



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 202400818 A

(43)公開日：中華民國 113 (2024) 年 01 月 01 日

(21)申請案號：111149224

(22)申請日：中華民國 111 (2022) 年 12 月 21 日

(51)Int. Cl.：

C22C29/08 (2006.01)

C22C29/02 (2006.01)

(30)優先權：2022/03/15

世界智慧財產權組織

PCT/JP2022/011622

(71)申請人：日商住友電氣工業股份有限公司(日本) SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES, LTD.
(JP)

日本

(72)發明人：城戶保樹 KIDO, YASUKI (JP)；岡村克己 OKAMURA, KATSUMI (JP)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：5 項 圖式數：2 共 36 頁

(54)名稱

超硬合金

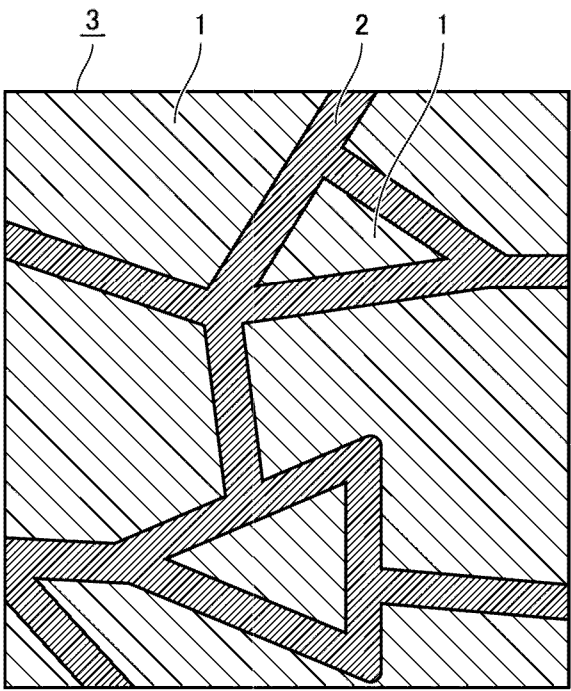
(57)摘要

本發明之超硬合金係包含碳化鎢粒子與結合相者，上述超硬合金包含合計為 80 體積%以上之上述碳化鎢粒子及上述結合相，上述超硬合金包含 0.1 體積%以上 20 體積%以下之上述結合相，上述碳化鎢粒子包含第 1 區域與第 2 區域，上述第 1 區域為距上述碳化鎢粒子之表面 0 nm 以上 50 nm 以下之區域，上述第 2 區域為於上述碳化鎢粒子中除上述第 1 區域以外之部分，上述第 1 區域及上述第 2 區域分別包含第 1 金屬元素，上述第 1 金屬元素為選自由鈦、鋰、及鉭所組成之群中之至少 1 種，上述第 1 區域中之上述第 1 金屬元素之原子數相對於上述第 1 金屬元素之原子數與鎢元素之原子數之合計的比率 R1 為上述第 2 區域中之上述第 1 金屬元素之原子數相對於上述第 1 金屬元素之原子數與鎢元素之原子數之合計的比率 R2 之 1.30 倍以上，上述 R2 為 2.0%以上 10.0%以下，上述結合相包含鈷。

指定代表圖：

符號簡單說明：

- 1:碳化鎢粒子
- 2:結合相
- 3:超硬合金



【圖1】



【發明摘要】

【中文發明名稱】

超硬合金

【中文】

本發明之超硬合金係包含碳化鎢粒子與結合相者，上述超硬合金包含合計為80體積%以上之上述碳化鎢粒子及上述結合相，上述超硬合金包含0.1體積%以上20體積%以下之上述結合相，上述碳化鎢粒子包含第1區域與第2區域，上述第1區域為距上述碳化鎢粒子之表面0 nm以上50 nm以下之區域，上述第2區域為於上述碳化鎢粒子中除上述第1區域以外之部分，上述第1區域及上述第2區域分別包含第1金屬元素，上述第1金屬元素為選自由鈦、鋁、及鉭所組成之群中之至少1種，上述第1區域中之上述第1金屬元素之原子數相對於上述第1金屬元素之原子數與鎢元素之原子數之合計的比率R1為上述第2區域中之上述第1金屬元素之原子數相對於上述第1金屬元素之原子數與鎢元素之原子數之合計的比率R2之1.30倍以上，上述R2為2.0%以上10.0%以下，上述結合相包含鈷。

【指定代表圖】

圖1

【代表圖之符號簡單說明】

- 1:碳化鎢粒子
- 2:結合相
- 3:超硬合金

【發明說明書】

【中文發明名稱】

超硬合金

【技術領域】

【0001】

本發明係關於一種超硬合金。

【先前技術】

【0002】

先前，具備碳化鎢(WC)粒子與以鐵族元素(例如Fe、Co、Ni)為主要成分之結合相的超硬合金用於切削工具之素材(專利文獻1、2)。切削工具所要求之特性有：強度(例如抗彎力)、韌性(例如破裂韌性)、硬度(例如維氏硬度)、耐塑性變形性、耐磨性等。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0003】

[專利文獻1]日本專利特開2016-098393號公報

[專利文獻2]日本專利特開2021-110010號公報

【發明內容】

【0004】

本發明之超硬合金係包含碳化鎢粒子與結合相之超硬合金，
該超硬合金包含合計為80體積%以上之該碳化鎢粒子及該結合相，
該超硬合金包含0.1體積%以上20體積%以下之該結合相，
該碳化鎢粒子包含第1區域與第2區域，

該第1區域為距該碳化鎢粒子之表面0 nm以上50 nm以下之區域，

該第2區域為於該碳化鎢粒子中除該第1區域以外之部分，

該第1區域及該第2區域分別包含第1金屬元素，

該第1金屬元素為選自由鈦、鋁、及鉭所組成之群中之至少1種，

該第1區域中之該第1金屬元素之原子數相對於該第1金屬元素之原子數與鎢元素之原子數之合計的比率R1為該第2區域中之該第1金屬元素之原子數相對於該第1金屬元素之原子數與鎢元素之原子數之合計的比率R2之1.30倍以上，

該R2為2.0%以上10.0%以下，

該結合相包含鈷。

【圖式簡單說明】

【0005】

圖1係模式性表示本發明之一實施方式之超硬合金的一截面之圖。

圖2係本發明之一實施方式之超硬合金之截面的HAADF(high-angle annular dark field，高角度環形暗視野)影像。

【實施方式】

【0006】

[發明所欲解決之問題]

近年來，切削加工中被削材料變得越來越難切削，切削工具之使用條件變得苛刻。因此，對於用作切削工具之基材的超硬合金，亦要求各種特性之提昇。特別是於鋼、鈦、鎳鉻合金等端銑刀加工(高能率加工)中，為了可延長工具之壽命，要求超硬合金中之碳化鎢粒子具有優異之硬度。

【0007】

[發明之效果]

根據本發明，可提供一種包含具有優異之硬度之碳化鎢粒子的超硬合金。

【0008】

[本發明之實施方式之說明]

