

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4636816号
(P4636816)

(45) 発行日 平成23年2月23日 (2011.2.23)

(24) 登録日 平成22年12月3日 (2010.12.3)

(51) Int. Cl.	F I
C O 4 B 35/56 (2006.01)	C O 4 B 35/56 U
C O 1 B 31/34 (2006.01)	C O 1 B 31/34
C O 4 B 35/64 (2006.01)	C O 4 B 35/64 E

請求項の数 5 (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願2004-165935 (P2004-165935)	(73) 特許権者	000190688
(22) 出願日	平成16年6月3日 (2004.6.3)		新光電気工業株式会社
(65) 公開番号	特開2005-343749 (P2005-343749A)		長野県長野市小島田町80番地
(43) 公開日	平成17年12月15日 (2005.12.15)	(73) 特許権者	391001619
審査請求日	平成19年3月15日 (2007.3.15)		長野県
特許法第30条第1項適用	平成15年12月6日 日本金属学会北陸信越支部、日本鉄鋼協会北陸信越支部主催の「平成15年度 総会・連合講演会」において文書をもって発表	(74) 代理人	100077621
前置審査			弁理士 綿貫 隆夫
		(74) 代理人	100092819
			弁理士 堀米 和春
		(72) 発明者	滝澤 秀一
			長野県長野市若里1丁目18番1号 長野県工業試験場内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 超硬合金及びその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

炭化タングステン(WC)粒子とカーボンナノチューブとが、コバルト(Co)が配合されることなく焼結されて得られた超硬合金であって、

カーボンナノチューブが、直径100~150nmのカーボンナノチューブであり、炭化タングステン(WC)が、平均粒径0.52µm以下のタングステン(WC)の粒子であり、

カーボンナノチューブがその形態を保持して合金中に存在すると共に炭化タングステンの粒子をバインドしていて所要の破壊靱性を有することを特徴とする超硬合金。

【請求項2】

焼結が、放電プラズマ焼結装置を用いて施された請求項1記載の超硬合金。

【請求項3】

主として炭化タングステン(WC)から成る超硬合金を製造する際に、

平均粒径0.52µm以下の炭化タングステン(WC)粒子に、コバルト(Co)を添加することなく直径100~150nmのカーボンナノチューブを添加して混合し、前記炭化タングステン(WC)中にカーボンナノチューブが分散された混合物を得た後、

前記混合物に所定の加重を加えつつ焼結して、カーボンナノチューブがその形態を保持して合金中に存在すると共に炭化タングステンの粒子をバインドしていて所要の破壊靱性を有する合金を製造することを特徴とする超硬合金の製造方法。

【請求項4】

焼結を、放電プラズマ焼結装置を用いて行なう請求項3記載の超硬合金の製造方法。

【請求項5】

炭化タングステン(WC)とカーボンナノチューブとを混合する際に、分散剤にオルガノシラン系分散剤を用いて炭化タングステン(WC)とカーボンナノチューブとを混合分散させることを特徴とする請求項3又は請求項4記載の超硬合金の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は超硬合金及びその製造方法に関し、主として炭化タングステン(WC)から成る超硬合金及びその製造方法に関する。

10

【背景技術】

【0002】

プレス加工に用いられる金型部品には、その耐磨耗性を高めるため、主として炭化タングステン(WC)から成る超硬合金から成る金型部品が用いられている。

かかる超硬合金は、例えば下記特許文献1に記載されている様に、炭化タングステン(WC)とコバルト(Co)とを混合した混合物を焼結して得ることができる。得られた超硬合金は、高硬度で且つ高い破壊靱性値を呈する。

【特許文献1】特開平5-302136号公報(段落〔0016〕及び〔表1〕)

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

20

【0003】

高硬度で且つ高い破壊靱性値を呈する炭化タングステン(WC)から成る超硬合金を用いて形成した金型部品によれば、耐磨耗性を向上でき、プレス加工の際に、金型部品の磨耗に因るバリの発生を防止できる。

