためのもう１つのパラメータは密度であり、これを、アルキメデスの原理に従って秤量により決定する。

【００８０】

素材の硬度を、金属組織学的に準備された研磨済み試料の硬質合金について、有効な規格に準拠して決定する。有利には、試験荷重１０ｋｐのビッカースＨＶ１０硬さ試験を用いる（ＩＳＯ　３８７８）。

【００８１】

同様に、研磨済み試料について、焼結素材の気孔率（ＤＩＮ－ＩＳＯ　４４９９－４規格）および酸化アルミニウム粒子を光学顕微鏡によって確認し、評価する。ＡあるいはＢの気孔率の比較画像を用いて微細構造中の酸化アルミニウムの体積％割合を推定することができ、その際、Ａ０８あるいはＢ０８は、およそ０．６体積％の体積割合に相当する。イータ相の光学顕微鏡試験では、これを規格（ＤＩＮ－ＩＳＯ　４４９９－４）に準拠して村上試薬でエッチングする。ＷＣの平均粒度の決定を、ＤＩＮ　ＩＳＯ　４４９９－２に準拠して行う。この場合、ＳＥＭ（走査型電子顕微鏡）画像を切片法で評価する。

【００８２】

バインダー中の金属間化合物相の割合および析出粒子の最大サイズも同様にＳＥＭ画像によって決定するが、ただし、インレンズＢＳＥ検出器を使用する。このために、試料の数カ所で画像を撮影し、代表的な断面について画像処理および階調値区切りによる面積割合の決定によって評価を実施する。

【００８３】

実施例：

以下の表に、本発明による焼結炭化物体の実施例を示す。本表に示す実施例は、原則として、上述と同様の方法によって製造することができる：

【表１】

例	備考
1	バインダー6%、そのうち約 50%が金属間化合物相、炭素補正なしの原料
2	バインダー6%、そのうち約 50%が金属間化合物相、タングステン金属粉末を添加
3	バインダー6%、そのうち約 50%が金属間化合物相、カーボンブラックを添加
4	バインダー6%、そのうち約 40%が金属間化合物相、炭素補正なしの原料
5	バインダー6%、そのうち約 50%が金属間化合物相、WTiC を添加
6	バインダー8.5%、そのうち約 40%が金属間化合物相、炭素補正なしの原料
7	バインダー15%、そのうち約 50%が金属間化合物相、炭素補正なしの原料
8	以下のものを含む少量バッチ：バインダー6%、そのうち約 50%が金属間化合物相、タングステン金属粉末を添加
9	以下のものを含む少量バッチ：バインダー6%、そのうち約 50%が金属間化合物相、炭素補正なし
10	以下のものを含む少量バッチ：バインダー6%、そのうち約 50%が金属間化合物相、カーボンブラックを添加
参照例、 本発明によらない	バインダー6%、コバルトのみ、粉砕条件は例 1～10 と同じ