首先，列舉本發明之實施態樣而進行說明。

(1)本發明之超硬合金係包含碳化鎢粒子與結合相者，

該超硬合金包含合計為80體積%以上之該碳化鎢粒子及該結合相，

該超硬合金包含0.1體積%以上20體積%以下之該結合相，

該碳化鎢粒子包含第1區域與第2區域，

該第1區域為距該碳化鎢粒子之表面0 nm以上50 nm以下之區域，

該第2區域為於該碳化鎢粒子中除該第1區域以外之部分，

該第1區域及該第2區域分別包含第1金屬元素，

該第1金屬元素為選自由鈦、鋁、及鉭所組成之群中之至少1種，

該第1區域中之該第1金屬元素之原子數相對於該第1金屬元素之原子數與鎢元素之原子數之合計的比率R1為該第2區域中之該第1金屬元素之原子數相對於該第1金屬元素之原子數與鎢元素之原子數之合計的比率R2之1.30倍以上，

該R2為2.0%以上10.0%以下，

該結合相包含鈷。

【0009】

於本發明之超硬合金中，碳化鎢粒子可具有優異之硬度。

【0010】

(2)該R1較佳為該R2之1.40倍以上。由此可具有更優異之硬度。

【0011】

(3)該R2較佳為3.0%以上8.0%以下。由此可具有更優異之硬度。

【0012】

(4)該R1較佳為2.6%以上13.0%以下。由此可具有更優異之硬度。

【0013】

(5)該超硬合金之釩之以原子數為基準的含有率較佳為1.0 atm%以下。由此可抑制因釩引起之碳化鎢粒子間之晶界強度的降低。

【0014】

[本發明之實施方式之詳細情況]

以下，參照圖式對本發明之一實施方式(以下亦記為「本實施方式」)之超硬合金的具體例加以說明。於本發明之圖式中，相同之參照符號表示相同部分或相當部分。又，長度、寬、厚度、深度等尺寸關係為了圖式之清晰化與簡化而適當變更，不一定表示實際之尺寸關係。

【0015】

於本說明書中，「A～B」形式之記法意指範圍之上限下限(即A以上B以下)，在於A中沒有單位之記載，僅於B中記載有單位之情形時，A之單位與B之單位相同。

【0016】

於本說明書中，以化學式表示化合物等之情形時，於不特別限定原子比時，包含先前公知之所有原子比，不一定僅限於化學計量範圍者。例如於記載為「WC」之情形時，構成WC之原子數之比包含先前公知之所有原子比。

【0017】**[實施方式1：超硬合金]**

如圖1所示，本實施方式之超硬合金係

包含碳化鎢粒子1與結合相2之超硬合金3，

該超硬合金3包含合計為80體積%以上之該碳化鎢粒子1及該結合相2，

該超硬合金3包含0.1體積%以上20體積%以下之該結合相2，

該碳化鎢粒子包含第1區域與第2區域，

該第1區域為距該碳化鎢粒子之表面0 nm以上50 nm以下之區域，

該第2區域為於該碳化鎢粒子中除該第1區域以外之部分，

該第1區域及該第2區域分別包含第1金屬元素，

該第1金屬元素為選自由鈦、鋁、及鉭所組成之群中之至少1種，

該第1區域中之該第1金屬元素之原子數相對於該第1金屬元素之原子數與鎢元素之原子數之合計的比率R1為該第2區域中之該第1金屬元素之原子數相對於該第1金屬元素之原子數與鎢元素之原子數之合計的比率R2之1.30倍以上，

該R2為2.0%以上10.0%以下，

該結合相2包含鈷。

【0018】

於本實施方式之超硬合金3中，碳化鎢粒子可具有優異之硬度。其理由推測如下。

【0019】

上述第1區域中之該第1金屬元素之原子數相對於上述第1金屬元素之原子數與鎢元素之原子數之合計的比率R1為上述第2區域中之該第1金屬

元素之原子數相對於該第1金屬元素之原子數與鎢元素之原子數之合計的比率R2之1.30倍以上，該R2為2.0%以上10.0%以下。由此，在碳化鎢粒子1中之表面區域(第1區域)與內部區域(第2區域)中，結晶結構產生應變，從而可提高碳化鎢粒子1之硬度。

【0020】

<超硬合金之組成>

本實施方式之超硬合金為包含碳化鎢粒子與結合相之超硬合金。又，該超硬合金包含合計為80體積%以上之該碳化鎢粒子及該結合相。由此，本實施方式之超硬合金可具有優異之硬度。該超硬合金較佳為包含合計為82體積%以上之該碳化鎢粒子及該結合相，更佳為包含84體積%以上，進而較佳為包含86體積%以上。該超硬合金較佳為包含合計為100體積%以下之該碳化鎢粒子及該結合相。再者，就製造上之觀點而言，該超硬合金可包含合計為98體積%以下、99體積%以下之該碳化鎢粒子及該結合相。該超硬合金較佳為包含合計為80體積%以上100體積%以下之該碳化鎢粒子及該結合相，更佳為包含82體積%以上100體積%以下，進而較佳為包含84體積%以上100體積%以下。

【0021】

本實施方式之超硬合金可包含碳化鎢粒子與結合相。本實施方式之超硬合金除碳化鎢粒子及結合相以外，亦可包含碳化鎢粒子及除上述結合相以外之其他相。作為該其他相，可例舉鈦(Ti)、鈮(Nb)、鉭(Ta)等之碳化物或氮化物。本實施方式之超硬合金可包含碳化鎢粒子、結合相、及其他相。超硬合金之其他相之含有率於不損及本發明之效果之範圍內即可。例如，超硬合金之其他相之含有率較佳為0體積%以上20體積%以下，更

佳為0體積%以上18體積%以下，進而較佳為0體積%以上16體積%以下。

【0022】

本實施方式之超硬合金可包含雜質。作為該雜質，例如可例舉：鐵(Fe)、鉬(Mo)、鈣(Ca)、矽(Si)、硫(S)。超硬合金之雜質之含有率於不損及本發明之效果之範圍內即可。例如，超硬合金之雜質之含有率較佳為0質量%以上且未達0.1質量%。超硬合金之雜質之含有率係藉由ICP發光分析(Inductively Coupled Plasma Emission Spectroscopy(測定裝置：島津製作所之「ICPS-8100」(商標))而測定。

【0023】

本實施方式之超硬合金之碳化鎢粒子的含有率之下限較佳為60體積%以上、62體積%以上、64體積%以上。本實施方式之超硬合金之碳化鎢粒子的含有率之上限較佳為99.9體積%以下、99體積%以下、98體積%以下。本實施方式之超硬合金之碳化鎢粒子的含有率較佳為60體積%以上99.9體積%以下、62體積%以上99體積%以下、64體積%以上98體積%以下。