しかし、炭化タングステン(WC)から成る超硬合金を用いて形成した金型部品によっても、ある程度量産加工した後、超硬合金中のコバルト(Co)との凝着現象に起因する磨耗が発生する。このため、ある程度量産加工した後、金型部品の再研磨を施すことが必要となる。

かかる金型部品の再研磨は、プレス加工を中断して行なうことを必要とし、プレス加工の効率を低下させることになる。

30

【0004】

一方、金型部品に用いる超硬合金中のコバルト(Co)の配合量を減少することによって、プレス加工中のコバルト(Co)との凝着現象に起因する成形金型の磨耗程度を減少させることができる。このため、コバルト(Co)を配合することなく炭化タングステン(WC)を焼結して得た超硬合金によれば、プレス加工中のコバルト(Co)との凝着現象に起因する成形金型の磨耗を防止できる。

しかしながら、コバルト(Co)の配合量を減少することによって、超硬合金の硬度は上昇するが、破壊靱性値が低下し、コバルト(Co)を配合することなく炭化タングステン(WC)を焼結して得た超硬合金では、その破壊靱性値が著しく低下するため、成形金型用には到底用いることはできない。

40

そこで、本発明の課題は、コバルト(Co)を配合することなく炭化タングステン(WC)を焼結し、良好な硬度及び破壊靱性値を呈する超硬合金及びその製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明者等は、前記課題を解決すべく検討した結果、炭化タングステン(WC)とカーボンナノチューブとの混合物を、コバルト(Co)を配合することなく焼結することによって、良好な硬度及び破壊靱性値を呈する超硬合金を得ることができることを見出し、本発明に到達した。

すなわち、本発明は、炭化タングステン(WC)粒子とカーボンナノチューブとが、コ

50

バルト (Co) が配合されることなく焼結されて得られた超合金であって、カーボンナノチューブが、直径100～150nmのカーボンナノチューブであり、炭化タングステン(WC)が、平均粒径0.52μm以下のタングステン(WC)の粒子であり、カーボンナノチューブがその形態を保持して合金中に存在すると共に炭化タングステンの粒子をバインドしていて所要の破壊靱性を有することを特徴とする超合金にある。

また、本発明は、主として炭化タングステン(WC)から成る超合金を製造する際に、平均粒径0.52μm以下の炭化タングステン(WC)粒子に、コバルト(Co)を添加することなく直径100～150nmのカーボンナノチューブを添加して混合し、前記炭化タングステン(WC)中にカーボンナノチューブが分散された混合物を得た後、前記混合物に所定の加重を加えつつ焼結して、カーボンナノチューブがその形態を保持して合金中に存在すると共に炭化タングステンの粒子をバインドしていて所要の破壊靱性を有する合金を製造することを特徴とする超合金の製造方法にある。

10

【0006】

かかる本発明において、炭化タングステン(WC)とカーボンナノチューブとを混合する際に、分散剤を用いることによって、比重差を有する両者を十分に混合分散できる。

この様にして得た混合物の焼結を、放電プラズマ焼結装置10を用いて行なうことによって、短時間で焼結できる。

また、カーボンナノチューブとして、直径100～150nmのカーボンナノチューブを用い、炭化タングステン(WC)として、平均粒径0.52μm以下の炭化タングステン(WC)の粒子を用いることによって、良好な機械的特性の超合金を得ることができ

20

【発明の効果】

【0007】

従来の炭化タングステン(WC)とコバルト(Co)とを混合した混合物を焼結して得た超合金では、炭化タングステン(WC)の粒子同士を、その界面近傍に存在するコバルト(Co)がバインドしている。このため、コバルト(Co)の添加量を低下した超合金は、コバルト(Co)の添加量を低下しなかった超合金に比較して脆くなる

この点、本発明では、炭化タングステン(WC)とカーボンナノチューブとの混合物を焼結することによって、コバルト(Co)を配合しなくても良好な硬度及び破壊靱性値を呈する超合金を得ることができる。このことは、炭化タングステン(WC)の粒子同士をカーボンナノチューブがバインドしているものと考えられる。