【００８４】

【表２－１】

	項目			6-50 例 1	6-50 C- 例 2	6-50 C+ 例 3	6-40 例 4
粉末調製	予備粉砕	物質	サイズ	[kg]	[kg]	[kg]	[kg]
	初期秤量	Ni-13Al	-325 メッシュ	0.120	0.120	0.120	0.096
		Co	FSSS 1.3µm	0.120	0.120	0.120	0.144
		WC	FSSS 25µm	0.760	0.760	0.760	0.760
		WTiC 50:50	FSSS 1.7µm				
		合計		1	1	1	1
	粉砕パラメータ	粉砕時間	[h]	24	24	24	24
		粉砕球と粉砕材料との比		5:1	5:1	5:1	5:1
	最終粉砕	物質		[kg]	[kg]	[kg]	[kg]
	初期秤量	予備粉砕		0.25	0.25	0.25	0.25
		Co	FSSS 1.3µm				
		WC	FSSS 25µm	0.75	0.745	0.75	0.75
		W 金属	FSSS 2µm		0.005		
		カーボンブラック				0.0003	
		合計		1	1	1	1
	粉砕パラメータ	粉砕時間	[h]	8	8	8	8
		粉砕球と粉砕材料との比		5:1	5:1	5:1	5:1
焼結	パラメータ	焼結 HIP 真空炉システム：真空脱脂、真空焼結／アルゴン分圧、焼結温度 1430℃、1 時間 30 分、高圧 50bar、加圧下冷却、温度区間 900～600° での冷却時間 約 40 分					
物理的特性値	保磁力	H_{cM}	[kA/m]	21.9	25.5	15.1	11.5
	比飽和磁化	$4\pi\sigma$	[$\mu Tm^3/kg$]	5.8	5.1	6.6	7.1
	硬度	HV10		1200	1220	1170	1160
	密度	ρ	[g/cm^3]	14.83	14.87	14.82	14.85
	気孔率	DIN ISO 4499-4		<A02, B00, C00	<A02, B00, C00	<A02, B00, C00	<A02, B00, C00
	WC の結晶粒径	DIN ISO 4499-2		3	2.9	3.1	3.2
	熱間圧縮強度*		[MPa]				
他の特性値	イータ相			なし	なし	なし	なし
	酸化アルミニウム			なし	なし	なし	なし
	硬質合金中のバインダーの割合(初期秤量)		[m %]	6	6	6	6
	バインダー中の金属間化合物相の割合**		[%]	46%	48%	39%	35%
	金属間化合物相の最大サイズ		[nm]	<150	<150	<150	<150

【表２－２】

	項目			6-50 Ti 例 5	8.5-40 例 6	15-50 例 7	6-50 C- S 例 8	6-50 例 9
粉末調製	予備粉砕	物質	サイズ	[kg]	[kg]	[kg]	[kg]	[kg]
	初期秤量	Ni-13Al	-325 メッシュ	0.120	0.240	0.240	9.000	9.000
		Co	FSSS 1.3µm	0.120			9.000	9.000
		WC	FSSS 25µm	0.740	0.760	0.760	57.000	57.000
		WTiC 50:50	FSSS 1.7µm	0.020				
		合計		1	1	1	75	75
	粉砕パラメータ	粉砕時間	[h]	24	24	24	7	7
		粉砕球と粉砕材料との比		5:1	5:1	5:1	6.7:1	6.7:1
	最終粉砕	物質		[kg]	[kg]	[kg]	[kg]	[kg]
	初期秤量	予備粉砕		0.25	0.142	0.313	37.5	37.5
		Co	FSSS 1.3µm		0.051	0.075		
		WC	FSSS 25µm	0.75	0.807	0.612	111.7	112.5
		W 金属	FSSS 2µm				0.8	
		カーボンブラック						
		合計		1	1	1	150	150
	粉砕パラメータ	粉砕時間	[h]	8	8	8	6	7
		粉砕球と粉砕材料との比		5:1	5:1	5:1	3.3:1	3.3:1
焼結	パラメータ	焼結 HIP 真空炉システム：真空脱脂、真空焼結／アルゴン分圧、焼結温度 1430℃、1 時間 30 分、高圧 50bar、加圧下冷却、温度区間 900～600° での冷却時間 約 40 分						
物理的特性値	保磁力	H_{cM}	[kA/m]	25.3	11.7	20.4	28.7	18.5-21.8
	比飽和磁化	$4\pi\sigma$	[$\mu Tm^3/kg$]	5.4	10.0	13.9	4.9	4.6-4.9
	硬度	HV10		1205	1080	910	1250	1170
	密度	ρ	[g/cm^3]	14.83	14.53	13.75	14.82	14.80
	気孔率	DIN ISO 4499-4		<A02, B00, C00	<A02, B00, C00	<A02, B00, C00	<A02, B00, C00	<A02, B00, C00
	WC の結晶粒径	DIN ISO 4499-2		2.9	3	3.1	2.4	3.1
	熱間圧縮強度*		[MPa]				1930	
他の特性値	イータ相			なし	なし	なし	なし	なし
	酸化アルミニウム			なし	なし	<0.10 体積%	<0.05 体積%	<0.05 体積%
	硬質合金中のバインダーの割合（初期秤量）		[m %]	6	8.5	15	6	6
	バインダー中の金属間化合物相の割合 **		[%]	49%	35%	47%	52%	42%
	金属間化合物相の最大サイズ		[nm]	<150	<150	<150	<100	<100