【0024】

本實施方式之超硬合金包含0.1體積%以上20體積%以下之結合相。由此，本實施方式之超硬合金可具有優異之硬度。又，上述超硬合金較佳為包含1體積%以上之上述結合相，更佳為包含2體積%以上，進而較佳為包含3體積%以上。又，上述超硬合金較佳為包含18體積%以下之上述結合相，更佳為包含16體積%以下，進而較佳為包含14體積%以下。又，上述超硬合金較佳為包含1體積%以上18體積%以下之上述結合相，更佳為包含2體積%以上16體積%以下，進而較佳為包含3體積%以上14體積%以下。

【0025】

本實施方式之超硬合金較佳為包含60體積%以上99.9體積%以下之碳化鎢粒子與0.1體積%以上20體積%以下之結合相。本實施方式之超硬合金較佳為包含62體積%以上99體積%以下之碳化鎢粒子與1體積%以上18體積%以下之結合相。本實施方式之超硬合金較佳為包含64體積%以上98體積%以下之碳化鎢粒子與2體積%以上16體積%以下之結合相。

【0026】

超硬合金之碳化鎢粒子之含有率(體積%)及超硬合金之結合相之含有率(體積%)的測定方法如下所述。

【0027】

(A1)切割超硬合金之任意之位置而使截面露出。藉由截面拋光儀(日本電子公司製造)對該截面進行鏡面加工。

【0028】

(B1)對於超硬合金之鏡面加工面，使用掃描電子顯微鏡-能量色散X射線光譜法(SEM-EDX)而進行分析(裝置：Carl Zeiss公司製造之Gemini450(商標))，特定出超硬合金所含有之元素。

【0029】

(C1)以掃描式電子顯微鏡(SEM)對超硬合金之鏡面加工面進行拍攝而得到反射電子像。拍攝影像之攝影區域設定於超硬合金之截面之中央部，即，不包含超硬合金之表面附近等與主體部分明顯性狀不同之部分之位置(攝影區域全部為超硬合金之主體部分之位置)。觀察倍率為5000倍。測定條件為加速電壓3 kV、電流值2 nA、工作距離(WD)5 mm。

【0030】

(D1)對於上述(C1)之攝影區域，使用SEM附帶之能量分散型X射線分析裝置(SEM-EDX)進行分析，特定出該攝影區域中之上述(B1)所特定之元素之分佈，而得到元素映射像。

【0031】

(E1)將上述(C1)所得到之反射電子像輸入電腦，使用圖像解析軟體(OpenCV、SciPy)而進行二值化處理。於二值化處理後之圖像中，碳化鎢粒子以白色表示，結合相以灰色～黑色表示。再者，由於二值化之閾值因對比度而變化，故對每個圖像進行設定。

【0032】

(F1)藉由將上述(D1)所得到之元素映射像與上述(E1)所得到之二值化處理後之圖像重疊，於該二值化處理後之圖像上特定出碳化鎢粒子及結合相之各者之存在區域。具體而言，於二值化處理後之圖像中以白色表示，於元素映射像中鎢(W)及碳(C)存在之區域相當於碳化鎢粒子之存在區域。於二值化處理後之圖像中以灰色～黑色表示，於元素映射像中鈷(Co)之存在之區域相當於結合相之存在區域。

【0033】

(G1)於上述二值化處理後之圖像中，設定 $24.9\ \mu\text{m} \times 18.8\ \mu\text{m}$ 之矩形之1個測定視野。使用上述圖像解析軟體，將該測定視野整體之面積作為分母而測定碳化鎢粒子及結合相之各者之面積百分率。

【0034】

(H1)於5個互不重複之不同測定視野中進行上述(G1)之測定。於本說明書中，5個測定視野中之碳化鎢粒子之面積百分率的平均相當於超硬合金之碳化鎢粒子之含有率(體積%)，5個測定視野中之結合相之面積百分

率的平均相當於超硬合金之結合相之含有率(體積%)。

【0035】

於超硬合金除WC粒子及結合相以外，包含其他相之情形時，超硬合金之其他相之含有率可藉由自超硬合金整體(100體積%)減去按照上述之順序測定的碳化鎢粒子之含有率(體積%)及結合相之含有率(體積%)而得到。

【0036】

於申請人進行測定時，只要於同一之試樣中進行測定，就可任意地設定超硬合金之截面之切割部位，於該截面上任意地設定上述(C1)所記載之攝影區域，確認到即使按照上述之順序，多次進行超硬合金之碳化鎢粒子之含有率及結合相之含有率的測定，測定結果之偏差亦較少，即使任意地設定超硬合金之截面之切割部位，且任意地設定反射電子像之攝影區域，亦不能隨意地進行。

【0037】

《碳化鎢粒子》

上述碳化鎢粒子包含第1區域與第2區域。又，該第1區域為距該碳化鎢粒子之表面0 nm以上50 nm以下之區域。又，該第2區域為於該碳化鎢粒子中除該第1區域以外之部分。

【0038】

(第1金屬元素)

上述第1區域及上述第2區域分別包含第1金屬元素，上述第1金屬元素為選自由鈦、鋮、及鉭所組成之群中之至少1種。關於上述第1金屬元素，就使上述碳化鎢粒子具備較高之硬度之觀點而言，較佳為鈦。

【0039】

上述第1區域中之上述第1金屬元素之原子數相對於該第1金屬元素之原子數與鎢元素之原子數之合計的比率R1為上述第2區域中之上述第1金屬元素之原子數相對於該第1金屬元素之原子數與鎢元素之原子數之合計的比率R2之1.30倍以上。由此，可提高碳化鎢粒子之硬度，故包含此種碳化鎢粒子之超硬合金可具有優異之硬度。又，該R1較佳為該R2之1.40倍以上，更佳為1.50倍以上，進而較佳為1.60倍以上。又，該R1較佳為該R2之4.0倍以下，更佳為3.8倍以下，進而較佳為3.6倍以下。又，該R1較佳為該R2之1.30倍以上4.0倍以下，更佳為1.40倍以上3.8倍以下，進而較佳為1.50倍以上3.6倍以下。

【0040】

上述R1亦可表示為計算式「 $R1 = [(第1區域中之第1金屬元素之原子數) / \{(第1區域中之鎢元素之原子數) + (第1區域中之第1金屬元素之原子數)\}] \times 100$ 」。又，上述R2亦可表示為計算式「 $R2 = [(第2區域中之第1金屬元素之原子數) / \{(第2區域中之鎢元素之原子數) + (第2區域中之第1金屬元素之原子數)\}] \times 100$ 」。又，「R1為R2之1.30倍以上」亦可表示為計算式「 $R1/R2 \geq 1.30$ 」。

【0041】

上述R2為2.0%以上10.0%以下。由此，於超硬合金中產生晶格應變，故可提昇超硬合金之硬度。又，上述R2較佳為3.0%以上，更佳為3.5%以上，進而較佳為4.0%以上。又，上述R2較佳為8.0%以下，更佳為7.5%以下，進而較佳為7.0%以下。又，上述R2較佳為3.0%以上8.0%以下，更佳為3.5%以上7.5%以下，進而較佳為4.0%以上7.0%以下。