30

【発明を実施するための最良の形態】

【0008】

本発明において用いる炭化タングステン(以下、単にWCと称することがある)及びカーボンナノチューブ(以下、単にCNTと称することがある)としては、市販されているものを用いることができ、CNTとしては、多層のCNTを用いることができる。

かかるWCとしては、直径100～150nmのCNTに対し、平均粒径0.52μm以下(特に0.12～0.52μm)のWC粒子を用いることが、得られる超合金の機械的特性を向上でき好ましい。平均粒径が0.52μmを越えるWC粒子では、WC粒子によって形成される隙間に、CNTが十分に充填されず、得られる超合金内に空隙が形成され易い傾向にあるものと推察される。

40

【0009】

このWCにCNTを添加し、両者が均一となるように混合する。CNTの添加量は、WCに対して1～10vol%となるように添加することが好ましい。

また、WCとCNTとの混合は、乳鉢での混合では、WCとCNTとの比重差に因って、CNTが分散し難い傾向があるため、遊星ボールミルで混合することが好ましい。更に、分散剤を用いることによって、CNTを更に一層均一分散できる。かかる分散剤としては、オルガノシラン系分散剤を好適に用いることができる。このオルガノシラン系分散剤は、エタノール50mlに対して2mlの割合で溶解して使用することが好ましい。

WCとCNTとを分散した所定量の混合物を、所定の加重を加えつつ焼結する。かかる

50

焼結を、図1に示す放電プラズマ焼結装置10を用いて行なうことが好ましい。図1に示す放電プラズマ焼結装置10には、チャンバー11内にグラファイト製の型12が挿入されている。この型12は、一对のグラファイト製のパンチ12a, 12aが、筒状のグラファイト製のダイ12b内に挿入され、パンチ12a, 12aの間に混合物20が挟まれている。この混合物20に対しては、パンチ12a, 12aによって所定の加重が加えられている。

更に、このパンチ12a, 12aは、チャンバー11の外側に設けられた電源14に電氣的に接続されている。

尚、混合物20と型12との接触面、具体的にはパンチ12a, 12aの端面及びダイ12bの内壁面には、グラファイト製のシートが配設されている。

10

【0010】

図1に示す放電プラズマ焼結装置10を用いて混合物20を焼結する際には、チャンバー11に設けられた排気口16からチャンバー11内を排気して減圧状態とした後、電源14からパンチ12a, 12aに通電して、混合物20に放電プラズマ焼結を施すことができる。

かかる放電プラズマ焼結装置10による焼結条件としては、例えばチャンバー11内を 1×10^{-2} Paの減圧下として、混合物20にパンチ12a, 12aによって30 MPaの加重を加えつつ、パンチ12a, 12aに30分間通電した。この通電によって、混合物20は1500℃に加熱された。混合物20を1500℃に保持した保持時間は5分間程度でよい。

20

この様に、放電プラズマ焼結装置10を用いることによって、混合物20に高温下で焼結を施すことができ、焼結を短時間で終了できるため、WC粒子の成長を抑制できる。更に、かかる焼結を減圧下で行なうことにより、焼結中のCNTの分解を抑制することもできる。

【0011】

所定時間加熱して混合物20の焼結を終了した後、放電プラズマ焼結装置10のチャンバー11から型12を取り出し、パンチ12a, 12aを引き抜くことによって、WCとCNTとから成る超硬合金を得ることができる。

得られた超硬合金を、集束イオンビーム(FIB)によるGaイオンエッチングして、SEM観察したところ、配合されたCNTは、その形態を保持して存在しており、その周囲はWCによって囲まれていた。

30

また、この超硬合金の硬度及び破壊靱性値を測定したところ、WC粒子にコバルト(Co)を添加して混合した混合物を焼結して得た超硬合金と同程度のものではあった。

【実施例1】

【0012】

平均粒径が $0.12 \mu\text{m}$ のWC粒子と、平均直径150 nmのCNTとを遊星ボールミルによって混合した。この混合の際に、分散剤として、オルガノシラン系分散剤を、エタノール50 mlに対して2 mlの割合で溶解したものを使用した。