【表２－３】

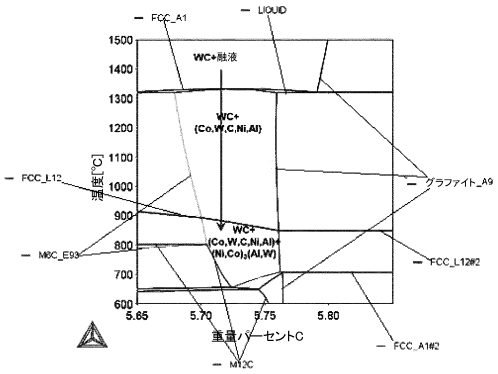
	項目			6-50 C+ 例 10	6-0 参照例
粉末調製	予備粉砕	物質	サイズ	[kg]	[kg]
	初期秤量	Ni-13Al	-325 メッシュ	9.000	
		Co	FSSS 1.3µm	9.000	0.240
		WC	FSSS 25µm	57.000	0.760
		WTiC 50:50	FSSS 1.7µm	0	
		合計		75.000	1
	粉砕パラメータ	粉砕時間	[h]	7	24
		粉砕球と粉砕材料との比		6.7:1	5:1
	最終粉砕	物質		[kg]	[kg]
	初期秤量	予備粉砕		37.5	0.25
		Co	FSSS 1.3µm		
		WC	FSSS 25µm	112.5	0.75
		W 金属	FSSS 2µm		
		カーボンブラック		0.042	
		合計		1	1
	粉砕パラメータ	粉砕時間	[h]	8	10
		粉砕球と粉砕材料との比		3.3:1	5:1
焼結	パラメータ	焼結 HIP 真空炉システム：真空脱脂、真空焼結／アルゴン分圧、焼結温度 1430℃、1 時間 30 分、高圧 50bar、加圧下冷却、温度区間 900～600° での冷却時間 約 40 分			
物理的特性値	保磁力	H_{cM}	[kA/m]	16.9-18.9	5.2
	比飽和磁化	$4\pi\sigma$	[µTm³/kg]	4.7-4.9	11.5
	硬度	HV10		1160	1150
	密度	ρ	[g/cm³]	14.83	14.76
	気孔率	DIN ISO 4499-4		<A02, B00, C00	<A02, B00, C00
	WC の結晶粒径	DIN ISO 4499-2		2.9	3.1
	熱間圧縮強度*	[MPa]			
他の特性値	イータ相			なし	
	酸化アルミニウム			<0.05 体積%	
	硬質合金中のバインダーの割合（初期秤量）		[m %]	6	6
	バインダー中の金属間化合物相の割合 **		[%]	49%	39%
	金属間化合物相の最大サイズ		[nm]	<150	<100