【0042】

上述R1較佳為2.6%以上13.0%以下。由此，於超硬合金中產生晶格應變，故可進一步提昇超硬合金之硬度。又，上述R1較佳為2.8%以上，更佳為3.0%以上。又，上述R1較佳為12.8%以下，更佳為12.6%以下。又，上述R1較佳為2.8%以上12.8%以下，更佳為3.0%以上12.6%以下。

【0043】

(R1及R2之測定方法)

特定出各碳化鎢粒子之上述R1及上述R2之方法如以下(A2)～(G2)所述。

【0044】

(A2)自超硬合金採取樣品，使用氬離子切片機(日本電子公司製造之「IB09060CIS」(商標))，於加速電壓2 kV之條件下，使樣品薄片化為30～100 nm之厚度而製作切片。

【0045】

(B2)繼而，使用TEM(Transmission Electron Microscopy，穿透式電子顯微鏡)(日本電子公司製造之「JFM-ARM300F」(商標))，於加速電壓200 V之條件下，以20萬倍觀察該切片，藉此得到第1圖像(未圖示)。

【0046】

(C2)於該第1圖像中，任意地選擇碳化鎢粒子之表面S。再者，於第1圖像中，碳化鎢粒子之表面S之特定方法如下所述。即，對上述第1圖像實施利用EDX(Energy Dispersive x-ray Spectroscopy)之元素映射分析，分析鈷之分佈。於所得到之元素映射像中，表示鈷之濃度較高之區域的線相當於碳化鎢粒子之表面S。

【0047】

(D2)繼而，任意地選擇該第1圖像中之1個碳化鎢粒子，使用圖像處理軟體(OpenCV、SciPy)特定出該碳化鎢粒子中之距碳化鎢粒子表面S 0 nm以上50 nm以下之區域(第1區域)與除該第1區域以外之部分(第2區域)。於該第1圖像中，畫出橫穿過該碳化鎢粒子之線段L。該線段L為連接該碳化鎢之表面S上之2點之線段，通過第1區域及第2區域兩者。確認到該線段L只要通過第1區域及第2區域兩者，就不會對以下之測定結果造成影響。

【0048】

(E2)以橫穿過上述之碳化鎢粒子之線段L通過圖像之中央附近之方式進行定位，將觀察倍率變更為2500萬倍而進行觀察，藉此得到第2圖像。於上述線段L之長度較長，而不能容納於1張第2圖像之視野中之情形時，以包含該線段L之全部之方式得到複數個連續之第2圖像(HAADF像)。將第2圖像之一例示於圖2。於第2圖像中，線段L之位置通過圖像之中央附近，可以理解，碳化鎢粒子於以該碳化鎢粒子之表面S為界於紙面之左側與右側分別存在不同之碳化鎢粒子。於圖2之第2圖像中，關於以上述S為界而於紙面之左側之碳化鎢粒子，實施以下之元素線分析。

【0049】

繼而，於第2圖像中，沿上述線段，實施利用EDX之元素線分析，分析第1金屬元素之分佈與鎢元素之分佈。此時之射束直徑為0.3 nm以下，掃描間隔為0.1~0.7 nm。由此，可於自碳化鎢粒子之表面上之1點至相反側之表面上之1點的區域中，執行上述元素線分析。

【0050】

(F2)根據元素線分析之結果，對於距碳化鎢粒子之表面0 nm以上50 nm以下之區域(第1區域)，求出第1金屬元素之原子數之平均值、及鎢元素之原子數之平均值。繼而，以所求出之第1金屬元素之原子數之平均值除以該第1金屬元素之原子數之平均值與鎢元素之原子數之平均值的和，而算出上述R1。

【0051】

(G2)又，根據上述元素線分析之結果，針對碳化鎢粒子中除上述第1區域以外之部分(第2區域)，求出第1金屬元素之原子數之平均值、及鎢元素之原子數之平均值。繼而，藉由以所求出之第1金屬元素之原子數之平均值除以該第1金屬元素之原子數之平均值與鎢元素之原子數之平均值的和，而算出上述R2。

【0052】

(平均粒徑)

本實施方式中之碳化鎢粒子之平均粒徑的下限較佳為0.1 μm 以上、0.2 μm 以上、0.3 μm 以上。該碳化鎢粒子之平均粒徑之上限較佳為3.5 μm 以下、3.0 μm 以下、2.5 μm 以下。該碳化鎢粒子之平均粒徑較佳為0.1 μm 以上3.5 μm 以下、0.2 μm 以上3.5 μm 以下、0.3 μm 以上3.5 μm 以下、0.1 μm 以上3.0 μm 以下、0.2 μm 以上3.0 μm 以下、0.3 μm 以上3.0 μm 以下、0.1 μm 以上2.5 μm 以下、0.2 μm 以上2.5 μm 以下、0.3 μm 以上2.5 μm 以下。由此，超硬合金具有較高之硬度，包含該超硬合金之工具之耐磨性提高。又，該工具可具有優異之耐破損性。

【0053】

於本說明書中，碳化鎢粒子之平均粒徑意指超硬合金所含之WC粒子

之等面積圓直徑(Heywood徑)之D50(個數基準之頻度之累積成為50%之圓當量徑、中值粒徑D50)。該碳化鎢粒子之平均粒徑之測定方法如下所述。

【0054】

(A3)以與上述之超硬合金之碳化鎢粒子的含有率、結合相之含有率及硬質相粒子之含有率之測定方法的(A1)～(F1)同樣之方法，於二值化處理後之圖像上特定出碳化鎢粒子之存在區域。

【0055】

(B3)於上述二值化處理後之圖像中，設定1個 $24.9\ \mu\text{m} \times 18.8\ \mu\text{m}$ 之矩形之測定視野。使用上述圖像解析軟體，特定出該測定視野中之各碳化鎢粒子之外緣，算出各碳化鎢粒子之圓當量徑(Heywood徑：等面積圓直徑)。

【0056】

(C3)基於上述測定視野中之全碳化鎢粒子，算出碳化鎢粒子之等面積圓直徑之D50。

【0057】

於申請人進行測定時，只要於同一之試樣中進行測定，就可任意地設定超硬合金之截面之切割部位，於該截面上任意地設定上述(C1)所記載之攝影區域，任意地設定上述(B2)所記載之測定視野，確認到即使按照上述之順序，多次進行碳化鎢粒子之平均粒徑之測定，測定結果之偏差亦較少，即使任意地設定超硬合金之截面之切割部位，任意地設定攝影圖像之攝影區域，任意地設定測定視野，亦不能隨意地進行。

【0058】

(碳化鎢粒子之硬度)

碳化鎢粒子之硬度較佳為31 GPa以上33 GPa以下。於超硬合金中，碳化鎢粒子之硬度可藉由以下之方法而特定。首先，藉由使用截面拋光儀(CP)加工裝置(日本電子股份有限公司製造之「IB-19500CP 截面試樣製作裝置」(商標))對上述超硬合金之表面進行研磨，而使碳化鎢粒子露出。繼而，對任意之1個碳化鎢粒子，使用奈米壓痕儀(Bruker Hysitron公司製造之「TI980」(商標))，根據以下之測定條件而測定硬度。