得られたWC粒子とCNTとの混合物を、図1に示すグラファイト製の型12によって成形した混合物20を、型12ごと図1に示す放電プラズマ焼結装置10のチャンバー11内に設置した。この混合物20には、パンチ12a, 12aによって30 MPaの加重を加える。

40

次いで、チャンバー11の排気管16から排気して、チャンバー11内を 1×10^{-2} Paに減圧した後、電源14からパンチ12a, 12aに通電して、混合物20に放電プラズマ焼結を施した。この放電プラズマ焼結は30分間継続し、混合物20は1500℃に加熱された。

放電プラズマ焼結を終了した後、チャンバー11から取り出した型12のパンチ12a, 12aを引き抜くことによって、WCとCNTとから成る超硬合金から成る試験片を得ることができる。得られた試験片は、直径20 mmで厚さ5 mmの円板状のものであり、粒径 $1 \mu\text{m}$ のダイヤモンド研磨剤により鏡面研磨を施した。

50

【 0 0 1 3 】

鏡面研磨を施した試験片については、硬度計によって硬度（H R A）を測定すると共に、I F法（Indentation Fracture）によって破壊靱性値を測定した。このI F法では、下記数式を用いた。

【数 1】

$$K c = 0.026 E^{1/2} \cdot P^{1/2} \cdot (a/c)^{3/2}$$

ここで、E：ヤング率（超音波方式による弾性率測定装置によって測定）

P：加重

a：圧痕の対角線長

c：メジアンクラック長の1/2

10

かかる試験片の硬度及び破壊靱性値について、W C粒子に対するC N Tの配合量を1 vol % ~ 10 vol %に種々変更して測定し、その結果を図2に示した。

図2において、曲線Aが破壊靱性値を示し、曲線Bは硬度を示す。試験片の破壊靱性値はC N Tの配合量が増加するに伴って増加し、試験片の硬度はC N Tの配合量が増加するに伴って減少する。このため、形成する部品に応じた硬度及び破壊靱性値を呈するC N Tの配合量を選択することが必要である。

20

また、得られた試験片について、集束イオンビーム（F I B）によるG aイオンエッチングして、S E M観察した結果を図3に示し、試験片の破面をS E M観察した結果を図4（a）に示す。

図3及び図4（a）から明らかな様に、配合されたC N Tは、その形態を保持して存在している。しかも、C N Tの周囲はW Cの結晶粒子に密着している。

このため、得られた試験片では、図4（b）に示す様に、C N T - W C反応層が形成されているものと推察される。

ここで、C N Tを配合せずにW C粒子のみで放電プラズマ焼結を施した場合、得られた試験片は、破壊靱性値が4.8 MPa^{1/2}であったが、H R A硬度は測定できなかった。

30

尚、市販されているW Cにコバルト（C o）が1%配合された超硬合金は、その破壊靱性値が9.0 MPa^{1/2}程度であり、硬度（H R A）が93.0程度である。

【実施例2】

【 0 0 1 4 】

実施例1において、W C粒子として、平均粒径が0.52 μmのW C粒子を用いた他は、実施例1と同様にして試験片を得た。

この試験片の各々について、硬度及び破壊靱性値を測定し、その結果を図5に示した。図5において、曲線Aが破壊靱性値を示し、曲線Bは硬度を示す。試験片の破壊靱性値はC N Tの配合量が増加するに伴って増加し、試験片の硬度はC N Tの配合量が増加するに伴って減少する。

40

また、得られた試験片の組織写真を図6に示す。図6に示す黒点がC N Tであり、全体に分散している。

更に、試験片について、集束イオンビーム（F I B）によるG aイオンエッチングして、S E M観察したところ、配合されたC N Tは、その形態を保持して存在しており、その周囲はW Cによって囲まれていた。