*試料 ø8x12mm、試験温度 800℃、ひずみ速度 0.001 1/s による非正規化比較試験

**検鏡試片における階調値区切りによる面積割合の評価。溶体化焼なましおよび 700° /10h での等温エージングを施した同一組成の試料による校正。

【図面】

【図１】



【図２】

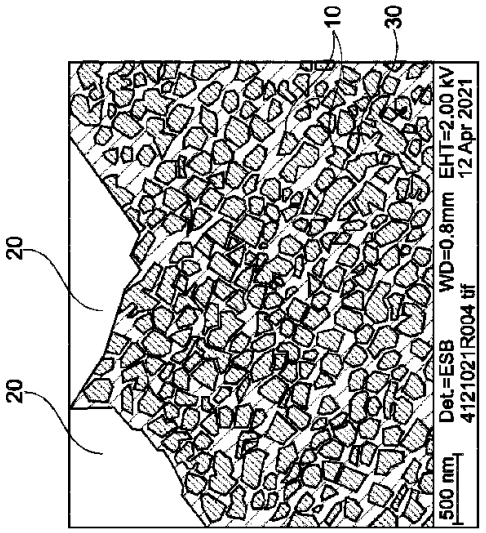


Fig. 2

【図３】

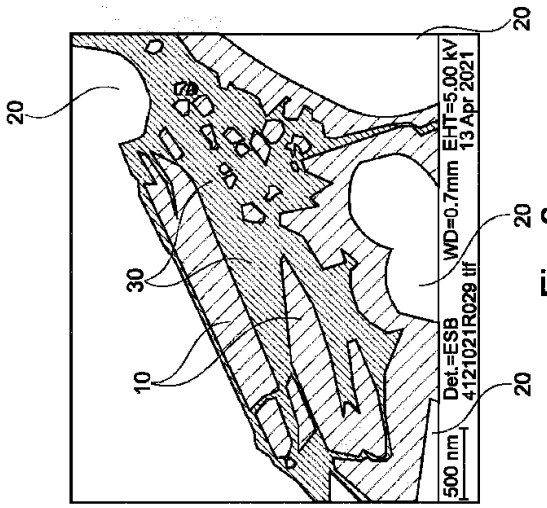
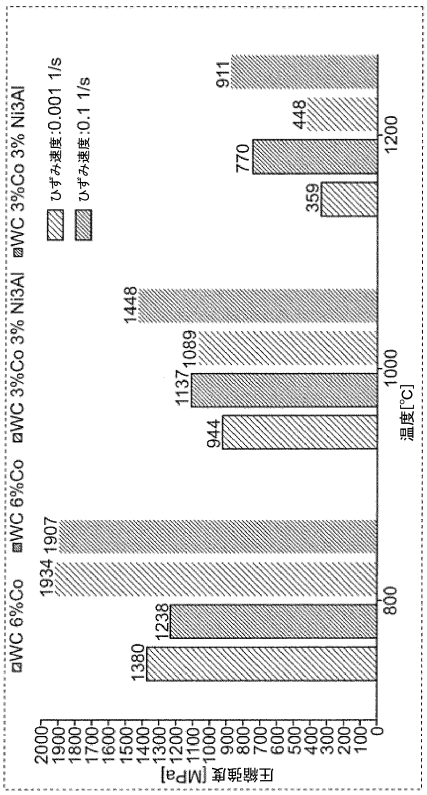


Fig. 3

【図４】



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/EP2022/060611

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B22F 1/05(2022.01)i; ***B22F 1/054***(2022.01)i; ***B22F 3/10***(2006.01)i; ***B22F 3/14***(2006.01)i; ***C22C 1/05***(2006.01)i; ***C22C 1/10***(2006.01)i; ***C22C 29/06***(2006.01)i; ***C22C 29/08***(2006.01)i; ***B22F 3/24***(2006.01)i; ***B22F 5/00***(2006.01)i; ***B22F 9/04***(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)

B22F; C22C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 108118230 A (ZHUZHOU CEMENTED CARBIDE GROUP CO LTD) 05 June 2018 (2018-06-05) claims 1,5 "Examples 3, 5"	1-22
X	CN 110106424 A (HEYUAN QUANCHENG CEMENTED CARBIDE CO LTD) 09 August 2019 (2019-08-09) claim 1	1-22
X	CN 106756393 A (YONGPING JIANDAXINXIN ALLOY CASTING CO LTD) 31 May 2017 (2017-05-31) claim 1	1-22

☑ 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
15 June 2022	**24 June 2022**
Name and mailing address of the ISA/EP **European Patent Office** **p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk** **Netherlands** Telephone No. **(+31-70)340-2040** Facsimile No. **(+31-70)340-3016**	Authorized officer **Momeni, Mohammad** Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (January 2015)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/EP2022/060611

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	PENG YINGBIAO ET AL. "Effect of bimodal WC particle size and binder composition on the morphology of WC grains in WC-Co-Ni3Al cemented carbides" *JOURNAL OF MATERIALS RESEARCH AND TECHNOLOGY*, BR, Vol. 12, 27 March 2021 (2021-03-27), pages 1747-1754 DOI: 10.1016/j.jmrt.2021.03.077 ISSN: 2238-7854, XP055930263 title table 1; "Samples 2-4"	1-22