(奈米壓痕儀之測定條件)

- 最大負載：3 mN
- 負載：5 s
- 保持：2 s
- 卸載：5 s
- N：10

同樣地，對其他任意之9個碳化鎢粒子測定硬度。繼而，對於測定了硬度之10個碳化鎢粒子，算出該硬度之平均值，藉此求出碳化鎢粒子之硬度。

【0059】

《結合相》

上述結合相包含鈷。由此，可對超硬合金賦予優異之韌性。結合相之鈷含有率較佳為90質量%以上100質量%以下、92質量%以上100質量%以下、94質量%以上100質量%以下、100質量%。結合相之鈷之含有率可藉由ICP(Inductively Coupled Plasma)發光分析(測定裝置：島津製作所製造之「ICPS-8100」(商標))而測定。再者，只要於結合相中包含可藉由

ICP發光分析而檢測到之程度之鈷，則無論鈷之含有率如何，該結合相均作為結合相發揮功能。

【0060】

上述結合相除鈷以外，亦可包含鎳(Ni)、鉻(Cr)、鐵(Fe)、鋁(Al)、鈦(Ru)、銻(Re)等。該結合相可包含鈷與選自由鎳、鉻、鐵、鋁、鈦、及銻所組成之群中之至少1種。該結合相可包含鈷，選自由鎳、鉻、鐵、鋁、鈦、及銻所組成之群中之至少1種及不可避免的雜質。作為該不可避免的雜質，例如可例舉：錳(Mn)、鎂(Mg)、鈣(Ca)、鉬(Mo)、硫(S)、鈦(Ti)等。

【0061】

<超硬合金之鈳之以原子數為基準的含有率>

超硬合金之鈳之以原子數為基準的含有率較佳為1.0 atm%以下。由此，可抑制因鈳引起之碳化鎢粒子間之晶界強度降低。又，超硬合金之鈳之以原子數為基準的含有率之上限更佳為0.8 atm%以下，進而較佳為0.6 atm%以下。又，關於超硬合金之鈳之以原子數為基準的含有率之下限，就製造上之觀點而言，可為0.1 atm%以上、0.2 atm%以上、0.3 atm%以上。又，超硬合金之鈳之以原子數為基準的含有率較佳為0 atm%以上1.0 atm%以下，更佳為0 atm%以上0.8 atm%以下，進而較佳為0 atm%以上0.6 atm%以下。再者，存在於碳化鎢粒子間之界面。

【0062】

超硬合金之鈳之以原子數為基準的含有率係藉由ICP(Inductively Coupled Plasma)發光分析(測定裝置：島津製作所製造之「ICPS-8100」(商標))而測定。

【0063】**[實施方式2：超硬合金之製造方法]**

本實施方式之超硬合金素材可藉由依序進行原料粉末之準備步驟、混合步驟、成型步驟、燒結步驟、及冷卻步驟而製造。以下，對各步驟進行說明。

【0064】**<預處理步驟>**

預處理步驟係得到含有上述第1金屬元素之碳化鎢(WC)粉末之步驟。首先，藉由將氧化鎢(WO_3)粉末、第1金屬元素粉末、及碳(C)粉末加以混合而得到混合物。再者，此處第1金屬元素粉末為1.0質量%以上1.5質量%以下，碳(C)粉末為10質量%以上30質量%以下。作為上述第1金屬元素粉末，可例舉：氧化鈦(TiO_2)、氧化鈮(Nb_2O_5)粉末、氧化鉭(Ta_2O_5)。繼而，藉由將該混合物以 1300°C 加熱30～90分鐘，可得到含有上述第1金屬元素之碳化鎢粉末(以下亦記為「含第1金屬元素之WC粉末」)。氧化鎢(WO_3)粉末、第1金屬元素粉末、碳粉末可使用市售者。

【0065】**<準備步驟>**

準備步驟係準備構成超硬合金素材之材料之原料粉末的步驟。作為原料粉末，可例舉含上述第1金屬元素之WC粉末與鈷(Co)粉末。進而，作為原料粉末，亦可例舉作為晶粒生長抑制劑之碳化鉻(Cr_3C_2)粉末及碳化鈮(VC)粉末。鈷粉末、碳化鉻粉末、碳化鈮粉末可使用市售者。

【0066】**<混合步驟>**

混合步驟係將準備步驟所準備之各原料粉末以規定之比率進行混合之步驟。藉由混合步驟，可得到各原料粉末混合而成之混合粉末。

【0067】

關於混合粉末中之含上述第1金屬元素之WC粉末的比率，例如可為80質量%以上99.9質量%以下。又，關於混合粉末中之鈷粉末之比率，例如可為0.1質量%以上20質量%以下。又，關於混合粉末中之碳化鉻粉末之比率，例如可為0.1質量%以上2質量%以下。又，關於混合粉末中之碳化鈮粉末之比率，例如可為0.1質量%以上2質量%以下。

【0068】

各原料粉末之混合可使用濕式珠磨機(Ashizawa Finetech公司製造之「LMZ06」(商標))。混合時間可為2小時以上20小時以下。由此，可將原料粉末進行微細地壓碎、粉碎。

【0069】

再者，混合步驟之後，亦可視需要而對混合粉末進行造粒。藉由對混合粉末進行造粒，於下述之成形步驟時容易將混合粉末填充至模頭或模具。造粒可應用公知之造粒方法，例如可使用噴霧乾燥器等市售之造粒機。

【0070】

<成形步驟>

成形步驟係使混合步驟所得之混合粉末成形為旋轉工具用之形狀(例如圓桿形狀)，而得到成形體之步驟。成形步驟中之成形方法及成形條件可採用通常之方法及條件，無特別限定。

【0071】

<燒結步驟>

燒結步驟係藉由於燒結時可加壓之燒結HIP(Hot Isostatic Pressing，熱等靜壓)(sinter-HIP)處理將經過成形步驟而得到之成形體而進行燒結，從而得到超硬合金中間物之步驟。

【0072】

燒結溫度較佳為1320℃以上1500℃以下，更佳為1330℃以上1450℃以下，進而較佳為1340℃以上1420℃以下。

【0073】

又，燒結時間較佳為30分鐘以上120分鐘以下，更佳為45分鐘以上90分鐘以下。

【0074】

又，燒結時之真空度(壓力)較佳為0.1 kPa以上10 MPa以下。

【0075】

再者，燒結時之氛圍並無特別限定，作為該氛圍，可例舉N₂氣體氛圍或Ar等惰性氣體氛圍。

【0076】

<冷卻步驟>

冷卻步驟係使燒結步驟後之超硬合金中間物冷卻之步驟。例如可於Ar氣體中使上述超硬合金中間物驟冷至1000℃。

【0077】

<本實施方式之超硬合金之製造方法的特徵>

於以上述之製造方法得到之超硬合金中，上述第1區域中之上述第1金屬元素之原子數相對於該第1金屬元素之原子數與鎢元素之原子數之合

計的比率R1為上述第2區域中之上述第1金屬元素之原子數相對於該第1金屬元素之原子數與鎢元素之原子數之合計的比率R2之1.30倍以上，該R2為2.0%以上10.0%以下。其理由推測如下。