【実施例3】

【 0 0 1 5 】

実施例1において、W C粒子として、平均粒径が0.5 μm、1.5 μm、3.0 μm及び6.0 μmの各W C粒子を混合したW C粒子を用いた他は、実施例1と同様にして試

50

験片を得た。

この試験片の各々について、硬度及び破壊靱性値を測定し、その結果を図7に示した。図7において、曲線Aが破壊靱性値を示し、曲線Bは硬度を示す。試験片の破壊靱性値は、バラツキが存在するが、CNTの配合量が増加するに伴って増加する傾向を示し、試験片の硬度も、CNTの配合量が増加するに伴って減少する。

また、得られた試験片の組織写真を図8に示す。図8に示す黒点がCNTであり、図6よりも分散程度が良くないが、全体に分散している。

更に、試験片について、集束イオンビーム(FIB)によるGaイオンエッチングして、SEM観察したところ、配合されたCNTは、その形態を保持して存在しており、その周囲はWCによって囲まれていた。

10

【産業上の利用可能性】

【0016】

本発明に係る主として炭化タングステン(WC)から成る超硬合金は、良好な硬度及び破壊靱性値を呈し、且つコバルト(Co)が含有されていない。このため、かかる本発明に係る超硬合金を用いて形成した金型部品によれば、プレス加工中に発生する超硬合金中のコバルト(Co)との凝着現象に起因する磨耗を効果的に防止できる。

また、本発明に係る超硬合金から成る金型部品には、コバルト(Co)が含有されていないために、耐酸化性が向上され、CNTによる固体潤滑効果が期待できる。このため、非球面ガラスレンズ型として利用可能である。

【図面の簡単な説明】

20

【0017】

【図1】本発明で用いる放電プラズマ焼結装置の概略を説明する概略図である。

【図2】本発明に係る製造方法の一例で得られた超硬合金の硬度及び破壊靱性値を示すグラフである。

【図3】図2に示す硬度及び破壊靱性値を示す試験片について、集束イオンビーム(FIB)によるGaイオンエッチングして、SEM観察した結果を示す写真である。

【図4】図2に示す硬度及び破壊靱性値を示す試験片の破面をSEM観察した結果を示す写真と模式図とを示す。

【図5】本発明に係る製造方法の他の例で得られた超硬合金の硬度及び破壊靱性値を示すグラフである。

30

【図6】図5に示す硬度及び破壊靱性値を示す試験片の組織写真を示す。

【図7】本発明に係る製造方法の他の例で得られた超硬合金の硬度及び破壊靱性値を示すグラフである。

【図8】図7に示す硬度及び破壊靱性値を示す試験片の組織写真を示す。

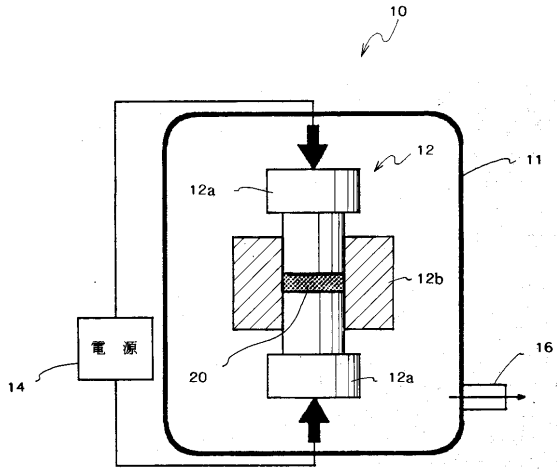
【符号の説明】

【0018】

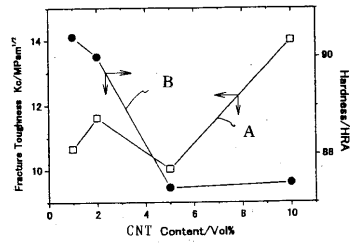
- 10 放電プラズマ焼結装置
- 11 チャンバー
- 12 型
- 12a, 12a パンチ
- 12b ダイ
- 14 電源
- 16 排気管
- 20 混合物