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (January 2015)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/EP2022/060611

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
CN 108118230 A	05 June 2018	NONE	
CN 110106424 A	09 August 2019	NONE	
CN 106756393 A	31 May 2017	NONE	

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (January 2015)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2022/060611

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. B22F1/05 B22F1/054 B22F3/10 B22F3/14 C22C1/05
C22C1/10 C22C29/06 C22C29/08 B22F3/24 B22F5/00
B22F9/04
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
B22F C22C

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)
EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	CN 108 118 230 A (ZHUZHOU CEMENTED CARBIDE GROUP CO LTD) 5. Juni 2018 (2018-06-05) Ansprüche 1,5 "Examples 3, 5"	1-22
X	CN 110 106 424 A (HEYUAN QUANCHENG CEMENTED CARBIDE CO LTD) 9. August 2019 (2019-08-09) Anspruch 1	1-22
X	CN 106 756 393 A (YONGPING JIANDAXINXIN ALLOY CASTING CO LTD) 31. Mai 2017 (2017-05-31) Anspruch 1	1-22

-/--

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen ☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung;; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung;; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
15. Juni 2022	24/06/2022

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Momeni, Mohammad

Formblatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (April 2005)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2022/060611

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	PENG YINGBIAO ET AL: "Effect of bimodal WC particle size and binder composition on the morphology of WC grains in WC-Co-Ni3Al cemented carbides", JOURNAL OF MATERIALS RESEARCH AND TECHNOLOGY, Bd. 12, 27. März 2021 (2021-03-27), Seiten 1747-1754, XP055930263, BR ISSN: 2238-7854, DOI: 10.1016/j.jmrt.2021.03.077 Titel Tabelle 1; "Samples 2-4" -----	1-22

Formblatt PCT/ISA/210 (Fortsetzung von Blatt 2) (April 2005)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2022/060611

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
CN 108118230 A	05-06-2018	KEINE	
CN 110106424 A	09-08-2019	KEINE	
CN 106756393 A	31-05-2017	KEINE	

Formblatt PCT/ISA/210 (Anhang Patentfamilie) (April 2005)

フロントページの続き

MK,MT,NL,NO,PL,PT,RO,RS,SE,SI,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,KM,ML,MR,NE,SN,TD,TG),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,IT,JM,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,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,WS,ZA,ZM,ZW

(74)代理人　100116403
弁理士　前川 純一
(74)代理人　100134315
弁理士　永島 秀郎
(74)代理人　100162880
弁理士　上島 類
(72)発明者　ハイコ フリーデリヒス
ドイツ連邦共和国 アイヒハルデン ツーバーモースシュトラーセ ７９／１
(72)発明者　ブリッタ フィリップ
ドイツ連邦共和国 ロットヴァイル グルントシュトラーセ ６３
(72)発明者　ダーヴィト クメリク
ドイツ連邦共和国 ロットヴァイル シュタインハウザー シュトラーセ １９
(72)発明者　ミヒャエル ガイガー
ドイツ連邦共和国 アイヒハルデン ズルゲナー シュトラーセ ２１－２３ ケア・オブ ベテック ゲゼルシャフト ミット ベシュレンクテル ハフツング ウント コンパニー コマンディートゲゼルシャフト
(72)発明者　ウルリヒ クレーマー
ドイツ連邦共和国 ヴォールファハ ロイバッハ ６
(72)発明者　アレクサンダー ハラー
ドイツ連邦共和国 ロッテンブルク マウリーツィウス ヴェーク ８
(72)発明者　トビアス ヒルゲルト
ドイツ連邦共和国 シュランベルク オイゲン リッター シュトラーセ １５

Ｆターム（参考）　3C046　FF32 FF39 FF42 FF52 FF53 FF57
4K018　AB02 AD06 BA04 BA08 BB04 CA11 EA11 KA15