【0078】

藉由準備作為上述第1金屬元素之原料之第1金屬元素粉末，可於超硬合金包含第1金屬元素。然而，僅單純地混合原料粉末而進行燒結，會具有該第1金屬元素難以擴散至超硬合金所含之碳化鎢粒子中之傾向。另一方面，於預處理步驟中，預先得到含有上述第1金屬元素之碳化鎢粉末，於混合步驟中，使用珠磨機而對該混合粉末進行強粉碎，於燒結步驟中，一面加壓一面以低溫進行燒結，藉由將該等組合執行，容易促進第1金屬元素於碳化鎢粒子中之擴散，故該第1金屬元素容易擴散至超硬合金所含之碳化鎢粒子中。

【0079】

本發明人等進行了努力研究，結果新發現：於預處理步驟中，預先得到含有上述第1金屬元素之碳化鎢粉末，於混合步驟中，使用珠磨機，於燒結步驟中，一面加壓一面以低溫進行燒結，藉由將該等組合執行，而可得到「上述第1區域中之上述第1金屬元素之原子數相對於該第1金屬元素之原子數與鎢元素之原子數之合計的比率R1為上述第2區域中之上述第1金屬元素之原子數相對於該第1金屬元素之原子數與鎢元素之原子數之合計的比率R2之1.30倍以上，該R2為2.0%以上10.0%以下」之超硬合金。

【0080】

<工具>

本實施方式之超硬合金可用作工具材料。作為該工具，例如可例

示：切削刀具、鑽孔器、端銑刀、銑削加工用刀尖交換型切削片、旋削加工用刀尖交換型切削片、金屬用鋸、齒輪切製工具、鉸刀或螺絲攻等。

【0081】

本實施方式之超硬合金可構成該等工具之整體，亦可構成一部分。此處「構成一部分」係表示於任意之基材之規定位置硬焊本實施方式之超硬合金而作為刀頭部之態樣等。

【0082】

上述工具可進而具備覆蓋包含超硬合金之基材之表面的至少一部分之硬質膜。作為硬質膜，例如可使用類鑽碳或金剛石。

[實施例]

【0083】

藉由實施例對本實施之方式進行更具體之說明。然而，本實施之方式並不限於該等實施例。

【0084】

《超硬合金之製作》

按照以下之順序，製作各試樣之超硬合金。

<預處理步驟>

為了製作試樣1～試樣17之超硬合金，藉由將作為原料粉末之氧化鎢(WO_3)粉末(Xiamen Tungsten Co., Ltd製造)、氧化鈦(TiO_2)粉末(第1金屬元素粉末)、氧化鈮(Nb_2O_5)粉末(第1金屬元素粉末)、氧化鉭(Ta_2O_5)粉末(第1金屬元素粉末)、及碳粉末以表1所記載之組成加以混合而得到混合物。繼而，藉由將該混合物以 1300°C 加熱30～90分鐘，而得到含有上述第1金屬元素之碳化鎢粉末。

【0085】

<準備步驟>

為了製作試樣1～試樣17、及試樣101～試樣109之超硬合金，準備作為原料粉末之含上述第1金屬元素之WC粉末、鈷(Co)粉末、碳化鉻(Cr₃C₂)粉末、碳化鈮(VC)粉末、不含有上述第1金屬元素之碳化鎢(WC)粉末(以下亦可記為「WC(無第1金屬元素)」)(Allied Material公司製造之「WC04NR」(商品名)、碳氮化鈦(TiCN)粉末。

【0086】

[表1]

表1

試樣 No.	WO ₃ [質量%]	TiO ₂ [質量%]	Nb ₂ O ₅ [質量%]	Ta ₂ O ₅ [質量%]	C [質量%]
試樣A	餘量	1.26	-	-	20
試樣B	餘量	1.16	-	-	17
試樣C	餘量	1.20	-	-	21
試樣D	餘量	1.40	-	-	23
試樣E	餘量	1.12	-	-	19
試樣F	餘量	1.41	-	-	17
試樣G	餘量	1.34	-	-	25
試樣H	餘量	1.40	-	-	15
試樣I	餘量	-	1.26	-	12
試樣J	餘量	-	-	1.26	24
試樣K	餘量	1.23	-	-	11
試樣L	餘量	1.43	-	-	18
試樣M	餘量	1.27	-	-	17
試樣N	餘量	1.35	-	-	16
試樣O	餘量	1.43	-	-	15
試樣P	餘量	1.14	-	-	20
試樣Q	餘量	1.30	-	-	19

【0087】

<混合步驟>

繼而，藉由使用珠磨機將準備之各原料粉末以表2所記載之組成混合12小時而製作混合粉末。

【0088】

[表2]

表2

試樣No.	混合步驟							燒結步驟(燒結HIP處理)			
	WC(有第1金屬元素)[質量%]	WC(無第1金屬元素)[質量%]	Co [質量%]	TiO ₂ [質量%]	TiCN [質量%]	Cr ₃ C ₂ [質量%]	VC [質量%]	溫度 [℃]	時間 [min]	氛圍	s-HIP壓力 [MPa]
試樣1	餘量(試樣A)	-	12	-	-	1	-	1350	60	N ₂ →Ar	7
試樣2	餘量(試樣B)	-	12	-	-	1	-	1350	60	N ₂ →Ar	7
試樣3	餘量(試樣C)	-	12	-	-	1	-	1350	60	N ₂ →Ar	7
試樣4	餘量(試樣D)	-	12	-	-	1	-	1350	60	N ₂ →Ar	7
試樣5	餘量(試樣E)	-	12	-	-	1	-	1350	60	N ₂ →Ar	7
試樣6	餘量(試樣F)	-	12	-	-	1	-	1350	60	N ₂ →Ar	7
試樣7	餘量(試樣G)	-	12	-	-	1	0.5	1350	60	N ₂ →Ar	7
試樣8	餘量(試樣H)	-	0.1	-	-	1	-	1350	60	N ₂ →Ar	7
試樣9	餘量(試樣I)	-	12	-	-	1	-	1350	60	N ₂ →Ar	7
試樣10	餘量(試樣J)	-	12	-	-	1	-	1350	60	N ₂ →Ar	7
試樣11	餘量(試樣K)	-	12	-	-	1	-	1350	60	N ₂ →Ar	7
試樣12	餘量(試樣L)	-	12	-	-	1	-	1350	60	N ₂ →Ar	7
試樣13	餘量(試樣M)	-	13	-	-	1	-	1350	60	N ₂ →Ar	7
試樣14	餘量(試樣N)	-	0.1	-	-	1	-	1350	60	N ₂ →Ar	7
試樣15	餘量(試樣O)	-	12	-	-	1	-	1350	60	N ₂ →Ar	7
試樣16	餘量(試樣P)	-	12	-	-	1	-	1350	60	N ₂ →Ar	7
試樣17	餘量(試樣Q)	-	12	-	-	1	-	1350	60	N ₂ →Ar	7
試樣101	-	餘量	12	-	1.11	1	-	1350	60	N ₂ →Ar	7
試樣102	-	餘量	12	1.11	-	1	-	1350	60	N ₂ →Ar	7
試樣103	-	餘量	0	1.11	-	1	-	1350	60	N ₂ →Ar	7
試樣104	-	餘量	13	1.11	-	1	-	1350	60	N ₂ →Ar	7
試樣105	-	餘量	12	1.12	-	1	-	1350	60	N ₂ →Ar	0.5
試樣106	-	餘量	12	1.10	-	1	-	1350	60	N ₂ →Ar	0.5
試樣107	-	餘量	12	1.41	-	1	-	1350	60	N ₂ →Ar	7
試樣108	-	餘量	12	1.12	-	1	-	1350	60	N ₂ →Ar	7
試樣109	-	餘量	12	1.12	-	1	-	1350	60	N ₂ →Ar	7