40

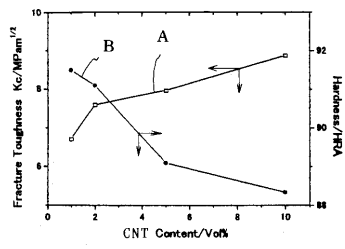
【 図 1 】



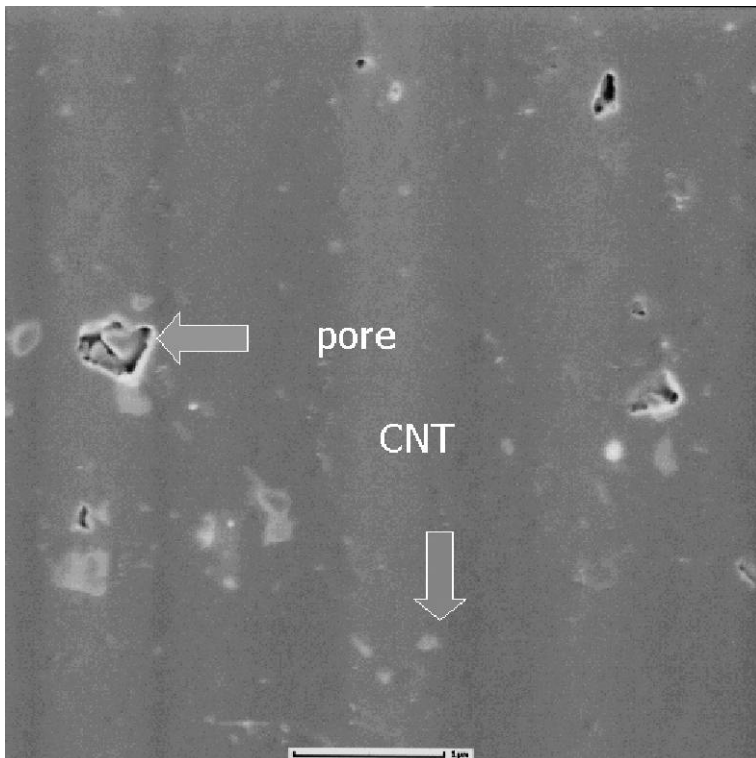
【 図 7 】



【 図 2 】

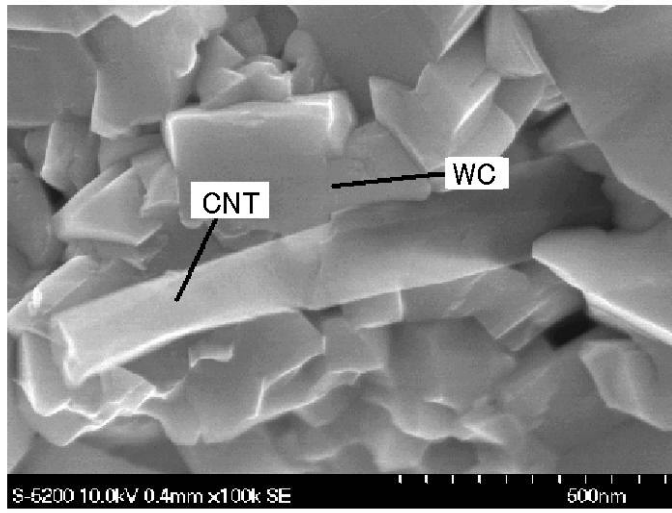


【 図 3 】

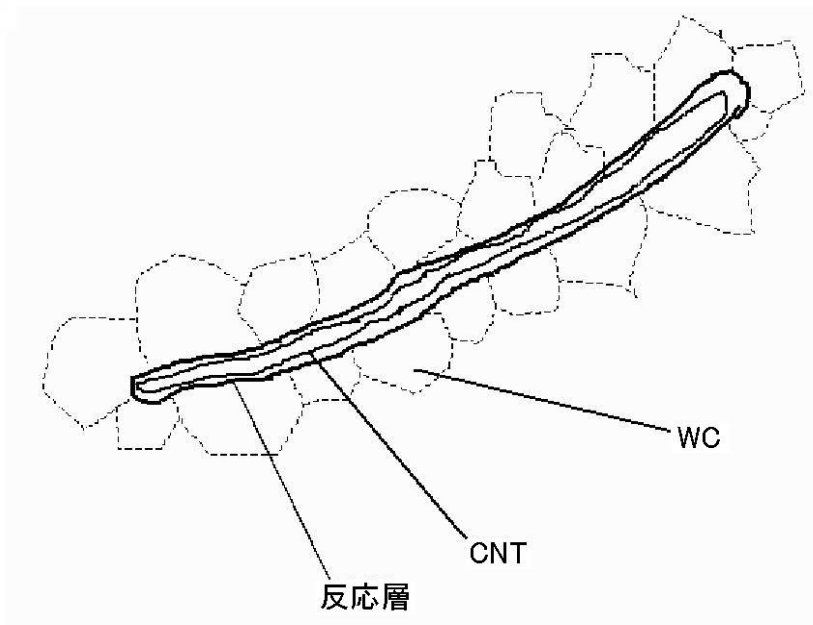


【 図 4 】

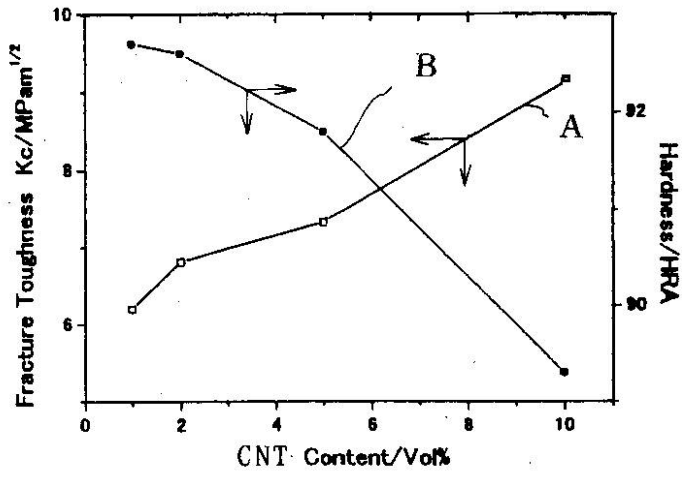
(a)



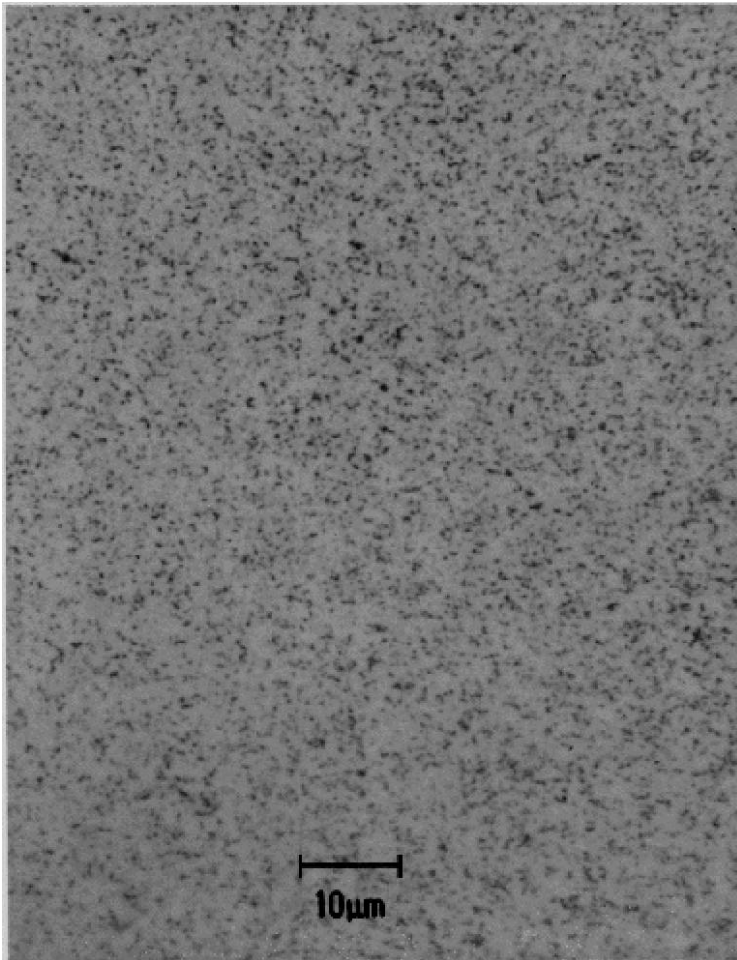
(b)