【0089】**<成形步驟>**

繼而，藉由對所得到之混合粉末進行加壓成形，而製作圓桿形狀之成形體。

【0090】**<燒結步驟>**

繼而，藉由於表2所記載之條件下執行燒結HIP(sinter-HIP)處理，而製作超硬合金中間物。再者，表2中之「N₂→Ar」之記載意指將氛圍自N₂氣體(10 kPa)變更為Ar氣體(Ar氣體之壓力為表2之「s-HIP壓力[MPa]」之欄所記載之壓力)。

【0091】**<冷卻步驟>**

繼而，使燒結步驟後之超硬合金中間物於Ar氣體中驟冷至1000℃。

【0092】

藉由以上步驟製作試樣1～試樣17之超硬合金、及試樣101～試樣109之超硬合金。試樣1～試樣17之超硬合金相當於實施例，試樣101～試樣109之超硬合金相當於比較例。

【0093】**《切削工具之製作》**

對包含所得到之超硬合金之圓桿進行加工，而製作直徑 $\phi 3$ mm之端銑刀(切削工具)。

【0094】**《超硬合金之特性評價》**

＜相對於超硬合金之體積，碳化鎢粒子之體積及結合相之體積之合計所占之比率＞

關於試樣1～試樣17、及試樣101～試樣109之超硬合金，藉由實施方式1所記載之方法而求出相對於超硬合金之體積，碳化鎢粒子之體積及結合相之體積之合計所占之比率。將所得之結果分別記載於表3之「WC粒子＋結合相[體積%]」之欄。

【0095】

[表3]

表3

試樣 No.	第1 金屬元素	WC粒子＋結合相 [體積%]	結合相 [體積%]	R1 [%]	R2 [%]	R1 /R2	V之含有率 [atm%]	WC粒子平均 粒徑[μm]	切削試驗 [m]
試樣1	Ti	98.9	19.1	5.9	3.2	1.84	0	0.49	250
試樣2	Ti	99.0	19.1	3.2	2.4	1.33	0	0.63	240
試樣3	Ti	98.9	19.1	4.0	2.8	1.43	0	0.57	230
試樣4	Ti	98.9	19.1	12.0	8.2	1.46	0	0.37	230
試樣5	Ti	99.0	19.1	2.8	2.1	1.33	0	0.69	230
試樣6	Ti	98.9	19.1	13.2	6.4	2.06	0	0.36	230
試樣7	Ti	98.9	19.1	9.3	5.5	1.69	1.2	0.41	240
試樣8	Ti	98.9	0.2	12.5	6.0	2.08	0	0.36	210
試樣9	Nb	98.9	19.1	5.8	3.5	1.66	0	0.50	250
試樣10	Ta	98.9	19.1	6.3	3.1	2.03	0	0.48	250
試樣11	Ti	98.9	19.1	5.9	3.2	1.84	0.9	0.49	240
試樣12	Ti	80.0	19.1	5.9	3.2	1.84	0	0.49	230
試樣13	Ti	98.9	20.1	6.2	4.2	1.48	0	0.48	220
試樣14	Ti	98.9	0.1	9.4	6.7	1.40	0	0.41	220
試樣15	Ti	98.9	19.1	13.2	10.0	1.32	0	0.36	220
試樣16	Ti	99.0	19.1	2.8	2.0	1.40	0	0.66	220
試樣17	Ti	98.9	19.1	7	5.4	1.30	0	0.46	220
試樣101	Ti	98.9	19.1	0	0	-	0	0.50	80(磨耗大)
試樣102	Ti	98.9	19.1	2.3	1.5	1.53	0	0.72	100(磨耗大)
試樣103	Ti	98.9	0	2.3	1.7	1.35	0	0.72	20(於初期嚴重損壞)
試樣104	Ti	98.9	22.1	2.3	1.7	1.35	0	0.72	70(磨耗大)
試樣105	Ti	98.9	19.1	2.4	1.8	1.33	0	0.70	140(磨耗大)
試樣106	Ti	98.9	19.1	2.1	1.7	1.24	0	0.74	50(缺損)
試樣107	Ti	98.6	19.1	12.0	11.0	1.09	0	0.69	30(缺損)
試樣108	Ti	98.9	19.1	5.9	1.8	3.28	0	0.49	60(磨耗大)
試樣109	Ti	98.9	19.1	13.4	10.2	1.31	0	0.49	90(磨耗大)

【0096】

＜相對於超硬合金之體積，結合相之體積所占之比率＞

關於試樣1～試樣17、及試樣101～試樣109之超硬合金，藉由實施方式1所記載之方法而求出相對於該超硬合金之體積，結合相之體積所占之比率。將所得到之結果分別記載於表3之「結合相[體積%]」之欄。

【0097】

＜結合相中之鈷之含有率＞

於試樣1～試樣17、及試樣101～試樣102、試樣104～試樣109之超硬合金中，藉由實施方式1所記載之方法而求出結合相之鈷之含有率。其結果為於上述之全部試樣中，結合相中之鈷之含有率為90質量%以上。

【0098】

＜R1及R2、R1/R2＞

關於試樣1～試樣17、及試樣101～試樣109之超硬合金，藉由實施方式1所記載之方法而求出上述R1。將所得到之結果分別記載於表2之「R1[%]」之欄。又，關於試樣1～試樣17、及試樣101～試樣109之超硬合金，藉由實施方式1所記載之方法而求出上述R2。將所得到之結果分別記載於表3之「R2[%]」之欄。基於所得到之R1及R2，算出R1/R2。將結果示於表3之「R1/R2」之欄。