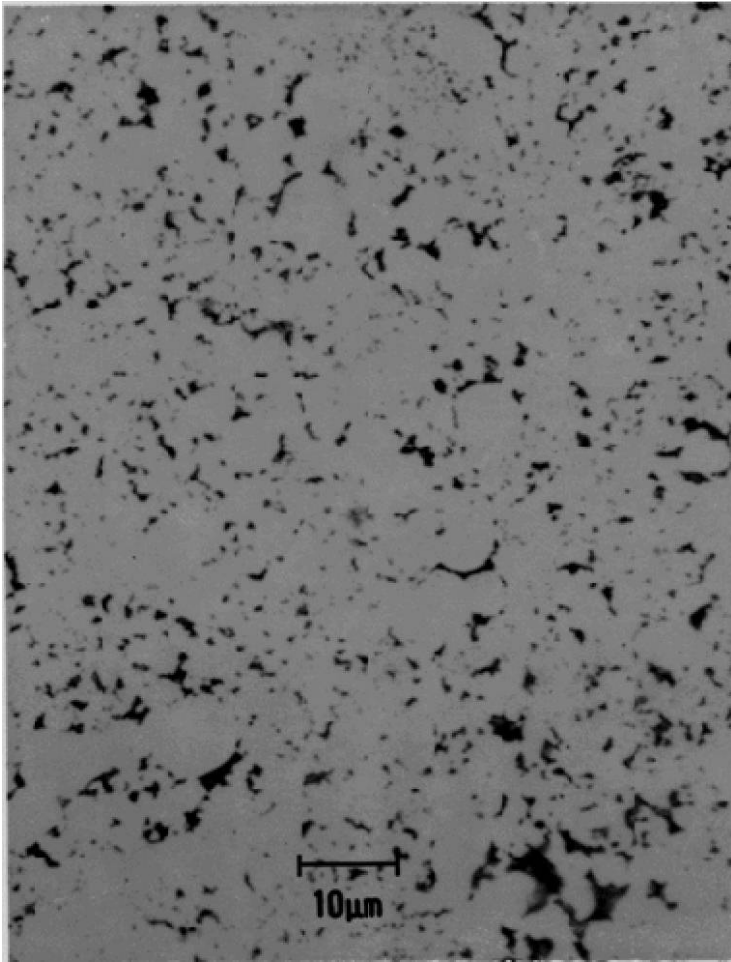
【 図 5 】



【 図 6 】



【 図 8 】



フロントページの続き

- (72)発明者 若林 信一
長野県長野市小島田町80番地 新光電気工業株式会社内
- (72)発明者 北島 正邦
長野県長野市小島田町80番地 新光電気工業株式会社内

審査官 小川 武

- (56)参考文献 国際公開第2005/040065(WO, A1)
特開2004-091241(JP, A)
特開平08-208335(JP, A)
国際公開第2005/040066(WO, A1)
国際公開第2005/040067(WO, A1)
国際公開第2005/040068(WO, A1)
特開2003-034751(JP, A)
特表2003-523913(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C04B 35/56 - 35/626
C01B 31/02, 31/34
C22C 29/08