【0099】

＜碳化鎢粒子之平均粒徑＞

關於試樣1～試樣17、及試樣101～試樣109之超硬合金，藉由實施方式1所記載之方法而求出碳化鎢粒子之平均粒徑。將所得到之結果分別記載於表3之「WC粒子平均粒徑[μm]」之欄。

【0100】

<超硬合金之鈇之以原子數為基準的含有率>

關於試樣1～試樣17、及試樣101～試樣109之超硬合金，藉由實施方式1所記載之方法而求出該超硬合金之鈇之以原子數為基準的含有率。將所得到之結果分別記載於表3之「V之含有率[atm%]」之欄。

【0101】

<碳化鎢粒子之硬度>

關於試樣1及試樣101之超硬合金，藉由實施方式1所記載之方法而求出碳化鎢粒子之硬度。試樣1之WC粒子之硬度為33 GPa。試樣101之WC粒子之硬度為29 GPa。於試樣2～試樣17之超硬合金中，確認到碳化鎢粒子之硬度為31 GPa以上。又，於試樣101～試樣109之超硬合金中，確認到碳化鎢粒子之硬度未達30 GPa。

【0102】

<切削試驗>

使用各試樣之端銑刀，於以下之切削條件下進行切削，測定直至於該端銑刀產生100 μm 以上之缺損為止之切削距離。以下之切削條件相當於鈦合金之端銑刀加工(高能率加工)。切削距離越長，表示工具壽命越長。將所得到之結果分別記載於表3之「直至缺損產生為止之切削長度[m]」之欄。

(切削條件)

被削材料：64鈦(Ti)合金

切削速度Vc：150 m/min

每1刀之進給Fz：0.2 mm/t

切入深度 A_p ：1.0 mm

切削寬 A_e ：0.5 mm

切削液：有(濕)

【0103】

《考察》

【0104】

試樣1～試樣17之超硬合金之端銑刀(切削工具)相當於實施例。又，試樣101～試樣109之超硬合金之端銑刀(切削工具)相當於比較例。確認到與試樣101～試樣109之超硬合金之端銑刀(切削工具)(比較例)相比，試樣1～試樣17之超硬合金之端銑刀(切削工具)(實施例)尤其是於鋼、鈦、鎳鉻合金等之端銑刀加工(高能率加工)中具有較長之工具壽命。

【0105】

儘管如上所述地對本發明之實施之方式及實施例進行說明，但自最初就預定適當地組合上述之各實施之方式及實施例之構成，或進行各種變形。

【0106】

應當認為本次所揭示之實施之方式及實施例於所有方面均為例示性的而不是限制性的。本發明之範圍係由申請專利範圍表示而不是上述之實施之方式及實施例，旨在包含與申請專利範圍均等之含義、及於範圍內之所有變更。

【符號說明】

【0107】

1:碳化鎢粒子

2:結合相

3:超硬合金

R1:第1區域中之第1金屬元素之原子數相對於該第1金屬元素之原子數與鎢元素之原子數之合計的比率

R2:第2區域中之第1金屬元素之原子數相對於該第1金屬元素之原子數與鎢元素之原子數之合計的比率

L:橫穿過碳化鎢粒子之線段

S:碳化鎢粒子之表面

【發明申請專利範圍】

【請求項1】

一種超硬合金，其係包含碳化鎢粒子與結合相者，

上述超硬合金包含合計為80體積%以上之上述碳化鎢粒子及上述結合相，

上述超硬合金包含0.1體積%以上20體積%以下之上述結合相，

上述碳化鎢粒子包含第1區域與第2區域，

上述第1區域為距上述碳化鎢粒子之表面0 nm以上50 nm以下之區域，

上述第2區域為於上述碳化鎢粒子中除上述第1區域以外之部分，

上述第1區域及上述第2區域分別包含第1金屬元素，

上述第1金屬元素為選自由鈦、鋯、及鉭所組成之群中之至少1種，

上述第1區域中之上述第1金屬元素之原子數相對於上述第1金屬元素之原子數與鎢元素之原子數之合計的比率R1為上述第2區域中之上述第1金屬元素之原子數相對於上述第1金屬元素之原子數與鎢元素之原子數之合計的比率R2之1.30倍以上，

上述R2為2.0%以上10.0%以下，

上述結合相包含鈷。

【請求項2】

如請求項1之超硬合金，其中上述R1為上述R2之1.40倍以上。

【請求項3】

如請求項1或2之超硬合金，其中上述R2為3.0%以上8.0%以下。

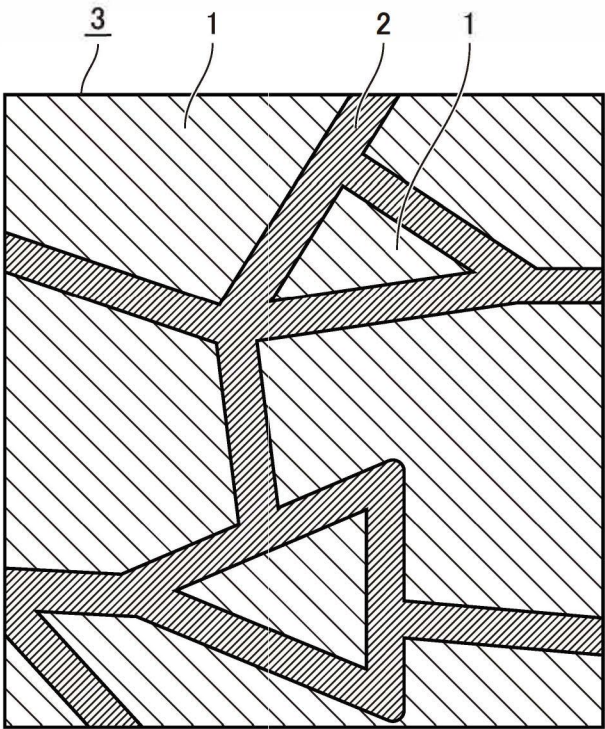
【請求項4】

如請求項1或2之超硬合金，其中上述R1為2.6%以上13.0%以下。

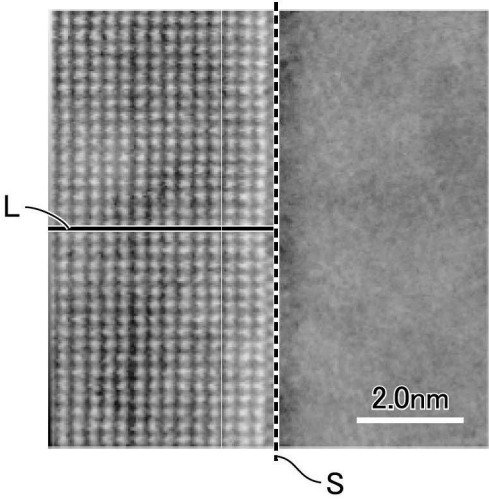
【請求項5】

如請求項1或2之超硬合金，其中上述超硬合金之釩之以原子數為基準的含有率為1.0 atm%以下。

【發明圖式】



【圖1】



【圖2】